

РАЗРАБОТКА БЕЗОТХОДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СТОЧНЫХ ВОД С ПОВЫШЕННЫМ СОЛЕСОДЕРЖАНИЕМ

Мамедова Ф.М.¹, Гусейнова М.А.² Email: Mamedova1135@scientifictext.ru

¹Мамедова Фарида Мамед кызы – кандидат технических наук, доцент;

²Гусейнова Матанет Ариф кызы - доктор философии по техническим наукам, доцент, кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: в настоящей статье приведены результаты исследований по технологии комплексной переработки сточных вод с повышенным содержанием. Обоснована возможность очистки сточных вод от электрообессоливающих установок НПЗ по технологии комплексной переработки с получением продуктов товарного качества и пресной воды. Рассмотрены особенности технологии комплексной переработки сточных вод с повышенным содержанием. Разработана методика расчета, позволяющая для заданного состава исходной воды вычислить не только ионный состав ионируемой воды, но и долю потока Cl-анионируемой воды, долю остаточного рассола, смешиваемого с исходной водой.

Ключевые слова электрообессоливающая установка, очистка сточных вод, технология комплексной переработки, продукты товарного качества, методика расчета, ионный состав.

DEVELOPMENT OF WASTELESS TECHNOLOGY PROCESSING OF WASTE WATERS WITH INCREASED CONTENT OF SALTS

Mamedova F.M.¹, Huseynova M.A.²

¹Mamedova Farida Mamed – Candidate of technical sciences, Associate Professor;

²Huseynova Matanet Arif qizi - Doctor of technical sciences by philosophy, Associate Professor, DEPARTMENT OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY AND INDUSTRIAL ECOLOGY, FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY, AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND TECHNOLOGY, BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: at the article the results research by technology of complex processing of waste waters with increased content of salts. The possibility purification of waste waters from electrical saltless plants of refinery by technology of complex processing with receive of products by commercial quality and fresh water have been substantiated. The method calculation of initial water to determine not only the ion composition of ionated water, but also the part of Cl-flow of ionated water, part of residual brike, mixing with initial water.

Keywords: electrical saltless plant, purification of waste waters, technology of complex processing, products of commercial quality, method calculation, ion composition.

УДК 621.311.22.628.3

Охрана водных объектов связана с решением множества проблем и поэтому носит комплексный многоотраслевой характер. Одной из главных проблем является рациональное использование водных ресурсов, предотвращение и ликвидация последствий загрязнения водоемов.

Нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) относятся к промышленным предприятиям с большим потреблением воды. Современный НПЗ использует для производственных процессов сотни миллионов кубических метров воды в год в системах оборотного водоснабжения. НПЗ обычно размещаются на водоемах, используемых для разных нужд, в том числе и для нужд населения. Это делает проблему охраны водных ресурсов от загрязнения отходами нефтеперерабатывающей промышленности особенно актуальной.

Основные технологические процессы переработки нефти включают подготовку нефти, обезвоживание и обессоливание, атмосферную и вакуумную перегонку, деструктивную (крекинг, гидрогенизацию, изомеризацию) переработку нефти, очистку светлых продуктов, получение и очистку масел.

Наибольший расход воды отмечается на стадии подготовки нефти, в процессе ее обезвоживания и обессоливания. Обессоливание и обезвоживание нефти производится на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ). Общая минерализация стоков ЭЛОУ составляет 30-40г/л [1].

Сточная вода от ЭЛОУ загрязнена солями, нефтепродуктами, механическими примесями и деэмульгаторами. При производительности ЭЛОУ 1 млн т/год количество образующихся сточных вод колеблется в пределах 8-10 м³/час. В таблице 1 приведена характеристика стока от подготовки нефти.

Таблица 1. Характеристика стока от ЭЛОУ (в мг/л)

нефтепродукты	деэмульгатор	Cl ⁻	механические примеси	SO ₄ ²⁻	общая жесткость мг·экв/л	соледержание
2000-3500	150-280	1200-1500	250-350	150-180	25-35	100-300

Как видно из таблицы, сточные воды электрообессоливающих установок можно отнести к сульфатно-хлоридным типам вод. В настоящее время разработка технологий комплексной переработки сточных вод с получением продуктов товарного качества имеет огромное значение.

В настоящей статье рассматриваются особенности технологий комплексной переработки вод с повышенной минерализацией, позволяющих заменить стадию термического разделения сульфатов и хлоридов натрия на более простую стадию ионообменного разделения этих продуктов.

Для получения однородных продуктов гидроксида магния и сульфата кальция путем переработки сточных вод установки обессоливания и обезвоживания нефти предлагается новый способ [2], который может быть реализован по технологической схеме, приведенной на рисунке. Технология предусматривает проводить Na-катионирование смеси исходной воды с отработанным регенерационным раствором в Na-катионитном фильтре 1. Затем умягченную воду делят на две части, одну из которых подвергают Cl-анионированию в 2. Выпаривание обеих частей осуществляется отдельно в аппаратах 3 и 4 с получением пресной воды и концентратов.

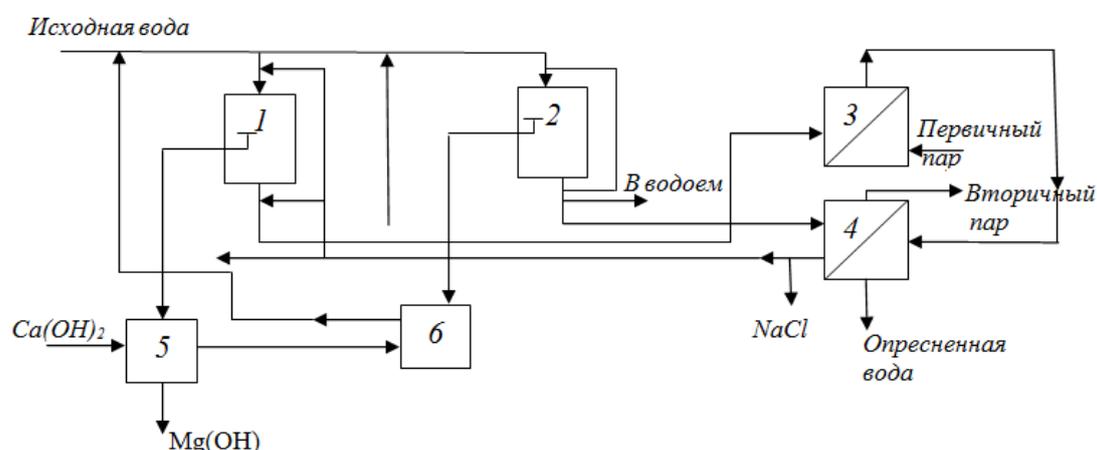


Рис. 1. Технологическая схема комплексной переработки сточных вод с повышенным солевым содержанием

Концентрат Na-катионированной воды (NaCl+Na₂SO₄) полностью используют для регенерации анионита, концентрат Na-Cl-ионированной воды (NaCl) частично, в количестве содержащем NaCl, которое поступает с исходной водой выводят из цикла в виде полезного продукта, а остальное количество используют для регенерации катионита и до регенерации анионита. Отработанный регенерационный раствор ионитного фильтра известкуют в 5, отделяют Mg(OH)₂, маточный раствор смешивают с отработанным регенерационным раствором анионитного фильтра в 6, отделяют образовавшийся гипс и остаточный раствор смешивают с исходной водой. Процесс раздельной термической дистилляции потоков осуществляется на одной из многоступенчатой испарительной установки с параллельным питанием ступеней или обратноосмотической установке. Причем на первой ступени испарительной установки, работающие на более высоком температурном уровне (180-150 °С) и поэтому предъявляющие более жесткие требования к качеству питательной воды, подается Na-Cl-ионированная вода, а на последние ступени, работающие в условиях сравнительно низкого температурного уровня (130-100 °С) – Na – катионированная вода [3].

К основным особенностям рассматриваемой технологии комплексной переработки относятся:

- Cl-ионирование только части Na-катионированной воды;
- проведение регенерации ионитных фильтров в порядке обратного ионирования, т.е. использование концентратов Na-Cl-ионированной воды для регенерации Na-катионитного фильтра, а концентратов Na-катионированной воды для регенерации анионитного фильтра;
- раздельное выпаривание (концентрирование) ионированных вод;
- смешивание остаточного рассола с исходной водой.

В соответствии с указанными особенностями технологической схемы нами была разработана методика расчета, позволяющая для заданного состава исходной воды вычислить: долю потока Cl-

анионируемой воды; долю остаточного рассола; смешиваемого с исходной водой; ионный состав ионируемой смеси.

На основании уравнений материальных балансов составленных для каждого узла технологической схемы, с учетом закономерностей ионного обмена и закона об электронейтральности растворов получены следующие расчетные формулы для определения ионного состава смеси.

$$C_{Ca}^{cm} = C_{CaSO_4} \cdot \alpha + (1 - \alpha) \cdot C_{Ca} \quad (1)$$

$$C_{SO_4}^{cm} = C_{CaSO_4} \cdot \alpha + (1 - \alpha) \cdot C_{SO_4} \quad (2)$$

$$C_{Mg}^{cm} = (1 - \alpha) \cdot C_{Mg} \quad (3)$$

$$C_{Cl}^{cm} = C_{Na}^{cm} = B/2 + \sqrt{\left(\frac{B}{2}\right)^2 + A} \quad (4)$$

$$\text{где } B = (1 - \alpha)C_{Na} + (q_k - 1)[(1 - \alpha)ж + \alpha \cdot C_{CaSO_4}] \quad (5)$$

$$A = M \cdot x \cdot \left(q_0 \cdot N + \frac{q_k}{C_k}\right) \quad (6)$$

$$M = [(1 - \alpha)ж + C_{CaSO_4} \cdot \alpha] \quad (7)$$

$$N = [(1 - \alpha)C_{SO_4} + C_{CaSO_4} \cdot \alpha] \quad (8)$$

$$X = \frac{C_{Na}^{cm}}{(C_{Na}^{cm} + q_a \cdot C_{SO_4}^{cm})} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{q_k \cdot C_{ж}^{cm}}{C_k} + \frac{q_a \cdot x \cdot C_{SO_4}^{cm}}{C_k - (C_k \cdot C_{SO_4}^{cm}/C_0)} + \frac{q'_a \cdot x \cdot C_{SO_4}^{cm}}{C_k} + \frac{C_{Mg}^{cm}}{C_{Ca(OH)_2}} \quad (10)$$

где C_{Ca} , C_{Mg} , C_{Na} , $ж$ – соответственно концентрации кальция, магния, натрия и катионов жесткости в исходной воде, мг·экв/л; C_{CaSO_4} – концентрация ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в остаточном растворе, мг·экв/л; q_k , q_a , q'_a – удельные расходы соли на регенерацию катионита раствором NaCl, анионита раствором NaCl+Na₂SO₄ и дорегенерацию анионита раствором NaCl соответственно, г·экв/г·экв; C_k – сумма катионов в концентратах выпариваемых вод, мг·экв/л; C_0 – солесодержание ионируемой смеси, мг·экв/л; $C_{Ca(OH)_2}$ – концентрация известкового молока, мг·экв/л; x – доля анионируемой воды; α – доля остаточного раствора в ионируемой смеси.

По данной методике был выполнен расчет для воды с исходным солесодержанием соответствующей солесодержанию сточных вод от установки ЭЛОУ после удаления нефтепродуктов (мг·экв/л): $C_{Ca}=5$; $C_{Mg}=10$; $C_{Na}=60$; $C_{SO_4}=15$; $C_{Cl}=60$ [4]. В расчетах варьировались удельные расходы соли на регенерацию ионитных фильтров (q_k , q_a) от 2 до 3,5 г·экв/г·экв, величина q'_a изменялась от 0,5 до 1 г·экв/г·экв. Величина C_k принималась равной 2380 мг·экв/л, что соответствует солесодержанию концентрата 140 г/л. Концентрация известковой суспензии принята равной 2700 мг·экв/л (10%), а концентрация ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в остаточном растворе, на основании предварительных расчетов 92÷94 мг·экв/л. Некоторые результаты расчетов представлены в таблице 2.

Результаты расчетов свидетельствуют о том, что даже минимальный удельный расход соли на регенерацию ионита – 2 г·экв/г·экв приводит к заметному повышению солесодержания ионируемой смеси. Причем происходит это в основном из-за повышения концентрации ионов натрия. Это обстоятельство имеет важное значение, так повышение солесодержания ионируемой смеси приводит к снижению рабочей обменной емкости ионитов с соответствующим повышением затрат на эту стадию обработки. Предварительный анализ, выполненный с учетом этой особенности технологии, показывает, что рассматриваемая технология комплексной переработки может быть рекомендована для обработки вод с солесодержанием до 10-12 г/л.

Таблица 2. Результаты расчетов

q г·экв/г·экв	α	C _{Na} ^{cm}	C _{Mg} ^{cm}	C _{Ca} ^{cm}	C _{SO₄} ^{cm}	C _{Cl} ^{cm}	X
2,0	0,033	106,4	9,6	7,9	17,6	106,4	0,75
2,5	0,039	122,3	9,6	8,4	18,0	122,3	0,73
3,0	0,046	139,2	9,5	9,0	18,5	139,2	0,71
3,5	0,049	155,7	9,5	9,3	18,8	155,7	0,7

Таким образом, рассматриваемая технология комплексной переработки сточных вод с повышенным солесодержанием позволяет получать пресную воду, гидроксид магния, гипс и поваренную соль. Необходимо отметить, что технология основана преимущественно на традиционных процессах, таких как выпаривание, осаждение, кристаллизация, фильтрование. Нетрадиционной в данной схеме является

лишь стадия Na-Cl-ионирования. Полученная пресная вода может быть использована в системах оборотного водоснабжения НПЗ.

Выводы

1. Обоснована возможность очистки сточных вод от электрообессоливающих установок НПЗ по технологии комплексной переработки с получением продуктов товарного качества и пресной воды.
2. Рассмотрены особенности технологии комплексной переработки сточных вод с повышенным содержанием
3. Разработана методика расчета, позволяющая для заданного состава исходной воды вычислить не только ионный состав ионируемой смеси, но и долю потока Cl-анионируемой воды, долю остаточного рассола, смешиваемого с исходной водой.

Список литературы

1. *Карелин Я.А., Попова Л.А. и др.* Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М. Стройиздат, 1982. 184 с.
2. Исследование процесса Cl-анионирования минерализованных вод / Абдуллаев К.М. и др. // Изв. Вузов. Энергетика. № 2, 1989. С. 67-72.
3. *Salimova N.A., Mamedova F.M.* Study of the hardness ion influence on fermentative purification of waste waters. 17-21 april, 2013. Baku, I International Chemistry and Chemical Engineering Conference. P. 730-733.
4. *Салимова Н.А., Мамедова Ф.М.* Разработка технологии утилизации и биохимической очистки сточных вод. Hannover, EAEN, 2015. 101 с.