

А.В. ПАСЕНКО, О.В. МАЗНИЦЬКА, В.Є. ТРУШ, В.І. ОРЕЛ

*Кременчуцький університет економіки, інформаційних технологій і управління,
м. Кременчук*

ПЕРСПЕКТИВИ СУМІСНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КАПРОЛАКТАМУ ТА ПРОЦЕСУ ВОДООЧИЩЕННЯ ТЕЦ

Розглянута можливість сумісної утилізації відходів ТЕЦ і побічного продукту виробництва капролактаму. Виявлені шляхи використання шламів хімоводоочищення ТЕЦ для нейтралізації відпрацьованих розчинів виробництва капролактаму. Обґрунтовано можливість подальшого застосування продукту нейтралізації вказаних відходів в якості добрива при меліорації техногенно порушених ґрунтів.

Постановка проблеми

Необхідність утилізації відходів різних галузей виробництва в Україні в наш час набула значної актуальності. Промислові відходи – один з найбільш значних факторів забруднення навколишнього середовища та негативного впливу на всі його компоненти. У виробничій сфері країни із застарілими технологіями й обладнанням спостерігається чітка тенденція щодо збільшення обсягів накопичення відходів у навколишньому середовищі (на звалищах і на територіях підприємств). Це призводить до забруднення підземних і поверхневих вод, погіршення стану атмосферного повітря, земельних, водних, інших природних ресурсів та об'єктів природи. Комплексна утилізація відходів дозволить збільшити ефективність технологічного процесу і скоротити витрати на його здійснення.

Шлами хімоводоочищення (ХВО) – відходи теплоелектроцентралі (ТЕЦ) є комплексними забруднювачами ґрунту, атмосфери, ґрунтових вод. Карбонат кальцію, який складає більше 80 % сухого шламу, засолює ґрунти. Органічна речовина шламу розкладається і забруднює повітря вуглекислим газом – основною складовою формування парникового ефекту. Просочуючись в ґрунтові води, карбонати підвищують жорсткість ґрунтових і поверхневих вод. Шлами ХВО з вмістом органічної речовини більше 10 % забруднюють атмосферу вуглекислим газом та аміаком. Накопичення шламових відходів ХВО складає до 5 тис. т на рік для ТЕЦ середньої потужності і більше 1 млн т – по Україні, більше 20 млн т накопичено на звалищах (після висушування до залишкового вмісту вологи 30 %).

Потенційною загрозою для довкілля є також накопичення промислових відходів на територіях підприємств, зберігання яких неможливе на санкціонованих промислових звалищах та у шламосховищах. Прикладом таких відходів є побічний продукт виробництва капролактаму, обсяги накопичення якого на Черкаському ПАТ «Азот» складають 5 тис. т. На переважній більшості підприємств хімічної промисловості, у тому числі Черкаському ПАТ «Азот», склалася критична ситуація з накопиченням і складуванням рідких відходів, а саме розчинів, що містять $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, у зв'язку з обмеженням можливостей їх зберігання на вказаних підприємствах [1]. На даний час єдиною альтернативою виводу таких розчинів з технологічного процесу є їх утилізація [2], хоча на споріднених підприємствах практикується постійне виведення з системи забруднених розчинів на установку нітриденітрифікації або повернення забруднених розчинів на стадію екстрагування розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ трихлоретиленом, підтримуючи тим самим постійний оптимальний вміст органічних домішок в технологічному процесі на протязі досить тривалого часу. Однак, не завжди потужності установок нітриденітрифікації та екстрагування дозволяють проводити такі операції і через це спостерігається накопичення вказаного відходу на підприємствах.

У зв'язку з цим обґрунтування можливостей технологічного рішення питання сумісної переробки шламових відходів процесу водоочищення теплоелектростанцій і рідкого побічного продукту виробництва капролактаму є актуальним науково-практичним завданням і доцільним з економічної точки зору.

Мета роботи

Метою роботи є визначення шляхів сумісної утилізації відходів Кременчуцької теплоелектроцентралі – шламу та рідкого побічного продукту виробництва капролактаму Черкаського ПАТ «Азот» для зниження антропогенного впливу на навколишнє середовище з урахуванням еколого-економічних аспектів охорони довкілля.

Постановка задач

Враховуючи викладене, для вирішення цієї проблеми були поставлені наступні задачі:

1. проаналізувати хімічні властивості побічного продукту виробництва капролактаму на Черкаському ПАТ «Азот» і шламу хімводоочищення Кременчуцької ТЕЦ;
2. теоретично обґрунтувати можливості технологічного рішення для сумісної утилізації вищевказаних відходів;
3. розрахувати оптимальну дозу шламу ХВО для нейтралізації побічного продукту виробництва капролактаму.

Об'єктом дослідження є система взаємодіючих речовин: шламові відходи процесу хімводоочищення Кременчуцької ТЕЦ і рідкого побічного продукту виробництва капролактаму на Черкаському ПАТ «Азот» шляхом нейтралізації.

Предмет дослідження – умови, за яких відбувається взаємодія між вищевказаними речовинами в залежності від зовнішніх чинників.

Виклад основного матеріалу дослідження

При виробництві капролактаму утворюється розчин амоній сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (в процесі нейтралізації вільної сульфатної кислоти, яка виділяється при оксимуванні циклогексанону, та обробці перегрупованого продукту капролактаму аміачною водою з масовою часткою амоніаку 23-25 %).

Розчин амоній сульфату з масовою часткою основного компонента 38-42 %, який утворюється в цеху капролактаму, піддається випарюванню та кристалізації з наступним центрифугуванням і сушінням кристалічного амоній сульфату. При переробці розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ відбувається накопичення високо киплячих органічних домішок в системі більше ніж 70000 мгО/дм^3 ($8,6 \text{ г/дм}^3$ по олігомерах капролактаму $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$) розчин виводиться в сховища «брудних» розчинів. В результаті переробки таких розчинів (випарювання, кристалізація, центрифугування та сушіння продукту) утворюється некондиційний кристалічний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Протягом кількох циклів такої переробки концентрація органічних домішок сягає $300000\text{--}400000 \text{ мгО/дм}^3$ ($37\text{--}49 \text{ г/дм}^3$ по олігомерах лактаму) і подальша кристалізація солі з таких розчинів стає практично неможливою. На даний час єдиною альтернативою виводу таких розчинів з технологічного процесу є їх утилізація, хоча на споріднених підприємствах практикується постійне виведення з системи забруднених розчинів на установку нітриденітрифікації або повернення забруднених розчинів на стадію екстрагування розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ трихлоретиленом, підтримуючи тим самим постійний оптимальний вміст органічних домішок в технологічному процесі на протязі досить тривалого періоду часу. Однак не завжди потужності установок нітриденітрифікації та екстрагування дозволяють проводити такі операції.

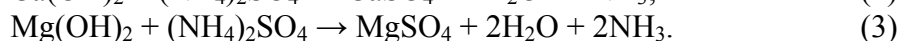
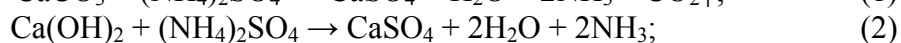
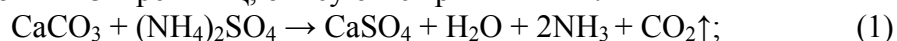
Отже, продукт після річного циклу його концентрування, якісні показники якого наведені в табл. 1, необхідно утилізувати.

Таблиця 1. Якісні показники розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і забруднених маточних розчинів

Назва компонента	Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (оксимний)	Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (лактамний)	Розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ маточний, забруднений органічними домішками
Масова частка $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, %	38-42	38-42	35-43
Масова частка циклогексанону, %	0,01	-	-
Масова частка капролактаму, %, не більша ніж	-	0,15	0,2-1,5
Масова частка трихлоретилену, %, не більша ніж	-	0,1	відс.
Масова концентрація органічних домішок (ХПК), мгО/дм ³ , не більша ніж	-	4000	400000

Виробничі відходи – розчини $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ й забруднені маточні розчини, які містять сульфатну кислоту (продукт гідролізу амоній сульфату), є хімічно агресивною рідиною ($\text{pH} = 4,3$). Тому для реалізації технологічних етапів переробки та утилізації вказаного рідкого відходу за технологією передбачається процес нейтралізації розчину. В якості лужного агента для нейтралізації розчинів у роботі запропоновано використання шламу ХВО ТЕЦ. За результатами попередніх досліджень цей шлам ТЕЦ як лужний агент ефективно був використаний у технологіях утилізації інших промислових відходів для нейтралізації сірчаноокислих рідких відходів, а саме сірчаноокислих промивних вод регенерації катіонітових фільтрів теплоелектроцентралі та сірчаноокислих акумуляторних відходів [3, 4].

Згідно з хімічним складом шламу ХВО теплоелектроцентралі, який наведений у табл. 2, основні процеси, які відбуваються при нейтралізації розчинів виробництва капролактаму шламом ХВО КремТЕЦ, описуються рівняннями:

**Таблиця 2.** Хімічний склад шламу хімводоочищення Кременчуцької ТЕЦ

Компоненти шламу, %											
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	ппп
4,11	0,07	0,74	6,55	-	46,82	2,23	0,13	0,0	-	0,85	38,50

Як видно з цих рівнянь, на нейтралізацію 1 моль амоній сульфату необхідно витратити 1 моль однієї з наступних речовин, що містяться в шламі ХВО Кременчуцької ТЕЦ: кальцій карбонату, кальцій гідроксиду чи магній гідроксиду.

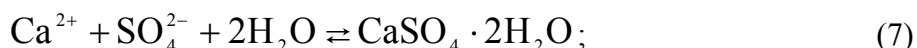
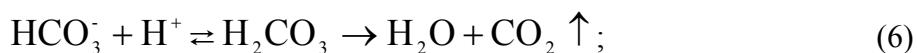
За результатами стехіометричних розрахунків кількість речовини кальцію і магній гідроксиду відповідно складають 8,25 і 0,56 моль/кг шламу.

Загальна кількість гідроксидів і карбонатів лужноземельних металів в шламі ХВО складає 8,81 моль/кг. Оскільки кількість $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у відходах виробництва капролактаму складає приблизно 40 % (3,03 моль/кг), а стехіометричне співвідношення реагентів при

нейтралізації 1:1, то на 1 масову частку відходів виробництва капролактаму необхідно 0,344 масової частки шламу хімводопідготовки.

Експериментальні дані показали, що стехіометричне співвідношення реагентів при нейтралізації не зберігається. Реакція середовища є лужною внаслідок виділення амоніаку.

Для розрахунку необхідної пропорції для досягнення нейтральної реакції опишемо хімічні рівноваги, які мають місце в суміші. Всі елементарні хімічні процеси, що при цьому відбуваються:



Параметри моделі, що описує рівновагу в системі, наведено нижче.

Концентрації іонів (речовин) при нейтралізації, моль/дм³: $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{NH}_4\text{OH}]$, $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_2]$.

Кількості речовини (моль), усереднені на одиницю об'єму рідини: n_{CaCO_3} , n_{CaSO_4} ; n_{CO_2} (виділилося).

Відповідні до концентрації активності іонів, моль/дм³: a_{H^+} , a_{OH^-} , $a_{\text{NH}_4^+}$, $a_{\text{Ca}^{2+}}$, $a_{\text{SO}_4^{2-}}$, $a_{\text{HSO}_4^-}$, $a_{\text{CO}_3^{2-}}$, $a_{\text{HCO}_3^-}$.

Рівняння, що описують рівновагу, наведено нижче.

Константи дисоціації:

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = 1,77 \cdot 10^{-5}; \quad (11)$$

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = 1,2 \cdot 10^{-2}; \quad (12)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 4,69 \cdot 10^{-11}; \quad (13)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{[\text{CO}_2]} = 4,45 \cdot 10^{-7}; \quad (14)$$

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 1,008 \cdot 10^{-14}. \quad (15)$$

Добутки розчинності:

$$\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,8 \cdot 10^{-9} \quad (16)$$

$$\text{ДР}_{\text{CaSO}_4} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = 2,5 \cdot 10^{-9} \quad (17)$$

Рівняння матеріального балансу мають вигляд:
для кальцію:

$$n_{\text{CaCO}_3} + [\text{Ca}^{2+}] + n_{\text{CaSO}_4} = \text{const}; \quad (18)$$

для сульфору:

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + n_{\text{CaSO}_4} = \text{const}; \quad (19)$$

для нітрогену:

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_4\text{OH}] = \text{const}; \quad (20)$$

для карбону:

$$n_{\text{CaCO}_3} + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + n_{\text{CO}_2} = \text{const}. \quad (21)$$

Умова виділення карбон(IV) оксиду:

$$[\text{CO}_2] = P_{\text{CO}_2}, \quad (22)$$

де, P_{CO_2} – істинна розчинність вуглекислого газу.

Для розрахунку необхідної кількості шламу ХВО ТЕЦ при нейтралізації ним побічного продукту виробництва капролактаму використаємо наступне положення: розчини карбон(IV) оксиду та кальцій сульфату є насиченими.

Активність іонів гідроксиду визначаємо з рівняння:

$$a_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{a_{\text{H}^+}}. \quad (23)$$

Активність іонів гідрокарбонатів знаходимо з рівняння:

$$a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} [\text{CO}_2]}{a_{\text{H}^+}}. \quad (24)$$

Активність іонів карбонату знаходимо із співвідношення:

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}}. \quad (25)$$

Активність іонів кальцію, оскільки розчин насичено кальцій карбонату знайдемо зі співвідношення:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{\text{ДР}_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}}. \quad (26)$$

Активність іонів сульфату знайдемо з добутку розчинності кальцій сульфату:

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{\text{ДР}_{\text{CaSO}_4}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}. \quad (27)$$

Активність іонів гідросульфату знайдемо із співвідношення:

$$a_{\text{HSO}_4^-} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{SO}_4}}. \quad (28)$$

Концентрації іонів амонію та гідроксиду амонію знаходимо з константи дисоціації гідроксиду амонію і матеріального балансу для азоту:

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = \frac{\Sigma N}{1 + \frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{f_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}}; \quad (29)$$

$$[\text{NH}_4^+] = \Sigma N - [\text{NH}_4\text{OH}], \quad (30)$$

де, ΣN – загальний вміст нітрогену в розчині;
 $f_{\text{NH}_4^+}$ – коефіцієнт активності іонів амонію;
 a_{OH^-} – активність гідроксид-іонів.

Для знаходження концентрацій іонів підбираємо необхідну іонну силу розчину.
 Результати розрахунків концентрацій іонів наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Концентрації іонів у розчині при нейтралізації

Компонент	Концентрація, моль/дм ³
H ⁺	$2,35 \cdot 10^{-7}$
OH ⁻	$2,368 \cdot 10^{-7}$
NH ₄ ⁺	6,05
NH ₄ OH	$1,47 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	$6,22 \cdot 10^{-3}$
HCO ₃ ⁻	$6,50 \cdot 10^{-2}$
CO ₃ ²⁻	$3,95 \cdot 10^{-4}$
Ca ²⁺	$8,92 \cdot 10^{-3}$
SO ₄ ²⁻	2,60
HSO ₄ ⁻	$1,67 \cdot 10^{-6}$
CaCO ₃	0,438
CaSO ₄	0,429

Отже, на 1 дм³ відпрацьованого розчину необхідно витратити 0,438 моль карбонату кальцію або еквівалентних йому речовин. Вираховуючи, що їх вміст в шламі ХВО ТЕЦ складає 8,81 моль/кг, можна визначити, що для досягнення рН = 7 на 1 дм³ відпрацьованого розчину витрачається 49,7 г шламу ХВО ТЕЦ.

Осад – продукт реакції нейтралізації побічного продукту виробництва капролактаму шламом хімоводоочищення КремТЕЦ, містить близько 93 % гіпсу в перерахунку на абсолютно суху масу осаду й збагачений мікроелементами.

Згідно попередніх досліджень щодо застосування шламу в якості лужного агента при переробці виробничих хімічно агресивних розчинів, осад, отриманий в технології нейтралізації, основним компонентом якого був гіпс, запропоновано для використання в якості добрива або сировини для виробництва будівельних матеріалів [5]. На сьогоднішній день існують технології виготовлення з відпрацьованих маточних розчинів виробництва капролактаму азотно-фосфорних добрив з використанням фосфоритів [6].

Нами запропоновано застосування осаду – продукту сумісної утилізації шламу хімоводоочищення Кременчуцької теплоелектроцентралі та рідкого побічного продукту виробництва капролактаму Черкаського ПАТ «Азот» в якості гіпсвмісного матеріалу для підвищення родючості деградованих і меліорації засоленних ґрунтів.

Висновки

1. Обґрунтовано можливість технологічного рішення сумісної переробки відходів ТЕЦ і побічного продукту виробництва капролактаму;

2. Встановлена можливість використання шламів хімводоочищення ТЕЦ з метою нейтралізації відпрацьованих розчинів виробництва капролактаму. Необхідна кількість шламу ХВО ТЕЦ складає 49,7 кг на 1м³ розчину.

3. Відходи виробництва капролактаму містять амоній сульфат, а шлам водоочищення – значну кількість мікроелементів, що обумовлює можливість подальшого застосування продукту нейтралізації вказаних відходів в якості добрива при меліорації техногенно порушених ґрунтів.

1. Бойко В. І. Утилізація забруднених маточних розчинів виробництва капролактаму на ВАТ «Азот» / В. І. Бойко, Я. Д. Король, Ю. А. Шафорост // Наук. зап. Тернопільського НПУ ім. Володимира Гнатюка. – 2009. – Вип. 15. – С. 21-25.

2. Корнієнко Я.М. Виробництво гранульованих азотно-фосфорних добрив / Я.М. Корнієнко // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2001. – №3. – С. 35-39.

3. Зюман Б.В. Перспективи сумісної утилізації відходів хімводопідготовки ТЕЦ / Б.В. Зюман, А.В. Пасенко, С.К. Сніжченко. В.С. Пятак // Нові технології. Наук. вісн. КУЕІТУ. – 2011. – № 1(31). – С. 120-123.

4. Пасенко А.В. Нейтралізація кислотовмісних акумуляторних відходів шламом хімводопідготовки ТЕЦ / А.В. Пасенко, Б.В. Зюман, І.І. Широкова // Нові технології. Наук. вісн. КУЕІТУ. – 2006. – № 2 (12). – С. 254-257.

5. Пасенко А.В. Перспективи меліорації ґрунтів Полтавського району / А.В. Пасенко, Б.В. Зюман, І.І. Широкова // Нові технології. Наук. вісн. КУЕІТУ. – 2006. – № 1(11). – С. 211-216.

6. Корнієнко Я.М. Утилізація промислових відходів через створення технології виробництва нових добрив для екологічно безпечного землеробства : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук : спец. 21.06.01 – «Екологічна безпека» / Я.М. Корнієнко. – Київ, 2003. – 37 с.

А.В. Пасенко, О.В. Мазницкая, В.Е. Труш, В.И. Орел

ПЕРСПЕКТИВЫ СОВСМЕСТНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА И ПРОЦЕССА ВОДООЧИСТКИ ТЭЦ

Рассмотрен вопрос совместной утилизации отходов ТЭЦ и побочного продукта производства капролактама. Выявлены пути использования шлама химводоочистки ТЭЦ для нейтрализации отработанных растворов производства капролактама. Обоснована возможность последующего применения продукта нейтрализации указанных отходов в качестве удобрения при мелиорации техногенно нарушенных почв.

A.V. Pasenko, O.V. Maznitska, V.E. Trush, V.I. Orel

PROSPECTS OF COMBINED WASTE UTILIZATION FROM PRODUCTION OF KAPROLACTAM AND PROCESS OF WATER PREPARATION OF HEAT ELECTROPOWER STATION

The question of compatible utilization of wastes of heat electropower station and by-product of production of kaprolactam are considered. The possibility of sludge use of chemically water preparation of heat electro power station for neutralization of exhaust solutions of production of kaprolactam is established. Possibility of feature slime use of product of neutralization of the waste like a fertilizer during land-reclamation of the technogenic broken soils is proved.