

Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 9

УДК 661.833.321:661.727.4:544.351.3-16:628.31

ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

© Г. С. Дмитриев¹, Л. Н. Занавескин¹, Т. Е. Шорина^{1,2}, М. Н. Махин¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: dmitriev.gs@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2019 г.

После доработки 17 июня 2019 г.

Принята к публикации 4 июля 2019 г.

Исследован процесс выделения хлористого натрия из его водных растворов с концентрациями более 14.65 мас% путем добавления в систему ацетона. Получено уравнение растворимости NaCl в системе вода–ацетон–NaCl при концентрациях ацетона более 84.5 мас%. Показано, что оптимальное соотношение масс ацетона и исходного раствора соли составляет (8–9):1. При этом выпадает в осадок более 94% NaCl. Приведена блок-схема процесса очистки сточных вод химических производств с высоким содержанием NaCl.

Ключевые слова: хлористый натрий; вода; ацетон; растворимость; сточная вода

DOI: 10.1134/S0044461819090081

Существует ряд химических производств хлорной промышленности, отходами которых являются сточные воды с высоким содержанием хлористого натрия (15–22 мас%). К таким производствам, например, относятся процессы получения эпоксидно-диановых смол [1] и эпихлоргидрина [2]. Утилизация сточных вод с большой концентрацией NaCl вызывает определенные трудности. До недавнего времени этот вопрос решался достаточно просто: солесодержащие сточные воды закачивались обратно в выработанные скважины по добыче хлористого натрия или сливались в море. Сегодня в условиях повышенного внимания к экологии такие методы неприемлемы, и вопрос очистки сточных вод, обогащенных солью, составляет большую проблему. Наиболее простым решением является смешение производственных сточных вод с бытовыми и их совместная очистка на биологических очистных сооружениях (БОС). С учетом того что хлористый натрий не удаляется из воды на станциях БОС, требуется разбавление солесодержащих сточных вод до норм сброса в водные объекты, которые в соответствии с СанПиН 2.1.4.1175–02 составляют

350 мг·л⁻¹ хлорид-ионов. Так, например, 1 м³ сточной воды, содержащей 15 мас% хлористого натрия, требует для его разбавления 330 м³ воды, не содержащей хлоридов. Такую степень разбавления могут обеспечить БОС только очень крупных городов. Для большинства же отечественных предприятий такой метод утилизации сточной воды недоступен.

В то же время сточные воды с высокой концентрацией NaCl являются потенциальным источником этой соли. Если реализовать способ выделения высокочистого хлористого натрия из этих сточных вод или полное удаление из них органических примесей, то полученный рассол мог бы быть использован для электролитического получения Cl₂ и NaOH.

Наиболее часто встречающимся в литературе способом выделения хлористого натрия из концентрированных сточных вод является упаривание раствора, сопровождающееся кристаллизацией солей [3–5]. В ряде случаев в упаренный до насыщения раствор вводят электролит, уменьшающий растворимость NaCl, например едкий натр [6] или хлористый водород [7]. Однако этот метод требует высоких энергетических затрат.

ческих затрат на выпарку воды и не может обеспечить чистоту образующейся твердой соли, но в то же время приводит к образованию сточной воды, насыщенной другим минеральным соединением. Методы, основанные на мембранных технологиях (осмос, диализ) [8, 9] и ионном обмене, позволяют очистить сточные воды от минеральных солей, в том числе NaCl, но при этом не позволяют выделить из сточной воды NaCl с целью использования для электролиза.

Настоящее исследование посвящено разработке способа выделения NaCl из сточных вод, доступного практически для любого химического предприятия и основанного на уменьшении растворимости NaCl при смешении рассола с органическими растворителями, в частности с ацетоном.

Экспериментальная часть

Исследования проводили с растворами NaCl, приготовленными из химически чистой соли, а также со сточной водой, содержащей 16.87 мас% NaCl, процесса синтеза эпоксидно-диановых смол [1].

Эксперименты проводили в стеклянном реакторе объемом 100 мл, снабженном рубашкой, обратным холодильником и пробоотборником. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. В реактор загружали рассчитанные количества раствора NaCl (или сточной воды процесса получения эпоксидно-диановых смол) и ацетона (Ац), при перемешивании содержимое реактора термостатировали, по достижении заданной температуры перемешивание осуществляли в течение 15 мин, затем мешалку выключали и после отстаивания отбирали пробу водно-ацетонового раствора для анализа. Эксперименты проводили при температурах 23 и 40°C.

Содержание NaCl определяли потенциометрическим титрованием раствором AgNO₃. Определение концентрации воды и ацетона осуществляли методом газожидкостной хроматографии на приборе Цвет-800

с детектором по теплопроводности. Параметры анализа: колонка набивная длиной 2 м и диаметром 3 мм, фаза — полисорб-1, температура детектора 200°C, температура испарителя 220°C, температурный режим колонок: 70–180°C с программируемым нагревом.

Обсуждение результатов

Хлористый натрий ограниченно растворим в воде: 26.41 мас% при 20°C — и практически нерастворим в ацетоне ($3.2 \cdot 10^{-5}$ мас% при 18°C). В водно-ацетоновых смесях по мере увеличения концентрации ацетона растворимость NaCl снижается. Особенностью системы вода–ацетон–NaCl является образование одновременно двух жидких водно-ацетоновых растворов, имеющих разный состав и насыщенных хлористым натрием, при использовании в качестве растворителя смеси ацетон–вода с содержанием первого компонента 25–82 мас% [10]. Снижение или увеличение концентрации ацетона приводит к образованию одного гомогенного раствора.

Применительно к поставленной цели интерес представляют гомогенные растворы с минимальной растворимостью NaCl, которые существуют при концентрациях ацетона в растворе более 82%.

Проведенные эксперименты позволили определить растворимость хлористого натрия в этих растворах (рис. 1).

Образование одного водно-ацетонового раствора, насыщенного хлористым натрием, возможно при концентрациях ацетона в этом растворе более 84.5 мас%. Уменьшение концентрации ацетона ниже этой величины, как было упомянуто выше, приводит к образованию двух жидких фаз и твердой соли, причем в меньшей по объему жидкой фазе аккумулируется выпавший в осадок хлористый натрий, что выглядит как кашеобразная суспензия белого цвета. В изученной области концентраций (рис. 1) растворимость NaCl описывается уравнением

$$W_{\text{NaCl}} = -1.6 \cdot 10^{-4} W_{\text{Ац}}^3 + 4.73 \cdot 10^{-2} W_{\text{Ац}}^2 - 4.67 W_{\text{Ац}} + 1.54 \cdot 10^2 [\text{мас}\%], \quad (1)$$

где $W_{\text{Ац}}$ — массовая доля ацетона в насыщенном хлористым натрием водно-ацетоновом растворе ($W_{\text{Ац}} \geq 84.5$ мас%).

На рис. 2 представлены результаты экспериментальных данных по зависимости степени выделения NaCl от массового избытка ацетона.

Для исследованных концентраций растворов (14.65–24.58 мас% NaCl) минимальное количество ацетона, которое необходимо добавить, составляет

4.7-кратный массовый избыток. При этом из раствора концентрацией 14.65 мас% выпадет в осадок 83% NaCl от его исходного количества. А при добавлении такого же количества ацетона к 24.58 мас%-ному раствору соли в осадок выпадает 92% NaCl.

Необходимо отметить, что при $m_{\text{Ац}}/m_{\text{рассол}} < 10$ после прекращения перемешивания осадок хлористого натрия полностью оседает за 5–10 с. При более высокой концентрации ацетона основная часть осадка

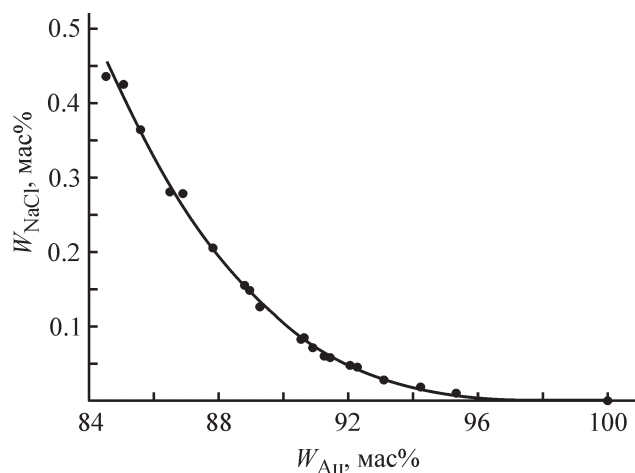


Рис. 1. Зависимость растворимости NaCl в водно-ацетоновом растворе от массовой доли ацетона в нем, температура 23°C.

хлористого натрия (97–98%) оседает также быстро, но при этом образуются мелкодисперсные частицы (2–3% от массы всего осадка), которые придают мутность раствору, и их полное осаждение длится около 3 ч.

Незначительное увеличение доли выделенного NaCl при увеличении $m_{\text{Ац}}/m_{\text{рассол}} > 9$ и сопутствующее этому существенное увеличение времени осаждения осадка позволяют выбрать оптимальный массовый избыток ацетона, равный (8–9):1.

На практике обычно известны количество и состав исходного раствора соли. Задав то или иное количе-

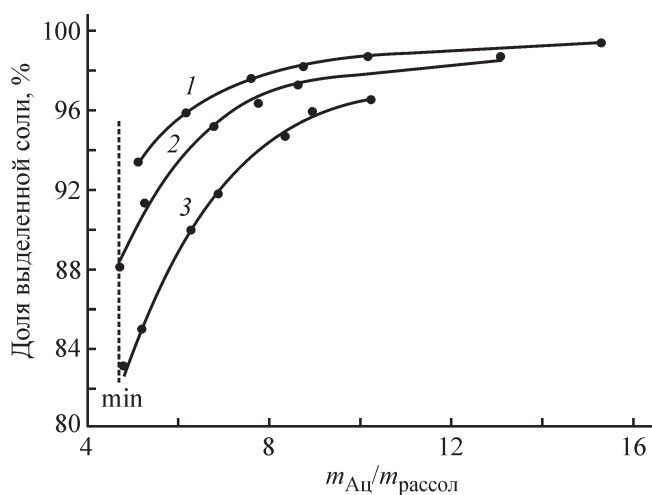


Рис. 2. Степень выделения NaCl от соотношения масс ацетона и рассола, к которому он был добавлен, температура 23°C.

Концентрация NaCl в исходном рассоле (мас%): 1 — 24.58, 2 — 19.65, 3 — 14.65.

ство ацетона, по полученным нами экспериментальным данным можно рассчитать количество NaCl в осадке и в растворе.

Данные рис. 1 могут быть представлены в виде зависимости соотношения массовых долей компонентов раствора:

$$\frac{W_{\text{H}_2\text{O}}}{W_{\text{Ац}}} = 0.6573 \left(\frac{W_{\text{Ац}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{2.2667}. \quad (2)$$

Тогда масса растворенного NaCl в образовавшемся водно-ацетоновом растворе $[m(\text{NaCl})_p]$ и его массовая доля $[W(\text{NaCl})_p]$, а также масса выпавшей в осадок соли $[m(\text{NaCl})_{\text{осадок}}]$ могут быть вычислены по уравнениям

$$m(\text{NaCl})_p = \frac{[(1 - W_{\text{NaCl}}^0)m_{\text{рассол}}]^{3.2667}}{0.6573m_{\text{Ац}}^{2.2667}}, \quad (3)$$

где W_{NaCl}^0 — массовая доля NaCl в исходном рассоле, выраженная в долях; $m_{\text{рассол}}$ — масса исходного рассола; $m_{\text{Ац}}$ — масса ацетона, добавляемая к исходному рассолу;

$$m(\text{NaCl})_{\text{осадок}} = W_{\text{NaCl}}^0 m_{\text{рассол}} - m(\text{NaCl})_p, \quad (4)$$

$$W(\text{NaCl})_p = \frac{m(\text{NaCl})_p}{m_{\text{рассол}} + m_{\text{Ац}} - m(\text{NaCl})_{\text{осадок}}} \cdot 100\%. \quad (5)$$

Применимость полученных уравнений (3)–(5) была проверена в эксперименте со сточной водой процесса получения эпоксидно-диановых смол. Для эксперимента был взят образец сточной воды (16.87 мас% NaCl) в количестве 5.98 г и смешан с 48.09 г ацетона. Отношение масс $m_{\text{Ац}}/m_{\text{H}_2\text{O}}$ составило 8.04. Экспериментально была определена массовая доля хлористого натрия в образовавшемся водно-ацетоновом слое: 0.083 мас%.

Расчет по уравнениям (3)–(5) позволил рассчитать массу хлористого натрия в растворенном виде 0.0441 г, массу NaCl в осадке 0.9647 г и массовую долю растворенного в водно-ацетоновом слое NaCl 0.083 мас%. Результаты расчета и эксперимента совпали. При этом в осадок выделилось 95.63% хлористого натрия от его исходного количества в рассоле.

В исходной сточной воде процесса получения эпоксидно-диановых смол присутствуют примеси толуола (0.2 мас%), эпоксидных смол (0.07 мас%) и глицерина (0.7 мас%). Наличие этих примесей не повлияло на результат проведенных расчетов. Все эти примеси растворяются в ацетоне и переходят в образовавшийся водно-ацетоновый раствор. При

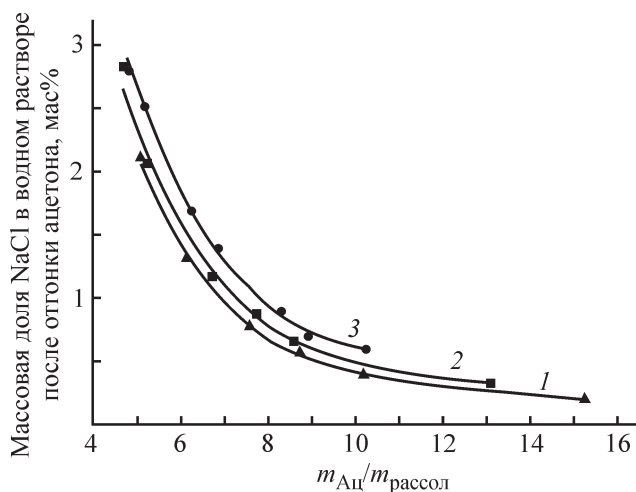


Рис. 3. Зависимость массовой доли NaCl в водном растворе после отгонки ацетона из водно-ацетонового раствора от $m_{\text{Ac}}/m_{\text{раствор}}$, температура 23°C.

Концентрация NaCl в исходном рассоле (мас%): 1 — 24.58, 2 — 19.65, 3 — 14.65.

фильтрации NaCl часть примесей может адсорбироваться на поверхности соли, поэтому целесообразно осуществление промывки осадка чистым ацетоном. Хлористый натрий, осажденный ацетоном из сточной

воды процесса получения эпоксидно-диановых смол, был отфильтрован, промыт чистым ацетоном и высушен на воздухе; концентрация основного вещества составила 100 мас%.

На рис. 3 представлены данные по концентрации NaCl в воде после отгонки ацетона.

При оптимальном соотношении масс ацетона и исходного рассола, равном (8–9):1, предлагаемый процесс позволяет снизить концентрацию хлористого натрия в сточной воде с 15–25 до 0.5–1.0 мас%.

Температурная зависимость растворимости хлористого натрия в воде и ацетоне низка, поэтому вполне естественно, что в эксперименте с 14.65 мас%-ным рассолом при $m_{\text{Ac}}/m_{\text{H}_2\text{O}} = 8.076$ растворимость NaCl в водно-ацетоновом растворе в интервале температур 23–40°C не изменилась и составила 0.089 мас%.

На рис. 4 представлена блок-схема предлагаемого процесса выделения NaCl из сточных вод.

Сточная вода химического производства, содержащая более 15 мас% хлористого натрия, подвергается смешению с ацетоном. После разделения образовавшейся суспензии образуются водно-ацетоновый раствор с примесью растворенного в нем NaCl и осадок NaCl. Из водно-ацетонового раствора отгоняется весь ацетон, и сточная вода, содержащая 0.5–1.0 мас%

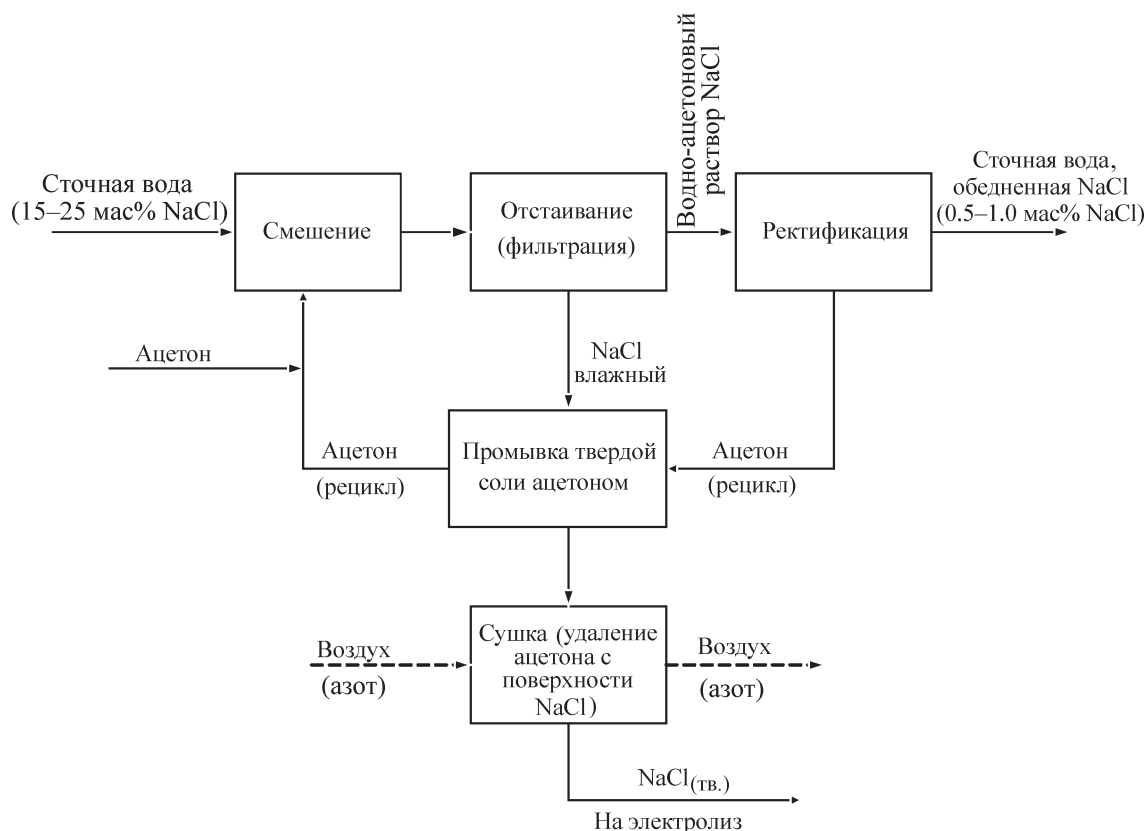


Рис. 4. Блок-схема процесса выделения NaCl из сточных вод химических производств.

NaCl, передается на утилизацию, например, на БОС. Влажный осадок хлористого натрия промывается чистым ацетоном и подвергается сушке для удаления следов ацетона с поверхности осадка. Потери ацетона на стадии сушки составляют около 0.15 кг на 1.0 кг полученного NaCl_(тв.). Образовавшийся твердый хлористый натрий передается на электролиз. Операции фильтрования, промывки осадка и его сушка могут осуществляться в одном аппарате.

Выводы

Проведенные исследования показали, что оптимальное количество ацетона, которое необходимо добавить к сточной воде с концентрацией NaCl более 15 мас%, составляет 8–9-кратный массовый избыток. При этом в осадок выделяется более 94% NaCl, а водный раствор после отгонки из него ацетона содержит всего 0.5–1.0 мас% соли. Выделенный хлористый натрий может быть использован в качестве сырья для электролиза. Предложена блок-схема выделения NaCl из сточных вод химических производств с высоким содержанием NaCl, например, процессов получения эпоксидно-диановых смол или эпихлоргидрина.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной работе.

Информация об авторах

Дмитриев Георгий Сергеевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6529-2655>

Занавескин Леонид Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7306-6164>

Шорина Татьяна Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2029-5152>

Махин Максим Николаевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6154-3189>

Список литературы

- [1] Воробьев А. Эпоксидные смолы // Компоненты и технологии. 2003. № 8. С. 170–173.
- [2] Krzyzanowska A., Milchert E., Bartkowiak M. Dehydrochlorination of 1,3-dichloropropan-2-ol by calcium and sodium hydroxide solutions // Polish J. Chem. Technol. 2014. V. 16. N 3. P. 86–90. DOI: 10.2478/pjct-2014-0056
- [3] Pat. CN 207158994 U (publ. 2018). A two-way concentrated separator of high salt waste water that is used for sulfur acid sodium and sodium chloride.
- [4] Pat. CN 205099371 U (publ. 2016). High concentration contains sodium chloride waste water evaporation crystallization process device.
- [5] Pat. CN 104276724 A (publ. 2015). Device for recovering sodium chloride and glycerin from high-salinity glycerin-containing organic waste water.
- [6] Pat. SU 706331 (publ. 1979). Method of waste water purification from sodium chloride.
- [7] Pat. CN 102847337 A (publ. 2013). Method for extracting sodium chloride from waste water by using hydrogen chloride gas.
- [8] Pat. CN 208054983 U (publ. 2018). Retrieve sodium chloride solution's in high salt preserved szechuan pickle waste water device.
- [9] Pat. CN 205222913 U (publ. 2016). Recovery system of zero release of high salt waste water and high-purity sodium chloride.
- [10] Матвиенко В. Г., Ярым-Агаев Н. Л. Фазовая диаграмма конденсированной системы хлорид натрия–диэтиленгликоль–ацетон–вода при 25°C // Вестн. Новгород. гос. ун-та. 2017. Т. 103. № 5. С. 31–35.