



ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННООБМЕННЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ



Др. Штефан Нойманн

Главный технический специалист направления очистки воды и химикатов отдела ионообменных смол LANXESS Deutschland GmbH



Мария Дикусар

Руководитель отдела ионообменных смол по СНГ ООО LANXESS

Предлагаем вниманию читателей журнала обзор, подготовленный специалистами концерна LANXESS. LANXESS является ведущим концерном специальной химии, а его бизнес-подразделение ионообменных смол – основной мировой производитель ионообменных смол.

Существует пять различных концепций использования ионообменных фильтров для очистки сточных вод.

Первая концепция - “прямая фильтрация” сточных вод. Без предварительной очистки, за исключением рН- коррективов, осуществляется прямая ионитная фильтрация. После фильтрации, вода поступает непосредственно в окружающую среду.

Вторая концепция - ионообменный фильтр используется в качестве фильтра дополнительной очистки или “корректирующего” фильтра. Фильтр устанавливается ниже по потоку от другого устройства очистки сточных вод, обеспечивающего очистку от основного объема загрязняющих веществ. Ионообменный фильтр обеспечивает очистку от загрязняющих веществ, которые не были удалены основным устройством, либо полностью осуществляет очистку в случае эксплуатационного отказа. В любом случае, ионообменный фильтр обеспечивает очистку до той степени, при которых уровни концентрации загрязняющих веществ намного ниже предельно допустимых уровней.

Использование фильтра дополнительной очистки является обязательным в случаях, когда очистка сточных вод осуществляется непрерывно и/или использование основного устройства не позволяет

обеспечить допустимые уровни концентрации.

Как прямая фильтрация, так и корректирующая фильтрация, рассматриваются как “завершающие” очистку сточных вод или как “дополнительная защита окружающей среды”.

Третья концепция – просто рециркуляция воды или обратное водоснабжение. В основном применяется для разбавления потоков отработанной воды, которая может быть опреснена и преобразована в деминерализованную воду. Основной задачей в данном случае является снижение объемов сбросов сточных вод и сохранение запасов пресной воды.

Четвертая концепция – предусматривает обратную интеграцию в процесс производства. Стимулирует рециркуляцию потоков используемых в процессе производства. Непосредственный сброс данных потоков после того, как они были отработаны, обуславливает серьезную нагрузку на установку по очистке сточных вод. В качестве примеров можно привести использование неорганических кислот для травления металлов (очистки от окалины) и применение электролитов для нанесения гальванического покрытия. При использовании, данные потоки насыщаются загрязняющими примесями из-за коррозии металлических поверхностей или генерации побочных продуктов. Если концентрация загрязняющих

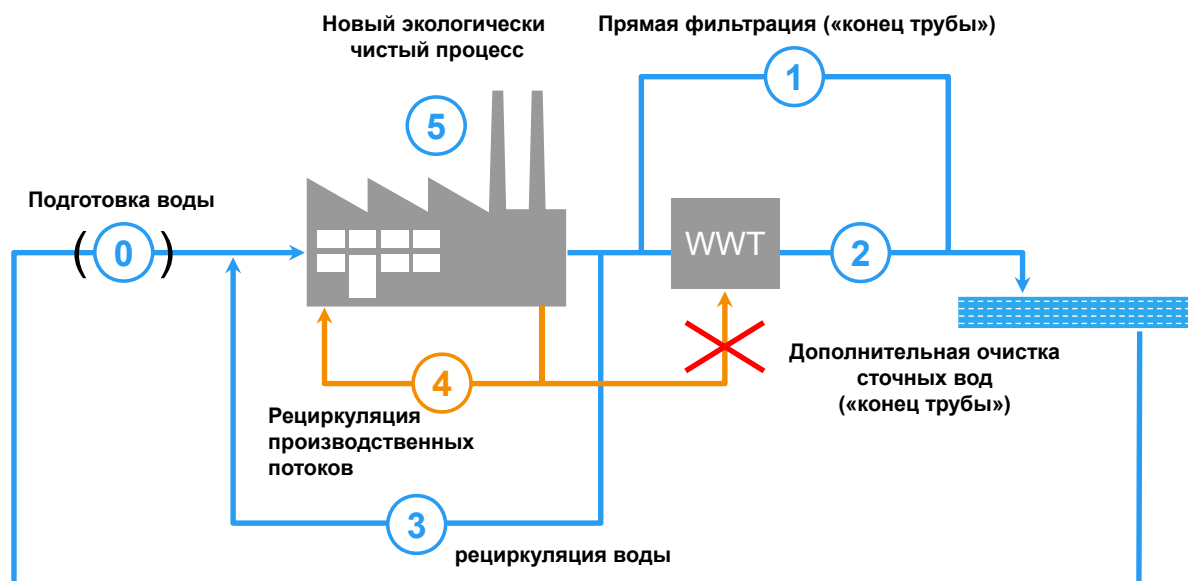


Рисунок 1
Различные концепции использования ионообменных фильтров для очистки сточных вод

примесей превышает определенный критический уровень, данные технологические растворы становятся отработанными и должны быть восстановлены или сброшены.

Генерируемые сточные воды будут не только накапливать загрязняющие примеси, в них будут содержаться значительные объемы активных компонентов, используемых в процессе производства

Во многих случаях ионообменные фильтры могут использоваться для селективной фильтрации загрязняющих веществ из технологической емкости, при этом активные ингредиенты остаются в растворе. Таким образом, сокращается объем сточных вод со значительной концентрацией загрязняющих веществ и более экономно используются полезные ингредиенты. Следует также учитывать преимущества по качеству продукции. Постоянная очистка технологической емкости снижает негативное воздействие загрязняющих веществ и позволяет более эффективно контролировать качество.

Пятая концепция – полная интеграция в производственный процесс. Применительно к используемому процессу это означает необходимость существенных изменений – модернизацию конструкции – по всему процессу производства. Часто реализация данной концепции предполагает замещение опасных химических реагентов менее опасными и/или значительное сокращение потребления воды и экономию энергоресурсов.

В отличие от стратегий, предусматривающих «завершающую» очистку, пятая концепция предус-

матривает использование ионообменных фильтров не только для совершенствования методов защиты окружающей среды. Концепция предполагает разработку новых комплексных решений, полностью интегрированных в процесс производства. Теперь рассмотрим подробнее эти способы очистки.

КОНЦЕПЦИЯ “ПРЯМОЙ ФИЛЬТРАЦИИ”

Принцип прямой фильтрации рассмотрен на рисунке 2. Данный принцип применяется в случае незначительного загрязнения воды в результате процесса производства. В воде может содержаться одно или более загрязняющих веществ. Рентабельность обеспечивается в случае, если суммарная концентрация загрязняющих веществ не превышает 300 ppm.

Опасные компоненты удаляются с помощью селективного ионообменного фильтра. При наличии более одного загрязняющего вещества, следует рассмотреть два возможных варианта. Первый, идеальный случай, когда один ионообменный фильтр позволяет адсорбировать все загрязняющие вещества. К примеру, если все загрязняющие вещества являются катионами тяжелых металлов, они могут быть адсорбированы IDA-смолой (Lewatit® TP207).

Второй, более сложный случай – наличие веществ с различным химическим составом, в частности, наличие одновременно катионных и анионных загрязняющих веществ. В этом случае, при применении ионообменных фильтров следует использовать отдельные адсорбенты для различных классов загряз-

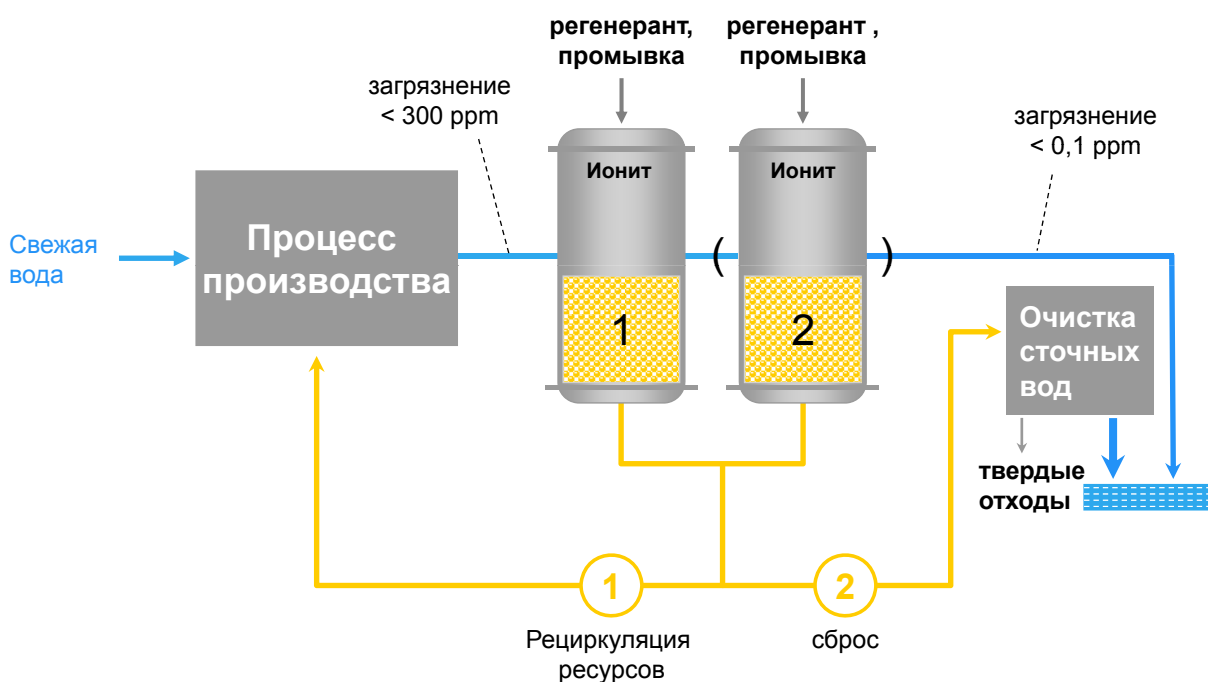


Рисунок 2
Принцип прямой фильтрации

няющих веществ. Следует последовательно использовать ионообменник селективный к катионам и ионообменник селективный к анионам. Загрязнения, содержащие анионы тяжелых металлов, обусловлены присутствием металло-цианидных-комплексов или оксоанионов хрома, молибдена, вольфрама, ванадия, соли мышьяковой кислоты и соли сурьмяной кислоты.

При оптимальных рабочих условиях ионообменные фильтры способны снизить концентрацию загрязняющих веществ до менее чем 0.1 ppm. В ряде случаев, возможно достижение показателей по остаточным концентрациям менее 0.01 ppm.

После отработки ионообменных фильтров необходима их регенерация. Возникает следующий, очень важный вопрос – что делать с израсходованным регенерационным раствором

Оптимальным вариантом является повторное использование израсходованного регенерационного раствора в процессе производства (рисунок 2, поток (1)). Для того, чтобы можно было воспользоваться данным вариантом, метод регенерации должен быть адаптирован к производственному процессу за счет правильного выбора химического состава и концентрации регенерационного раствора.

Если повторное использование невозможно, необходима очистка израсходованного регенераци-

онного раствора. (рисунок 2, поток (2)). Во многих случаях используется реакция осаждения, в ходе которой загрязняющее вещество химически преобразуется в нерастворимое в воде твердое вещество, которое можно сжечь, отправить на свалку или использовать в качестве сырья в процессе **экстракции металлов**.

Концепция прямой фильтрации с очисткой израсходованного регенерационного раствора имеет смысл в случае, если процесс обеспечивает значительное уменьшение потока сточных вод. Как правило, то означает, что объем потока израсходованного регенерационного раствора в 10 раз меньше исходного потока сточных вод.

В целом, концепция “прямой фильтрации” позволяет решить две задачи. Во-первых, обеспечить соблюдение требований и норм, действующих в отношении сточных вод; во-вторых, более эффективно использовать ценные материалы.

КОНЦЕПЦИЯ ФИЛЬТРА ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ИЛИ ЗАВЕРШАЮЩЕЙ ОЧИСТКИ

Концепция использования фильтра дополнительной или завершающей очистки (рисунок 3) – используется предшествующий пример по тяжелым металлам.

Сначала сильно загрязненные сточные воды (как

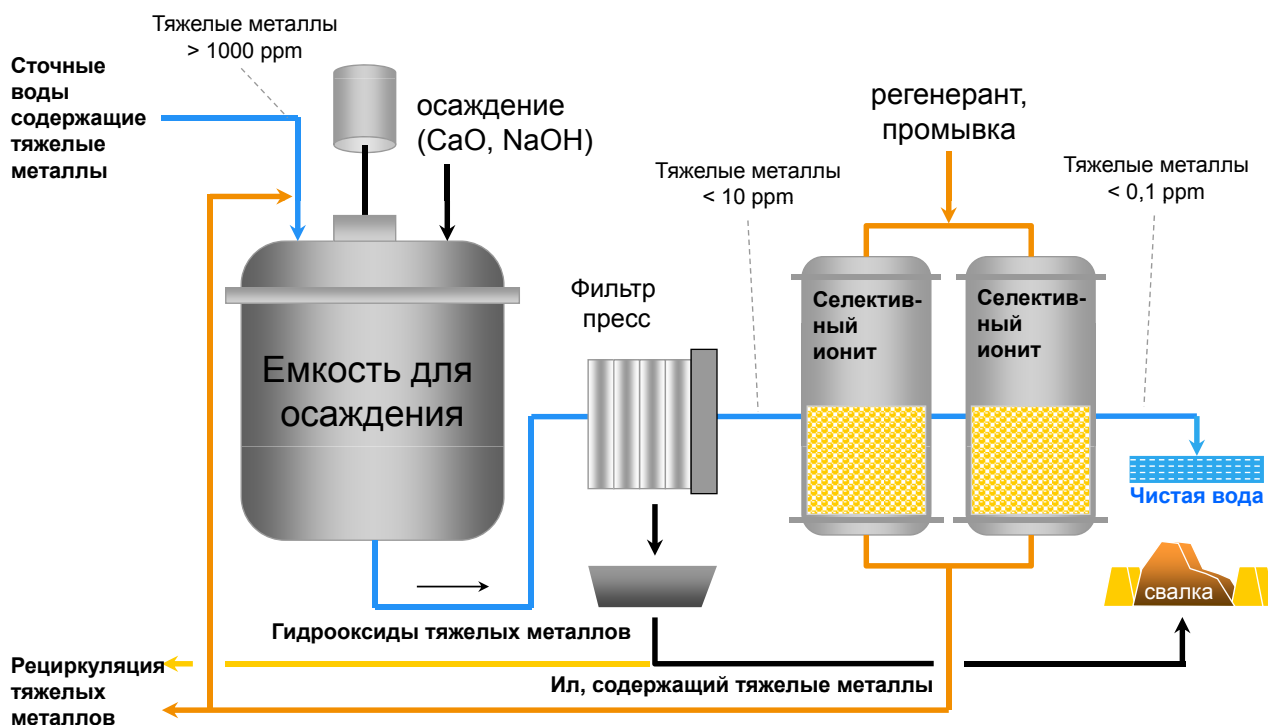


Рисунок 3
Принцип “фильтра завершающей очистки”

правило, концентрация загрязняющих веществ составляет > 1 гр./литр) проходят стадию очистки на основной установке. В данном случае, осуществляется осаждение ионов металла через дозировки известкового молока и/или щелочи. Ионы металла преобразуются в умеренно растворимые гидроксиды и могут быть удалены посредством фильтрования.

Как правило, процесс осаждения позволяет очистить сточные воды от 99% загрязняющих веществ. В случае исходной концентрации 1000 ppm, при удалении 99% остаточная концентрация составляет 10 миллиграмм/литр, что обычно слишком много для непосредственного сброса в среду.

С тем, чтобы обеспечить соблюдение действующих норм, производится окончательная очистка сточных вод с использованием ионообменного фильтра.

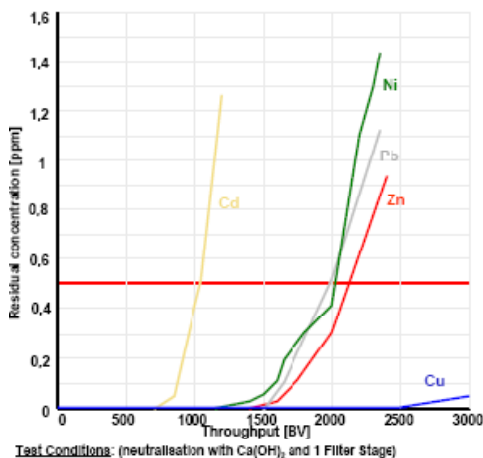
На данном этапе, ионообменный фильтр обеспечивает снижение концентрации загрязняющих веществ, с эффективностью 99%. В итоге, очистка на основной установке и с помощью фильтра завершающей очистки обеспечивает удаление 99,99% загрязняющих веществ, как правило, остаточная концентрация составляет менее 0.1 ppm.

Израсходованный регенерационный раствор обычно снова используется на этапе очистки на основной установке. В случае, указанном на рисунке 3,

это означает, что раствор поступает в отстойник. В результате, происходит только один повторный сброс сточных вод. На рисунке 3 это фильтр-пресс. Как-либо иные методы очистки или сброса израсходованного регенерационного раствора не требуются. Содержащая тяжелые металлы пульпа поступает на свалку. В случае, если она содержит остатки только одного тяжелого металла (моно-пульпа), возможно ее использование в плавильных печах в качестве сырья.

Концепция сочетания основной очистительной установки и фильтра завершающей очистки не ограничивается применением для удаления тяжелых металлов. Она может также применяться для удаления токсичных анионов, таких как солей хромовой кислоты, борной, мышьяковой кислоты и т.д. Она может также применяться для удаления органических загрязнений. В частности, для удаления фенола может вначале использоваться десорбция паром с последующим завершающим удалением адсорбирующими смолами. Адсорбирующая смола регенерируется паром, после чего конденсат подается обратно в десорбер.

В случае применений ионообменного фильтра завершающей очистки, как правило, используются реакции селективного ионного обмена. В основном, это обусловлено тем, что данные типы сточных вод



Test Conditions: (neutralisation with Ca(OH)₂, and 1 Filter Stage)

	Feed	Effluent
pH	6	(10 g/l)
Ca	10g/l as CaCl ₂	< 500 ppb for more than 2500 BV
Cu	3,1 ppm	< 500 ppb until 2000 BV
Ni	3,1 ppm	< 500 ppb until 2100 BV
Zn	3,1 ppm	< 500 ppb until 2100 BV
Pb	5,7 ppm	< 500 ppb until 2100 BV
Cd	6,1 ppm	< 500 ppb until 1050 BV
Temperature	20 °C	
Spec. flow rate	10 BV/h	
Operating Capacity	approx. 27 g/l resin (until breakthrough of Cd)	approx. 31 g/l resin (until breakthrough of Zn; in absence of Cd)

Рисунок 4

Кривые проскока по ионам различным тяжелым металлам. Используется вода с этапа известкового осаждения. Используется Lewatit® TP 207.

содержат значительные количества нейтральных солей, которые добавляются на этапе очистки по основной нагрузке. К примеру, в установках осаждения, для корректировки pH добавляются значительные количества извести и щелочи. В результате генерируются высокие концентрации кальция и натрия. Поскольку оба из указанных катионов конкурируют с тяжелыми металлами в процессе ионообменных реакций, наиболее эффективны селективные ионообменные фильтры.

Кривые по эффективности фильтрации (кривые проскока) различных тяжелых металлов присутствующих в сточных водах одного типа, приведены на рисунке 4. Приводится сравнение исходных концентраций ионов металлов с концентрациями после фильтрации. Из-за предварительной очистки осаждением, вода содержит очень значительные количества кальция (10 грамм/литр в виде CaCl₂).

Несмотря на высокую концентрацию кальция, ионы тяжелого металла эффективно удаляются Lewatit® TP207, смолой IDA. На первой стадии фильтрации, остаточные концентрации составляют менее 0.1 ppm. Данный показатель, как правило, обеспечивает соблюдение законодательства об охране окружающей среды.

На определенной стадии, остаточные концентрации металлов внезапно возрастают. Следует отметить, что все ионы не проскакивают одновременно. В приведенном примере первым проскакивает кадмий, последней медь. Порядок проскока металлов более или менее соответствует показателям по селективности.

Кадмий обладает наименьшей селективностью

из всех ионов металлов, что обуславливает ранний проскок кадмия.

Возвращаясь к концепции завершающего фильтрования, важно отметить, что после этапа очистки по основной нагрузке может возникнуть необходимость корректировки pH. В частности, после очистки осаждением, показатель pH может быть слишком высок для эффективного использования ионообменных смол. Это обуславливается тем, что при высоких уровнях pH тяжелые металлы могут быть в той форме, которая не допускает взаимодействия с функциональными группами. Это могут быть негативно заряженные гидроксил-комплексы (в частности, цинка, свинца, кадмия и алюминия), либо это может быть обусловлено тем, что при высоких уровнях pH металлы присутствуют как гидроксид-частицы в коллоидальной форме. Поскольку обе формы не могут быть адсорбированы катионообменными смолами, необходимо снизить уровень pH до уровня между pH = 5 и pH = 7. Это обеспечит обратное растворение коллоидов и/или обратную трансформацию металлов в катионную форму.

Также важным аспектом, который следует принять во внимание, является наличие в потоке сточных вод комплексообразующих агентов, таких как EDTA (этилендиаминтриуксусной кислоты), NTA (цианоуксусной кислоты) и цианида. Соответствующие комплексообразующие агенты должны быть разрушены (окислением) до подачи на ионообменный фильтр.

Кроме того, следует избегать применения осаждения сернистыми соединениями (сульфиды, тиолы, тиазолы, тиокарбамиды) в сочетании с фильтрами

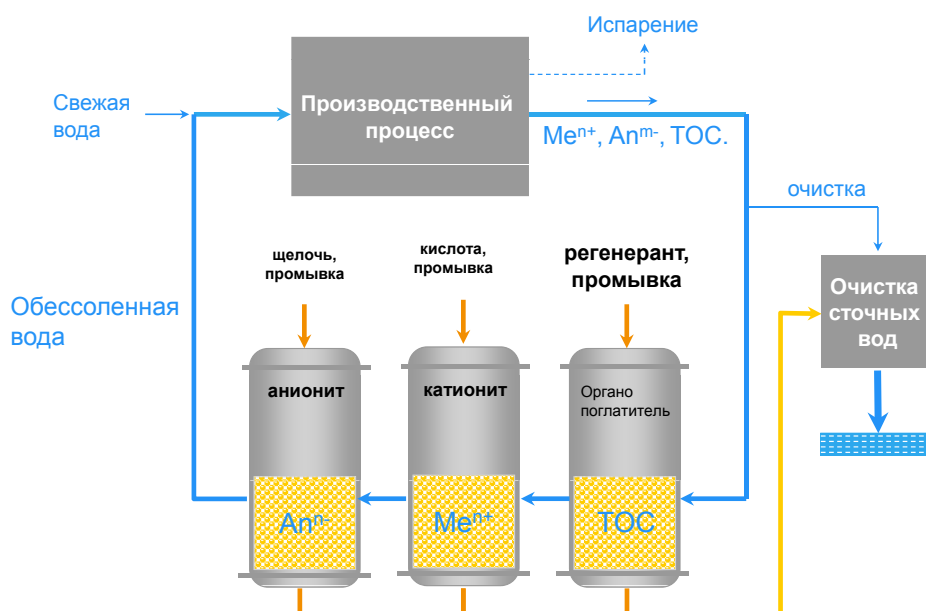


Рисунок 5
 Схема работы установки рециркуляции воды

завершающей очистки. Не только потому, что данные химические соединения слишком токсичны, но и потому, что они обуславливают очень неприятный запах при регенерации ионообменного фильтра кислотой.

Кроме того, в случае сочетания осаждения гидратами окиси и очистки ионообменными смолами как правило удается обеспечить соблюдение норм по концентрациям (загрязняющих веществ) в очищенных сточных водах. Соответственно, можно сделать вывод о том, что применительно к данной концепции осаждение сульфидными реагентами – неэффективная трата денег, даже без учета их токсичности и отвратительного запаха. Использование сульфидных реагентов можно рассматривать только в том случае, если осаждение используется как автономный этап очистки. В данном случае, только гидроксидного осаждения недостаточно для того, чтобы достичь концентраций тяжелых металлов в диапазоне ppb.

Наконец, следует обратить внимание на необходимость регулярной обратной промывки, особенно в случае использования ионообменников для завершающей очистки стоков из фильтр-прессов. Данная необходимость обусловлена тем, что потоки из фильтр-прессов всегда содержат взвешенные твердые частицы, особенно в начале нового цикла фильтрации. Твердые частицы скапливаются внутри фильтрующего слоя. Кроме того, твердые частицы образуются в слое ионита на стадии пост-осажде-

ния и в результате кристаллизации.

В случае, если не обеспечивается тщательное удаление данных частиц, их присутствие может повлиять на эффективность процесса очистки, а также снизить срок службы ионообменной смолы.

КОНЦЕПЦИЯ РЕЦИРКУЛИИ ВОДЫ

При некоторых процессах, в основном при промывании готовых изделий, генерируются сточные воды с незначительным уровнем загрязнения и с низкой концентрацией солей. Концентрация солей может быть даже ниже, чем в сырой воде. В некоторых случаях целесообразна рециркуляция воды с использованием процесса ионного обмена. Получаемая в результате деминерализованная вода может быть повторно использована в производственном процессе.

Схема процесса приведена на рисунке 5. Установка включает в себя катионообменный и анионообменный фильтры. Катионы замещаются протонами (H^+), анионы замещаются гидроксильными ионами (OH^-). Протоны и гидроксильные ионы вступают в реакцию и образуют воду. Вниз по потоку от ионитного фильтра, концентрации солей очень низкие, проводимость вполне может быть менее $5 \mu S/cm$. Если необходима более низкая проводимость, можно добавить смешанный фильтрующий пласт ($>18 M\Omega \cdot cm$). Вода ультрачистого качества может быть получена при использовании готовых к использованию ионообменных смесей

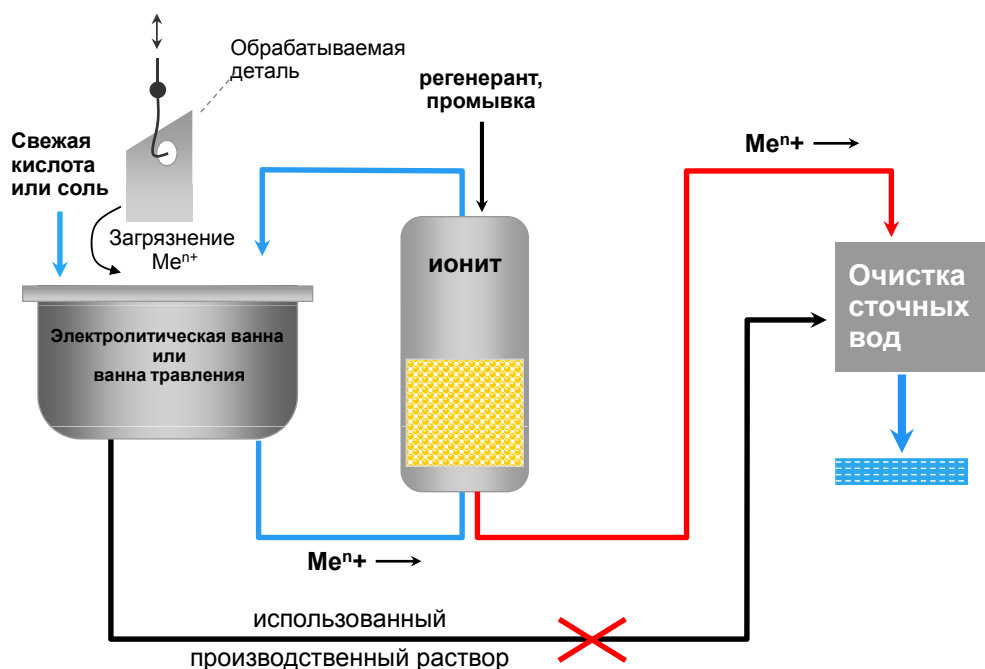


Рисунок 6
Схема процесса рециркуляции технологических растворов

Если промывочная вода также содержит ионные детергенты (увлажнители), необходимо использование поглощающего фильтра. В этих случаях используются активный уголь или адсорбирующая смола.

Без поглощающего фильтра, катионные моющие средства необратимо загрязняют катионообменные смолы. Схожим образом, анионные моющие средства блокируют сильноосновные ионообменники. Соответственно, данные вещества должны быть удалены до попадания в ионообменные фильтры.

Стандартными продуктами, используемыми в установках по рециркуляции воды, являются макропористые сильнощелочные смолы (в частности, Lewatit® SP112) в сочетании со слабоосновным полимером (в частности, Lewatit® MP64). В случае, если промывочная вода содержит высокие концентрации слабощелочных анионов, в частности CN^- , H_2BO_3^- , HSiO_3^- or HCO_3^- , следует рассмотреть возможность использования третьего ионообменного фильтра. В данном фильтре будет использоваться сильноосновной полимер, такой как Lewatit® K 6362. Слабоосновной полимер сам по себе не сможет обеспечить захват данных ионов.

В случае использования сильноосновного полимера, никогда не следует допускать перегрузки и переполнения слабоосновного фильтра. В противном случае возникает опасность необратимого сцепления определенных ионов, в частности, ме-

тал-цианид-комплексов, солей хромовой кислоты и иных компонентов. Они не могут быть удалены с сильноосновных установок. Комплексообразующие агенты на основе карбоновых кислот, аминокислот и фосфоновой кислоты могут необратимо адсорбироваться ионообменными смолами.

Если вода содержит взвешенные твердые частицы, вкрапления масла или эмульгированные масла, данные вещества должны быть удалены до контакта с ионообменной смолой. Необходимо выполнить соответствующую предварительную очистку путем расслоения эмульсии, фазового разнесения или фильтрования

Сильные оксиданты, в частности, свободный хлорин или пероксиды, не должны контактировать с ионообменными фильтрами. Данные реагенты вредны для ионообменников, так как они окисляют функциональные группы, а также полимерную основу гранул.

Другой характерной проблемой для установок рециркуляции воды является рост бактерий и водорослей. Разрастание водорослей в емкостях может быть уменьшено за счет использования для стен емкостей материалов, не пропускающих свет. Также возможна дезинфекция при установке внутри емкостей ламп ультрафиолетового излучения. Рост водорослей может быть уменьшен за счет использования неокисляющих дезинфицирующих средств.

В случае загрязнения бактериями хорошие результаты дает очистка каустиком с тщательной промывкой обратным потоком жидкости. В случае сильного бактериального загрязнения возможно кратковременное применение более агрессивными дезинфицирующими средствами.

РЕЦИРКУЛЯЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ

Технологическим потоком является водный раствор, содержащий достаточно значительные концентрации активного химического реагента. Активный химический реагент выполняет определенную функцию в соответствующем технологическом процессе. Он осаждается, либо может вступать в реакции на поверхности, либо может использоваться в качестве продукта извлечения в химическом синтезе. Примеры соответствующих процессов:

- травление поверхностей с помощью кислот или соляных растворов (в частности, пассивация алюминия в ваннах серной кислоты, протравливание стали или удаление ржавчины в хлористоводородной кислоте);
- пассивация (поверхностная протравка) металлических поверхностей растворами соли (в частности, фосфатирование);
- нанесение электрохимического покрытия на поверхности (цинк, никель, медь, хром);
- химическое и механическое полирование пластин диоксида кремния;
- синтез органических продуктов с использованием гидрата гидразина

Для всех перечисленных процессов, в конечном счете, необходима очистка технологической емкости по следующим причинам:

- потребления активного химического реагента
- генерирования побочных продуктов и накопления вследствие процессов коррозии на рабочих поверхностях

Расходуемые активные химические реагенты могут быть заменены. В частности, расходуемую кислоту в ванне травления можно заменить свежей кислотой. Цинк, медь, никель, хром и т.д., используемые для нанесения гальванического покрытия на металлические поверхности, могут быть заменены путем установки свежего анодирующего материала или добавления химических реагентов.

Побочные продукты и продукты коррозии со временем **накапливаются**. При достижении критической концентрации они оказывают негативное воздей-

ствие на процесс поверхностной обработки, страдает качество. Данное воздействие может проявляться как наличие пятен на поверхности или как ослабление коррозионной стойкости поверхностного слоя.

Если загрязняющие вещества не могут быть удалены из технологической емкости, по прошествии определенного времени следует заменить саму емкость. В случае замены следует учитывать следующие факторы (экономические и связанные с охраной среды):

- активные химические реагенты, содержащиеся в технологической емкости (кислоты, соли, иные реагенты) будут утеряны и потребуются их замены;
- достаточно большие объемы израсходованного раствора из технологической емкости необходимо будет очистить в достаточно мощных установках по очистке сточных вод;
- одновременное формирование и необходимость сброса достаточно большого объема вторичных отходов (в частности, шлама с высокой концентрацией металлов).

Ионообменники могут использоваться для селективного удаления побочных продуктов и иных загрязняющих веществ из определенных технологических емкостей. В результате, утрачено будет незначительное количество активных химических реагентов. Возможно применение ряда уникальных процессов данного типа.

а) Рециркуляция ванн хромирования

Ванны хромирования содержат хромовую кислоту и используются для хромирования стальных поверхностей. В ваннах хром VI, хром присутствует в анионной форме. Под воздействие коррозии, ванна хромирования засоряется катионами железа и и других металлов, в частности, никеля и бронзы. Кроме того, в результате побочной реакции, образуется хром III. В случае, если концентрации железа и иных загрязняющих примесей достигают критических уровней, ухудшается качество покрытия. В отношении железа и хрома III, критическими концентрациями являются концентрации порядка 5 грамм/литр.

Чтобы удалить загрязняющие примеси с помощью ионообменника, следует вначале охладить ванну до комнатной температуры и снизить концентрацию CrO_3 до 100 грамм/литр. В противном случае смола может быть повреждена в результате окисления.

Для удаления катионов металлов используется сильнокислотная смола Lewatit® SP112. При опре-



деленных условиях нагрузка по катионам металлов может составлять до 20 грамм/литр. Фильтр не оказывает воздействия на ионы хрома VI, поскольку катионообменный фильтр не может адсорбировать анионы.

Перед закачкой очищенного электролита хрома (VI) обратно в ванну, производится выпаривание для получения исходной концентрации раствора в ванне.

б) Рециркуляция хлористоводородной кислоты

При травлении стальных поверхностей хлористоводородной кислотой, ионы железа (II) растворяются в кислоте. Путем дозирования H_2O_2 , железо (II) может быть окислено для формирования железа (III), формирующего хлорокомплекс $[FeCl_4]^-$ – темного цвета. Данный комплекс образует сильные связи с сильноосновными анионообменными смолами, такими как Lewatit® K 6362. Путем процеживания кислоты через фильтрующий слой ионообменника можно получить остаточные концентрации железа менее 1 ppm. Регенерация осуществляется путем промывания фильтрующего слоя водой. Из-за низкой концентрации хлорида в регенерационном растворе, отрицательно заряженный хлорокомплекс дестабилизируется. В результате положительно заряженные катионы железа высвобождаются и вымываются из фильтрующего слоя. Данный процесс очень эффективен как для первичной грубой очистки, так и для окончательной очистки.

с) Рециркуляция серной кислоты

Серная кислота используется в больших количествах при анодировании алюминиевых поверхностей в случае использования так называемого “Eloxal” процесса. За счет коррозии алюминий накапливается в технологической емкости, при достижении определенных концентраций необходима очистка.

Очистка кислоты в емкости осуществляется за счет процесса “замедления реакции кислоты”. Основным принципом является адсорбция кислоты сильноосновным анионообменным фильтром. Катионные примеси Al^{3+} отталкиваются смолой (так называемый “доннановский эффект”) и отделяются от кислоты.

Обычно кислота нагнетается в тонкий фильтрующий слой, заполненный специальной смолой. На выходе колонны существуют различные фракции, одна над другой. Первая фракция – чистая вода, оставшаяся после предшествующего цикла. Она может храниться в буферной емкости и использоваться на других стадиях процесса. Следующая за водой

фракция содержит загрязняющие примеси, в данном случае ионы Al^{3+} вместе с противоионом сульфата. Данная фракция сбрасывается в установку очистки сточных вод. Наконец, в колонне присутствует фракция, содержащая ингибированную (замедленную) кислоту. Как только данная фракция поступает на выход колонны, поток прерывается, чтобы не допустить потери кислоты. На данной стадии, осуществляется регенерация колонны и адсорбированная кислота вымывается чистой водой. Подача воды осуществляется против потока воды. В результате, кислота, присутствующая в значительных концентрациях, гидравлически выталкивается из колонны и нагнетается обратно в ванну.

Для поддержания постоянного объема кислотной ванны, объем кислоты, откачиваемой из ванны и объем воды, используемой для регенерации колонны, должны быть абсолютно равными.

Процесс называется процессом замедления кислоты, поскольку кислота выходит позже соли. Поток кислоты замедляется за счет адсорбции в фильтрующем слое.

В процессе работы и в процессе регенерации скорость потока относительно низкая. Проскок кислоты имеет место после подачи кислоты в объеме примерно равном объему одного фильтрующего слоя. Длительность одного цикла обслуживания/регенерации составляет примерно один час.

Эффективность процесса наиболее высока при концентрации кислоты в диапазоне 10 - 20 процентов. Концентрация катионов металла в технологической емкости может поддерживаться на постоянном уровне от 5 грамм/литр - 10 грамм/литр. Данный метод не следует использовать для глубокой очистки кислоты.

LANXESS разработала специальную смолу для замедления кислоты – торговое наименование Lewatit® K 6387. Поскольку гранулы очень мелкие (0.35 мм диаметром), полимер обеспечивает значительно более высокую эффективность по разделению по сравнению с хроматографическими материалами. Соответственно, загрязняющие примеси и кислота могут быть быстро отделены друг от друга, что предотвращает потери кислоты.

д) Рециркуляция гидразин-гидрата

При синтезе активных органических материалов, в частности, пестицидов или лекарственных форм, часто используется гидразин-гидрат в 30% водном растворе. В ходе реакции производится хлористоводородная кислота, которая присутствует в растворе.

После реакции, водный раствор гидразин-гидрата может быть отделен от органической фазы и повторно использован после удаления хлористоводородной кислоты.

Хлористоводородная кислота может быть удалена с помощью сильноосновной ионообменной смолы (в частности, Lewatit® К 6362) в ОН-форме. При данном процессе, ОН реагирует с H^+ хлористоводородной кислоты, оставшийся ион хлорида сцепляется с функциональной группой. Смола может быть легко регенерирована щелочью.

Израсходованный регенерационный раствор из ионообменника оказывает незначительное воздействие на окружающую среду, по сравнению со сбросом всего содержимого технологической емкости. Кроме того, объемы сброса израсходованного регенерационного раствора практически постоянны, что позволяет использовать небольшую установку для очистки сточных вод. Преимущества для пользователя - возможность применения более простых процессов очистки и экономия, обусловленная тем, что нет необходимости приобретать новые химические реагенты. Очень существенным преимуществом является постоянное качество технологического раствора, что обуславливает более высокое качество продукции и согласованность методов, используемых предприятием в целом.

Кроме уже перечисленных, можно привести ряд других примеров очистки и повторного использования технологических растворов, что обуславливает значительное увеличение срока использования.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ

Для производства определенных продуктов и химических реагентов можно применять различные способы производства. Возможен выбор различных материалов, добавок, растворителей, источников энергии и т.д. В зависимости от выбора, промышленная деятельность может существенно влиять на качество окружающей среды.

При систематической модернизации производственных процессов, можно добиться того, что производство будет более экологически безопасным. Токсичные химические вещества можно заменить менее токсичными. Энергопотребляющие процессы можно заменить энергосберегающими. Использование и загрязнение воды может быть снижено за счет использования альтернативной среды.

Модернизация процессов является наиболее эффективным подходом к защите окружающей

среды. Данный подход может быть также наиболее затратным в плане усилий и денежных средств. Это обусловлено тем, что изменение одной стадии производственного процесса может иметь серьезные последствия для остальных стадий производства. Соответственно, во многих случаях, необходима полная модернизация всего процесса. Это объясняет тот факт, что планы по модернизации производственного процесса, как правило, реализуют новые, создаваемые с нуля, предприятия. В большинстве случаев слишком велики затраты на смену всего оборудования действующих предприятий, срок амортизации которых как актива еще не истек.

Ниже приведены три примера модернизации процессов.

а) Новый процесс производства хлора и каустика.

Возможно, в качестве наиболее удачного примера успешной модернизации, следует рассматривать разработку мембранного электролизера для производства хлорина.

Ранее широко использовался, а в некоторых случаях до сих пор используется, электролизер с ртутным катодом. Значительные объемы ртути нагнетались в промышленные установки. Использовались тонны опасной ртути, что обуславливало значительные риски для людей и окружающей среды; кроме того, удельное потребление энергии было достаточно высоким.

В 1960-х существенно возросла обеспокоенность в связи с рисками при работе с ртутью и ее соединениями, особенно в Японии, что было обусловлено инцидентом в заливе Минамата, имевшим самые серьезные последствия для сотен рыбаков и их семей.

После данного инцидента, были приложены значительные усилия по модернизации процессов производства хлорина и щелочи с использованием ртути. В результате был разработан процесс с использованием мембранного электролизера, позволяющий полностью отказаться от применения ртути. Кроме того, данный процесс обеспечивает более эффективное использование электроэнергии.

Основным решением является разделение катодной и анодной камер ионообменной мембраной. Данная мембрана является продуктом высоких технологий, стоимость – несколько тысяч долларов за квадратный метр. Помимо высокой цены, мембрана очень чувствительна к засорению примесями, содержащимися в растворе электролизера.



Рисунок 7

Схема процесса рециркуляции технологических растворов

Критическими загрязняющими примесями являются соли кальция и магния, содержащиеся в исходном материале, используемом для производства хлорина; каменная или солончаковая соль. Поскольку мембрана очень чувствительна к примесям, установлены жесткие нормы по предельным концентрациям – не более нескольких ppb. Если концентрация кальция и магния регулярно превышает 20 ppb, мембрана может быть необратимо повреждена и потребуются ее замена.

Целесообразность промышленного использования процесса на основе мембранного электролизера в основном определяется возможностью применения технических методов для удаления остаточной жесткости по раствору, содержащему 30% солей щелочного металла. На этапе исследований и разработок было установлено, что селективные иониты типа IDA- и АМРА позволяют справиться с этой задачей.

На сегодняшний день процесс на основе мембранного электролизера применяется сотнями предприятий в различных странах. На большинстве данных предприятий соляной раствор сначала очищается осаждением, после чего осуществляется глубокая очистка селективными ионитами. Не будет преувеличением сказать, что реализация данной экологичной и экономичной технологии была бы невозможна без наличия необходимых ионитов.

б) Новые методы электрохимического извлечения металлов

Еще один интересный пример успешной модернизации – модернизация процессов электрохимического извлечения металлов. Здесь иониты могут заменить жидкостно/жидкостные экстрактанты ;

химические реагенты, имеющие ряд недостатков (экологических и экономических). Недостатки следующие:

- жидкостные экстрактанты токсичны
- жидкостные экстрактанты разбавляются керосином, соответственно, являются пожароопасными и взрывоопасными
- жидкостные экстрактанты частично растворимы в воде, соответственно, производится из сброс со сточными водами
- различные жидкостные экстрактанты, используемые для последовательной обработки, загрязняются и становятся менее эффективными
- взвешенные твердые частицы негативно влияют на жидкостные экстрактанты
- жидкостные экстрактанты очень дороги

Напротив, преимуществами ионообменников являются следующие:

- ионообменники не токсичны
- ионообменники не взрывоопасны
- ионообменники нерастворимы в воде и не загрязняют воду
- ионообменники могут быть легко разделены с помощью экранов и не обуславливают перекрестного загрязнения
- ионообменники могут быть легко очищены при обратной промывке
- ионообменники могут быть приобретены по разумным ценам

В процессах электрохимического извлечения металлов ионообменные фильтры могут применяться в обычных фильтрационных колоннах. Здесь они

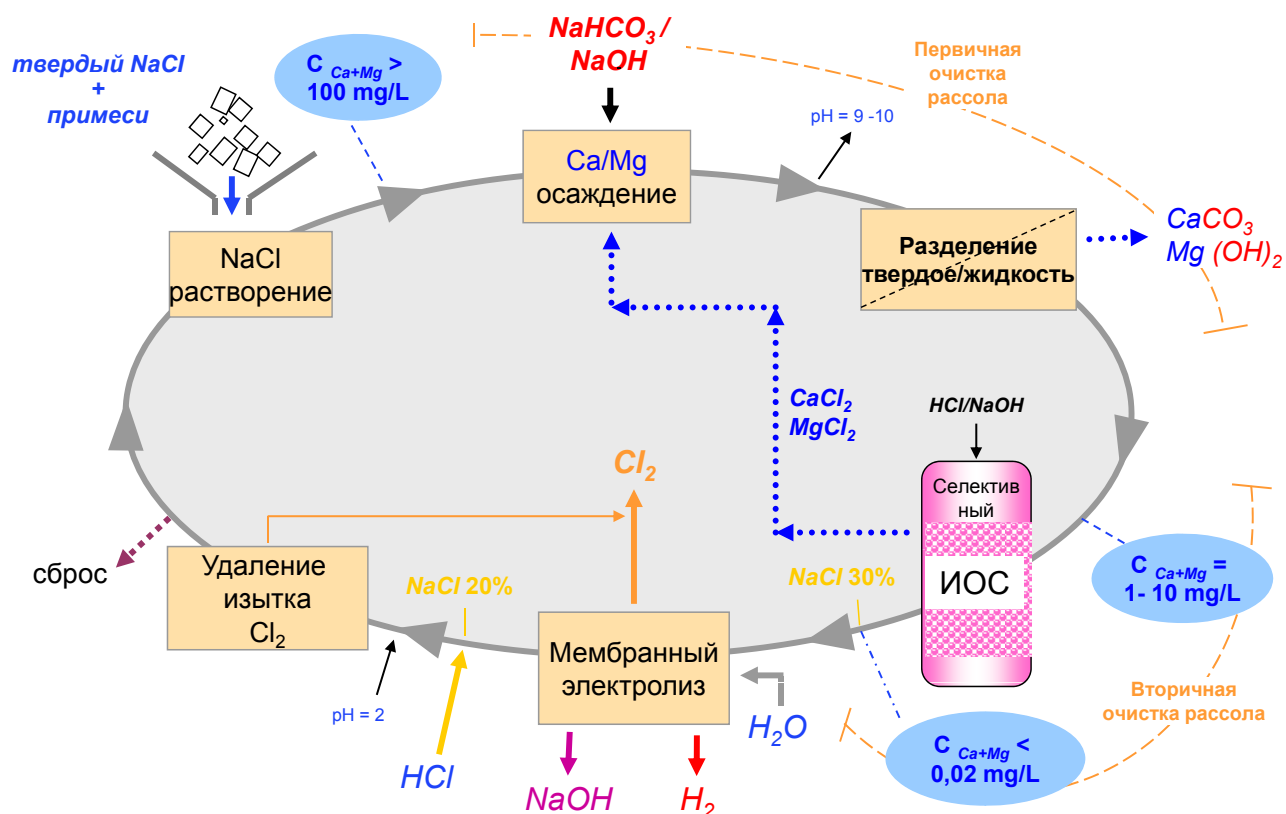


Рисунок 8

Пример удачной модернизации процесса:

Теперь при производстве хлора можно вообще не использовать токсичную ртуть. Это стало возможным в связи с появлением селективных ионообменных фильтров, обеспечивающих необходимую очистку соляного раствора, что, в свою очередь, позволяет использовать чувствительные мембраны для электролитических ячеек

обеспечивают экстракцию металлов из обработанной руды (насыщенных растворов). Также применяется дополнительная технология. Данный процесс имеет название “Полимер в Насыщенном Растворе” или RIP. Гранулы ионообменной смолы смешиваются с уже отстоявшимся и нефильтрованным насыщенным раствором. Полимер обеспечивает экстракцию ценных металлов из раствора и из пор частиц руды.

После экстракции насыщенные гранулы отделяются от пульпы экранами. С учетом малых объемов пульпы, более эффективным является использование гранул полимера с большим чем обычно размером частиц. С этой целью, LANXESS разработала специальный тип монодисперсной смолы с диаметром частиц 0.8 мм. Примером продукта данного типа является так называемая “Извлекающая Смола”, “Lewatit® TP207 XL”.

С учетом высоких скоростей соответствующих технологических потоков и наличия мелких частиц, любой процесс отделения твердого вещества/жидкости очень сложен, и требует значительных денеж-

ных и временных затрат. RIP-процесс имеет очень существенное преимущество – он не требует разделения твердого вещества/жидкости до экстракции. Еще одним преимуществом является более высокая эффективность по экстракции, поскольку извлекаются также ионы металла, содержащиеся в порах частиц. Помимо прочего, это означает меньшие объемы сбросов тяжелых металлов в окружающую среду, поскольку утилизация рудных остатков, как правило, осуществляется в отвалах.

На сегодняшний день имеются опытные установки, использующие данную технологию. Учитывая перечисленные преимущества, предполагается, что в ближайшее время ионообменные фильтры все чаще будут заменять жидкостно/жидкостные экстрактанты.

с) Глубокая очистка биодизельного топлива.

Для очистки биодизельного топлива, необходимо отделить глицерин, при этом остаточные концентрации должны быть малы, не более нескольких ppm. В противном случае, глицерин будет приводить к раз-



ложению сплавов моторного блока.

Поскольку глицерин очень хорошо растворяется в воде, предшествующие процессы были основаны на размывании биодизельного топлива водой.

После размывания возникает не только достаточно нетривиальная проблема фазового разнесения биодизельного топлива и промывочной воды. Возникает еще одна проблема – что делать с промывочной водой, которая содержит значительные концентрации органических веществ (с учетом ТОС (содержание общего органического углерода) и BOD (биологического дефицита кислорода)). Вода может быть очищена в установке биохимической очистки или путем дистилляции. Оба метода очистки затруднительны. В первом случае требуются большие площади, во втором слишком существенен расход энергии. Как альтернатива, глицерин может быть удален при использовании сильнокислотных катионообменных смол (Lewatit® GF 202). В данном процессе, катионообменная смола скорее выступает в качестве адсорбера для гидрофильных веществ, чем в качестве ионита. За счет полярности функциональной группы обеспечивается адсорбция гидрофильных веществ через водородные мостики.

В результате, адсорбер адсорбирует не только глицерин, но и другие загрязняющие примеси, в частности, остатки солей, мыла и т.д.

Регенерация осуществляется безводным метанолом, который удаляет загрязняющие примеси и не допускает попадания воды в смолы.

Основным преимуществом данного процесса является то, что использованный для регенерации метанол может быть использован на другом технологическом этапе производства биодизельного топлива. Это означает отсутствие потока сточных вод из ионообменника. Метанол используется дважды и полностью потребляется.

Приведенные три примера являются примерами полной модернизации процесса. Все остальные процессы рециркуляции технологического потока следует рассматривать как примеры частичной модернизации процесса

ООО LANXESS

Руководитель отдела ионообменных смол по СНГ Мария Дикусар

ММДЦ «Москва-Сити», Башня «Федерация»

123100 РФ г. Москва Пресненская наб., 12

Тел.: +7 495 234 2080, факс: +7 495 956 6279

e-mail: maria.dicusar@lanxess.com

www.lanxess.ru, www.lewatit.com

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Примеры, приведенные в данной статье, свидетельствуют о том, что возможно различное использование ионообменных фильтров для очистки или предотвращения попадания опасных соединений в сточные воды. Ионообменные фильтры являются мощными средствами в инструментарию специалистов по очистке сточных вод. Данные средства могут использоваться отдельно или в сочетании с иными методами очистки.

Концепции очистки воды с использованием ионообменных фильтров могут быть различными, в частности, наиболее простой подход предусматривает установку дополнительного оборудования “на выходе трубопровода”. Возможно использование средств, интегрируемых непосредственно в процесс.

Как видно из приведенных примеров, ионообменные фильтры обеспечивают практичные и рентабельные решения проблем за счет использования принципа селективности. Селективность рентабельна, поскольку химические реагенты и энергия расходуются для очистки от определенного целевого компонента, без воздействия на остальные, не опасные компоненты.

Помимо преимуществ селективности, очень важным фактором является наличие различных типов ионообменников и адсорбирующих смол, что позволяет специалисту сделать оптимальный выбор для конкретного применения.

Важно отметить, что работы по разработке и совершенствованию специальных адсорберов продолжаются. LANXESS всегда стремится к дальнейшему совершенствованию своей продукции и созданию новых продуктов для новых областей применения. Задачей LANXESS является наличие на данный момент и в последующем специализированных продуктов для очистки сточных вод; LANXESS заботится об охране окружающей среды.

©2009 – все права защищены

LANXESS
Energizing Chemistry