**Лекція № 6**

**Тема:** ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ОСНОВНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ, АЗОТНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ, ПІДПРИЄМСТВ ОСНОВНОГО ОРГАНІЧНОГО І НАФТОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ.

**Мета:** розвинути знання про методи очищення стічних вод основної хімічної промисловості, азотної промисловості та підприємств органічного і нафтохімічного синтезу.

План

1. Очищення СВ виробництва кальцинованої соди, фосфатної кислоти та фосфатних добрив.

2. Очищення СВ виробництва амоніаку, карбаміду, аміачної селітри.

3. Очищення СВ виробництва акрілонітрилу, синтетичних жирних кислот, дивінілу, ізопрену.

4. Очищення СВ нафтопереробних заводів.

**Основні терміни та поняття:** кальцинація, суперфосфат, амоноліз, ректифікація, нафтопастка.

Виробництво кальцинованої соди (Na2CO3) здійснюється аміачним способом. Сировиною є NaCl у вигляді водного розчину (розсіл) і карбонатна сировина – крейда або вапно. Реакція отримання йде в присутності амоніаку:

NaCl + NH3 + CO2 + H2O NaHCO3 +NH4Cl

2NaHCO3 Na2CO3 + CO2 + H2O (кальцинація)

2NH4Cl + Ca(OH)2 2NH3 + CaCl2 + 2H2O (для розкладання NH4Cl)

Утворюється 2 типи стічних вод: «умовно чисті» (використовуються для охолодження продуктів і апаратури; мають температуру 30-40 оС), забруднені стічні води (містять CaCl2,NaCl, CaSO4, Ca(OH)2,NH3, CO2,CaCO3).

На всіх содових підприємствах є шламонакопичувачі («білі моря»), що призначені для очищення СВ від зважених домішок. Очищення СВ від хлоридів здійснюється шляхм виробництва CaCl2,NaCl, NH4Cl. Для видалення NH3 і CO2 використовується дистиляція. СВ можуть бути скинуті через свердловини у глибокі ізольовані горизонти (1-1,5 км), де майже відсутній водообмін і знаходяться води, близькі за складом до стічних вод.

В промисловості фосфатну кислоту отримують 2 методами: екстракційним та термічним.

Екстракційний метод – це розкладання природних фосфатів H2SO4 і відділення CaSO4 від розчину кислоти. Виділяють 3 способи виробництва: дигідратний (з отриманням CaSO4**.**2H2O) – найбільш поширений, напівгідратний (з отриманням CaSO4**.**0,5H2O) та ангідритний (з отриманням CaSO4). Н3РО4 відфільтровують та концентрують випарюванням.

Са3(РО4)2 + 3H2SO4 3CaSO4 + 2Н3РО4

Термічний метод – це відновлення природних фосфатів до фосфору з наступним спалюванням та розчиненням утвореного Р2О5 у воді. Термічна фосфатна кислота чистіша, ніж екстракційна. Сировиною для отримання фосфору є природні фосфорити.

Са3(РО4)2 + 5С Р2 + 5СО + 3СаО

Простий суперфосфат (CaSO4+Са(Н2РО4)2) отримують розкладанням природних фосфатів H2SO4 у кількості, недостатній для зв’язування всього кальцію у сульфат. Подвійний суперфосфат (Са(Н2РО4)2) отримують розкладанням природних фосфатів Н3РО4.

СВ виробництва екстракційної фосфатної кислоти та фосфатних добрив містять: H2SiF6, HF, CaO, HCl, NaCl, Na2SiF6. F-вмісні води нейтралізують CaCO3 або Ca(OH)2.

H2SiF6 + 3Ca(OH)2 3CaF2 + SiO2 + 4H2O

Більш економічним методом знешкодження F-вмісних стічних вод є електрохімічний метод.

СВ виробництва фосфору та термічної фосфатної кислоти містять: Р, Р2О5, F-, SiO32-, ціаніди, сульфіди, феноли, фосфін та ін. Від фосфору СВ очищують механічним методом (відстоювання), ефективність якого до 90 %. Застосовують також коагуляцію (коагулянти Al2(SO4)3, FeCl2), флокуляцію та окиснення киснем або хлором.

P4 + 5O2 + 6H2O 4Н3РО4 P4 + 10Cl2 + 16H2O 4Н3РО4 + 20HCl

Амоніак отримують з природного газу. Утворюються 2 типи стічних вод: «умовно чисті» і забруднені (містять СО2, Na2CO3, Сu, оцтову кислоту, SiO2, мастила).СВ відстоюють від мастил та очищують, після чого вони можуть використовуватися для приготування аміачної води, яка застосовується в сільському господарстві. Доочищення СВ від амоніаку найбільш ефективно здійснювати методом іонного обміну. Для вилучення Сu також використовують цей метод.

Карбамід (сечовина, СО(NH2)2) отримують з амоніаку та СО2. Стічні води містять: NH3, СО(NH2)2. Проводять нейтралізацію СВ та використовують їх в якості рідких азотовмісних добрив. Наприклад, для вирощування водоростей, що є джерелом харчового білка. Застосовують і біологічне очищення цих СВ разом з іншими СВ, що містять органічні речовини (NH3 та СО(NH2)2 мікроорганізми використовують як джерела нітрогену).

Аміачну селітру (NH4NO3) отримують з амоніаку або з NH3-вмісних газів і розведеної NH4NO3наступним шляхом:

* нейтралізація HNO3 газоподібного амоніаку або NH3-вмісних газів;
* упарювання розчину;
* кристалізація;
* охолоджування або висушування.

Утворюється 2 типи СВ: «умовно чисті» і забруднені (містять NH3, NH4NO3, HNO3). Очищення можна здійснювати методом іонного обміну, але більш ефективною є 2-хступенева схема: спочатку очищення у промивачах (СВ проходять через сито, що зрошується нітратною кислотою, а потім охолоджуються), а потім – метод іонного обміну.

Акрілонітрил (СН2=СН-С=N) отримують методом окиснювального амонолізу пропілену. Утворюються сульфатні СВ (містять (NH4)2SO4, H2SO4, смолисті речовини) та нітрильні СВ (містять акрілонітрил, ацетонітрил, HCN, Na2CO3, NH3, CO2, Na2SO4, сукцинонітрил). Нітрильні СВ спочатку очищують від нітрилів методом відгонки, а потім проводять лужний гідроліз. Доочищення здійснюють біологічними методами.

Сульфатні СВ очищують 3-ма способами:

* виділення (NH4)2SO4 із розчину, насиченого NH3 (процес базується на низькій розчинності (NH4)2SO4 у водному розчині амоніаку), з наступною кристалізацією (ефективність методу до 82,5 %);
* виділення (NH4)2SO4 вакуум-кристалізацією (ефективність методу 85-  
  92,5 %);
* обробка вапном:

(NH4)2SO4 + Ca(OH)2  CaSO4**.**2H2O + NH3

NH3 використовують в синтезі акрілонітрилу, гіпс – у будівництві.

Синтетичні жирні кислоти отримують шляхом рідиннофазового окиснення парафіну при атмосферному тиску з використанням Мn-каталізатору. При цьому утворюється суміш карбонових кислот С1-С20, дикарбонові кислоти, альдегіди, кетони, ефіри та ін. Утворюється 2 типи СВ: кислі (містять Na2SO4 та низькомолекулярні оксигенвмісні сполуки – кетони, кислоти, ефіри, спирти) та сульфатні (містять близько 12 % Na2SO4).

Для очищення кислих СВ використовують екстракцію, сорбцію, іонний обмін, ректифікацію (відгонку). З них отримують НСООН, СН3СООН, пропіонову і масляну кислоти, але невисокої якості. Для отримання чистої НСООН використовують етерифікацію СН3ОН в присутності H2SO4. Кислі СВ води використовують для обробки свердловин і глини у виробництві червоної цегли, та для отримання азотних добрив.

Сульфатні СВ нейтралізують кальцинованою содою або очищують в апаратах киплячого шару з отриманням гранульованого Na2SO4. Для доочищення застосовують біологічні методи. Попередньо сульфатні СВ розводять господарсько-фекальними або умовно чистими водами.

Дивініл (бута-1,2-дієн) отримують двостадійним каталітичним дегідруванням бутану і бутиленів. СВ, що утворюються, містять вуглеводні, NаОН, Сr6+, азот, ацетон, ацетонітрил, купрум. Очищення від вуглеводнів та купруму здійснюють методом іонного обміну. Потім проводять біологічне доочищення. Ефективність такої схеми до 98 %.

Ізопрен отримують двома способами: двостадійним дегідруванням ізопентану або шляхом конденсації ізобутилену з формальдегідом з наступним розкладанням отриманого диметилдиоксану в ізопрен. У першому випадку СВ містять: пил каталізатору, хром, вуглеводні, диметилформамід (ДМФА), диметиламін та ін. Очищення від ДМФА здійснюють наступним способом:

(СН3)2-NCOH + NaOH (CH3)2NH + HCOONa

Диметиламін надалі використовується в інших галузях хімічної промисловості. СВ направляють на біологічне очищення. ДМФА складно окиснюється мікроорганізмами, але після тривалої адаптації мікроорганізмів ефективність методу складає 85 %.

При отриманні ізопрену другим способом СВ містять: формальдегід, Na2SO4, NaOH, HCOONa, СН3ОН, інші спирти, вуглеводні С4 та ін. Очищення здійснюють у 3 стадії:

* очищення від летючих органічних сполук (відгонка);
* очищення від висококиплячих органічних сполук (термічна стадія);
* біологічне очищення з попереднім озонуванням.

СВ нафтопереробних заводів містять: феноли, сульфіди, хлориди, сульфати, амонійний азот, вуглеводні, меркаптани, нафтенові кислоти та ін.

Для очищення СВ застосовується тристадійна схема:

* механічне очищення від грубодисперсних домішок: пісколовки (вловлюється 5 % великих частинок, 25 % нафтопродуктів), нафтопастки (знижується вміст нафтопродуктів до 15-25 мг/л), водойми додаткового відстоювання глибиною 1,5-4 м, піщані фільтри з кварцевого піску з частинками розміром 0,5-2 мм;
* фізико-хімічне очищення: коагуляція (коагулянти – солі алюмінію та феруму), флокуляція (флокулянт – поліакриламід), озонування, адсорбція;
* біологічне очищення, ефективність якого становить по нафтопродуктах 77-86 %, по фенолах 99-100 %.

Для доочищення СВ використовують такі методи: фільтрування через мікрофільтри для виділення частинок активного мулу; фільтрування через піщані або піщано-антрацитові фільтри; флотація; озонування; зворотний осмос; адсорбція на деревному вугіллі; біологічні водойми для зниження вмісту повільно окиснювальних сполук.