

На основании результатов испытаний опытной модели предлагаемого сепаратора были разработаны рекомендации по модернизации технологической схемы процесса низкотемпературной абсорбции на Юльевском НГП, а также по модернизации ее аппаратурного оформления на базе используемого в настоящее время на Юльевском НГП низкотемпературного сепаратора С-2.

Ожидаемый экономический эффект от внедрения модернизированного низкотемпературного сепаратора, а также модернизированной технологической схемы извлечения пропан-бутановой фракции из природного газа составит более 3 млн. грн. в год.

#### **Выводы:**

1. На базе используемых в настоящее время в газовой промышленности низкотемпературных сепараторов С-2 разработан модернизированный сепаратор, совмещающий в себе функции сепаратора С-2, абсорбера и сепаратора третьей ступени.
2. В принципе работы модернизированного сепаратора С-2 используется режим неравномерного вращения газожидкостных потоков, обеспечивающий одновременность протекания абсорбционных и сепарационных процессов.
3. Модернизированный сепаратор по сравнению с применяемым в настоящее время в газовой промышленности абсорбционно-сепарационным оборудованием обеспечивает более высокую эффективность протекания абсорбционных и сепарационных процессов при меньших гидравлических потерях.

**Список литературы:** 1. *Гриценко А.И.* Научные основы промышленной обработки углеводородного сырья. - М.:Недра, 1977. 2. *Гусейнов Ч. С., Бекиров Т.М.* Усовершенствование конструкций газовых сепараторов,--Москва, 1981. С. 85. 3. *Ужов В.Н., Вальдберг А.Ю.* Подготовка промышленных газов к очистке. М.:Химия, 1975

*Поступила в редколлегию 10.01.08*

УДК 504.064.4

ШЕСТОПАЛОВ А. В., РАЙКО В. Ф., ЦЕЙТЛИН М. А.

## **УТИЛИЗАЦИЯ СТОЧНЫХ ВОД СОДОВЫХ ЗАВОДОВ ПУТЕМ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ КАМЕННОЙ СОЛИ**

Показана можливість використання стічних вод содових підприємств в якості розчинника кам'яної солі. Вирішено питання заміни еквівалентної кількості прісної води, яку використовують в якості розчинника, виробничими стічними водами. Представлені результати досліджень стабільності сумішей стічних вод содових підприємств при їх підготовці для транспортування по трубопроводу до розсільних свердловин. Запропоновано принципову технологічну схему підготовки стічних вод для транспортування до соляної камери.

Сброс промышленных стоков содовых предприятий является одной из актуальных проблем охраны природы. До сих пор сброс этих стоков нередко осуществляется в поверхностные водоемы, что вызывает их загрязнение. Сброс в водоемы, как правило, производится только в период весеннего паводка, а остальное время года предприятия вынуждены накапливать стоки в специальных прудах-накопителях, строительство которых связано со значительными капитальными затратами, отчуждением земельных угодий и приводит к загрязнению территории.

Наиболее эффективным мерой защиты водоемов от загрязнения сточными водами является совершенствование технологического процесса [1]. Использование сточных вод в системах производственного водоснабжения и технологических процессах является важнейшей проблемой рационального использования воды и прекращения загрязнения водоемов стоками предприятий. В ряде случаев капиталовложения и эксплуатационные затраты от использования сточных вод в технологических процессах и в промышленном водоснабжении ниже, чем при очистке их с целью выпуска в водоемы. Такие решения защиты водоемов содовыми предприятиями соответствуют генеральной концепции водоохраны, предусматривающей нормальное функционирование водных объектов в условиях изменяющихся ситуаций и интенсификации водопользования, допускающей только такие сдвиги в экосистемах гидросферы, которые направлены на улучшение социально-экономических условий жизни общества.

Дефицит пресной воды, существующий в промышленных районах, и необходимость сохранения в чистоте вод природных водоемов делает необходимым изыскивать дополнительные водные источники. Важнейшим источником промышленного водоснабжения могут быть сточные воды, прошедшие специальную подготовку, обеспечивающую качество воды, отвечающее предъявляемым требованиям водопользователя. На многих предприятиях Украины внедрены безводные технологические процессы, построены установки по извлечению и использованию ценных веществ из сточных вод, реализованы мощные системы оборотного водоснабжения. При решении проблемы сброса сточных вод содовых предприятий и исследовании возможности использования промышленных стоков в технологических процессах перспективным является использование объемов подземных соляных камер с последующим применением ряда слабоминерализованных сточных вод в качестве растворителя каменной соли для получения рассола при подземном выщелачивании.

При подземном выщелачивании солей для получения хлорнатриевых рассолов используется техническая или питьевая вода. Техническая вода применяется при получении рассолов, используемых в содовом и хлорном производствах, питьевая— при получении рассолов, идущих на производство пищевой соли «Экстра» методом вакуумпарки. Техническая вода по минерализации в ней солей для получения рассолов нормами не регламентируется, а выбор растворителя определяется физико-химическим и технико-экономическим обоснованием в зависимости от рассолопотребляющих производств.

В практике подземного выщелачивания солей известны случаи применения минерализованных вод в качестве растворителя [2]. На Ново-Карфагенском рассолопромысле в качестве растворителя используются воды с минерализацией 12-17 г/л, содержащие соли  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ . При этом качество рассолов по содержанию  $\text{NaCl}$  и взвесям удовлетворяет требованиям кондиций. На промысле Славянского производственного объединения «Химпром» производились закачки в камеры дистиллята.

Применение минерализованных стоков содового производства в качестве растворителя в практике подземного выщелачивания до настоящего времени на территории Украины не имело места. Между тем, имеется ряд работ, свидетельствующих и возможности и целесообразности утилизации в камерах

выщелачивания стоков промышленных предприятий. Большое внимание использованию сточных вод уделяется в зарубежной практике [3, 4, 5], однако, эти работы отвечают условиям захоронения стоков, а не их использования в качестве растворителей для получения кондиционных рассолов.

На содовых заводах Украины имеется три категории промышленных сточных вод [6]:

- 1) Высокоминерализованные промстоки—дистиллерная жидкость.
- 2) Слабоминерализованные сточные воды, не имеющие экономически оправданных методов очистки.
- 3) Сточные воды после охлаждения теплообменной аппаратуры, которые целесообразно использовать повторно в системах оборотного водоснабжения.

В настоящее время вопрос ликвидации промстоков первой категории—дистиллерной жидкости—имеет положительное решение. Эта жидкость может использоваться для заводнения нефтяных месторождений, либо перерабатываться для получения товарной продукции (мелиорантов, бесцементного вяжущего и т.д.).

Сточные воды второй категории, как правило, после отстаивания сбрасываются в водоемы. Однако, сброс этих стоков в связи с их минерализацией в пределах 12-55 г/л по санитарным нормам не допустим в открытые водоемы без очистки, которая является дорогостоящим мероприятием. Основными полезными компонентами минерализации являются поваренная соль в количестве от 0,5 до 49,5 г/л и содопродукты—от 3 до 9 г/л, а также щелочи до 4,6 г/л. Содержание указанных компонентов дает основание считать данные стоки перспективными для целей использования их в качестве растворения каменной соли методом подземного выщелачивания, так как в процессе рассолообразования перечисленные компоненты будут способствовать очистке рассола от вредных примесей, например, ионов магния и кальция.

Исходя из вышесказанного вытекают наши задачи, которые заключались в следующем:

- 1) Исследовать физико-химические свойства сточных вод, перспективных для использования в качестве растворителя при подземном выщелачивании каменной соли.
- 2) Разработать технологию подготовки сточных вод для транспортировки их на рассолопромысел.
- 3) Исследовать процесс рассолообразования и возможность получения кондиционного рассола при выщелачивании каменной соли слабоминерализованными промстоками.

Для решения этих задач был проведен цикл теоретических и лабораторных исследований по подготовке смесей слабоминерализованных стоков к транспортировке по подземному трубопроводу на рассолопромысел с последующей технико-экономической оценкой полученных результатов. Эти исследования включали оценку возможности получения при использовании промышленных сточных вод Лисичанского содового завода кондиционных по содержанию NaCl рассолов, а также рассмотрения условий осаждения в камерах взвешенных частиц. При этом результаты физико-химических исследований сопоставлялись с геологическими и горно-техническими условиями разработки соляных месторождений.

Проблема утилизации стоков решается в два этапа. На первом этапе исследуются вопросы технологии подготовки промстоков для использования их в качестве растворителя и транспортировки по трубопроводам на рассолопромысел. На втором этапе исследуются вопросы технологии подземного выщелачивания каменной соли с использованием слабоминерализованных промстоков.

В лабораторных условиях нами проведены опыты по подготовке слабоминерализованных сточных вод Лисичанского содового завода к закачке их в рассольные скважины с целью получения рассола методом подземного выщелачивания каменной соли.

В подземных трубопроводах при транспортировке вода может охлаждаться до 10°C.

При наличии в воде пересыщенных концентраций слаборастворимых солей они в процессе охлаждения в трубопроводе будут инкрустировать его стенки, что в свою очередь усложняет процесс движения жидкости и в конечном итоге может привести к закупорке трубопровода. Потенциально возможной твердой фазой, способной кристаллизоваться из пересыщенных растворов при этих условиях, является гипс и карбонат кальция.

Поставленная исследовательская работа по изучению стабильности химического состава смесей слабоминерализованных промстоков, предназначенных для подачи в рассольные скважины, проводилась по методике, описанной в работе М. И. Куциной [7].

Нами были проведены исследования промышленных сточных вод ОАО «Лисичанская сода» на предмет их использования в качестве растворителя каменной соли и разработана технологическая схема применительно к условиям данного производства.

На Лисичанском содовом заводе имеется 2 вида сточных вод, которые предполагалось использовать для закачки в рассольные скважины: продувочные воды оборотных систем водоснабжения завода в количестве 500 м<sup>3</sup>/час и промышленные воды после отмывки СГ в шламе содового производства. Первые из них отличаются от состава речной воды р. Сев. Донца только повышенной минерализацией (примерно в 2-3 раза). Использование этих вод для подземного выщелачивания каменной соли с целью получения рассола возражений иметь не может, так как они не содержат примесей, которые повлияли бы на качество получаемого рассола.

Промышленные воды после отмывки шлама от СГ имеют минерализацию около 160 г/л. Примерно, 90 г/л в сточной воде содержится хлорида кальция. Для того, чтобы эти воды можно было применять в качестве растворителя каменной соли с целью получения рассола и довести до кондиции по содержанию Ca<sup>2+</sup>, необходимо их разбавить, примерно, в 20-22 раза.

При смешении двух видов сточных вод второй промсток разбавляется в 11 раз и концентрация ионов кальция в общей смеси достигает 3 г/л, что делает эту смесь некондиционной по этому показателю.

Содержание малорастворимых солей кальция в этих сточных водах значительно ниже концентраций насыщения. С этой точки зрения подача их на рассолопромысел не должна вызывать возражений, так как угроза зарастания трубопровода инкрустациями отсутствует.

Концентрация взвешенных веществ в сточных водах составляет 0,05-0,1 г/л. Характер взвеси позволяет беспрепятственно перекачивать сточные воды на рассолопромысел. При скорости движения воды в трубопроводе около 1 м/сек они не будут давать донных отложений.

Сточные воды Лисичанского содового завода исследовались на стабильность химического состава за время, необходимое для подачи их от завода до Ново-Карфагенского рассолопромысла (расстояние около 40 км).

Исследовались 2 смеси сточных вод: а) смесь продувочных вод оборотных систем водоснабжения завода, б) смесь продувочных вод и промывных вод после отмытки хлора в шламе содового производства. Смеси составлялись из не осветленных сточных вод.

Время выдержки смесей сточных вод при температуре 10<sup>0</sup> С составляло около 11 часов, что соответствует времени транспортирования их на расстояние 40 км со скоростью около 1 м/сек.

Исследования стабильности смеси сточных вод показали, что при выдержке их в установке, в которой моделируется процесс перекачки их на рассолопромысел в течение 11 часов с перепадом температур с 22 до 10<sup>0</sup>С химический состав остается неизменным.

Проведенные исследования показали, что при смешении кальций и содосодержащих сточных вод образуется дополнительное количество карбоната кальция, способное давать в промстокопроводе инкрустации. Скорость выпадения инкрустаций зависит от концентрации свежееобразовавшегося карбоната кальция, гидродинамики процесса, содержания твердой фазы (взвеси) и др. факторов. Показано, что взвешенные вещества, присутствующие в смеси сточных вод при концентрации более 140 мг/л гарантируют полное снятие перенасыщения по карбонату кальция и практически полностью устраняют явление инкрустирования промстокопровода. Процесс стабилизации смеси промстоков длится около 15-20 мин., что обусловило выбор емкости смесителя. При охлаждении жидкости и выдержки ее в течение установленного для транспортировки времени химический состав смеси оставался стабильным—после снятия пересыщения по карбонату кальция в течение 7-8 часов в интервале температур 22-10<sup>0</sup> не изменялся.

Исследование вопросов подземного выщелачивания каменной соли показали, что характер процесса растворения в камерах и формирования состава рассолов при использовании в качестве растворителя слабоминерализованных сточных вод Лисичанского содового завода практически не отличается от выщелачивания пресной водой. Состав получаемых сырых рассолов отвечает существующим техническим условиям на рассол.

Таким образом, в результате лабораторных исследований определены стоки предприятия, перспективные для закачки в камеры выщелачивания, и для этих стоков установлено следующее:

– теоретические (расчетные) составы рассолов, получаемых при использовании минерализованных стоков, полностью отвечают существующим требованиям на сырой рассол;

– в смешенных стоках в соответствии с существующими объемами их сброса предпосылки для гипсации рабочих коммуникаций отсутствуют;

– в условиях камер промышленных размеров имеются благоприятные условия для отстоя взвешенных частиц (при скоростях их отстоя равных 0,2 м/час); подача в камеры незначительного количества взвешенных частиц совместно с растворителем не оказывает влияния на процесс выщелачивания, так как частицы будут оставаться в камере, образуя на дне ее незначительный слой осадка.

Вместе с тем, установлена возможность отрицательных последствий – выход мутного рассола за счет содержания в нем  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , что может вызвать осложнения при транспортировке сырого рассола до цеха очистки.

Исследования, проведенные на лабораторной установке, дали возможность разработать технологию подготовки смеси сточных вод для их транспортирования по трубопроводу на рассолопромысел. Принципиальная технологическая схема использования промстоков содовых производств для получения рассола способом подземного выщелачивания каменной соли представлена на рисунке 1.

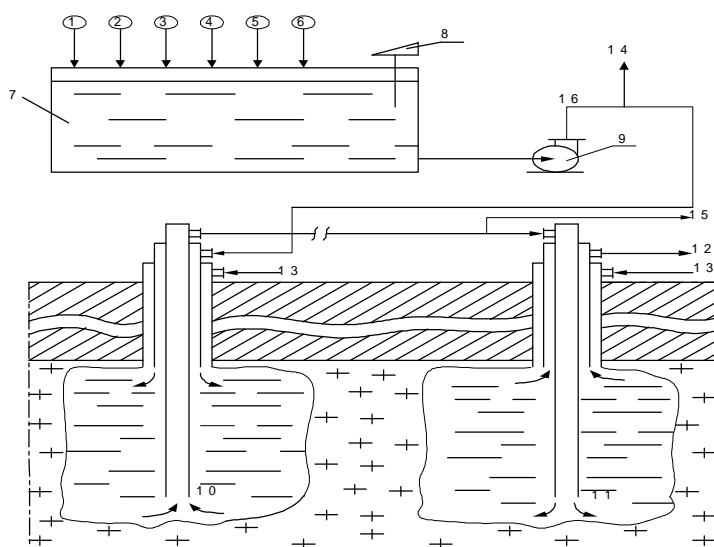


Рис. 1. Принципиальная схема подготовки сточных вод и подачи в соляные камеры.

1-6 - сточная вода из производств и осветленная жидкость из шламонакопителя; 7 - смеситель сточных вод; 8 - мешалка; 9 - насос для перекачки сточных вод; 10-11 - камеры выщелачивания; 12 - выдача рассола; 13 - подача в камеры нерастворителя; 14 - аварийный сброс стоков; 15 - выдача рассола; 16 - трубопровод.

Слабоминерализованные сточные воды производства белой сажи (по солянокислому и углекислому методу), производства бариевых солей после обезвреживания, маточник производства углекислого бария, промывные воды содового производства, осветленная жидкость из шламонакопителей, регенерационные и продувочные воды ТЭЦ подают в специальный смеситель поз. 7, после чего по промстокопроводу поз. 16 перекачиваются насосом поз. 9 на

рассолопромысел для закачки в камеру выщелачивания поз. 10 в расчетном количестве (20-100 м<sup>3</sup>/час). Избыток стоков поступает по аварийному трубопроводу поз. 14 на сброс. Нижний предел производительности обусловлен возможной необходимостью разбавления промстоков на рассолопромысле перед подачей в камеры. Производительность закачки принимается в соответствии с производительностью камер по кондиционному рассолу.

Во избежание негативных последствий закачки и попадания вредных веществ в поверхностные кроме камер закачки предусматривается возможность использования камер отстойников поз. 11. Для перекачки из камер закачки в камеру отстаивания прокладывается специальный трубопровод. Перекачка из камер закачки в камеры отстаивания осуществляется через рассолоподъемную колонну, а отбор осветленной жидкости—через водоподводящую колонну согласно схеме. Использование камер отстаивания предусматривается в случае получения из камер закачки рассола, не

удовлетворяющего по своему химическому составу рассол в магистральном рассолопроводе. При получении кондиционного рассола потребности в камере отстаивания нет.

Производительность закачки принимается в соответствии с производительностью камер по кондиционному рассолу. Режим эксплуатации осуществляется в соответствии с типовым регламентом.

В связи с тем, что Лисичанский содовый завод применяет рассол, полученный обвальным методом, т.е. при рассолопромысле не образуются подземные камеры, а после того, как вымывается полость происходит обрушение, то была предложена следующая схема использования промышленных стоков для добычи каменной соли (рис. 2).

Предварительно приготовленные в смесителе промстоки как на рис. 1. подаются в систему скважин поочередно. Часовой расход сточных вод по ЛСЗ составляет 546 м<sup>3</sup>/ч. Рассол отводится через рассолоприемную скважину.

Учитывая неравномерность подачи сточных вод, время стабилизации смеси, переменный состав сточных вод, возможные нарушения режима подачи промстоков на рассолопромысел, а также условия обеспечения работы приборов регулирования и контроля, целесообразно емкость смесителя рассчитывать на 1-1,5 – часовой прием промстоков. Из смесителя сточные по трубопроводу диаметром 300 мм и длиной 40км предполагается насосом перекачивать на рассолопромысел.

Каждая полость (кроме рассолоприемной) выполняет роль отстойника, в котором происходит осаждение взвешенных частиц стоков и осветление жидкой фазы, что исключает загрязнение рассола отходами. Жидкая фаза растворяет каменную соль и образует полость, которая заполняется подающимся шламом. С учетом гидродинамических потоков в подземной полости, за счет подачи шлама и движения насыщенной жидкости под действием гравитационных сил, растворение соли будет протекать преимущественно в горизонтальном и вертикальном направлениях. Твердая фаза осаждается в нижней части полости, образуя относительно ровный горизонтальный слой.

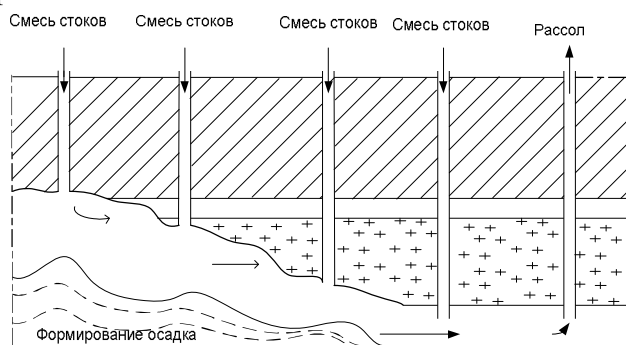


Рис. 2. Схема захоронения отходов в систему скважин при одновременной добычи рассола

После того, как полость вымывается до расчетного (критического) размера подачу стоков производят в последующие скважины.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что положительное решение вопроса утилизации промстоков содовых заводов путем направления их на рассолопромысел даст возможность отказаться от затрат на их очистку и сброс в поверхностные водоемы, а также сократить объем подаваемой на растворение каменной соли пресной воды.

**Список литературы:** 1. В. Д. Семенюк, В. Е. Терновцев - Комплексное использование воды в промышленном узле. Изд. «Будівельник», Киев, 1974. 2. В. Л. Однопозов, П. С. Бобко, А. Е. Кругликов, Н. Ф. Пашковский – Проект кондиций на каменную соль Ново-Карфагенского месторождения Украинской ССР. НТБ ВНИИГ, 1962. 3. Cannon Daniel – Повторное использование воды в промышленности США. «Water and Sewage works», 1964, 111, №5, 250 – 254. 4. Hevens Donald B. Повторное использование сточных вод в штате Нью-Йорк/США/ «J. Water Pollute control Federate».1968, 40, №4, 677 – 683. 5. Willienson John A., Hirek Lawrence. Очистка и повторное использование производственных сточных вод. «Water and Sewage works». 1969, 116, №7, 1/24 – 1/26. 6. Ткач Г.А., Шапорев В.П., Титов В.М. Производство соды по малоотходной технологии.– Харьков: ХГПУ, 1998.– 429 с. 7. М. И. Куцина. Исследование по подготовке дистилерной жидкости содового производства для транспортирования и заводнения нефтяных пластов. Кандидатская диссертация, Харьков, 1973.

*Поступила в редколлегию 10.01.08*