

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)

18.04.01 «Химическая технология»  
(код и наименование направления подготовки)

---

Рационально использование природных и сырьевых ресурсов в химической технологии и  
нефтехимии  
(направленность (профиль))

---

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему: Оптимизация получения бутадиенальфаметилстирольного каучука на примере  
предприятия ООО «Тольяттикаучук»

---

Студент

Р.С. Камальдинов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

к.п.н., доцент, М.В. Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Анализ существующего производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» .....	10
1.1. Общая характеристика производства.....	10
1.2 Получение каучука марки СКМС-30АРКМ-15 солевым методом.....	12
1.3 Получение синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука бессолевым методом.....	18
1.4 Получение каучука марки БСК-1502.....	24
1.5 Материальные балансы производства синтетических бутадиенальфаметилстирольных каучуков.....	25
1.6 Формирование сточных вод, поступающих на очистные сооружения от производства бутадиенальфа-метилстирольных каучуков .....	33
1.7 Способы снижения содержания полимеров в сточных водах производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков .....	36
Глава 2 Экспериментальные исследования по осаждению полимеров из сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков .....	43
2.1 Методика проведения экспериментов .....	43
2.2 Выбор реагентов для выделения полимеров .....	46
2.3 Опытные промышленные испытания по очистке сточных вод от полимеров .....	53
2.3.1 Механическая очистка сточных вод.....	53
2.3.2 Физико-химическая очистка сточных вод.....	55
2.3.3 Опытные промышленные испытания узла обезвоживания флотошлама.....	59
Глава 3 Технические решения по оптимизации получения бутадиенальфаметилстирольных каучуков .....	62

3.1 Предлагаемая технологическая схема для снижения количества полимеров в сточных водах .....	62
3.2 Расчет узлов предложенной схемы.....	65
3.2.1 Расчет барабанного фильтра .....	65
3.2.2 Расчет флотатора .....	67
3.3 Характеристика образующихся продукта и очищенной воды.....	68
3.4 Эффективность технологического решения .....	74
Заключение .....	76
Список используемых источников.....	78

## Принятые сокращения

БСК 1502 - синтетический каучук бутадиен-метилстирольный, продукт низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена и метилстирола с содержанием связанного метилстирола 21-24 % (масс.), немаслонаполненный.

ЛМЭ - латексо-масляная эмульсия;

СКМС-30АРКМ-15 синтетический каучук (бутадиен) ( М-метил) стирольный, 30 – содержание  $\alpha$ -метилстирола, А – низкотемпературная полимеризация, Р – полимеризация проводилась в присутствии регуляторов полимеризации, К – эмульгатор – соли диспропорционированной или гидрированной канифоли, М-15 – содержание масла в %.

ХЗК- химически загрязненная канализация;

## **Введение**

### **Актуальность и научная значимость настоящего исследования**

Объем производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков в Российской Федерации занимает 25% от общего объема выпускаемых каучуков. Безусловная освоенность производства эмульсионных каучуков и широкая востребованность гарантируют продолжение эксплуатации этого производства на долгие годы, несмотря на конкуренцию других видов каучуков [1].

Несмотря на высокий технологический уровень оснащения производство синтетического каучука сопровождается образованием различного вида загрязнений. На производство 1 тонны продукции синтетического каучука расходуется 2000-3000 м<sup>3</sup> воды, которая затем поступает на очистные сооружения и сбрасывается в окружающую среду. На производствах полимеров методом коагуляции и полимеризации, в результате промывки продукции отделения ее от воды, отжима и сушки, происходит потеря части продукции вместе со сточными водами. В сточные воды поступает и часть несоагулировавшегося латекса. Наличие полимеров в сточных водах отрицательно сказывается на процессах биологической очистки и приводит к увеличению количества осадков, которые вывозятся на специализированные полигоны. В результате дорогостоящий продукт начинает приносить убытки за счет снижения эффективности очистки стоков и увеличения платы за негативное воздействия на окружающую среду, за хранение и размещение отходов на полигонах [2].

В этой связи разработка новых технологий, повышающих эффективность очистки, особенно нацеленных на последующий возврат уловленных полимеров и очищенных сточных вод в производство, является актуальной.

Научная значимость настоящего исследования заключается в подходе к решению проблемы, заключающийся в оптимизации производства

бутадиенальфаметилстирольного каучука путем возврата целевых продуктов, уносимых со сточными водами, что приведет к увеличению производительности без увеличения сырьевых затрат.

**Объект исследования:** установка по производству синтетических бутадиенальфаметилстирольных каучуков на предприятии ООО «Тольяттикаучук».

**Предмет исследования:** сточные воды, образованные в результате производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков и поступающие на очистные сооружения.

**Цель исследования:** рациональное использование ресурсов в процессе производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука путем снижения количества отходов полимера, поступающих на очистные сооружения и, как следствие, нагрузки на очистные сооружения с получением вторичных ресурсов.

**Гипотеза исследования** состоит в том, предлагаемые способы очистки сточных вод от производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков, как правило, не рассматривают возврат в производство целевых продуктов и не обеспечивают снижения концентрации загрязняющих веществ в результате очистки до необходимой степени, позволяющей повторно использовать очищенные стоки. Выделение потока сточных вод от производства каучуков и подбор реагентов для их очистки может значительно уменьшить нагрузку на очистные сооружения и получить осадок, пригодный для возврата в производство.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ работы существующего производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук», с целью определения уровня рационального использования ресурсов.

2. Изучить и проанализировать литературные и патентные данные по способам очистки сточных вод синтетических эмульсионных каучуков.
3. Провести ряд исследований по влиянию различных реагентов на степень осаждения полимеров из сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольного каучука.
4. Проанализировать систему формирования сточных вод от производства бутадиенальфаметилстирольного каучука и их очистку на ООО «Гольяттикаучук».
5. Обосновать необходимость извлечения полимеров из сточных вод до поступления их на очистные сооружения ООО «Гольяттикаучук».
6. Выбрать технологическое решение для снижения количества полимеров в сточных водах, поступающих на очистные сооружения, и использования их в качестве вторичного ресурса.

**Теоретико-методологическую основу** исследования составили регламент производства, научные статьи, патентная литература, нормативные документы.

**Методы исследования:**

Для оценки действия реагента в стакан с пробой вносили определенную дозу реагента и при интенсивном перемешивании в течение 15-60 минут проводили визуальное наблюдение. Оценка эффективности реагента проводилась по таким параметрам как: скорость срабатывания реагента, размер хлопьев, скорость осаждения, устойчивость к разрушению, мутность надосадочной воды.

Осветленная вода отбиралась для лабораторного анализа по следующим параметрам: взвешенные вещества, мг/л, ХПК (химическое потребление кислорода), мг O<sub>2</sub>/л.

Для анализа сточной воды и осадков применялись действующие методики в соответствии с ГОСТами или ТУ.

Опытно-промышленные испытания на пилотной установке в цехе производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков.

**Опытно-экспериментальная база** исследования лаборатории кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение»; пилотная установка в цехе производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков.

**Научная новизна исследования** заключается:

- в получении результатов очистки сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков рядом коагулянтов и флокулянтов;
- выборе оптимальных параметров и технологического решения по очистке сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков до поступления их на очистные сооружения предприятия.

**Теоретическая значимость исследования** заключается в доказательстве возможности очистки сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольного каучука с получением полимера, пригодного для возврата в производство, и очищенных вод, которые могут быть использованы для технических нужд.

**Практическая значимость исследования**

В результате внедрения предложенного технологического решения, а именно установки локальной системы очистки на производстве синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука предприятия ООО «Тольяттикаучук», можно уменьшить себестоимость продукции за счет снижения нагрузок на очистные сооружения, а также водозабора предприятия на 2,5 млн. м<sup>3</sup> в год. При этом можно увеличить выпуск готовой продукции на 450-500 т/год.

**Достоверность и обоснованность результатов исследования** обеспечивались:

- применением действующих методик по определению состава сточных вод и каучуков;
- проведением лабораторных экспериментов;
- опытно-промышленными испытаниями на пилотной установке.



**Личное участие автора** состоит в сборе, анализе и упорядочивании информации, касающейся темы диссертации;

- постановке и проведении экспериментов по определению влиянию различных реагентов на степень очистки сточных вод;
- выборе оптимальных условий для очистки сточных вод от полимеров;
- выборе технологического решения по организации локальной очистки в производственных условиях;
- проведении расчетов оборудования;
- обобщении результатов исследования и написании диссертации.

**Апробация и внедрение результатов работы** велись в течение всего исследования. Его результаты докладывались на научно-практической конференции «Студенческие дни науки в ТГУ», секция «Химическая технология и ресурсосбережение», апрель 2020.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования по очистке сточных вод различными реагентами: коагулянтами и флокулянтами, при отдельном и совместном действии.

2. Предложения по оптимизации производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков путем организации локальной стадии очистки сточных вод, обеспечивающей возврат уловленных полимеров в процесс и включение очищенных сточных в водооборот на ООО «Тольяттикаучук».

**Структура магистерской диссертации.** Работа состоит из введения, 3 глав, заключения, содержит 17 рисунков, 14 таблиц, список использованной литературы (31 источник). Основной текст работы изложен на 80 страницах.

# **Глава 1 Анализ существующего производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук»**

## **1.1. Общая характеристика производства**

Производство синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука СКМС-30АРКМ-15 введено в эксплуатацию в 1961 году. Проектная мощность производства – 55 тыс. т/год. Достигнутая мощность на момент составления регламента ~ 65 тыс. т/год.

Производство каучука БСК-1502 введено в эксплуатацию в 1993 году. Проектная мощность производства – 30 тыс. тн/год.

«Производство эмульсионных каучуков включает цеха:

Е-1-9 – производство латекса СКМС-30;

Е-2-12 – выделение, сушка и упаковка каучука, приготовление эмульсий антиоксидантов; приготовление раствора реагента «ЭПАМ»;

Е-4 – приготовление солевого раствора, раствора антиоксиданта ВС-1 в масле, хранение химического сырья, приготовление эмульгаторов» [3,4].

«Синтетический каучук получают путем полимеризации бутадиена и альфа-метилстирола в водной эмульсии по радикальному механизму. В качестве основного эмульгатора применяются: калиевое мыло порционно с таловой или сосновой канифолью в сочетании со стеаратом или парафинатом калия; комплексные эмульгаторы различных марок» [3,4].

«Установка выделения бутадиенальфаметилстирольного каучука, методом солевой, бессолевой и комбинированной коагуляции каскадного типа, которая включает в себя следующие стадии:

- прием и усреднение латекса;
- коагуляция латекса;
- промывка и обезвоживание каучука;
- сушка каучука;

- брикетирование и упаковка каучука.

Вспомогательные стадии процесса:

- прием концентрированной серной кислоты, приготовление и подача раствора серной кислоты;
- приготовление и циркуляция серума;
- прием, подогрев и подача умягченной воды;
- прием, хранение и подача раствора антиоксиданта ВС-1 в масле на смешение с латексом;
- приготовление, хранение и подача эмульсии антиоксиданта;
- приготовление, хранение и подача раствора коагулянта;
- прием, приготовление, хранение и подача антиадгезива;
- гидравлическая установка;
- переработка каучука;
- подача отработанного воздуха из сушильных агрегатов;
- сбор и откачка парового конденсата;
- нейтрализация кислых стоков» [3,4].

В результате совместной полимеризации бутадиена и альфаметилстерола получается латекс, представляющий собой взвесь мельчайших частиц (глобул) каучука в водной среде (серуме). Для выделения каучука из латекса требуется его коагуляция.

Сущность процесса коагуляции заключается в следующем: каждая глобула несет в себе отрицательный заряд. Под влиянием одноименных зарядов частицы отталкиваются одна от другой. Чтобы заставить глобулы соединиться, их необходимо нейтрализовать. Это происходит, когда к латексу добавляют электролит.

Принципиальная схема непрерывного выделения каучука из латекса предполагает следующие узлы: приготовление растворов; коагуляция латекса; промывка крошки каучука; отжим и сушка каучука.

## 1.2 Получение каучука марки СКМС-30АРКМ-15 солевым методом

СКМС-30АРКМ-15 - это синтетический каучук (бутадиен) (М-метил) стирольный, 30 – содержание  $\alpha$ -метилстирола, А – низкотемпературная полимеризация, Р – полимеризация проводилась в присутствии регуляторов полимеризации, К – эмульгатор – соли диспропорционированной или гидрированной канифоли, М-15 – содержание масла в % [5].

Исходным продуктом является дегазированный латекс СКМС-30АРК. Технологической схемой [3] предусмотрена возможность циркуляции латекса для его усреднение в емкости № 1/1-9. Перемешивание и циркуляция латекса в заполненной емкости продолжают не менее 3-х ч, при необходимости время циркуляции может увеличиваться в 1,5÷2,0 раза от первоначального, затем отбирается проба на паспортный анализ и циркуляция латекса прекращается. При получении удовлетворительного результата анализа перемешивание латекса прекращается не менее чем за 0,5 ч до начала сработки из емкости № 1/1-9.

Латекс из емкости № 1/1-9 насосом по одному из двух трубопроводов через фильтр подается на узел смешения с раствором антиоксиданта ВС-1 в масле.

Латексо-масляная эмульсия (ЛМЭ) насосом подается на узел коагуляции: в эжектор № 80а/1, 2 (для агрегатов № 1,2) или в эжектор Л-1а/5, 6 (для агрегатов № 5, 6). Технологической схемой предусмотрена возможность освобождения фильтров от латекса насосом в резервную емкость № 1/1-9.

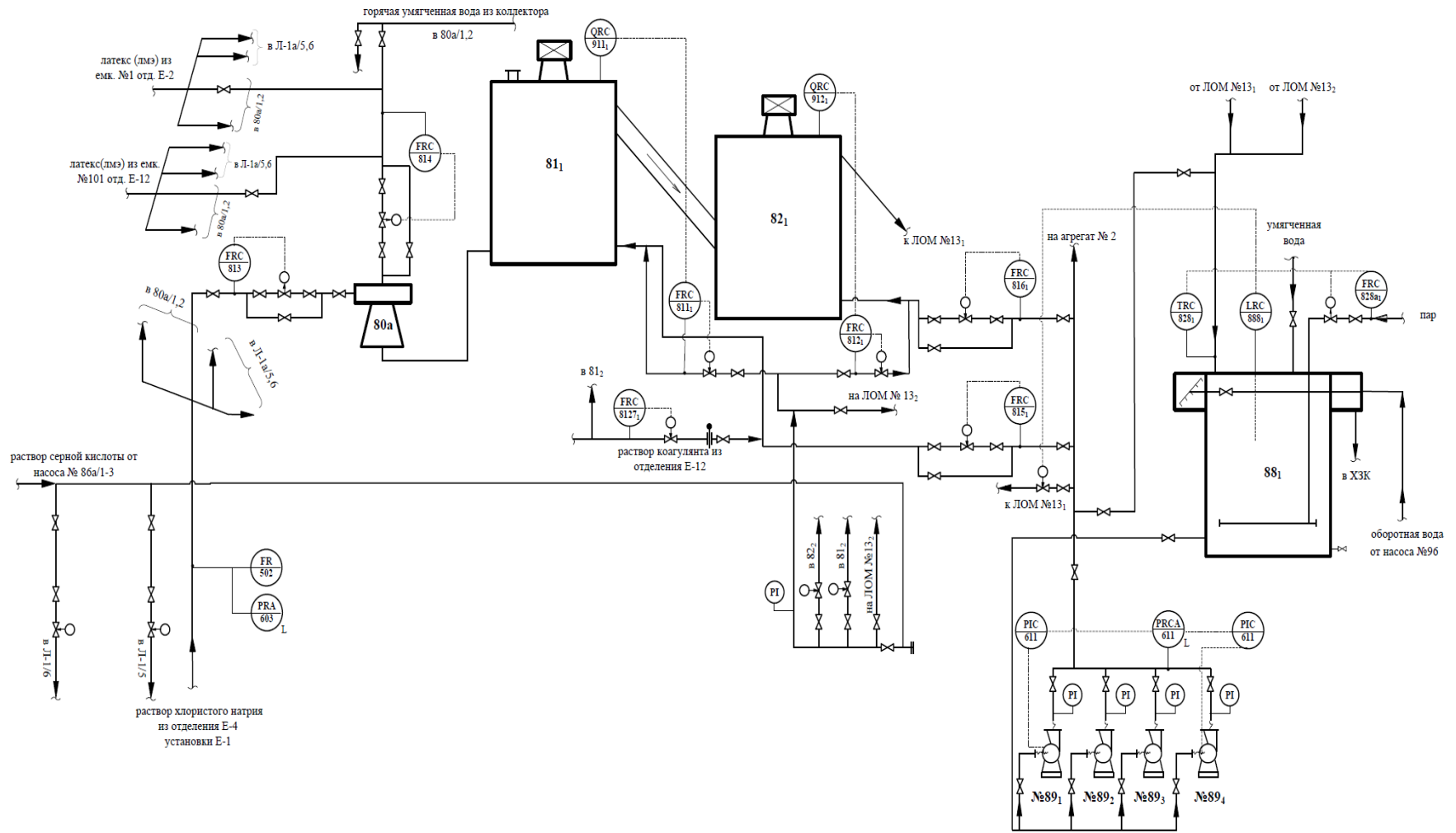
Схема коагуляции латекса для агрегатов № 1, 2 представлена на рисунке 1. Коагуляция латекса для агрегатов № 1,2 проводится солевым или комбинированным методами.

Одновременно с подачей ЛМЭ в эжектор 80а/1,2 подается раствор хлористого натрия из отделения Е-4 установки Е-1 для флокуляции (агломерирования) латекса. Расход раствора хлористого натрия

выдерживается в зависимости от требуемого содержания хлористого натрия в серуме в пределах  $4\div 7$  % масс., необходимого для полной флокуляции латекса. При взаимодействии раствора хлористого натрия с латексом происходит флокуляция - укрупнение полимерно-мономерных частиц [6]. Для маслonaполненного каучука в момент укрупнения полимерно-мономерных частиц происходит введение масла в каучук. Частично агломерированный латекс (флокулят) из эжектора 80а/1, 2 поступает в нижнюю часть аппарата № 81/1, 2. С противоположной стороны в нижнюю часть аппарата № 81/1,2 насосом № 89/1-4 подается серум из емкости № 88/1, предварительно смешанный с  $1,0\div 2,0$  %-ным раствором серной кислоты. Непрерывное смешение серума с раствором серной кислоты происходит в трубопроводе перед входом в аппарат № 81/1, 2.

В аппарате № 81/1, 2 при постоянном перемешивании агломерированного латекса с подкисленным серумом происходит частичная коагуляция латекса, перевод части связанных органических кислот (эмульгаторов) в свободные кислоты. Показатель рН среды в аппарате № 81/1, 2 выдерживается в пределах  $7,8\div 8,5$  ед. Частично скоагулированная масса из верхней части аппарата № 81/1, 2 непрерывно отводится по переливному трубопроводу в аппарат № 82/1, 2.

В нижнюю часть аппарата № 82/1, 2 подается серум от насоса № 89/1-4, предварительно смешанный с раствором серной кислоты. Непрерывное смешение серума с раствором серной кислоты происходит в трубопроводе перед входом в аппарат № 82/1, 2. Расход серума в аппарат № 82/1, 2 выдерживается автоматически в пределах  $15\div 40$  м<sup>3</sup>/ч регулятором поз. 816/1,2, клапан которого установлен на линии серума в аппарат № 82/1, 2. В аппарате № 82/1, 2 при постоянном перемешивании происходит дальнейшая коагуляция латекса, перевод связанных органических кислот в свободные смоляные и жирные кислоты и окончательно формируется крошка каучука.



80а –эжектор; 81, 82 – аппарат с мешалкой; 88- емкость для сбора каучука, 89- насос

Рисунок 1 – Схема солевой коагуляции латекса

Показатель рН среды в аппарате № 82/1, 2 выдерживается в пределах 6,8÷8,0 ед. Предусмотрена коррекция расхода раствора серной кислоты в зависимости от показателя рН среды в аппаратах № 81/1, 2, 82/1, 2.

При комбинированной коагуляции латекса на агрегатах № 1, 2 технологической схемой предусмотрена возможность подачи 1,5÷2,0 %-ного раствора коагулянта из отделения Е-12 в линию серума в аппарат № 81/1, 2.

Далее следуют стадии формирования, промывки и транспортировки ленты каучука в многоходовую сушилку.

Из верхней части аппарата № 82/1, 2 скоагулированная масса с температурой в пределах 50÷70 °С непрерывно выводится по переливному трубопроводу в приемный ящик ЛОМ № 13/1, 2, затем равномерным потоком переливается на приемный стол ЛОМ № 13/1, 2 и далее на движущееся полиэфирное сито. Температура в приемном ящике ЛОМ измеряется термометром. Поток скоагулированной массы равномерным слоем растекается по всей ширине полиэфирного сита. По краям полиэфирного сита растекание массы ограничено резиновыми ограничительными ремнями. Скорость движения ленты ЛОМ № 13/1, 2 выдерживается в пределах 2,0÷8,0 м/мин вариатором скорости. В первой части ЛОМ № 13/1, 2 происходит фильтрация крошки каучука от серума. Серум по переливному патрубку поступает в поддон первой части ЛОМ № 13/1, 2, собирается в общий коллектор и далее в емкость № 88/1. Крошка каучука равномерным слоем остается на сите, происходит формирование ленты каучука. Во второй части ЛОМ № 13/1, 2 производится промывка ленты каучука.

В первый промывной лоток через лимитную шайбу подается 1,0÷2,0%-ный раствор серной кислоты и происходит окончательный перевод связанных органических кислот в свободные смоляные и жирные кислоты. После промывки раствором серной кислоты, лента каучука попадает в зону промывки горячей умягченной водой с температурой в пределах 50÷60 °С. Во время промывки горячей водой из ленты каучука вымываются хлористый натрий и остатки серной кислоты.

На последние промывные лотки подается холодная умягченная вода с температурой в пределах  $10\div 35$  °С для окончательной промывки, охлаждения и уменьшения прилипания ленты каучука к сити. Расход холодной умягченной воды, подаваемой на промывку ленты каучука, выдерживается автоматически в пределах  $5\div 15$  м<sup>3</sup>/ч.

После промывки лента каучука выравнивается и уплотняется системой прижимных валков, после чего поступает на вакуумный барабан. На вакуумном барабане из ленты каучука удаляется влага за счет вакуума в пределах  $0,07\div 0,34$  –кгс/см<sup>2</sup>.

Промывные воды сливаются в химически загрязненную канализацию (ХЗК), а отработанные газы стравливаются в атмосферу. Для очистки от налипшей крошки каучука на внутреннюю сторону полиэфирного сита после вакуумного барабана насосом подается обратная вода через перфорированную трубу. Вода после промывки ленты каучука сливается в поддоны второй и третьей частей ЛОМ № 13/1,2 и далее в ХЗК.

«Для удаления влаги при отрыве ленты каучука от полиэфирного сита (на границе сектора) и предотвращения подсоса воздуха на вакуум-барабан лента каучука прижимается к вакуумному барабану прижимным валком. После вакуумного барабана лента каучука отделяется от сита и поступает в пресс-вальцы через передаточный валок. Пресс-вальцы предназначены для дополнительного отжима влаги из ленты каучука и нанесения рифов на нижней стороне ленты для увеличения поверхности сушки. Отжатая от влаги лента каучука с влажностью не более 35 % масс. после пресс-вальцев подается транспортером в многоходовую сушилку, вода сливается в общий коллектор ХЗК» [2].

«Транспортеры сушилки вращаются навстречу друг другу и смещены таким образом, что лента каучука свободно сходит с одного транспортера на другой. Проходя последовательно через 17 транспортеров трёх зон сушки, лента каучука обдувается горячим воздухом, который нагнетается осевыми



циркуляционными вентиляторами через калориферы нагревательных камер сушилки.

При движении горячего воздуха между транспортерами во всех зонах происходит сушка ленты каучука. На более влажную ленту подается более нагретый воздух. Высушенная лента каучука поступает в четвертую зону, где на транспортерах лента охлаждается холодным воздухом» [2].

Лента каучука после сушки и охлаждения подается на следующие стадии (дробление, брикетирование, упаковку).

Лента каучука из многоходовой сушилки № 15/1, 2 транспортером равномерно направляется на подающий валок под дисковый нож режущего устройства, которым разрезается вдоль на две части. Правая часть ленты поступает непосредственно в приемную воронку разрывной машины, левая часть через промежуточный (подающий) валок поступает в воронку левой разрывной машины.

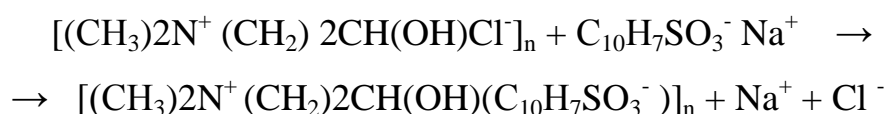
Лента каучука из приемной воронки продвигается между вращающимися ножами и неподвижной гребенкой. Размельченная крошка каучука по бункеру сыпается в ковши элеватора, которым подается в бункер дозирочного транспортера и далее в бункер автоматических весов. Для исключения прилипания крошки каучука ковши элеватора смачиваются антиадгезивом. При достижении массы навески крошки каучука в бункере весов  $30 \pm 1$  кг каучук из бункера сыпается в камеру прессования гидравлического брикетировочного пресса. Перед загрузкой крошки каучука в камеру пресса стенки камеры смачиваются антиадгезивом для уменьшения трения и исключения прилипания крошки к стенкам камеры пресса.

В брикетировочном прессе давлением жидкости, создаваемым гидравлической установкой, происходит прессование крошки каучука в брикеты размером 650x350x160мм. Готовый брикет с температурой не более 75 °С затворной тележкой выталкивается на автоматическую передаточную станцию, которая подает брикет в автомат упаковки в полиэтиленовую пленку.

### 1.3 Получение синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука бессолевым методом

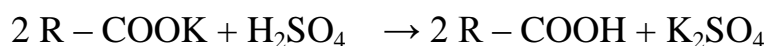
Механизм бессолевого выделения полиаминными электролитами описывается следующими реакциями:

«1. Взаимодействием сульфогруппы лейканола или алкилсульфонатов в кислой среде с реагентом «ЭПАМ» с образованием нерастворимого комплекса

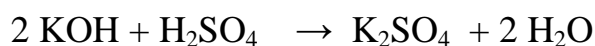


Образующаяся соль аммония нерастворима в воде и почти полностью остается в каучуке.

2. Реакция взаимодействия кислот эмульгатора (дегидроабиединовой, олеиновой, пальмитиновой) с серной кислотой



3. Нейтрализация избыточной щелочности серной кислотой



4. Взаимодействие кислоты с содой



«При бессолевом выделении латекс характеризуется показателями по сухому остатку, вязкости по Муни, содержанием антиоксиданта и остаточного мономера, содержанием лейканола – главным критерием расхода коагулянта, содержанием эмульгатора, который косвенно характеризуется поверхностным натяжением ( $\delta$ ). Прямое определение эмульгатора можно проводить кондуктометрическим титрованием, показателем рН латекса, который характеризует количество свободной щелочи, и на которую расходуется серная кислота» [ 7 ].

Взаимодействие реагента дополняется образованием мостиковых связей (рисунок 2), когда макроионы полиэлектролита закрепляются

отдельными участками цепи одновременно на двух и более латексных частицах [8].

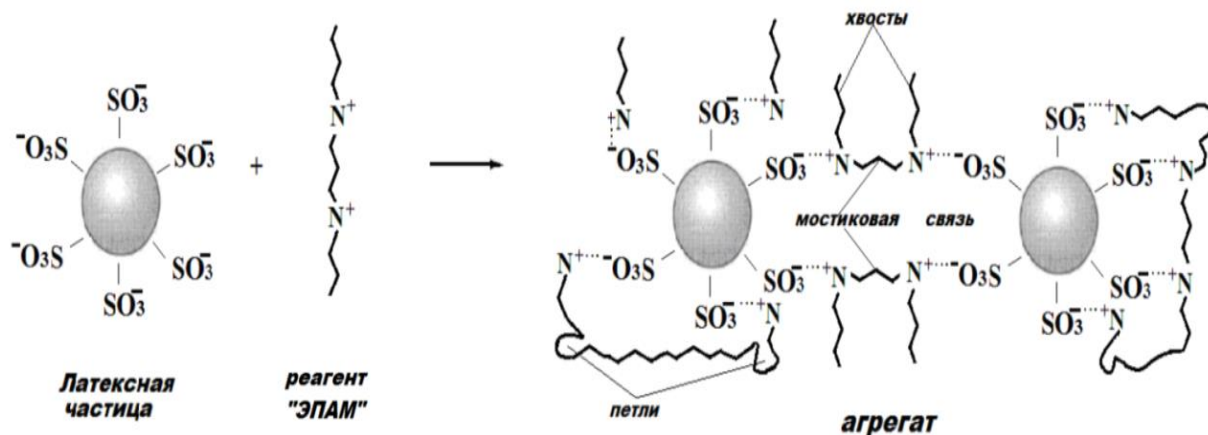


Рисунок 2 - Взаимодействие реагента ЭПАМ с латексом

Схема коагуляции латекса бессолевым методом для агрегатов № 5, 6 представлена на рисунке 3.

Коагуляция латекса для агрегатов № 5, 6 проводится бессолевым методом. ЛМЭ от насосами подается в эжектор Л-1а/5, 6. Расход ЛМЭ в эжектор Л-1а/5, 6 выдерживается автоматически в пределах 10÷25 т/ч в зависимости от требуемой нагрузки на агрегат.

С противоположной стороны в емкость Л-1/5, 6 подается серум, предварительно смешанный с 1,0÷2,0 %-ным раствором серной кислоты и с 1,5÷2,0 %-ным раствором коагулянта, поступающего из отделения Е-12. Непрерывное смешение серума с раствором серной кислоты и раствором коагулянта происходит в трубопроводе перед входом в емкость Л-1/5,6.

Расход серума в емкость Л-1/5, 6 выдерживается автоматически в пределах 20÷80 м<sup>3</sup>/ч. Технологической схемой предусмотрена возможность подачи раствора коагулянта в эжектор Л-1а/5, 6.

В емкости Л-1/5, 6 при температуре в пределах 45÷60 °С и постоянном перемешивании латекса с подкисленным серумом происходит коагуляция латекса, перевод части связанных органических кислот (эмульгаторов)



в свободные кислоты. Показатель рН среды в емкости Л-1/5, 6 выдерживается автоматически в пределах  $4,8 \div 5,2$  ед.

Расход серума в емкость Л-1/5, 6 выдерживается автоматически в пределах  $20 \div 80$  м<sup>3</sup>/ч. Технологической схемой предусмотрена возможность подачи раствора коагулянта в эжектор Л-1а/5, 6.

В емкости Л-1/5, 6 при температуре в пределах  $45 \div 60$  °С и постоянном перемешивании латекса с подкисленным серумом происходит коагуляция латекса, перевод части связанных органических кислот (эмульгаторов) в свободные кислоты. Показатель рН среды в емкости Л-1/5, 6 выдерживается автоматически в пределах  $4,8 \div 5,2$  ед.

Скоагулированная масса из верхней части емкости Л-1/5, 6 в потоке серума по переливному трубопроводу непрерывно выводится в емкость Л-2/5, 6. В емкости Л-2/5, 6 происходит окончательная коагуляция латекса, перевод связанных органических кислот в свободные смоляные и жирные кислоты, окончательно формируется крошка каучука. Из верхней части емкости Л-2/5,6 скоагулированная масса каучука в потоке серума по переливному трубопроводу непрерывно поступает в емкость Л-4/5, 6, где промывается умягченной водой с температурой в пределах  $45 \div 60$  °С.

Расход умягченной воды в емкость Л-4/5, 6 выдерживается автоматически в пределах  $3,0 \div 5,0$  м<sup>3</sup>/т каучука. Технологической схемой предусмотрена подача в емкость Л-4/5,6 крошки каучука в потоке горячей умягченной воды насосом 38/1-4 из емкости № 37/1,2. Показатель рН среды в емкости Л-4/5,6 выдерживается автоматически в пределах  $6,0 \div 8,0$  ед.

Крошка каучука в потоке промывной воды из емкости Л-4/5, 6 по течке поступает в концентратор Л-5/5, 6. Для более эффективной промывки крошки каучука в течку из емкости Л-4/5, 6 в концентратор Л-5/5, 6 подается горячая умягченная вода. В концентраторе Л-5/5, 6 крошка каучука отделяется от промывной воды. Уровень в концентраторе Л-5/5,6 выдерживается вручную заслонкой, установленной в гидрозатворе концентратора Л-5/5, 6 и контролируется визуально через смотровой люк.

Серум из концентратора Л-5/5, 6 поступает в емкость Е-1/5, 6, далее насосом подается в емкость Л-1/1, 2. Уровень в емкости Е-1/5, 6 выдерживается автоматически в пределах 20÷80 %. Для предупреждения застоев и комкования крошки каучука, а так же, предотвращения слипания крошки каучука при останове мешалки в емкости Л-1/5, 6, Л-2/5, 6, Л-4/5, 6, концентратор Л-5/5, 6, предусмотрена подача технологического воздуха. Удаление загрязненного воздуха из концентратора Л-5/5, 6 осуществляется отходящей от крышек концентраторов вытяжными системами В-2, 3, 4.

Из концентратора Л-5/5, 6 крошка каучука скребковым механизмом через распределительное устройство подается на шнековый транспортер Г-1/1, 2, который через загрузочную воронку подает крошку каучука на шнек-вал отжимной машины М-1/1, 2. Набором шнековых втулок каучук перемещается к выгрузному устройству, при этом происходит отжим влаги, которая через щели фильтр-корпуса поступает в поддон отжимной машины М-1/1, 2 и далее через гидрозатвор ПН-1 сливается в ХЗК. Отжим влаги улучшается за счет перемешивания крошки каучука скребками, установленными между шнеками и фильтр-корпусом. На выходе из фильерной доски отжимной машины М-1/1, 2 крошка каучука измельчается ножом. Насыщенный влагой воздух из отжимной машины М-1/1,2 вытяжным вентилятором В-3 выводится из помещения цеха. Имеется возможность работы параллельно двух отжимных машин М-1/1, 2.

Крошка каучука с влажностью не более 10 % масс. из отжимной машины М-1/1, 2 по течке поступает в молотковую дробилку М-2/1, 2, где дополнительно измельчается и воздуходувкой В-1/1, 2 по пневмотранспортеру Г-4/1, 2 подается в приемный бункер сушиллки С-1/5, 6.

В бункере сушиллки С-1/5, 6 крошка каучука специальным устройством равномерно распределяется по всей ширине первого верхнего конвейера (яруса). Крошка каучука, пройдя две температурные зоны, с первого конвейера поступает на второй нижний конвейер. На выходе с верхнего конвейера крошка каучука подвергается рыхлению и дроблению

специальными рыхлителями и разрывными устройствами. Прилипшая к перфорированным пластинам конвейеров крошка каучука снимается скребковым механизмом. Нижним конвейером крошка каучука транспортируется через три температурные зоны нагрева и зону охлаждения к центральному выходному отверстию.

Сушка крошки каучука в сушилке С-1/5, 6 осуществляется циркулирующим нагретым воздухом с постоянной подпиткой свежим воздухом. Из пятой зоны сушилки С-1/5,6 крошка каучука поступает в зону охлаждения, где обдувается холодным воздухом, забираемым из помещения установки последним по ходу циркуляционным вентилятором. Основная масса влаги удаляется из крошки каучука в первой зоне сушилки С-1/5,6, воздух там более насыщен влагой. В пятой зоне сушилки С-1/5,6 происходит досушивание крошки каучука (капиллярная сушка). Последняя зона является очень ответственной, так как крошка каучука почти высохла и легко может термопластицироваться, если допустить завышение температуры или увеличить время пребывания крошки каучука в сушилке С-1/5,6. Время пребывания крошки каучука, в сушилке С-1/5,6 при режимной температуре не более 1,0 ч. Для предотвращения прилипания крошки каучука к перфорированным пластинам конвейеров, последние непрерывно опудриваются тонким слоем талька путем осаждения его в осадительной камере. Транспортировка талька производится воздухом, подаваемым в бачки Е-2.

Высушенная крошка каучука после охлаждения центрирующими шнековыми транспортерами подается в загрузочный бункер ковшового элеватора Г-2/1, 2, которым транспортируется через распределительное устройство на дозировочный транспортер, а затем на циферблатные дозировочные весы. Весы оснащены тремя тензодатчиками. При достижении массы навески крошки каучука  $30 \pm 1$  кг автоматически открывается заслонка загрузочной воронки, и крошка каучука ссыпается в пресс-форму прессы. Перед загрузкой крошки каучука в камеру прессы стенки камеры смачиваются

антиадгезивом для уменьшения трения и исключения прилипания крошки к стенкам камеры прессы. В прессе производится автоматическое прессование крошки каучука в брикеты размером 650x350x180 мм за счет давления масла, создаваемого насосами гидравлической станции.

Брикет каучука с температурой не более 75 °С по роликовому конвейеру поступает на ленточный транспортер, далее наклонным ленточным конвейером поднимается на роликовый конвейер с пневматическим пробоотборником, взвешивается на тензометрических ленточных весах и поступает на автомат упаковки в полиэтиленовую пленку.

#### **1.4 Получение каучука марки БСК-1502**

Каучук БСК-1502 - синтетический каучук бутадиен-метилстирольный, продукт низкотемпературной эмульсионной сополимеризации бутадиена и метилстирола с содержанием связанного метилстирола 21-24 % (масс.), немаслонаполненный [9].

Дегазированный латекс СКМС-30АРК по одному из 3-х трубопроводов принимается в емкость №101/1-6 отделения Е-12 из установки Е-1. После заполнения емкости с мешалкой № 101/1-6 латексом включается циркуляция его насосом. Перемешивание и циркуляция латекса в емкости № 101/1-4,6 продолжается не менее 4-х ч, в емкости № 101/5 не менее 5-ти ч, при необходимости время циркуляции может увеличиваться в 1,5÷2,0 раза от первоначального, затем отбирается проба на паспортный анализ и циркуляция латекса прекращается.

После получения удовлетворительного результата паспортного анализа латекса из емкости № 101/1-6, в нее закачивается расчетное количество эмульсии антиоксиданта (ВС-30а или Вингстей-Т). После этого перемешивание и циркуляция латекса в емкости №101/1,4-6 продолжаются не менее 3-х ч, в емкости № 101/5 - не менее 4-х ч. По окончании усреднения и перемешивания латекса повторно отбирается его проба на паспортный



анализ. При получении удовлетворительного результата паспортного анализа перемешивание латекса прекращается не менее чем за 0,5 ч до начала сработки латекса из емкости № 101/1-6.

Латекс из емкости № 101/1-6 насосом № 3/1-4 через фильтр № 4/1,2 подается на узел коагуляции в отделении Е-2. Технологический процесс производства каучука марки БСК-1502 на агрегатах № 1,2 и № 5,6 аналогичен технологии производства каучука марки СКМС-30АРКМ-15, только при этом в линию всаса насоса № 125/1-3 не подается раствор антиоксиданта ВС-1 в масле.

### **1.5 Материальные балансы производства синтетических бутадиенальфаметилстирольных каучуков**

В таблице 1 приведены удельные нормы расхода сырья при производстве 1 тонны каучуков СКМС-30АРКМ-15 и БСК- 1502.

Таблица 1 – Удельные нормы расхода сырья на 1 тонну каучука

№ пп	Наименование сырья, материалов	Проектные нормы, кг на 1 тонну	
		СКМС-30 АРКМ-15	БСК-1502
1	2	3	4
1	Антиоксидант ВС-1(100%)	2,5	-
2	Натр едкий технический (100 %) - при солевой коагуляции - при бессолевой коагуляции	- 1,0	10,0 3,0
3	Кислота серная (100 %) - при солевой коагуляции - при бессолевой коагуляции	- 12,0	22,0 14,4
4	Раствор солевой (100 %): - при солевой коагуляции - при малосолевой коагуляции	256 50	300 220

Продолжение таблицы 1

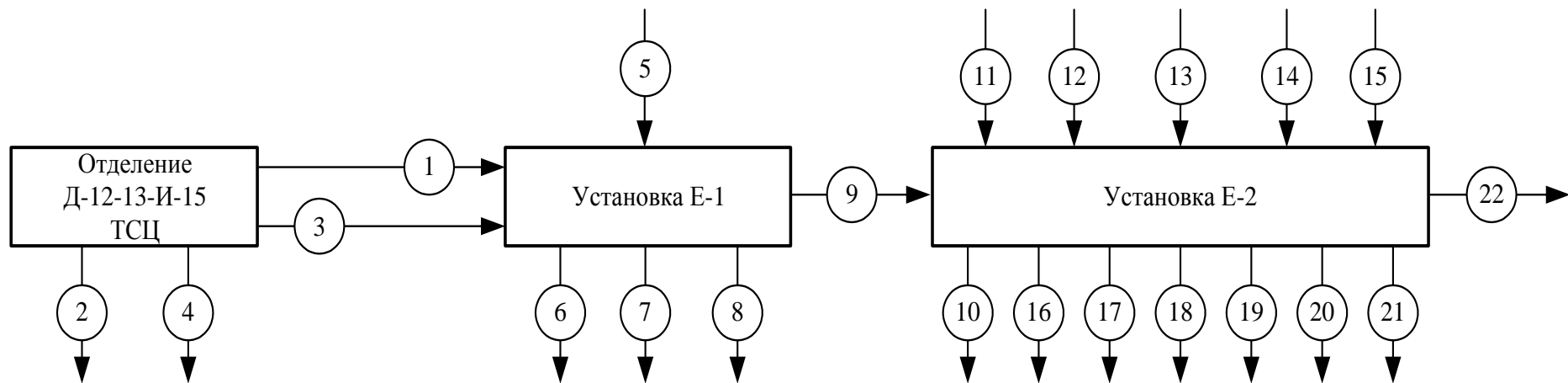
1	2	3	4
5	Реагент ЭПАМ (100 %):		
	- при бессолевой коагуляции	2,3	2,5
	- при малосолевой коагуляции	2,2	0,5
	Коагулянт (флокулянт) АПК-46	2,8	-
6	СЖК (100 %)	-	0,7
7	Калия гидрат окиси (100%)	-	0,18
8	Антиоксидант Вингстей-Т	-	11,6
9	<u>или</u>		
	Стабилизатор ВС-30А	-	13,0
	Антиадгезив АПНМ	0,66	0,65
	<u>или</u>		
	Масло касторовое техническое <u>и</u>	0,32	0,32
	Флотореагент – оксаль марки «Оксанол»	0,23	0,23
10	Мел природный обогащенный	0,28	0,55
11	Тальк молотый	0,33	0,33
12	Экстракт остаточной селективной очистки ПН-6 (масло ПН-6к)	158	-

На рисунке 4 показаны материальные потоки при производстве каучука СКМС-30 АРКМ-15 по бессолевой схеме. В таблице 2 дан материальный баланс этого производства на 1 тонну СКМС-30 АРКМ-15.

На рисунке 5 показаны материальные потоки при производстве каучука БСК- 1502 по солевой схеме. В таблице 3 дан материальный баланс этого производства на 1 тонну БСК- 1502.

Сравнение данных показывает, что по бессолевой схеме количество технологических сточных вод, поступающих в химически загрязненную канализацию (ХЗК) составляет 19,48 кг на 1 тонну, а по солевой схеме количество технологических сточных вод – 57,62 кг на тонну плюс отработанный солевой раствор 294 кг, т.е. всего 351,62 кг на 1 тонну каучука.

«Внедрение современных технологий бессолевого или малосолевого выделения каучуков из латексов позволило сократить сброс сточных вод до 5–10 м<sup>3</sup> на 1 т каучука, и это количество стало соизмеримым с количеством сточных вод, сбрасываемых при производстве каучуков астворной полимеризации»[1].



Потоки продукта, полупродуктов и вспомогательных материалов:

1. Бутадиен из отделения Д-12-13-И-15 ТСЦ; 3 - Альфаметилстирол из отделения Д-12-13-И-15 ТСЦ; 9. Латекс СКМС-30АРК на установку Е-2; 21. Каучук БСК-1502 на склад; 5. Наполнители на стадии сополимеризации; 10. Стабилизатор ВС-30а или антиоксидант Вингстей Т; 11 - Масло ПН-6к; 12 - Антиоксидант ВС-1; 13 - Реагент «ЭПАМ»; 14- Кислота серная; 15 - Едкий натр; 22 - Каучук СКМС-30АРКМ-15;

Потоки потерь и отходов:

2. Потери бутадиена в отделении Д-12-13-И-15 ТСЦ; 4. Потери альфаметилстирола в отделении Д-12-13-И-15 ТСЦ;
6. Потери бутадиена на стадиях отмывки, отгонки и компримировани; 7. Потери альфаметилстирола на стадиях отмывки, отгонки и дистилляции; 8. Коагулюм из аппаратов полимеризации и отгонки; 10. Коагулюм из емкостей №1/1-9; 16- Наполнители в ХЗК; 17 - Реагент «ЭПАМ» в ХЗК ;18. Сульфаты и вода, образующиеся при коагуляции латекса и нейтрализации кислых стоков; 19. Крошка каучука в ХЗК; 20. Альфаметилстирол из сушилок на печи Д-6; 21. Отходы каучука.

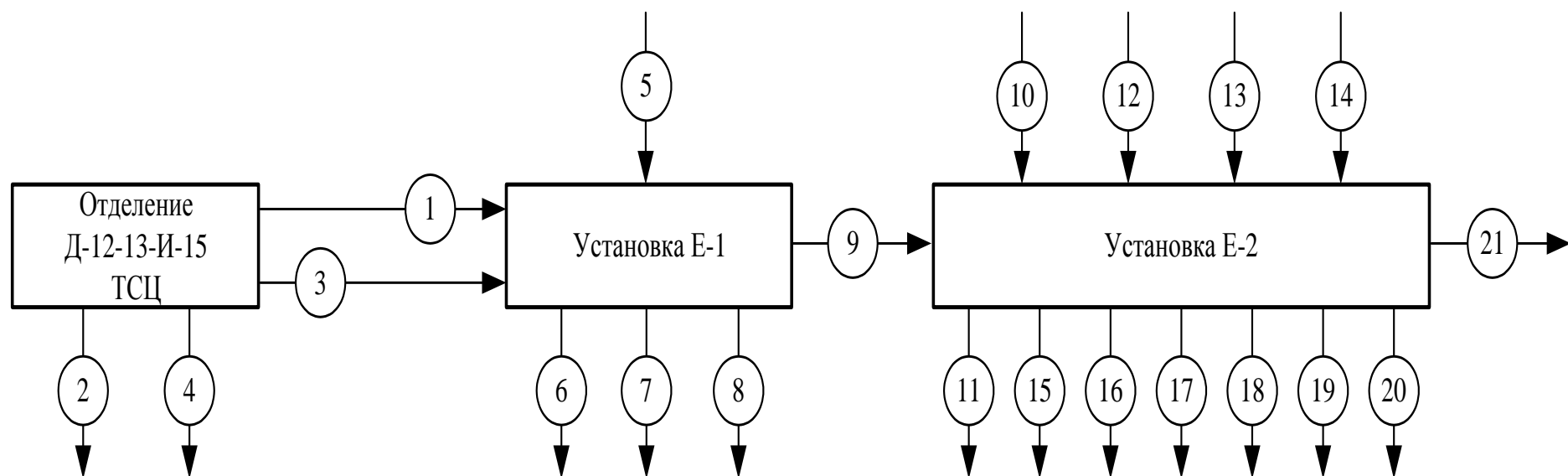
Рисунок 4 – Схема материальных потоков при получении каучука СКМС-30АРКМ-15 бессолевым методом

Таблица 2 - Материальный баланс получения 1 тонны каучука СКМС-30АРКМ-15 бессолевым методом

Приход			Расход		
№ потока	Продукт	кг	№ потока	Продукт	кг
1	2	3	4	5	6
1	Бутадиен	612,5	2	Потери бутадиена технологические	0,5
3	$\alpha$ -метилстирол	173,5	6	Потери бутадиена при отмывке, отгонки и дистилляции	4,0
5	Наполнители на стадии сополимеризации	72,59	4	Потери $\alpha$ -метилстирола технологические	0,2
10	Стабилизатор ВС-30а или антиоксидант Вингстей Т	0,8	7	Потери $\alpha$ -метилстирола при отмывке, отгонки и дистилляции	0,5
11	Масло ПН-6к	158,0	8	Коагулом из аппаратов полимеризации и отгонки, в т.ч. бутадиен 0,93 $\alpha$ -метилстирол 0,26 наполнители 0,11	1,3
12	Антиоксидант ВС-1	2,5	10	Коагулом из емкостей №1/1-9, в т.ч. бутадиен 0,57 $\alpha$ -метилстирол 0,16 наполнители 0,07	0,8

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
13	Реагент «ЭПАМ»	2,3	16	Наполнители в ХЗК	5,3
14	Кислота серная	12,0	17	Реагент «ЭПАМ» в ХЗК	2,3
15	Едкий натр	1,0	18	Сульфаты и вода, образующиеся при коагуляции латекса и нейтрализации кислых стоков, в т.ч. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 13,3 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,8 H <sub>2</sub> O 4,38	19,48
			19	Крошка каучука в ХЗК, в т.ч. бутадиен 0,12 α-метилстирол 0,03 наполнители 0,05	0,2
			20	Альфаметилстирол из сушилок на печи Д-6;	0,5
			21	Отходы каучука, в т.ч. бутадиен 0,067 α-метилстирол 0,019 наполнители 0,024	0,11
			22	Каучук СКМС-30АРКМ-15, в т.ч. бутадиен 606,4 α-метилстирол 171,8 наполнители 221,8	1000
Итого:		1035,19	Итого:		1035,19



Потоки продукта, полупродуктов и вспомогательных материалов:

1. Бутадиен из отделения Д-12-13-И-15 ТСЦ; 3 - Альфаметилстирол из отделения Д-12-13-И-15 ТСЦ; 9. Латекс СКМС-30АРК на установку Е-2; 21. Каучук БСК-1502 на склад; 5. Наполнители на стадии сополимеризации; 10. Стабилизатор ВС-30а или антиоксидант Вингстей Т; 12. Хлористый натрий (солевой раствор); 13. Кислота серная; 14. Едкий натр; 21 – Каучук БСК-1502

Потоки потерь и отходов:

2. Потери бутадиена в отделении Д-12-13-И-15 ТСЦ; 4. Потери альфаметилстирола в отделении Д-12-13-И-15 ТСЦ;  
 6. Потери бутадиена на стадиях отмывки, отгонки и компримировани; 7. Потери альфаметилстирола на стадиях отмывки, отгонки и дистилляции; 8. Коагулюм из аппаратов полимеризации и отгонки; 11. Коагулюм из емкостей №101/1-6; 15. Наполнители в ХЗК; 16. Хлористый натрий (солевой раствор) в ХЗК; 17. Сульфаты и вода, образующиеся при коагуляции латекса и нейтрализации кислых стоков; 18. Крошка каучука в ХЗК; 19. Альфаметилстирол из сушилок на печи Д-6; 20. Отходы каучука.

Рисунок 5 – Схема материальных потоков при получении каучука БСК-1502 солевым методом

Таблица 3 - Материальный баланс получения 1 тонны каучука БСК-1502 солевым методом

Приход			Расход		
№ потока	Продукт	кг	№ потока	Продукт	кг
1	2	3	4	5	6
1	Бутадиен	730,5	2	Потери бутадиена технологические	0,5
3	$\alpha$ -метилстирол	215,0	6	Потери бутадиена при отмывке, отгонки и дистилляции	4,0
5	Наполнители на стадии сополимеризации	76,81	4	Потери $\alpha$ -метилстирола технологические	0,2
10	Стабилизатор ВС-30а или антиоксидант Вингстей Т	13,0	7	Потери $\alpha$ -метилстирола при отмывке, отгонки и дистилляции	0,5
12	Хлористый натрий (солевой раствор);	300,0	8	Коагулом из аппаратов полимеризации и отгонки, в т.ч. бутадиен 0,93 $\alpha$ -метилстирол 0,27 наполнители 0,10	1,3
13	Кислота серная	22,0	11	Коагулом из емкостей №101/1-6, в т.ч. бутадиен 0,56 $\alpha$ -метилстирол 0,17 наполнители 0,07	0,8

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
14	Едкий натр	10,0	15	Наполнители в ХЗК	7,49
			16	Хлористый натрий (солевой раствор)	294,0
			17	Сульфаты и вода, образующиеся при коагуляции латекса и нейтрализации кислых стоков, в т.ч. K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 21,98 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 26,18 H <sub>2</sub> O 9,46	57,62
			18	Крошка каучука в ХЗК, в т.ч. бутадиен 0,145 α-метилстирол 0,043 наполнители 0,012	0,2
			19	Альфаметилстирол из сушилок на печи Д-6;	0,5
			20	Отходы каучука, в т.ч. бутадиен 0,145 α-метилстирол 0,043 наполнители 0,012	0,2
			21	Каучук БСК-1502, в т.ч. бутадиен 724,2 α-метилстирол 213,3 наполнители 62,5	1000
Итого:		1367,31	Итого:		1367,31



## 1.6 Формирование сточных вод, поступающих на очистные сооружения от производства бутадиенальфа-метилстирольных каучуков

Кроме технологических сточных вод, отраженных в таблицах 3и 4, образуются сточные воды от операций по отмывке каучука и промывные воды от оборудования. Количество и источники, образующихся сточных вод в производстве бутадиенальфаметилстирольных каучуков, и сбрасываемых в постоянно ХЗК, приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Количество образующихся стоков в результате производства бутадиенальфаметилстирольного каучука

Наименование сбрасываемых сточных вод	Количество стоков, м <sup>3</sup> /час
1. Сточные воды из отделения Е-2, в том числе:	190
Промывная вода из 2,3 частей ЛОМ № 13 (после промывки ленты каучука)	59
Избыток серума из емкости № 88/1	56
Оборотная вода из переливного кармана емкости № 88/1	8
Избыток серума из емкости Е-1	23
Отжимная вода из гидрозатвора ПН-1	4
Обратная оборотная вода из теплообменника охлаждения масла отжимной машины М-1/1,2	5
Обратная оборотная вода из теплообменника охлаждения масла маслостанции А-б	5
Вода от сальников насосов № 2, № 58, № 58а, 125, Н-1	3,75
Раствор натровой щелочи на нейтрализацию стоков	0,25
Промывная вода из влагосмолоотстойника № 23	15
Промывная вода от вакуум насосов № 97/7÷10	10
2. Сточные воды из отделения Е-12, в том числе:	3
Вода от сальников насосов № 2,3	3

В результате в цех водоочистки и водоотведения предприятия ООО«Тольяттикаучук» поступает до 3,5 млн м<sup>3</sup> стоков в год, что составляет 6% от всех поступающих стоков на очистку, 29% от всех стоков предприятия ООО «Тольяттикаучук», 10% от всех стоков предприятий

абонентов. Учитывая столь значительные объемы поступающих стоков с одного производства предприятия, существует необходимость снижения сбросов сточных вод от производства синтетических бутадиенальфаметилстирольных каучуков.

Принципиальная схема образования стоков на производстве бутадиенальфаметилстирольных каучуков представлена на рисунке 6.

В процессе производства синтетических бутадиенстирольных каучуков часть готовой продукции и несоагулированного латекса, в процессе отмывки, отделения продукции от воды, отжима и сушки уходит вместе со сточными водами на очистные сооружения. В результате ценный продукт попадает на очистные сооружения, где частично задерживается на полимер ловушках, увеличивая тем самым количества отходов образующихся в результате очистки сточных вод. Не уловленная часть полимеров вместе со стоками попадает на биологическую очистку. При этом полимеры затрудняют работу микроорганизмов, участвующих в очистке стока, адсорбируясь на слое активного ила, что, в свою очередь приводит к большему выносу ила во вторичные отстойники, и к меньшему качеству очистки стоков.

Потери крошки каучука на стадии промывки, сушки и отжима составляют 1050 г/т. Полимер ценный продукт и может быть повторно использован в технологическом процессе, на его производство затрачивается большое количество ресурсов, но в результате ухода части продукции со стоком увеличивается нагрузка, как на очистные сооружения так и на полигоны твердых отходов. В связи с этим актуальна разработка технических решений по улавливания полимера на стадии его производства до поступления на очистные сооружения.

Принципиальная схема формирования стоков по установке Е-2

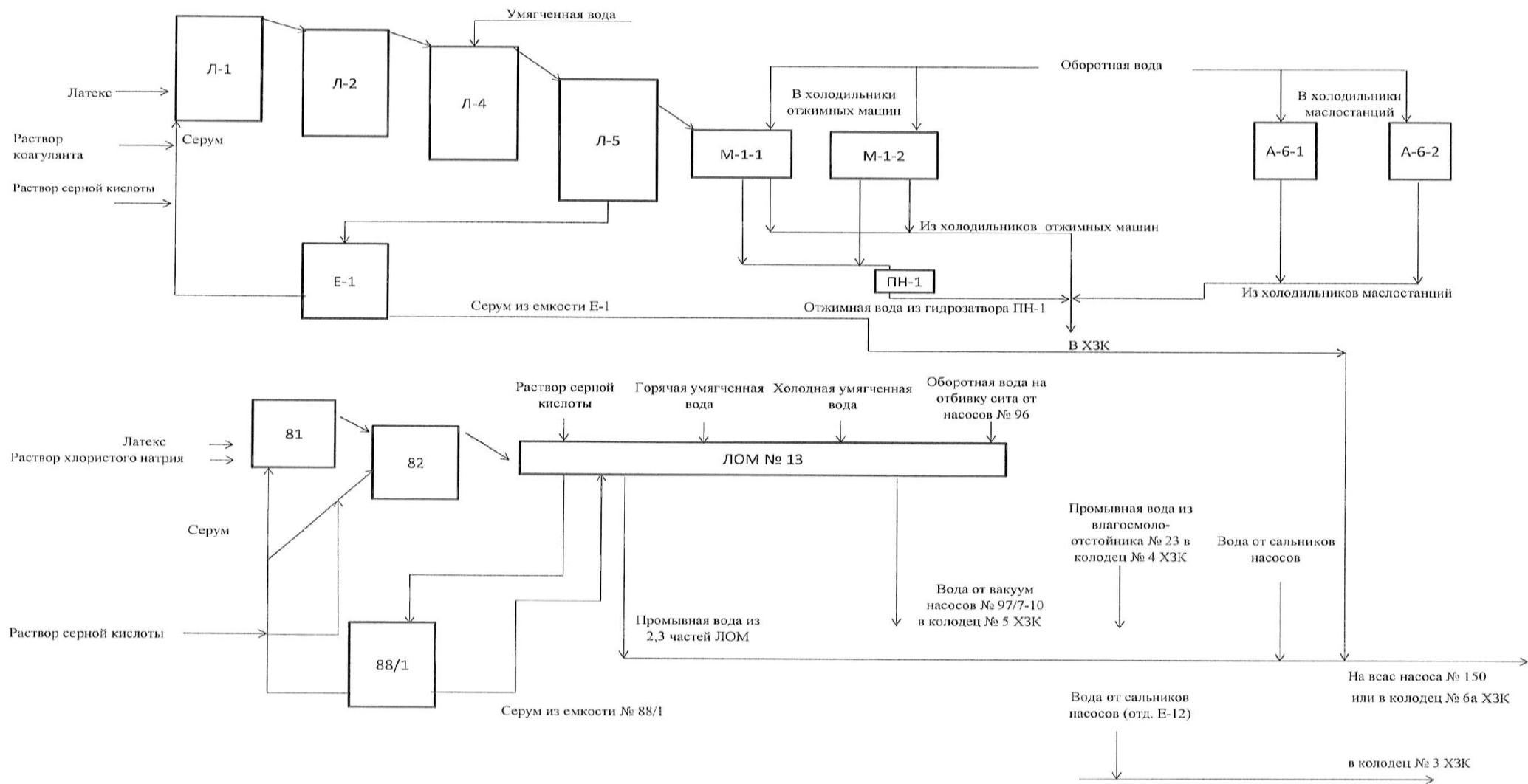


Рисунок 6 - Принципиальная схема формирования стоков установки производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков

## **1.7 Способы снижения содержания полимеров в сточных водах производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков**

Для снижения потерь каучука предлагаются различные способы, позволяющие снизить содержание полимеров в сточных водах до их поступления на очистные сооружения.

Традиционным промышленным способом выделения бутадиенстирольных каучуков из латексов является использование больших количеств хлористого натрия или других неорганических солей, а также минеральных кислот. Поскольку все эти вещества затем поступают вместе со сточными водами в водоемы, поэтому более эффективными, а главное более экологичными являются бессолевые способы коагуляции.

Кроме сокращения или исключения расхода хлористого натрия, бессолевые способы приводят к практически полному связыванию биологически неразлагающегося диспергатора – лейканола, который вместе с коагулянтом переходит в каучук, что позволяет значительно снизить вредную экологическую нагрузку на окружающую среду [10].

«В качестве коагулянтов при бессолевом способе применяют полимерные четвертичные аммониевые основания, такие как ЭПАМ, ВПК-402, Superfloc C -592, Нитрофлок 213, а также АПК-46, высокомолекулярный полимерный продукт с полипептидной связью» [1]. Например, применение коагулянта КУ-2 (ВПК-402) позволяет снизить в 8-12 раз содержание бионеразлагаемых компонентов (лейканола и др. ПАВ) [11]. При этом при увеличении степени коагуляции должно уменьшаться и количество полимеров, поступающих на очистные сооружения.

«По патенту [12] предлагается способ выделения бутадиенстирольного каучука из латекса путем коагуляции с использованием комбинированного коагулирующего агента, содержащего поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид - ПДМДААХ и волокнистый материал при следующем массовом соотношении компонентов, в расчете на сухое

вещество: волокнистый материал : ПДМДААХ = 1:(0,020-1,2), с последующим подкислением серума минеральной кислотой, отделением и высушиванием каучуковой крошки. В качестве волокнистого материала могут быть использованы материалы из натуральных, искусственных и синтетических волокон. Изобретение обеспечивает полную коагуляцию латекса при уменьшении расхода поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и без введения в систему минеральных солей и обеспечивает получение продукта с улучшенными физико-механическими показателями»[12].

Для очистки сточных вод, содержащих несоагулированный латекс и полидисперсные частицы полимера, по патенту [13] «предлагается использовать коагулянт, представляющий собой насыщенный раствор СаО-MgO, полученный из отхода производства стройматериалов или некондиционного материала. При этом получают скоагулированный полимер, который может быть использован в качестве эластичной добавки в производстве резинотехнических изделий, эбонитов, кровельных материалов и дорожных покрытий» [13]. Полученный таким образом латекс можно применять в ограниченном количестве отраслей в качестве добавок, однако его нельзя возратить в производство.

Описан способ выделения полимера из латексных сточных вод обработкой 10%-ным раствором хлористого кальция при перемешивании мешалкой, а затем флотацией сжатым воздухом. Образующийся плавающий слой полимера легко удаляется скребковым механизмом [14]. Недостатком данного метода является комовая коагуляция латекса в сточной воде и высокий расход хлористого кальция.

«Предложен способ очистки сточных вод от взвеси полимеров в промышленности синтетического каучука. Очистку проводят последовательно сначала флокуляцией с использованием в качестве флокулянта натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы или водного раствора полимера на основе бутилметакрилата и метакриловой кислоты в

соотношении 70-90: 10-30 в количестве 5-55 мг на 1 г полимера, затем полученную смесь перемешивают барботированием воздухом, добавляя соль алюминия, в качестве которой используют алюмокалиевые квасцы в количестве 55 - 73 мг на 1 г полимера» [15]. Полученная крошка полимера содержит в себе большое количество посторонних примесей, поэтому также не может быть возвращена в производство.

«По патенту [16] для очистки сточных вод от полимера латекса предлагается использовать водный раствор фенолформальдегидной смолы (3%-ный, имеющий рН 9,0), предпочтительно при соотношении (0,15-1,1):1 к латексу (в пересчете на сухое вещество). Затем проводят дополнительную обработку водным раствором сульфата алюминия. Эффект осветления составляет до 95,4%. Полученный крупнодисперсный неслипающийся коагулом легко отделяется фильтрованием, однако образующаяся крошка полимера неоднородна по составу и загрязнена ионами алюминия, что исключает ее возврат в производство» [16].

Очистка сточных вод от полимера в виде нескоагулированного латекса и от поверхностно-активных веществ (ПАВ) по патенту [17] представляет собой непрерывную обработку латексных вод неорганическими электролитами с использованием антиагломерирующей добавки - адсорбента и последующее разделение жидкой и твердой фаз. В качестве антиагломерирующей добавки - адсорбента используют тонкоизмельченный отход водоподготовки и водоочистки катионит КУ-2. Процесс очистки сточных вод ведут с добавлением раствора сернокислого алюминия. Процесс коагуляции латексных частиц с тонкодисперсным катионитом завершается образованием однородной крошки наполненного каучука в течение 5-7 мин с размером частиц 2-3 мм. При этом очищенные сточные воды могут быть использованы для технических целей [17]. Способ обеспечивает глубокую очистку латексных стоков от полимеров и ПАВ, в том числе лейканола, а также удешевление, упрощение способа очистки за счет использования отхода. Однако количество отхода катионита КУ-2 ограничено, что не

обеспечит полную потребность для очистки всех сточных вод. И в патенте не рассматривается возможность возврата уловленного полимера в производство.

«Способ очистки сточных вод [18] «заключается в добавке коагулянта-осадителя и флокулянта, при этом на 1 кг латекса в 1 м<sup>3</sup> сточной воды приходится 2-4 л 2-3% водного раствора коагулянта-осадителя, состоящего из технически чистого, сублимированного, обезвоженного FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в весовом соотношении 12: 1,3: 1 до 17,2:1,8:1 и от 1 до 1,5 л 0,1-0,25% водного раствора флокулянта, состоящего из органического синтетического макромолекулярного водорастворимого полимеризата с неионогенными свойствами, а выпавший в осадок шлам латекса отделяется и обезвоживается». В способе не рассматриваются возможные пути утилизации скоагулированного полимера, но наличие металлов, в частности переменной валентности, в составе скоагулированной крошки каучука ограничивает его использование в резинотехнических изделиях» [16].

Изобретение [19] «относится к очистке жидких сред, в том числе промывных и сточных вод производства латексов от полимеров и может быть использовано в промышленности эмульсионных синтетических каучуков и других отраслях, связанных с производством, переработкой латексов и получением каучуков. Коагулянт на основе белковой составляющей содержит в качестве дополнительных ингредиентов карбоксиметилцеллюлозу, карбамид,  $\alpha$ - и  $\beta$ -амилазу, аминокосоединения жирного ряда, карбаминоформальдегидную смолу и формалин при следующем массовом содержании всех компонентов, мас. %: белковая составляющая 45,0-46,0; карбоксиметилцеллюлоза 16,0-17,0; карбамид 10,1-10,2;  $\alpha$ -амилаза 9,4-9,5;  $\beta$ -амилаза 9,4-9,5; аминокосоединения жирного ряда 8,8-8,9; карбаминоформальдегидная смола 0,03-0,04; формалин 0,02-0,03. 50% содержания аминокосоединений могут быть заменены на алкилбензилдиметиламмоний хлориды. В качестве белковой составляющей

предпочтительно использовать белок животного или растительного происхождения. Коагулянт применяют в виде 3-8%-ного водного раствора, а его расход при очистке жидких сред составляет 0,1-1,0 мас.% относительно массы выделяемого каучука. Изобретение обеспечивает стабилизацию процесса коагуляции и повышение коагулирующего действия реагента, повышение качества выделяемого каучука из латексных жидких сред, улучшение его фильтруемости, а при использовании коагулянта для очистки СВ - повышение степени осветления»[19]. Недостатком способа является тот факт, что «белковая составляющая данного раствора слишком скоропортящаяся, особенно в летний период. Раствор достаточно сложен в приготовлении и требует установки дополнительного оборудования. Для его хранения так же требуются специальные условия».

Для осуществления способа очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков и латексов от лейканола по патенту [20] «проводят путем добавления коагулянта на основе полимерной соли четвертичного аммония. В качестве коагулянта используют полидиаллилдиметиламмоний хлорид в количестве 5-10 мг/л сточной воды. Полидиаллилдиметиламмоний хлорид добавляют в сточную воду перед установкой флотации. Предложенный способ обеспечивает снижение концентрации лейканола в очищенной воде после установки флотации более чем в 3 раза, что, соответственно, позволяет снизить расход воды, поступающей на разбавление до норм сброса лейканола, более чем в 3 раза» [20]. В способе не рассматривается выделение полимеров, что предполагает поступление образующегося осадка в отход.

В таблице 5 сведены предлагаемые для очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков реагенты. Анализ рассмотренных предложений и литературных данных [21-24] позволяет сделать вывод, что, существующие способы улавливания полимеров не соответствуют поставленной цели – возврата уловленных полимеров в производство, так как в большинстве случаев полимеры так же остаются отходами, либо не



соответствуют по содержанию различных компонентов в конечном продукте. К тому же предложенные методы достаточно дорогостоящие, и мало эффективны, поэтому не нашли до сих пор промышленного применения. В связи с этим разработка способа улавливания полимеров из сточных вод, по качеству, соответствующему товарному продукту является актуальной.

Таблица 5 - Предложения по реагентной очистке сточных вод производства бутадиен-стирольных каучуков

№ пп	Предлагаемый реагент	Источник
1	Насыщенный раствор СаО-МgО, полученный из отхода производства стройматериалов или некондиционного материала.	13
2	10%-ный раствор хлористого кальция при перемешивании мешалкой, а затем флотация сжатым воздухом	14
3	Флокулянт натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы или водный раствор полимера на основе бутилметакрилата и метакриловой кислоты; алюмокалиевые квасцы	15
4	Водный 3% раствор фенолформальдегидной смолы, сульфат алюминия	16
5	Антиагломерирующая добавка – адсорбент - тонкоизмельченный отход водоподготовки и водоочистки катионит КУ-2	17
6	2-3% водный раствор коагулянта-осадителя, состоящего из технически чистого, сублимированного, обезвоженного FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> и Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> и водный раствор флокулянта, состоящий из органического синтетического макромолекулярного водорастворимого полимеризата с неионогенными свойствами	18
7	Белок животного или растительного происхождения с коагулянтom - карбоксиметилцеллюлоза, карбамид, $\alpha$ - и $\beta$ -амилаза, аминокосединения жирного ряда, карбамидоформальдегидная смола и формалин	19
8	Коагулянт полидиаллилдиметиламмоний хлорид	20

### Выводы к 1 главе

В процессе производства синтетических бутадиенстирольных каучуков часть готовой продукции и нескоагулированного латекса в процессе отмывки, отделения продукции от воды, отжиме и сушки уходит вместе со

сточными водами на очистные сооружения. Полимер ценный продукт и может быть повторно использован в технологическом процессе, но в результате ухода части продукции со стоком увеличивается нагрузка, как на очистные сооружения, так и на полигоны твердых отходов. В связи с этим актуальна разработка технических решений по улавливания полимера на стадии его производства до поступления на очистные сооружения.

Анализ способов снижения содержания полимеров в сточных водах производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков из патентной и научной литературы показал, что технические решения по очистке сточных вод направлены на очистку сточной воды от полимеров с помощью различных реагентов (коагулянтов и/или флокулянтов), но ни один способ не обеспечивает получения осадка, пригодного для возврата в производство.

## **Глава 2 Экспериментальные исследования по осаждению полимеров из сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков**

### **2.1 Методика проведения экспериментов**

Исходный сток для проведения исследования отбирался из 3 –х точек:

Проба 1 – емкость № 35/1 (сборник сточных вод);

Проба 2 - точка сброса промывной воды с вибростата № 2;

Проба 3 - точка сброса промывной воды с вибростата № 3;

Объем пробы обрабатываемой сточной воды составил 500 мл, для каждого эксперимента. В ходе экспериментов использовали раствор коагулянта с концентрацией 1% (по действующему веществу) и раствор флокулянта с концентрацией 0,1 % (по товарному продукту).

Коагулянты способствуют образованию устойчивого осадка, который отфильтровывается при прохождении воды через очистные сооружения. Однако многие фильтры не способны удерживать мелкие частицы. Для более качественной очистки воды применяются флокулянты, которые объединяют полученные в ходе коагуляции частицы в более крупные хлопья, что значительно облегчает их механическое удаление.

В ходе лабораторных исследований были проведены испытания реагентов, характеристика которых приведена в таблицах 6,7.

Для оценки действия реагента в стакан с пробой вносили определенную дозу реагента и при интенсивном перемешивании в течение 15-60 минут проводили визуальное наблюдение. Оценка эффективности реагента проводилась по таким параметрам как: скорость срабатывания реагента, размер хлопьев, скорость осаждения, устойчивость к разрушению, мутность надосадочной воды.

Таблица 6 - Характеристика коагулянтов

№ пп	Марка	Состав	Назначение
1	2	3	4
1.	Nalco 8190	Диаллилдиметиламмонийхлорида (поли dadmac) 24%, диаллил-диметил-аммониум Хлорид - 5%, вода-71%. Белая эмульсия, эмульгирует с водой.	Органический реагент для очищения воды.
2	Nalco 8103 plus	Вода -80.5%, Хлорид натрия - 0.5%, сульфат аммония-натрия - 1%, полимер диаллил-диметил-аммоний хлорида-18%.	Органический коагулянт/флокулянт
3	Nalco 8172	Алюминия хлорид гипохлорид сульфат -18%, поли (диаллил-диметил-аммоний хлорид) -4%, вода-78%.	Органический реагент для очищения воды
4	Nalco 8187	50% - вода, 50% - хлорид гидроксид Алюминия.	Коагулянт для очистки технической воды,
5	Nalco 77139	72%-вода, 17%-гидроокись натрия, 2%-натрий толитриазол, 4%-динатрий молибдат, 5%-натрий 4(или 5)-метил-1Н- бензотриазолид.	Органо-минеральный коагулянт для очистки технической воды.
6	Nalco 71260	Смесь органического полимера и неорганического коагулянта на основе солей железа.	Реагент для очистки сточной воды
7	Superfloc C 595 «Кемира Эко»	Полиакриламид в первичной форме без содержания спирта	Органический полуфабрикат для очистки сточных вод
8	Аква-аурат 30	Полиоксихлорид алюминия (30% по $Al_2O_3$ ) - $Al(OH)_aCl_b \cdot nH_2O$	Минеральный коагулянт

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4
9	Сульфат железа «Кемира Эко»	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$	Минеральный коагулянт
10	Сульфат алюминия «Кемира Эко»	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Минеральный коагулянт
11	Хлорид железа «Кемира Эко»	$FeCl_3 \cdot 7H_2O$	Минеральный коагулянт
12	РАХ-18 «Кемира Эко»	Содержание основного вещества $Al_2O_3$ -18%	Минеральный коагулянт

Таблица 7 – Характеристика флокулянтов

№пп	Марка	Состав	Назначение
1	2	3	4
1	Nalco 8172 pulv	Высокая молекулярная масса, порошок	Анионный флокулянт
2	Nalco 9601	Высокая молекулярная масса, порошок	Анионный флокулянт
3	Nalco 9901	Высокая молекулярная масса, порошок	Анионный флокулянт
4	Nalco 9913	Эмульсия органических компонентов жирных кислот и ПАВ-100%.	Катионный реагент для очищения воды
5	Nalco 9916	Высокая молекулярная масса, порошок	Катионный флокулянт
6	Nalco 68528	Эмульсия органических компонентов жирных кислот и ПАВ-100%. Белая эмульсия без запаха, эмульгируется с водой	Катионный реагент для очищения воды
7	Nalco 68531	Эмульсия органических компонентов жирных кислот и ПАВ-100%. Белая эмульсия без запаха, эмульгируется с водой	Катионный реагент для очищения воды

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4
8	Nalco 71651	Эмульсия органических компонентов жирных кислот и ПАВ-100%.	Анионный реагент для очищения воды
9	Nalco 71661	Эмульсия органических компонентов жирных кислот и ПАВ-100%.	Анионный реагент для очищения воды
10	Nalco 71687	Эмульсия органических компонентов жирных кислот и ПАВ-100%. Белая эмульсия без запаха, эмульгируется с водой	Катионный реагент для очищения воды
11	Magnafloc 155 «BASF»;	Высокая молекулярная масса, свободно текучий гранулированный порошок (менее 0,025% свободного акриламидного мономера)	Анионный полиакриламидный флокулянт
12	Zetag 8125 «BASF»;	Высокая молекулярная масса, низкий заряд	Катионный флокулянт
13	Superfloc C498 «Кемира Эко»	Полиакриламид-основа	Катионный флокулянт
14	Superfloc A120 «Кемира Эко»	Полимерный реагент с высокой молекулярной массой	Анионный флокулянт

Осветленная вода отбиралась для лабораторного анализа по следующим параметрам: взвешенные вещества, мг/л, ХПК (химическое потребление кислорода), мг O<sub>2</sub>/л.

## 2.2 Выбор реагентов для выделения полимеров

По результатам пробного отстаивания было выявлено, что без добавления реагентов система стабильна и разделения фаз с течением времени не происходит. Для дестабилизации коллоидной системы необходима реагентная обработка.

Оптимальную дозу реагента определяли в ходе пробной коагуляции, а затем флокуляции, которую проводили в мерных цилиндрах объемом 500 см<sup>3</sup>.

Эффективность действия реагентов оценивали по следующим параметрам: минимальное время срабатывания (время контакта); максимальный размер и устойчивость образываемых хлопьев, скорость осаждения хлопьев; минимальная доза реагента, обеспечивающая наибольший эффект очистки, а также лучшее качество надосадочной воды.

Установлено, что наиболее эффективной является схема последовательного ввода коагулянта и флокулянта, приводящая к интенсивному выпадению хлопьев каучука.

Тип, марка и дозировка выбранных по визуальным наблюдениям реагентов представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Реагенты, показавшие наибольшую эффективность

№ ступени	Реагент	Минимальная дозировка, мг/л	Максимальная дозировка, мг/л	Средняя дозировка, мг/л
1	Коагулянт - № 8190	90	150	120
	Флокулянт - № 68528	1	3	2
	Коагулянт - № 8103plus	90	150	120
	Флокулянт - № 68528	1	3	2
	Коагулянт - Superfloc C 595	50	100	75
	Флокулянт - № 68528	1	3	2
2	Коагулянт - Аква-Аурат 30	30	90	60
	Флокулянт - №9901	1	2	2

На рисунке 7 представлен внешний вид исходного стока после обработки коагулянтом Superfloc C 595(70 мг/л) и флокулянтом № 68528 (1 мг/л). Как видно из рисунка 1, наблюдается выделение большого количества латекса, что свидетельствует о высокой эффективности реагентной обработки.



Рисунок 7 - Исходный сток после обработки коагулянтом Superfloc C 595(70 мг/л) и флокулянтom № 68528 (1 мг/л)

После подбора реагентов были проведены лабораторные анализы проб исходного стока после реагентной обработки, результаты качества стоков после реагентной обработки представлены в таблице 9.

Динамика зависимости качества стока от времени контактирования с реагентами представлена на рисунках 8-11.

По итогам всех данных полученных в ходе экспериментальных лабораторных испытаний, были выбраны наиболее эффективные реагенты для обработки исходного стока на узле физико-химической очистки (рисунки 10,11). Тип, марка и дозировка выбранных реагентов представлены в таблице 10.



Таблица 9 – Характеристика сточной воды до и после реагентной обработки

№ проб ы	Исходный сток	Наименование реагентов	Дозировки реагентов, мг/л	Анализы проб надосадочной воды через 5 мин обработки		Анализы проб надосадочной воды через 15 мин обработки		Анализы проб надосадочной воды через 30 мин обработки	
				Взвешенны е вещества, мг/л	ХПК, мг/л	Взвешенные вещества, мг/л	ХПК, мг/л	Взвешенные вещества, мг/л	ХПК, мг/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Проба №1	Исходный сток без реагентов	-	7,8	1165	7,8	1165	7,8	1165
2	Проба №1	Коагулянт - Superfloc C 595	50	4,6	452	3,4	445	3,1	436
		Флокулянт - № 68528	1						
3	Проба №1	Коагулянт - Superfloc C 595	100	2,8	445	2,3	434	2,0	428
		Флокулянт - № 68528	3						
4	Проба №1	Коагулянт - Superfloc C 595	75	9	448	7	437	6	431
		Флокулянт - № 68528	2						
5	Проба №1	Коагулянт - № 8103plus	140	6,8	447	5,6	441	5,2	437
		Флокулянт - №68528	6						
6	Проба №1	Коагулянт - № 8103plus	140	5,37	470	5,1	462	5,0	457
		Флокулянт - №68528	6						
7	Проба №1	Коагулянт - № 8190	100	79,8	746	74,8	740	74,1	732
		Флокулянт - №68528	6						
8	Проба №1	Коагулянт - № 8103plus	100	72,2	656	68,2	648	71,8	641
		Флокулянт - №68528	6						

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
9	Проба №2	Коагулянт - Аквааурат-30	30	6,89	436	5,84	432	5,8	428
		Флокулянт - № 9901	1,5						
10	Проба №3	Коагулянт - Аква-аурат-30	30	6,13	440	5,15	434	4,9	430
		Флокулянт - № 9901	1,5						
11	Проба №1	Коагулянт - № 8190	140	4,1	472	3,6	468	3,4	461
		Флокулянт - № 9913	6						
12	Проба №3	Коагулянт - Аквааурат-30	30	1,4	465	1,1	461	0,9	456
		Флокулянт - № 9901	1,5						
13	Проба №1	Коагулянт - № 8190	140	7	468	5,6	460	5,2	451
		Флокулянт - №68528	6						

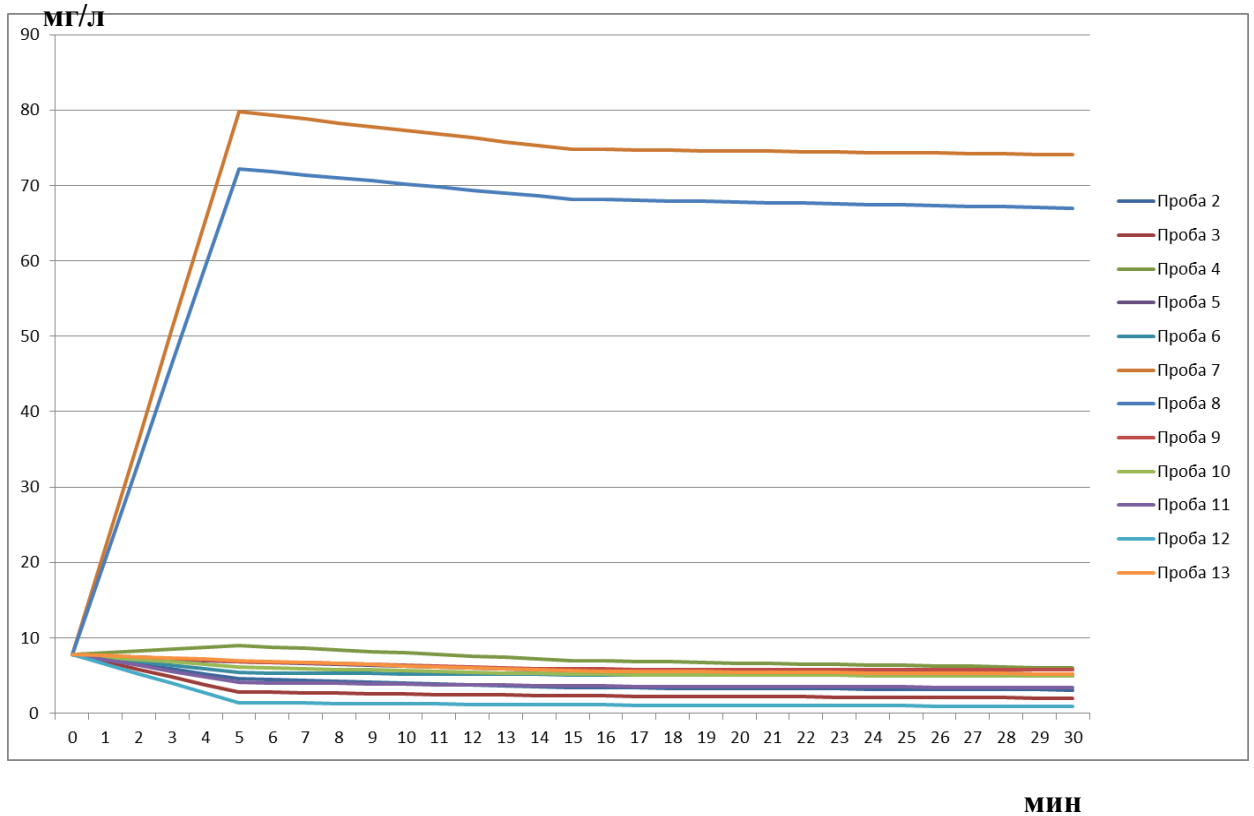


Рисунок 8 - Зависимость количества взвешенных веществ от времени обработки стока

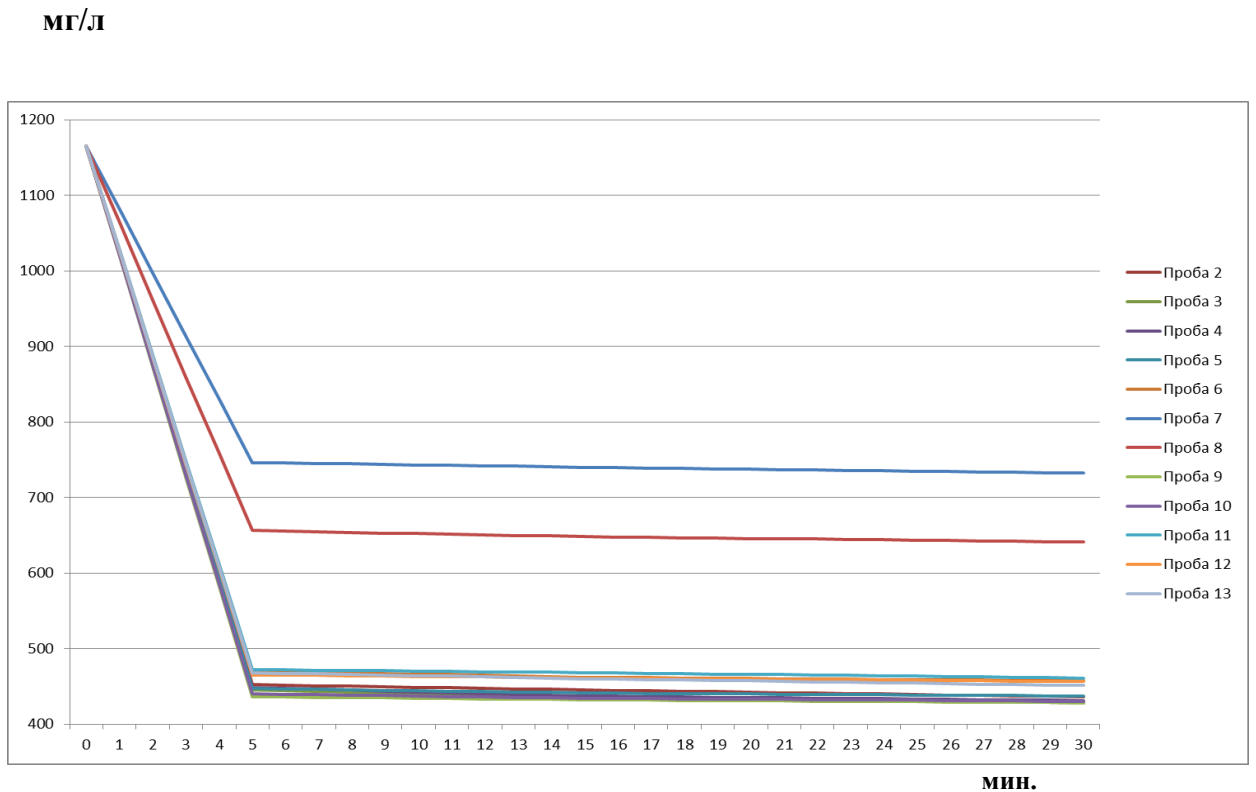


Рисунок 9 – Зависимость ХПК от времени обработки стока

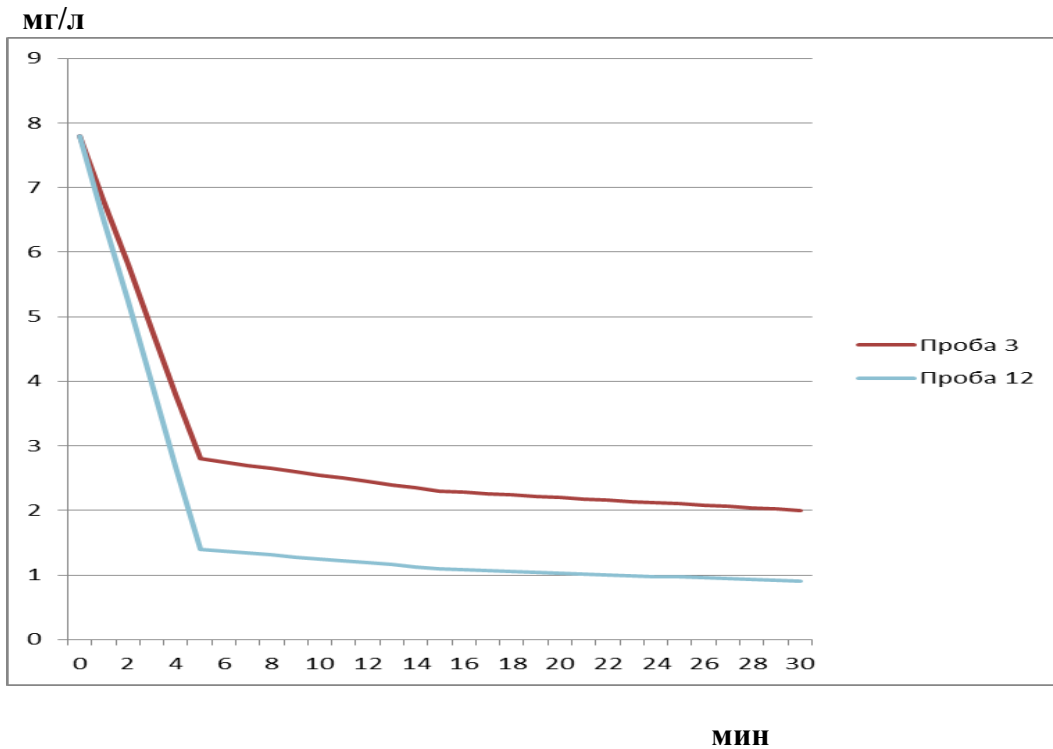


Рисунок 10 - Зависимость количества взвешенных веществ от времени обработки стока

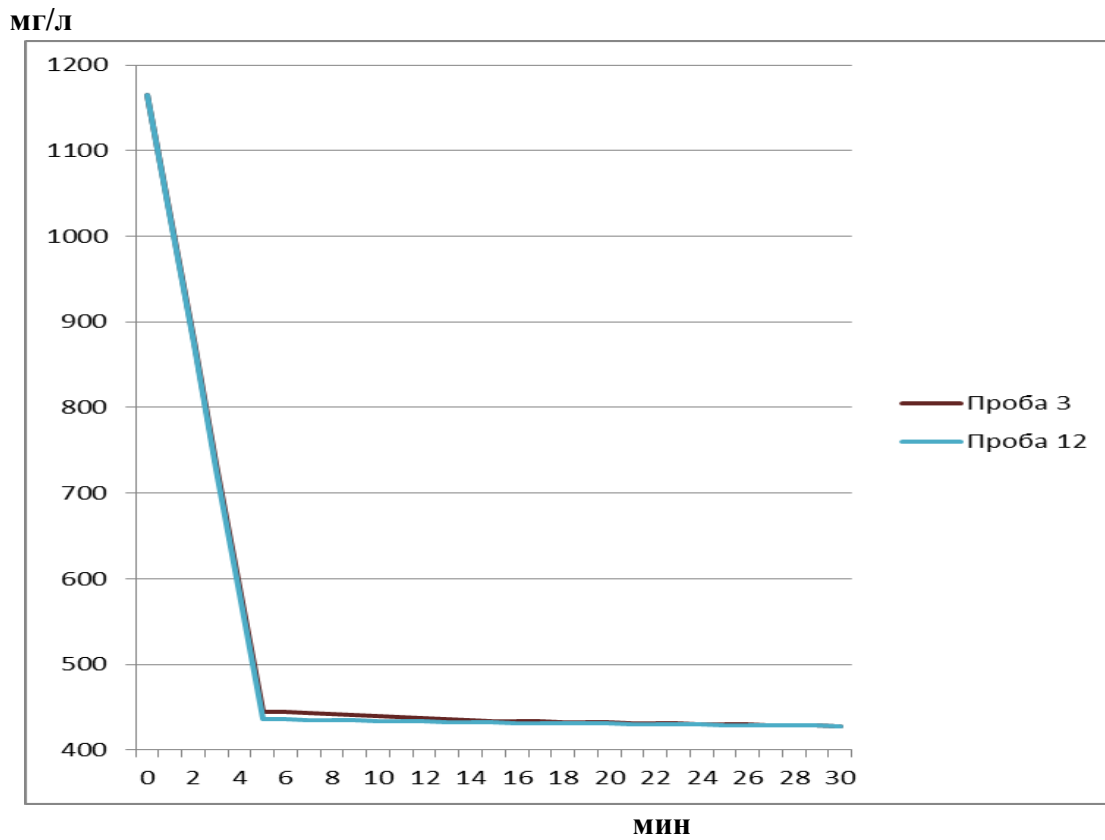


Рисунок 11 - Зависимость ХПК от времени обработки стока

Таблица 10 - Реагенты, показавшие наибольшую эффективность в ходе экспериментальных лабораторных испытаний

№ Пробы	Реагент	Минимальная дозировка, мг/л	Максимальная дозировка, мг/л	Средняя дозировка, мг/л
3	Коагулянт - Superfloc C595	50	100	75
	Флокулянт - № 68528	1	3	2
12	Коагулянт - Аква-Аурат 30	30	90	60
	Флокулянт - №9901	1	2	2

Согласно данным таблицы 4, ожидаемая эффективность снижения ХПК во флотаторе может составлять около 67%, эффективность снижения количества взвешенных веществ может составлять около 82%.

### **2.3 Опытные промышленные испытания по очистке сточных вод от полимеров**

Опытные промышленные испытания для очистки сточных вод от полимеров проводились в 2 стадии. Первая стадия – механическая очистка от крошки каучука, вторая – отделение несоагулировавшегося латекса методом напорной флотации.

#### **2.3.1 Механическая очистка сточных вод**

Для механической очистки сточных вод от крошки каучука была использована барабанное сито (решетка) Toro TR-40/25, принципиальная схема которого приведена на рисунке 12.

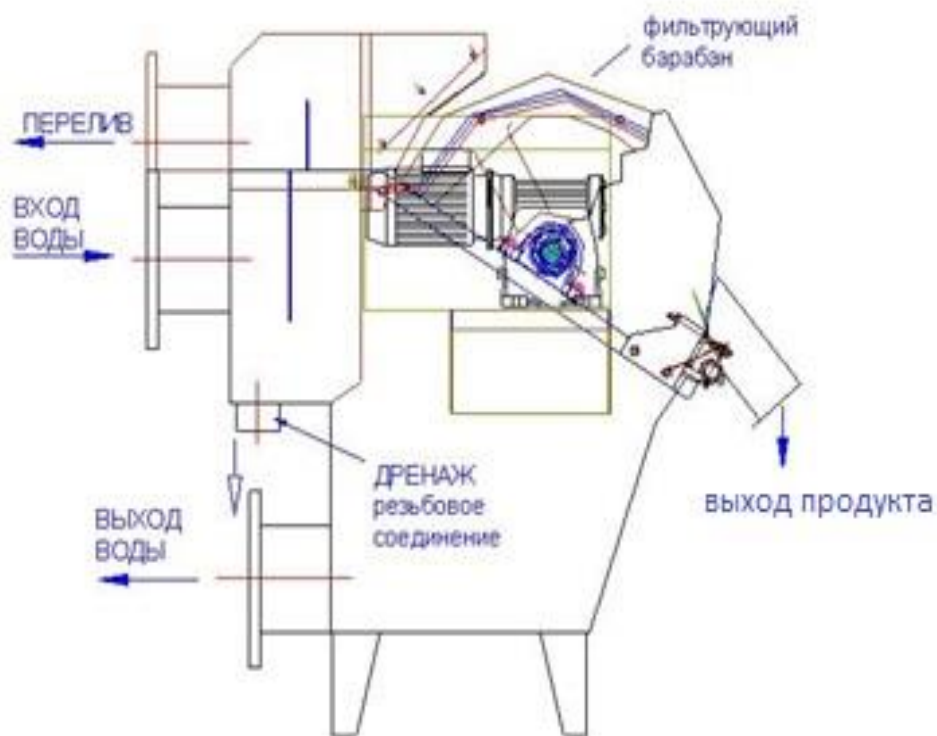


Рисунок 12 – Принципиальная схема работы барабанного сита (решетки)

Поток очищаемой сточной воды подается в механическое барабанное сито (решетку) в верхнюю часть. В верхней части устройства имеется специальный слив, откуда сточная вода ламинарным потоком подается на фильтрующей барабан. Твердые частицы размером больше прозоров фильтрующего барабаны (0,2 мм) остаются на его поверхности, а отфильтрованная вода проходит через барабан в специальный водосборник. При вращении фильтрующего барабана осевшие на его поверхности твердые частицы, снимаются специальным ножом и удаляются в контейнер для дальнейшей утилизации [25].

При опытной проверке расход исходного стока из сборника сточных вод составлял: 950-1000 л/час. Показана эффективность работы механического барабанного сита 4,6-8,6 г/м<sup>3</sup>. Устройство не забивалось крошкой каучука и работало стабильно.

Для замера количества каучуковой крошки в промывной воде с вибросит, промывную воду в количестве 100 л с каждого вибросита

пропускали через плоскорамное сито с прозором ячейки 0,2 мм. Количество кроши каучука с 1 м<sup>3</sup> составило 85,6-111,7 г.

## 2.3.2 Физико-химическая очистка сточных вод

### 2.3.2.1 Описание пилотной установки

Пилотная установка включала коагуляционную камеру и флотационную установку SPC-4. Коагуляционная камера представляла собой емкость объемом 200 литров с мешалкой. Схема пилотной установки показана на рисунке 13.

Флотационная установка SPC предназначена для высокопроизводительной очистки методом напорной флотации природных и сточных вод различных производств, в том числе муниципального хозяйства, имеющих показатели по взвешенным веществам до 6000 мг/л [26].

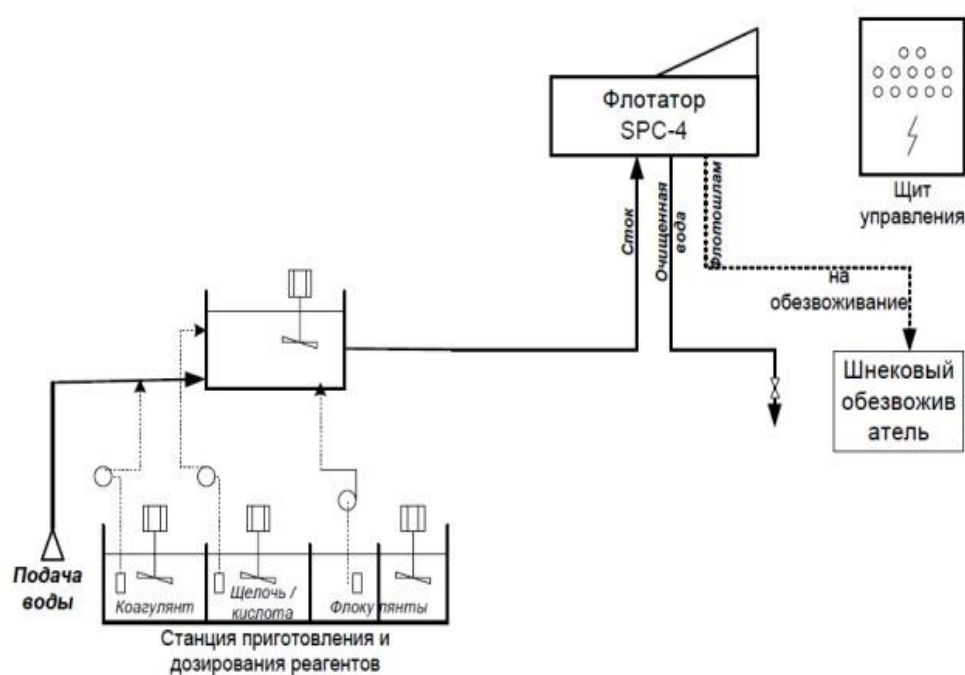


Рисунок 13 - Технологическая схема установки по очистке воды и уплотнению осадка

Системы подвода очищаемой воды, отвода флотошлама и очищенной воды расположены в центральной вращающейся секции флотатора.

Эта секция вместе со смонтированными на ней спиральным сборником шлама, распределительным каналом очищаемой воды, донным скребком для сбора осевшего шлама и трубами забора очищенной воды вращается по кругу со скоростью синхронизированной со скоростью подачи очищаемой воды.

Очищаемая вода, обработанная при необходимости реагентами, подается в распределительную камеру, расположенную в центре флотатора. В эту же камеру подается осветленная рециркуляционная вода, прошедшая через узел растворения воздуха ADT. Образовавшиеся флокулы равномерно распределяются по ширине ванны через распределительный канал. Сфлотированные частицы загрязнений собираются с поверхности спиральным сборником флотошлама. Несфлотированные частицы загрязнений оседают на дно и образуют осадок, который собирается донным скребком в приямок и выводится из установки. Время пребывания очищаемой воды в установке - 3-5 минут, что соответствует одному обороту распределительной системы. Глубина слоя воды - 500мм. Объем рециркуляционной воды: 10-25% от объема очищаемой воды. Схема и принцип работы установки напорной флотации показаны на рисунке 14.

Узел растворения воздуха ADT предназначен для растворения в воде воздуха под давлением. Под воздействием давления и вихревого движения в камере, воздух растворяется в воде. Для нормальной работы, в камере насыщения воздухом требуется минимальная величина перепада давления. Все лишние крупные пузырьки нерастворенного воздуха собираются вдоль центральной оси камеры. Этот воздух непрерывно удаляется во избежание заполнения им установки насыщения воздухом.



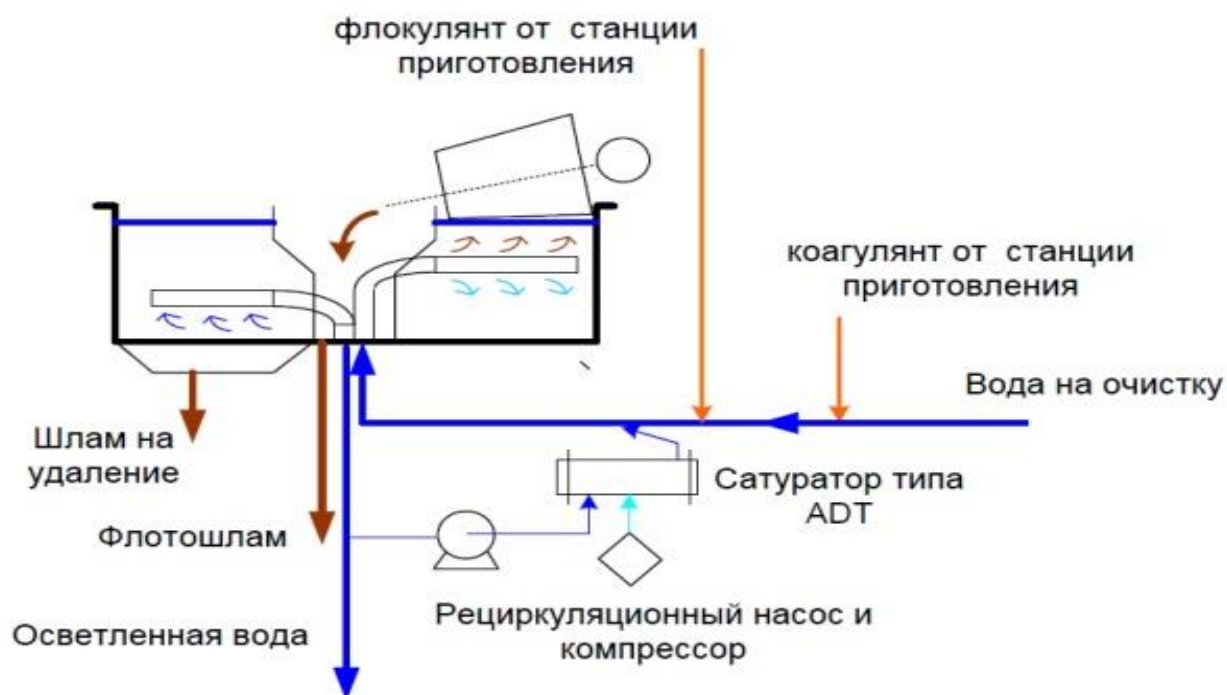


Рисунок 14 - Схема и принцип действия установки напорной флотации

Воздух попадает в установку ADT через внутренние пластины диспергирования, смешивается с водой и растворяется в ней. Требуемое количество воздуха для установки зависит от потока воды, проходящего через камеру и количества воздуха. Добавляемый воздух по объему составляет лишь небольшой процент потребляемой воды. Количество воздуха точно измеряется ротаметром. Давление и количество сжатого воздуха, нагнетаемого в камеру, регулируется с помощью пневмопанели входящей в комплект ADT. Воздух должен быть очищен от масла и влаги. Минимальное манометрическое давление должно быть выше, чем давление внутри узла растворения воздуха [27].

### 2.3.2.2 Результаты испытаний блока физико-химической очистки

Исходный сток с узла механической очистки (барабанной решетки) самотеком поступал в камеру смешения по гибкому шлангу диаметром 50 мм. До камеры смешения на расстоянии 10 м была установлена точка ввода коагулянта, а в емкость смешения дозировался раствор флокулянта. Так же на этой линии была установлена задвижка с помощью которой

поддерживался необходимый расход. Расход исходного стока поддерживался на уровне – 1000 л/час.

Флотатор работал в режиме рециркуляции (20% воды прошедшей через флотационную очистку направлялось в установку растворения воздуха).

При запуске установки были опробованы различные режимы работы, в том числе режимы работы без дозирования реагентов и при дозировании только одного реагента - флокулянта или коагулянта, что приводило к низкой эффективности – визуально качество фильтрата и исходного стока не изменялось, не происходило образование флотошлама.

В результате испытаний были определены наиболее эффективный режим работы – режим полной реагентной обработки (совместное использование двух реагентов – коагулянта и флокулянта).

Фотография проб исходной сточной (1) и очищенной воды (2) с применением реагентов представлены на рисунке 15.



Рисунок 15 - Фотография проб исходной сточной воды (слева) и после реагентной очистки (справа)

Результаты опытно промышленных испытаний первой ступени флотационной очистки стока подтвердили, что наиболее эффективным оказалось дозирование пары реагентов коагулянт – флокулянт, тип которых

был подобран на стадии лабораторных испытаний, а именно коагулянт Superfloc C 595 со средней дозировкой 70 мг/л и катионный флокулянт Nalco 68528 со средней дозировкой 1,5 мг/л..

Качество исходного стока, а так же качество очистки контролировали по показателям: ХПК, содержание взвешенных веществ и сухой остаток. Полученные результаты показывают, что эффективность очистки на первой ступени может составлять 70 % по ХПК, и 80 % по взвешенным веществам, что подтверждает полученные ранее данные лабораторных испытаний.

В результате непрерывного сбора с поверхности флотатора флотошлама было установлено, что количества шлама составляет около 47,4-86,5 л на 1 м<sup>3</sup> обработанного стока. Концентрация сухого вещества в флотошламе составила от 0,5 до 3%.

### **2.3.3 Опытные промышленные испытания узла обезвоживания флотошлама**

Для обезвоживания осадка осадков сточных вод, поступающих с флотаторов, как правило применяют шнековый пресс [28].

Общая техническая информация:

- максимальная пропускная способность: до 10 м<sup>3</sup>/ч;
- снижение объема осадка на 80 - 90% от начального;
- обезвоживание с 97 - 97,5 % (вход) до 75 % (выход) влажности.

Для проверки эффективности работы проводились испытания по обезвоживанию флотошлама с первой и второй ступени узла физико-химической очистки.

Изначально проводились испытания без дозирования реагента, которые показали практически нулевую эффективность работы обезвоживателя. Шлам имел слишком мелкую структуру, что приводило к его проскоку через щели между пластинами шнека.

Добавление флокулянта Nalco 68528 в флотошлам, перед его подачей на обезвоживание, приводило к образованию крупных хлопьев и обеспечивало эффективную работу обезвоживателя.

Расход флокулянта Nalco 68528 зависит от качества флотошлама и во время опытно промышленных испытаний варьировался в пределах 5-10 мг/л по товарному продукту.

На рисунке 16 наглядно продемонстрирована эффективность обработки флотошлама на шнековом обезвоживателе.

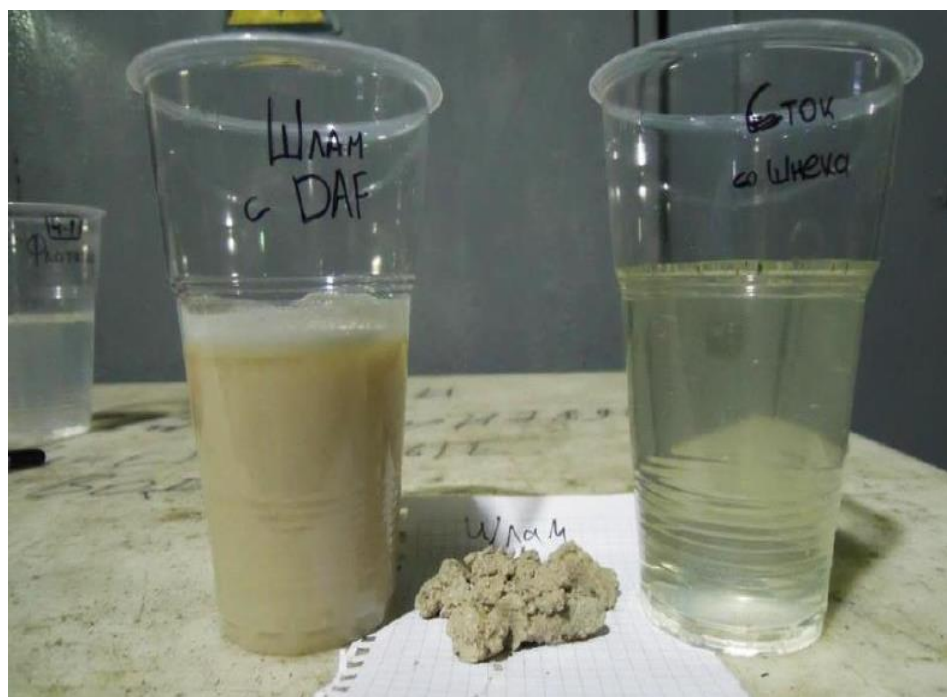


Рисунок 16 - Фотография проб с узла обезвоживания флотошлама: исходный флотошлам (слева), полученный обезвоженный флотошлам (в центре), фильтрат (справа)

Качество получаемого обезвоженного флотошлама (кека) и фильтрата, зависит от положения прижимной гайки. Чем меньше расстояние между шнеком и прижимной гайкой, тем меньше влажность получаемого кека, но хуже качество фильтрата. Так как происходит продавливание некоторого количества шлама через пластины шнека. В случае увеличения расстояния между шнеком и прижимной гайкой, увеличивается влажность кека, но при этом, качество фильтрата улучшается.

Согласно полученным данным, оптимальным можно считать работу шнекового обезвоживателя при расстоянии между прижимной гайкой и выходом со шнека 8 мм. При этом влажность кека составляет 83,2%.

В зависимости от условий на узле обезвоживания было получено от 7,8 до 20,6 кг кека с 1000 л (1м<sup>3</sup>) флотошлама. Различие в количестве кека обусловлено качеством флотошлама, т.е. содержанием взвеси (каучука) и положением прижимной гайки на выходе со шнека, т.е. влажности получаемого кека.

Фильтрат, получаемый на шнековом обезвоживателе схож по составу со стоком в камере смешения, и легко поддается флотации уже без реагентной обработки.

### **Выводы ко 2 главе**

В результате лабораторных испытаний были подобраны наиболее эффективные пары реагентов для обработки сточных вод с целью выделения полимеров.

Для обработки воды наилучшие результаты были получены при применении пары коагулянт – флокулянт: Superfloc C 595 – Nalco 68528 с дозировкой 75 мг/л и до 2 мг/л соответственно, реагенты показали эффективность очистки 70% по взвешенным веществам и 80% по ХПК.

В результате опытно-промышленных испытаний была продемонстрирована стабильная работа барабанной решетки по отделению крошки каучука более 0,2 мм.

Результаты опытно-промышленных испытаний схемы с коагулятором и флотатором подтвердили эффективность выбранных коагулянта и флокулянта и уточнена их дозировка.

## **Глава 3 Технические решения по оптимизации получения бутадиенальфаметилстирольных каучуков**

### **3.1 Предлагаемая технологическая схема для снижения количества полимеров в сточных водах**

Для извлечения крошки и ее возврата в товарную продукцию предлагается использовать две стадии очистки: механическая очистка, физико-химическая очистка. Структурная схема предлагаемого решения представлена на рисунке 17, синим цветом обозначена существующая схема, зеленым предлагаемая.

Узел механической очистки (МО) предназначен для отделения и возврата в технологический процесс крошки полимера размером до 0,2 мм, распределенной в объеме сточной воды, отходящей от 3-х линий выделения каучука. Механические барабанные решетки являются одним из лучших решений для предварительной очистки промышленных сточных вод. Данные устройства можно применять для очистки сточной воды, содержащей масла и нефтепродуктов. Диапазон прозоров барабанного сита 0,15 – 0,25 мм [29].

После узла механической очистки сточная вода поступает на узел физико-механической очистки (ФМО) где происходит удаление из стока крошки полимера размером менее 0,2 мм, а также загрязнений, находящихся в коллоидном состоянии. Узел физико-механической очистки представлен напорной флотацией [26,28].

Метод напорной флотации обеспечивает удаление загрязнений из воды с помощью микропузырьков воздуха, сорбирующихся на поверхности частиц и поднимающих хлопья загрязнений на поверхность воды.

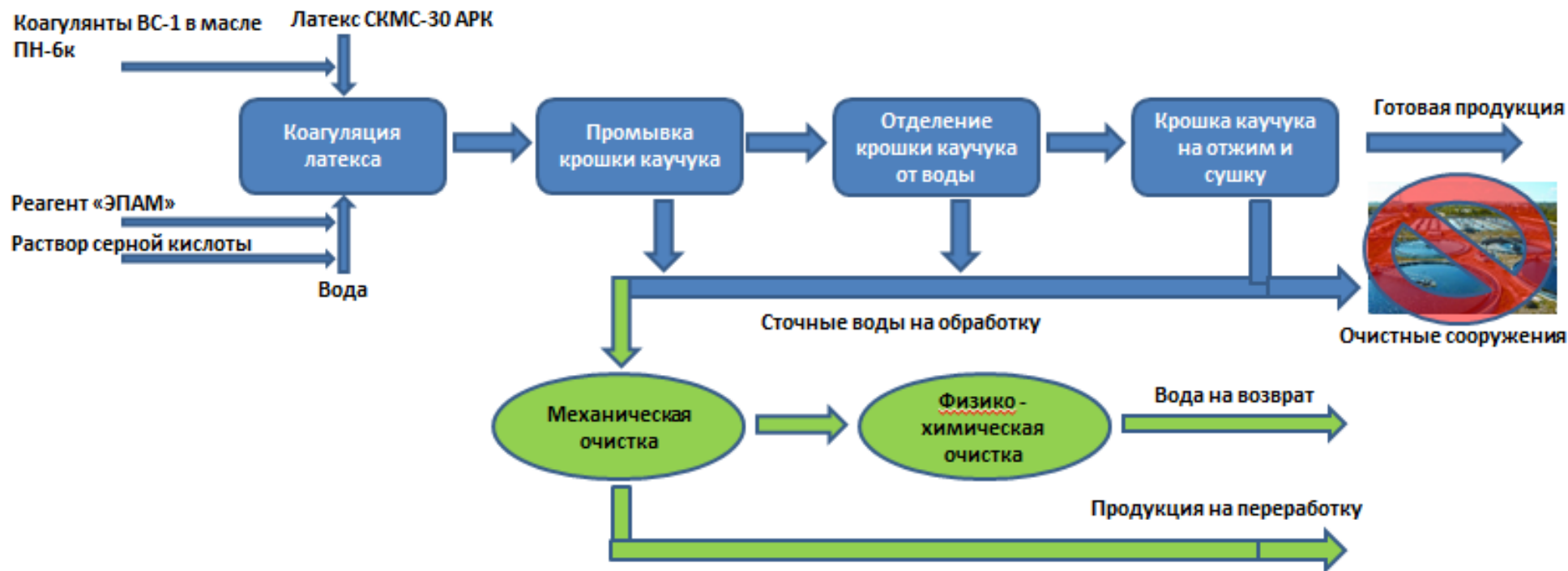


Рисунок 17 – Предлагаемая технологическая схема по извлечению полимеров из сточных вод до поступления их на очистные сооружения (синим цветом обозначена существующая схема, зеленым предлагаемая)

Подача водовоздушной смеси и очищаемого стока, прошедшего предварительную реагентную обработку (добавление флокулянта, или коагулянта и флокулянта) осуществляется в центральную часть флотатора. Приготовление водовоздушной смеси осуществляется в установке растворения воздуха. Хлопья полимера, увлекаемые воздухом, поднимаются на поверхность и образуют устойчивый слой флотошлама. Сверху флотатора установлен спиральный сборник, который зачерпывает флотошлам и сбрасывает его в цилиндрическую трубу для вывода из флотатора. Флотошлам выводится из флотатора самотеком и собирается в соответствующую емкость, откуда шнековыми насосами перекачивается на узел обезвоживания. Очищенный на флотаторах сток самотеком поступает в приемную емкость очищенной воды.

Кроме высокой эффективности очистки, установки напорной флотации имеют дополнительные преимущества перед обычными методами: стабильность выходных параметров, компактность, простота автоматизации, низкое удельное потребление реагентов [26].

Для обезвоживания осадков сточных вод, поступающих с флотаторов, предлагается использовать шнековый обезвоживатель.

Насос жидкого осадка подает осадок из трубопровода во флокуляционный реактор. В реакторе имеется датчик, который перекрывает подачу, если объем поступающего осадка превышает пропускную способность пресса.

Необходимый флокулянт (раствор полиэлектролита) непрерывно подготавливается в автоматической установке подготовки флокулянта.

Дозирование нужного количества флокулянта происходит при помощи насоса дозатора флокулянта, доза зависит от количества концентрации жидкого осадка.

В устройстве для впрыскивания и смешивания полимера в жидкий осадок вводится требуемое количество флокулянта. После этого в регулируемом смесителе осадок с флокулянтом подвергается интенсивному



турбулентному перемешиванию, смеситель представляет собой конструкцию с обратным клапаном снабженным рычагом с грузом, что позволяет регулировать интенсивность перемешивания в зависимости от свойств осадка.

Далее смесь флокулянта с осадком поступает во флокуляционный реактор, где подвергается непрерывному перемешиванию и образует хлопья [28]. Вместе с выделившейся водой эти хлопья самотеком поступают в шнековый пресс.

В результате непрерывной подачи шнеком вдоль конусообразного щелевого сита от входа до выгрузной шахты хлопья шлама прессуются, кантуются, отжимаемая вода отфильтровывается, обезвоженный осадок отправляется шнеком к зоне выгрузки, продавливаясь по краю пресс-конуса и выгружается через шахту сброса.

В ходе процесса обезвоживания фильтрующая корзина очищается изнутри щетками, закрепленными на краях витков шнека. Изнутри прозоры сита промываются из форсунок, расположенных на вращающемся вокруг фильтрующей корзины промывочном коробе.

Чтобы сократить расход промывной воды и поддерживать постоянное давление, магнитные клапана по очереди включают разные шпринклерные колодки.

С помощью регулирования числа оборотов шнека можно подобрать отвечающие требованиям к обезвоженному осадку время пребывания в шнековом прессе и время фильтрации [25].

## **3.2 Расчет узлов предложенной схемы**

### **3.2.1 Расчет барабанного фильтра**

В барабанных аппаратах разделение суспензии на легкую (фугат) и тяжелую (осадок) фракции происходит через внешнюю фильтрующую поверхность, что обеспечивает простоту ухода за механизмом [25].

На производство одной тонны каучука уходит примерно  $17,7 \text{ м}^3$  воды. На производстве три установки, их средняя суммарная производительность 10 т/ч. Следовательно, расход сточных вод  $177 \text{ м}^3/\text{час}$ . В связи с большим объемом фильтрата (сточных вод) в целях уменьшения габаритов барабанных фильтров и сохранения качества их очистки, предлагается один блок локальной системы очистки установить на каждую установку получения бутадиенальфаметилстирольного каучука. Следовательно, объем фильтрата принимать:  $Q=0,016 \text{ м}^3/\text{с}$ . Плотность латекса следует принимать:  $\rho=0,980 \text{ г/см}^3$  Максимальная высота слоя осадка на фильтре:  $h_{oc}=0,002\text{м}$ . Продолжительность всего цикла работы барабанного вакуум-фильтра может быть выражена через частоту вращения барабана (частоту вращения фильтра следует принимать 60 об/мин):

$$\tau_{ц} = \frac{1}{n}, \quad (1)$$

где  $\tau_{ц}$  – время полного цикла работы фильтра, с;

$n$  – частота вращения барабана,  $\text{с}^{-1}$ .

Следовательно, время полного цикла работы фильтра

$$\tau_{ц} = \frac{1}{60} = 1$$

$v_{фуд}$  – удельный объем фильтрата, который можно определить по формуле:

$$v_{фуд} = \frac{h_{oc}}{x_0} \quad (2)$$

где  $h_{oc}$  – высота слоя осадка на фильтре, м;

$x_0$  – отношение объема осадка на фильтре к объему образующегося

Следовательно удельный объем фильтрата равен:

$$v_{фуд} = \frac{0,02}{0,001029} = 19,43$$

Необходимая площадь фильтрования определяется по формуле:

$$F = \frac{Q * \tau_{ц}}{v_{фуд} * K_{п}}, \quad (3)$$

где  $F$  – необходимая площадь фильтрования,  $m^2$ ;

$Q$  – заданная производительность по фильтрату,  $m^3/c$ ;

$\tau_{ц}$  – время полного цикла работы фильтра,  $c$ ;

$K_{п}$  – поправочный коэффициент, учитывающий необходимость увеличения поверхности фильтрования, вызванную увеличением сопротивления фильтровальной перегородки вследствие ее длительного использования ( $K_{п}=0,8$ ).

Следовательно, необходимая площадь фильтрования равна:

$$F = \frac{60 * 1}{19,43 * 0,8} = 3,86$$

Размеры барабана находим по формуле площади цилиндра:

$$S = \pi d h, \quad (4)$$

где  $d$  - диаметр барабана,  $mm$ ,

$h$  – длина барабана,  $mm$

Стандартные диаметры барабана равны:  $d=400$ ;  $d=600$ ;  $d=800$ ;  $d=1200$   $mm$ . Исходя из всех расчетов длина барабана при диаметре  $d = 600$   $mm$ :

$$h = \frac{3,86}{3,14 * 0,8} = 1,53 \text{ м}$$

### 3.2.2 Расчет флотатора

Основным показателем, необходимым для расчета флотатора является оптимальное время флотации (для каждой ее операции). В каждом конкретном случае это время определяется путем проведения специальных опытов в лабораторных и полупромышленных условиях [26, 28]. В рамках

данной работы был проведен ряд экспериментов в лаборатории кафедры, по определению наиболее эффективных коагулянтов и флокулянтов, а так же определению их оптимальной дозы).

По результатам исследований установлено, что ожидаемая эффективность снижения ХПК на второй ступени очистки во флотаторе может составлять около 70%, оптимальное время флотации 300 секунд.

Все определяемые параметры связаны общей формулой:

$$V_k = \frac{Wf \cdot \tau}{n \cdot K_{зан}}, \quad (5)$$

где  $Wf$  - объемный расход суспензии, поступающий на разделение м<sup>3</sup>/ч

$V_k$  - геометрический объем камеры;

$K_{зан}$  - коэффициент заполнения камеры суспензий

$n$  – количество флотаторов

Следовательно, объем флотатора, м<sup>3</sup> равен:

$$V_k = \frac{177 \cdot 300}{3 \cdot 0,96} = 5,12$$

### 3.3 Характеристика образующихся продукта и очищенной воды

В таблице 11 представлены требования, предъявляемые к качеству каучуков. Тут же приведены параметры ао проверке качества опытных образцов, полученных аосле очистки сточных вод на опытной установке после осушки флотошлама.

В результат эксперимента было выявлено, что получаемый полимер по большинству параметров соответствует качеству, установленному действующими нормативными документами. Это позволяет перерабатывать полученный полимер, добавляя его в продукцию при производстве. По действующей нормативной документации переработанного полимера можно добавлять в количестве не более 10%, а фактические потери полимера при производстве составляют от 0,5 до 0,8%, это означает, что весь извлеченный

полимер из сточных вод производства бутадиенальфаметилстирольных каучуков может полностью задействован при производстве. В результате возврата уловленного полимера производительность установки вырастит на 450-550 тн./год.

Проверена возможность использования очищенного стока в водооборотной системе технологической воды предприятия. Очищенный сток проанализировали на содержание загрязняющих веществ. Результаты анализа представлены в таблице 12.

Таблица 11 – Требования по качеству каучуков и параметры опытного образца

Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, ГОСТ или ТУ)	Норма	Кол-во проб.	Параметры образца после локальной системы очистки
1	2	3	4	5
СКМС-30АРКМ-15 (ТУ 2294-044-48158319-2010, с изм. №3)				
1. Вязкость по Муни МБ 1+4 (100 °С): группа 1 группа 2	Вискоз метрический, ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3, п.5.2	38÷46 47÷56	30	38÷46 47÷56
2. Массовая доля летучих веществ, %	Гравиметрический, ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3, п.5.3	0,6	30	0,6
3. Массовая доля антиоксиданта ВС-1, %	Колориметрический, ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3, п.5.4	0,15÷0,35	30	0,15÷0,35
4. Условная прочность при растяжении, МПа, не менее  группа 1 группа 2	Определение упругопрочностных свойств при растяжении, ТУ 2294-044-48158319-2010	21,0 21,6	30	21,0 21,6
5. Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	Определение упругопрочностных свойств при растяжении, ТУ 2294-044-48158319-2010	9,8	30	9,7-9,9
6. Относительное удлинение при разрыве, %	Определение упругопрочностных свойств при растяжении, ТУ 2294-044-48158319-2010	400÷650	30	500÷650

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5		
7. Вулканизационные характеристики:	Вулканизация с использованием реометра без ротора ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3, п.5.5	30	30			
- минимальный крутящийся момент ( $M_L$ ), дН•м					1,6÷3,6	1,6÷3,6
- максимальный крутящийся момент ( $M_H$ ), дН•м					14,0÷20,0	14,0÷20,0
- время до начала вулканизации (tsl), мин					2,0÷5,5	2,0÷5,5
- время до достижения 50% степени вулканизации ( $t'50$ ), мин.					7,0÷11,0	7,0÷11,0
- время до достижения 90% степени вулканизации ( $t'90$ ), мин.					14,0÷20,0	14,0÷20,0
8. Массовая доля золы, %, не более	Гравимитрический, ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3 п. 5.6	0,6	30	0,6		
9. Массовая доля железа, %, не более	Колориметрический, ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3 п. 5.7 ГОСТ 19816.2-74	0,005	30	0,005		
10. Массовая доля органических кислот, %	Титриметрический, ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3 п.5.8	5,0÷6,7	30	5,0÷6,7		
11. Массовая доля мыл органических кислот, %, не более	Титриметрический, , ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3 п.5.8	0,30	30	0,30		
12. Массовая доля масла, %	Гравиметрический, ТУ 2294-044-48158319-2010 с изм. № 3 п.5.10	14÷17	30	14÷17		
13. Массовая доля связанного альфаметилстирола %	Рефрактометрически, ТУ 294-044-48158319-2010 с изм. №3 п.5.11 ГОСТ 24654-81	21÷24	30	21÷24		
БСК-1502 (ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5)						
1. Вязкость по Муни ММЛ 1+4 (100 °С)	Вискозиметрический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.2	51±6	30	51±6		
2. Массовая доля антиоксиданта, %	Спектрофотометрический, ТУ 2294-023-48158319-2010,	0,7÷2,0	30	0,7÷2,0		
3. Массовая доля незаполимеризованного альфаметилстирола, %, не более	Хроматографический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.5	0,1	30	0,1		

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
4. Потеря массы при сушке, %, не более	Гравиметрический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.6.1 ГОСТ 19338-90	0,5	30	0,5
5. Массовая доля летучих веществ, %, не более	Гравиметрический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.6.2	1,1	30	1,1
6. Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	Определение упругопрочностных свойств при растяжении, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.7	22,0	30	22,0
7. Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	Определение упругопрочностных свойств при растяжении, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.7	9,8	30	9,8
8. Относительное удлинение при разрыве, %	Определение упругопрочностных свойств при растяжении, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.7	400÷650	30	400÷650
9. Вулканизационные характеристики:	Вулканизация с использованием реометра без ротора ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.7		30	
- минимальный крутящийся момент ( $M_L$ ), дН•м		1,60÷3,60		1,60÷3,60
- максимальный крутящийся момент ( $M_H$ ), дН•м		14,0÷24,0		14,00÷24,0
- максимальный крутящийся момент ( $M_H$ ), дН•м		14,0÷24,0		14,00÷24,0
- время до начала вулканизации ( $t_{sl}$ ), мин		1,6÷5,5		1,6÷5,5
- время до достижения 50% степени вулканизации ( $t'50$ ), мин.		7,0÷11,0		7,0÷11,0
- время до достижения 90% степени вулканизации ( $t'90$ ), мин.		14,0÷20,0		14,0÷20,0
10. Массовая доля золы, %, не более	Гравиметрический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.8	0,6	30	0,6

Продолжение таблицы 11

1	2	3	4	5
11. Массовая доля органических кислот, %	Титриметрический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.9	5,0÷7,2	30	5,0÷7,2
12. Массовая доля мыл органических кислот, % не более	Титриметрический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.9	0,25	30	0,25
13. Массовая доля связанного альфаметилстирола, %	Рефрактометрический, ТУ 2294-023-48158319-2010, с изм. № 4,5 п.5.10 ГОСТ 24654-81	21÷24	30	21÷24

Таблица 12 - Химический анализ сточных вод

№пп	Показатель	Единица измерения	Содержание
1	Взвешенные вещества	мг/дм <sup>3</sup>	11,24
2	Аммоний (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	0,5
3	Нитраты (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	15,6
4	Нитриты (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	0,08
5	Фосфаты (по Р)	мг/дм <sup>3</sup>	0,2
6	Железо (общее)	мг/дм <sup>3</sup>	0,1
7	БПК <sub>полн</sub>	мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	3,0
8	Хлориды (Cl <sup>-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	127,9
9	Сульфаты (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	93,0
10	СПАВ	мг/дм <sup>3</sup>	0,1
11	Нефтепродукты	мг/дм <sup>3</sup>	0,05
12	Формальдегид	мг/дм <sup>3</sup>	0,1
13	Цинк	мг/дм <sup>3</sup>	0,01
14	Медь	мг/дм <sup>3</sup>	0,010
15	Никель	мг/дм <sup>3</sup>	0,01
16	Хром (Cr <sup>6+</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	0,010
17	Свинец	мг/дм <sup>3</sup>	0,002
18	Фенолы летучие	мг/дм <sup>3</sup>	0,001
19	Фторид ион (F <sup>-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	0,05
20	Титан	мг/дм <sup>3</sup>	0,06
21	Алюминий	мг/дм <sup>3</sup>	0,04
22	Метанол	мг/дм <sup>3</sup>	0,1
23	рН		6.5-8.5

Сточные воды производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука содержат в незначительном количестве различные примеси в связи с тем, что для производства частично используется вода оборотная, и вода технологическая, последняя проходит



механическую очистку на сетчатых фильтрах после водозабора с куйбышевского водохранилища.

По нормативным документам вода технологическая для использования на нефтехимическом производстве характеризуется параметрами, приведенными в таблице 13 [30].

Таблица 13 - Нормативы качества технологической воды и характеристика опытного образца очищенного стока

Показатель	Тип технологической воды			Очищенный сток (образец)
	Фильтрованная		Обессоленная	
	На умягчение	Умягченная		
Цветность, град, не более	15	5	-	15
Прозрачность (по кресту), см.	> 100	> 200	-	100
Перманганатная окисляемость, мгО <sub>2</sub> /л	не нормируется	4	< 2	-
рН	7-8	7-8	7-8	6,5-8,5
Общее солесодержание	< 1000	< 1000	< 1,5	< 1000
Жесткость, мг-экв/л				
Общая карбонатная	-	0,035	0,035	-
Щелочность, мг-экв/л	9	-	-	8
Щелочность, мг-экв/л	не нормируется	< 5,5	< 3,5	0,2
Железо общее, мг/л	0,3	0,05	< 0,05	0,1
Марганец, мг/л	0,1	0,03	< 0,01	0,01

На основании данных, описанных в таблице 13, очищенный сток соответствует требованиям технологической воды, следовательно он может быть использован в дальнейшем производстве в качестве технологической воды в замкнутом водооборотном цикле.

### 3.4 Эффективность технологического решения

Для расчета экономического эффекта от реализации технологического решения использовались следующие данные: средняя стоимость каучука извлекаемого локальной системой очистки который в дальнейшем поступает на переработку; затраты на очистку сточных вод на очистных сооружениях (себестоимость), затраты на водозабор, суммарные затраты на установку локальной системы очистки.

Полимер извлеченный из сточных вод производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука в рамках опытно-промышленных испытаний соответствует стандартам нормативной документации и может быть полностью переработан, в результате чего производительность установки вырастит на 450-550 тн./год.

Фильтрат полученный в результате опытно-промышленных испытаний локальной системы очистки сточных вод производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука предприятия ООО«Тольяттикаучук» соответствует качеству технологической воды водооборотной системы предприятия, в результате чего до 80% объемов сточных вод могут быть возвращены в замкнутую водооборотную систему предприятия и использоваться в технологических нуждах.

Расчет экономического эффекта от реализации технологического решения представлен в таблице 14.

Таблица 14 – Расчет экономического эффекта

Наименование	Объем до совершенствования	Объем после совершенствования	Разница	Стоимость ед. (руб.)	Экономический эффект от реализации, млн. руб.
Каучук (извлекаемый локальной системой очистки) (тн.)	0	450	450	92500	41,6
Водозабор (млн.м <sup>3</sup> /год)	3,5	0,7	2,8	4,75	13,3

Продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5	6
Водоотведение (млн.м <sup>3</sup> /год)	3,5	0,7	2,8	5	14,0
Затраты на оборудования	0	3	3	1,3 млн.	3,9
Реагенты для физико-химической очистки	0	91,5	91,5	200	18,3
Общая прибыль от совершенствования установки					46,7

Таким образом, прибыль предприятия за первый год эксплуатации локальной системы очистки составит 46,7 млн. рублей. В результате внедрения предложенного технологического решения, а именно установки локальной системы очистки на производстве синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука предприятия ООО«Тольяттикаучук», снижается себестоимость продукции за счет: снижения нагрузок на очистные сооружения, а так же водозабор предприятия, к тому же увеличивается выпуск готовой продукции.

### **Выводы к 3 главе**

На основании проведенных исследований для извлечения крошки и ее возврата в товарную продукцию предлагается организация локальной системы очистки, включающей две стадии: механическую и физико-химическую. Узел механической очистки состоит из барабанного фильтра и предназначен для отделения и возврата в технологический процесс крошки полимера размером до 0,2 мм. Узел физико-механической очистки представляет собой напорную флотацию с применением коагулянта Superfloc C 595 и флокулянта Nalco 68528.

В результате экспериментов было выявлено, что получаемый полимер по большинству параметров соответствует качеству, установленному действующими нормативными документами. Это позволяет перерабатывать полученный полимер, добавляя его в продукцию при производстве.

## Заключение

В результате исследования получены следующие результаты:

1) Анализ существующего производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука на предприятии ООО «Тольяттикаучук» показал, что из-за износа оборудования и наращивания мощностей, фактическое содержание отходов полимера в сточных водах более чем в 10 раз превышает данные производственного регламента, фактическое образования отходов полимера в цехе водоочистки и водоотведения предприятия ООО «Тольяттикаучук» достигает 450 тонн/год. Наличие полимеров в сточных водах снижает эффективность биологической очистки, выносятся большое количество активного ила и уменьшается степень очистки.

2) Существующие способы улавливания полимеров не соответствуют поставленной цели получения полимера, пригодного для возврата в производство, так как в большинстве случаев полимеры так же остаются отходами, либо не соответствуют по содержанию различных компонентов в конечном продукте. К тому же предложенные методы достаточно дорогостоящие, и мало эффективны, поэтому не нашли промышленного применения.

3) Разработано технологическое решение для улавливания и переработки полимеров из сточных вод непосредственно на стадии производства, в виде комплексного применение установки локальной системы очистки, с блоками механической очистки, представленным барабанной решеткой позволяющим изъять из сточных вод крошку полимера размером до 0,2мм и физико-химической очистки в виде установки напорной флотации позволяющей изъять из сточных вод полимер в виде суспензии несоагулированного латекса.

4) В результате лабораторных испытаний были подобраны наиболее эффективные пары реагентов для обработки сточных вод физико-химической

очистки. Так для обработки воды наилучшие результаты были получены при применении пары коагулянт – флокулянт Superfloc C 595 – NALCO № 68528 с дозировкой 75 мг/л и до 2 мг/л соответственно, реагенты показали эффективность очистки 70% по взвешенным веществам и 80% по ХПК.

5) Результаты опытно-промышленных испытаний подтвердили правильность принятой технологической схемы очистки сточных вод и могут быть использованы для разработки проекта локальных очистных сооружений сточных вод. Фильтрат полученный в результате опытно-промышленных испытаний локальной системы очистки сточных вод производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука предприятия ООО «Тольяттикаучук» соответствует качеству технологической воды водооборотной системы предприятия, в результате чего до 80% объемов сточных вод могут быть возвращены в замкнутую водооборотную систему предприятия и использоваться в технологических нуждах. Полимер извлеченный из сточных вод производства синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука в рамках опытно-промышленных испытаний соответствует стандартам нормативной документации и может быть полностью переработан, в результате чего производительность установки вырастит на 450-550 тн./год.

б) В результате внедрения предложенного технологического решения, а именно установки локальной системы очистки на производстве синтетического бутадиенальфаметилстирольного каучука предприятия ООО «Тольяттикаучук», снижается себестоимость продукции за счет: снижения нагрузок на очистные сооружения а так же водозабор предприятия на 2,5 млн. м<sup>3</sup> в год, к тому же увеличивается выпуск готовой продукции на 450-500 тн./год. Учитывая это прибыль предприятия за первый год эксплуатации локальной системы очистки составит 46,7 млн. рублей.

## Список используемых источников

1. ИТС 32-2017. Производство полимеров, в том числе биоразлагаемых. М. Бюро НТД. 2017. - 398 с.
2. Куралесин А.В., Себекин И.С. Очистка сточных вод производства синтетического каучука. М.: Стройиздат. 1983.- 144 с.
3. Инструкция по обслуживанию узла коагуляции солевым методом. ООО «Тольяттикаучук». - Тольятти 2013.-15 с.
4. Инструкция по обслуживанию узла коагуляции бессолевым методом. ООО «Тольяттикаучук». - Тольятти 2014.-20 с.
5. Каучуки синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30 АРКМ-15 и бутадиен-стирольный СКС-30 АРКМ-15. Технические условия. ГОСТ 11138-90. Государственный комитет СССР по стандартам: Москва, 1990
6. Мисин В.М. Коагуляция промышленных эмульсионных каучуков в России полимерными четвертичными аммонийными солями. Хронология развития работы. / Вестник Казанского технологического университета. 2016.- С.97-109.
7. ГОСТ 15627-2019 Каучуки синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК и бутадиен-стирольный СКС-30АРК.Технические условия. М.:Изд. Стандартов. 2019.-16 с.
8. Dawiod, E. Role of mixed anionicnonienic systemis of surfactants in the emulsion polymerization of styrene: effect on particle nucleation. / E. Dawiod, Colombie Damien, Sudol, El-Aasser Mohamebs Macromolecules. 2000. V.33, № 20. -P. 7283-7291
9. Технические условия ТУ 2294-023-48158319-2010 «Каучук синтетический БСК-1502»
10. Ощепкова А.З., Фоминых СП. Основы формирования областей применения наилучших доступных технологий. // Экология и промышленность России. – №8. – 2012. – С. 32-37.

11. Дюмаев К.М. Сточные воды производства эмульсионных каучуков с пониженным содержанием техногенных загрязнений.//Вода и химия. Экология. -2013, №9. С.32-35.
12. Патент РФ 2497831. Никулин С.С., Мисин В.М., Пояркова Т.Н. и др. Способ выделения бутадиенстирольного каучука из латекса. Опубл. 10.11.2013.
13. Патент РФ 2204531. Корчагин В.И., Солоденко С.Г., Мальцев М.В. и др. Способ очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков и латексов. Опубл. 20.05.2003.
14. Струков Ф.И., Сватиков В. П., Панкова Т.П. Очистка сточных вод от полимерных загрязнений. Водоснабжение и санитарная техника. М., 1982, N 2, с. 6.
15. Патент РФ 2151745. Шолохова Г.А., Мохова Н.Л., Губеева Л.С. и др. Способ очистки сточных вод. Опубл. 27.06.2000.
16. Патент SU 1288163 A1. Кузнецов В.А., Блиндер А.М., Иванов В.Н. и др. Способ очистки сточных вод от полимера латекса. Опубл. 02.07.1987.
17. Патент РФ 2250876 C1. Корчагин В.И., Мальцев М.В. Способ очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков и латексов. Опубл. 27.04.2005.
18. Patent DE 4229264 A1, Nobutata Ninomja. Kazo Misui/ Verfahren und Vorrichtung zur Aufbereitung von latexhaltigen Abwassem/ Publ. 31.10.1974.
19. Патент РФ 2281293 C1, Батищев Е. А., Михальская О.С., Семененко О.Н. Коагулянт для выделения синтетических каучуков из жидких сред. Опубл. 10.08.2010.
20. Патент РФ 2443635. Иванов К.М., Рачинский А. В., Сафронов С. В. и др. Способ очистки сточных вод производства эмульсионных каучуков и латексов от лейканола. Опубл. 27.02.2012.
21. 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.

22. 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.
23. 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 Scitnce*, 102(4) November 2006: P.3083 - 3094 .
24. Аверко-Антонович Л.А. и др. Химия и технология синтетического каучука. – М.: Химия, КолосС, 2008 – 357 с.
25. Руководство по установке и обслуживанию барабанного сита (решетки) модели TR 40/25. ООО «ЭКОПРОВОД». - 14 с.
26. Рахимкулова Э.И. Повышение производительности БОС путем внедрения реагентной напорной флотации.// *Мир науки и инноваций*. – 2015. — № 1(1). Том 14. – С. 61-64.
27. Попкович Г.С. Системы аэрации сточных вод / Г.С. Попкович, Б.Н. Репин. – М.: ВИНТИ, 2012. – 316 с.
28. 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.
29. Спелман Ф.Р. Справочник по очистке природных и сточных вод. Водоснабжение и канализация / Ф.Р. Спеллман. - СПб.: ЦОП "Профессия", 2014. - 1312 с.
30. Морозенко М.И. Коагуляционная очистка сточных вод / М.И. Морозенко, С.Н. Никулина, С.И. Черняев. // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 12-2. – С. 318-323.
31. Угренинов Г.Н. Экономика водопользования. / Г.Н. Угренинов - СПб.: РГГМУ, 2013. - 176 с.