

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
(КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ)

На правах рукопису
УДК 628.34:546

МІТЧЕНКО Тетяна Євгенівна

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ОЧИСТКИ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ РОЗЧИНІВ І ВИРОБНИЧИХ
СТІЧНИХ ВОД ВІД МІКРОДОМІШОК МЕТАЛІВ

05.17.01 - технологія неорганічних речовин

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Київ - 1996



00752630 (N)

Дисертація є рукописом

Робота виконана в СП "Єврохім" та Інформаційному технічному
університеті України (Київському політехнічному інституті)

Офіційні опоненти: доктор технічних наук РОДА І.Г.
доктор технічних наук, професор
СТАТЮХА Г.О.
доктор хімічних наук, професор
ТАРАСЕНКО Ю.О.

Провідна організація: Харківський державний
політехнічний університет

Захист відбудеться "16" жовтня 1996 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої ради Д.01.02.02 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук при Національному технічному університеті України (Київському політехнічному інституті) за адресою 252056, Київ, Проспект Перемоги, 37, корпус N4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці університету.

Автореферат розіслано "16" вересня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої
ради, кандидат технічних наук

Т.І. МОТРОНЮК

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми

Перелік обов'язкових вимог до сучасних технологічних процесів вклучає високий рівень чистоти вихідних та цільових продуктів, екологічну безпеку технологій і організацію замкнутих водооборотних циклів. Однією з найбільш розповсюджених при виконанні зазначених вимог є проблема глибокої очистки технологічних розчинів і стічних вод від іонів металів.

В тих випадках, коли вихідна концентрація небажаних іонів відносно мала, а ступінь їх вилучення повинна бути високою, найбільш раціональним є використання сорбційних методів. Ці методи досить добре зарекомендували себе при вирішенні широкого кола задач, пов'язаних з глибокою очисткою стічних вод від токсичних металів до рівня гранично-допустимих концентрацій (ГДК), а також технологічних розчинів від домішок металів, вміст яких обмежено регламентними вимогами виробництв.

Однак, для більшості сорбційних процесів, що використовуються для зазначених цілей, характерний ряд недоліків:

- неповне використання ємкісних властивостей сорбентів, що пов'язано з неоптимальними умовами їхньої експлуатації, а також низькою ефективністю апаратурного оформлення процесів очистки. Результатом цього є підвищена витрата сорбентів і регенеруючих речовин, а також утворення полікомпонентних елюатів, утилізація металів з яких ускладнена;

- багатостадійність технологічних процесів, що викликана необхідністю перед- і післясорбційної обробки очищуваних розчинів;

- громіздкість обладнання і, відповідно, великі розміри площадок, зайнятих установками очистки, що пов'язано з проведенням сорбційних процесів при низьких швидкостях і в періодичному режимі;

- відносно низька економічна ефективність, обумовлена викладеними причинами, що веде до зростання собівартості продуктів виробництв.

Часткове чи повне виключення перерахованих недоліків дозволяє суттєво підвищити економічну та екологічну доцільність сорбційних процесів очистки технологічних розчинів і стічних вод від мікродомішок металів.

Слід відзначити, що інтенсифікація процесів сорбційної очистки водних розчинів від іонів металів є складною багатофакторною задачею, оптимальне вирішення якої передбачає використання комплексного підходу. Саме це обумовило постановку даної роботи.

Мета роботи полягає в розробці ряду теоретичних та прикладних проблем інтенсифікації процесів сорбції мікродомішок металів з водних розчинів багатокомпонентного складу на основі комплексного вивчення властивостей сорбційних систем і використанні запропонованого підходу при створенні високоєфективних процесів глибокої очистки технологічних розчинів і стічних вод.

Наукова новизна роботи

Вперше запропонований комплексний послідовний підхід до вирішення багатофакторних задач інтенсифікації сорбції мікродомішок металів з водних розчинів та показана ефективність його використання при розробці процесів очистки стічних вод і технологічних розчинів.

Сформульовані критерії порівняння ефективності дії різних сорбційних матеріалів в заданих умовах та розроблено алгоритм вирішення задачі вибору оптимального сорбенту і умов його експлуатації.

Обґрунтовано вибір раціонального апаратурного оформлення сорбційних процесів глибокої очистки водних розчинів від мікродомішок металів, який оснований на визначенні та розрахунку їх кінетичних, динамічних та технологічних параметрів.

Розроблені математичні моделі циклічних процесів сорбційної очистки водних розчинів від мікродомішок металів, організованих в періодичному та безперервному (ступінчато-протитічному) режимах; на основі цих моделей проведено оптимізацію процесів очистки стічних вод і технологічних розчинів за економічним критерієм та визначені оптимальні технологічні параметри їхньої реалізації.

Виявлені специфічні особливості сорбційного вилучення мікродомішок металів з водних розчинів складного сольового складу, пов'язані з комплексом та гідратуотворенням в фазі сорбенту, і встановлена кореляція ефективності сорбції зі ступенем реалізації різних видів взаємодії. Встановлені можливі шляхи активного впливу на процес сорбції за рахунок використання матеріалів з заданими комплексоутворюючими та структурними властивостями, сумішей сорбентів, а також модифікації іонітів для надання їм окислюючої здатності та підвищення акцепторної активності функціональних груп.

Практична цінність роботи

Розроблено методи розрахунку іонообмінних установок, які дозволяють не лише визначати технологічні параметри роботи окремих апаратів при заданих умовах ведення процесу, але й вирішувати задачі оптимізації роботи установок та вибору раціональної технологічної схеми очистки стічних вод і технологічних розчинів від мікродомішок металів.

Запропоновані та впроваджені в практику методи оцінки сорбційних властивостей різних іонообмінних матеріалів, що дозволяють проводити вибір оптимального сорбенту для очистки водних розчинів від мікродомішок металів.

Розроблені, випробувані у виробничих умовах та впроваджені нові конструкції високопродуктивних іонообмінних апаратів.

Одержані в роботі основні висновки та рекомендації використані при розробці вихідних даних для проектування промислових установок сорбційної очистки технологічних розчинів та стічних вод від мікродомішок металів.

Розроблені, випробувані в дослідно-промисловому масштабі та рекомендовані до впровадження технології

- очистки від кальцію розсолу хлориду натрію при одержанні хлору та каустичної соди методом електролізу з іонообмінною мембраною;

- очистки від заліза розсолу хлориду натрію при одержанні хлору та каустичної соди методом електролізу з ртутним катодом;

- очистки від токсичних кольорових металів промивних вод гальванічних виробництв з централізованою регенерацією іонітів та роздільною утилізацією металів;

- очистки від кадмію стічних вод виробництва ацетальдегіду.

Розроблені та впроваджені в промисловість технології:

- очистки від ртуті стічних вод виробництва хлора та каустичної соди;

- очистки від ртуті стічних вод установки демеркурізації люмінесцентних ламп;

- централізованої регенерації ртутьвміщуючого аніоніту.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Методологія оцінки ефективності процесів очистки водних розчинів від мікродомішок металів, що ґрунтується на комплексному вивченні фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей сорбційних матеріалів та технологічних параметрів процесів, розрахованих методами математичного моделювання.

2. Обґрунтування можливості інтенсифікації процесів сорбційної очистки водних розчинів від мікродомішок металів за рахунок знаходження оптимума між сорбційною і десорбційною здатностями іонітів.

3. Теоретичне обґрунтування та практичне підтвердження можливості удосконалення технологічних процесів сорбційної очистки за рахунок скорочення їхньої стадійності, яка основана на застосуванні сорбційних матеріалів та регенеруючих розчинів з заданими властивостями.

4. Критерії раціонального вибору апаратури для здійснення сорбційних процесів, основані на аналізі та співставленні кінетичних та динамічних параметрів.

5. Технологічні процеси сорбційної очистки стічних вод і технологічних розчинів різних виробництв від мікродомішок металів, які розроблені на основі вивчення рівноважних, кінетичних та динамічних характеристик сорбційних систем з використанням методів математичного моделювання та їх порівняльна техніко-економічна оцінка.

Декларація особистого внеску

В дисертації узагальнені результати досліджень, що проводились з 1976 по 1996 р.р. за програмами Міністерства хімічної промисловості СРСР, Міністерства промисловості України, ДКНТ України та Держхарчпрому України. Внесок автора в роботи, виконані у співаторстві, полягав у

формуванні напрямку досліджень, загальній постановці задачі, її експериментальному вирішенні, а також в аналізі та інтерпретації одержаних результатів.

Апробація роботи

Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на Всесоюзній нараді "Охорона та раціональне використання водних ресурсів на підприємствах Мінхімпрому" (Черкаси 1979р.), республіканській науково-технічній нараді (Узбекистан, 1979 р.), 2-й Всесоюзній конференції "Неорганічні іонообмінні матеріали" (Ленінград, 1981р.), V-й Всесоюзній конференції "Фізико-хімічні дослідження фосфатів (Фосфати-81)" (Ленінград, 1981р.), XIII-й Українській республіканській конференції по фізичній хімії (Одеса, 1980р.), Всесоюзній нараді "Використання адсорбційних процесів для захисту зовнішнього середовища від забруднень" (Мінськ, 1978р.), Всесоюзній науково-технічній нараді "Охорона зовнішнього середовища на підприємствах хлорної підгалузі" (Темиртау, 1983 р.), Всесоюзній нараді по охороні зовнішнього середовища та раціональному використанню природних ресурсів (Черкаси, 1986 р.), VI та VII Всесоюзних конференціях "Використання іонообмінних матеріалів в промисловості та аналітичній хімії" (Вороніж, 1986, 1991р.р.), Всесоюзній науково-технічній конференції "Основні напрямки розвитку водопостачання, водовідведення, очистки природних та стічних вод і обробки осадів" (Харків, 1986 р.), X-ому Всесоюзному семінарі "Хімія і технологія неорганічних сорбентів" (Душанбе, 1986 р.), Всесоюзній науковій конференції "Охорона від забруднень стічними водами водоймищ басейнів внутрішніх морів" (Тбілісі, 1987 р.), VIII-й Всесоюзній конференції по методам одержання та аналізу високочистих речовин (Горький, 1988 р.), Всесоюзній науково-технічній конференції "Перспективні технології очистки стічних вод з використанням неорганічних сорбентів" (Челябінськ, 1988 р.), VII-й Республіканській конференції "Підвищення ефективності, удосконалення процесів та апаратів хімічних виробництв" (Львів, 1988 р.), Всесоюзній науково-технічній конференції "Стан основних фондів хлорних виробництв та міри по їх модернізації" (Волгоград, 1988 р.), VI-й Всесоюзній конференції "Мембранно-сорбційні процеси розділення речовин та їх використання в народному господарстві" (Черкаси, 1988р.), Республіканській науково-технічній конференції "Актуальні проблеми удосконалення управління природокористуванням та охорони зовнішнього середовища" (Черкаси, 1988 р.), конференції "Регіональні екологічні проблеми Криму та шляхи їх вирішення" (Севастополь, 1991 р.), конференції "Проблеми промислової екології" (Чернівці, 1991 р.), Міжнародному конгресі "Вода: Екологія та технологія" (Москва, 1994 р.), The Fourth International Conference and Industrial Exhibition on Ion Exchange Processes (Wales, United Kingdom, 1995 р.), International Conference on Ion Exchange (Takamatsu, Japan, 1995 р.).

Публікації

По темі дисертації опубліковано 70 друкованих робіт, в тому числі 27 статей, 12 авторських свідоцтв на винаходи та 3 патенти.

Структура та об'єм дисертації

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури та додатків, до складу яких включені акти і матеріали впроваджень.

Робота викладена на 307 сторінках основного тексту, включаючи 55 таблиць, 40 малюнків, та 54 сторінках додатків. Об'єм бібліографії - 433 джерела.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтовано актуальність роботи, сформульовані її задача, наукова новизна, практична цінність та положення, які захищає автор.

В другому розділі на основі короткого огляду літератури охарактеризовано загальний стан проблеми інтенсифікації процесів сорбційної очистки водних розчинів від мікродомішок металів та зроблено висновок про відсутність комплексного підходу, який би включав оптимізацію всіх факторів, що впливають на ефективність цих процесів. В цьому розділі обгрунтовано також мету роботи та сформульовані основні шляхи її досягнення.

В третьому розділі наведені обгрунтування вибору критеріїв порівняння ефективності сорбційних процесів, а також опис експериментальних та розрахункових методів, які використовувались при розробці технологій очистки стічних вод та технологічних розчинів від мікродомішок металів. Наведені стислі характеристики математичних моделей, які використовувались для вирішення задач оптимізації процесів очистки. В цьому ж розділі запропонований комплексний підхід до вирішення задач створення високоєфективних сорбційних процесів.

Матеріали, наведені в четвертому розділі, демонструють на прикладах дослідження та розробки технологій очистки розсолів хлорних виробництв від кальцію та заліза ефективність запропонованого комплексного підходу для інтенсифікації процесів сорбції мікродомішок металів з технологічних розчинів.

П'ятий розділ присвячений питанням підвищення ефективності процесів сорбційної очистки стічних вод від токсичних металів. В цьому розділі наведені результати досліджень та розробки процесів сорбційної очистки стічних вод різних виробництв від ртуті, кадмію, міді, нікелю, цинку та показана можливість їх інтенсифікації при використанні комплексного підходу до вивчення властивостей сорбційних систем.

Роботу завершують основні висновки та список цитованої літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

Розробка комплексного підходу для вирішення задач інтенсифікації сорбційних процесів очистки водних розчинів від мікродомішок металів

Під інтенсифікацією, або підвищенням ефективності процесів очистки водних розчинів від іонів металів розуміють, в кінцевому підсумку, зниження їх вартості, яке може бути забезпечено за рахунок:

- досягнення необхідного результату (глибини очистки, повноти вилучення та ін.) при витраті мінімальної кількості сорбенту;
- досягнення потрібного ступеню регенерації сорбентів при використанні мінімальної кількості регенеруючих речовин та промивних розчинів і забезпечення можливості утилізації компонентів, що вилучаються, та регенеруючих речовин;
- спрощення технологічних схем процесів шляхом скорочення кількості операцій по перед- та післясорбційній обробці розчинів, що очищуються;
- зменшення кількості та об'єму апаратів, що необхідні для реалізації процесів, їх металосмкості та площі, яку вони займають;
- скорочення витрат на розробку процесів.

Крім того, інтенсифікація технологічних процесів повинна бути спрямована на покращення екологічного стану довкілля та забезпечувати дотримання всіх санітарних норм.

Незважаючи на численність та різноманітність робіт, присвячених дослідженню, розробці та інтенсифікації процесів сорбційного вилучення іонів металів з водних розчинів, був відсутній підхід, що дозволяв би оптимізувати процеси по сукупності перерахованих параметрів.

В дисертації запропонований комплексний підхід до розробки високоефективних процесів очистки стічних вод та технологічних розчинів від мікродомішок металів, що включає вибір чи створення сорбційних матеріалів з заданими властивостями, які забезпечують можливість застосування найбільш ефективного для даного процесу типу іонообмінного устаткування, а також визначення оптимальних умов реалізації процесів на основі результатів докладного вивчення механізму сорбційної взаємодії і розрахунків, виконаних методом математичного моделювання. Застосування такого підходу передбачає наявність критеріїв порівняння, що адекватно відображують ефективність дії різних сорбентів і типів адсорберів в конкретних умовах.

Для порівняльної оцінки сорбційної здатності різних матеріалів як основний критерій в роботі запропонований ваговий коефіцієнт розподілення (K_d), для знаходження значень якого достатньо проведення лабораторних експериментів в статичних умовах, що суттєво скорочує трудові та часові витрати.

Об'єктивність цього критерію для систем, що вивчаються в роботі, визначається тим, що дослідженням піддаються розбавлені розчини, сорбція металів з яких описується лінійним участком ізотерми, та які характеризуються

сталістю величини K_d . Аналіз літературної інформації та результатів власних чисельних експериментів доводить доцільність використання для очистки стічних вод від токсичних металів сорбентів, що характеризуються коефіцієнтом розподілу не менш ніж 10^4 , а для очистки технологічних розчинів - не менш ніж 10^3 .

Для оцінки селективності сорбентів, а також впливу на ефективність сорбції цільових компонентів сторонніх речовин, що присутні у розчині, використовували критерій

$$Kd' = Kd_1 / Kd_2, \text{ де} \quad (1)$$

Kd_1, Kd_2 - коефіцієнти розподілення цільового іону, відповідно, при сорбції з модельного монокомпонентного розчину та з реального розчину складного вмісту.

Якщо іоніт має високу селективність, то величина Kd' наближується, а в деяких випадках навіть перевищує 1, що свідчить про позитивний вплив сторонніх домішок на сорбцію даного компоненту.

Аналіз результатів визначення величин Kd и Kd' служив підставою для вибору з ряду досліджуваних сорбентів з кращими показниками і вивчення механізму їх взаємодії з поглинаємими іонами для оцінки можливості та визначення шляхів активного впливу на умови процесу сорбції.

Наступним кроком при виборі оптимального сорбенту було визначення його здатності працювати у багатоцикловому режимі сорбція-регенерація, для оцінки якої встановлювали ступінь регенерації (α_p) та коефіцієнт Kd'' , що характеризує відновлення сорбційної здатності іонітів після регенерації:

$$Kd'' = Kd_p / Kd, \text{ де} \quad (2)$$

Kd_p, Kd - коефіцієнти розподілення компоненту, відповідно, для регенованого та свіжого сорбенту.

В деяких випадках, особливо при дослідженні нових сорбційних матеріалів (наприклад, неорганічних сорбентів), дані про експлуатаційні властивості яких відсутні у літературі, визначали такі характеристики як механічна міцність на стирання (D_c) та роздавлювання (D_p), хімічна (D_e) та осмотична стійкість (D_o) в заданих умовах.

На основі порівняльного аналізу значень усіх перелічених параметрів обирали сорбенти, що характеризуються кращими сорбційними і експлуатаційними показниками, та проводили динамічні експерименти, спрямовані на виявлення можливості досягнення потрібного ступеню очистки розчинів при додержанні оптимальних умов сорбції та регенерації. В цьому випадку як критерій порівняння використовували концентрацію іонів металів в очищеному розчині (C_p), а також відносну зміну значень повної або рівноважної обмінної ємкості сорбентів по цільовому компоненту (Γ'') при роботі в багатоцикловому режимі.

При остаточному виборі сорбентів крім перелічених враховували кінетичні критерії для оцінки можливості реалізації процесу з використанням високоєфективного іонообмінного устаткування.

На мал. 1 наведено алгоритм вирішення задачі знаходження оптимального сорбенту, який був випробуваний при розробці нижчеописаних процесів очистки.

В процесах глибокої очистки водних розчинів від мікродомішок металів краще за всіх зарекомендували себе протитічні іонообмінні апарати безперервної дії з шаром сорбенту, що рухається періодично (рідше - безпервно).

Порівняльний аналіз техніко-економічних показників апаратів з нерухомим шаром сорбенту та протитічних з суцільним рухомим шаром сорбенту показує, що в останньому випадку необхідно в 3-5 разів менше іоніту, більш повно використовується його ємкість, в 2-3 рази зменшується об'єм апаратури та скорочуються виробничі площі, зменшуються витрати реагентів на регенерацію, скорочуються об'єми відпрацьованих регенераційних розчинів, спрощується утилізація цінних компонентів з них, полегшується автоматизація процесу. Важливою перевагою протитічного іонного обміну є також відсутність ускладнень, пов'язаних зі зміною набухання іоніту при переводі його з однієї форми в іншу та при зміні концентрації розчину.

Однак можливості застосування таких апаратів мають деякі обмеження:

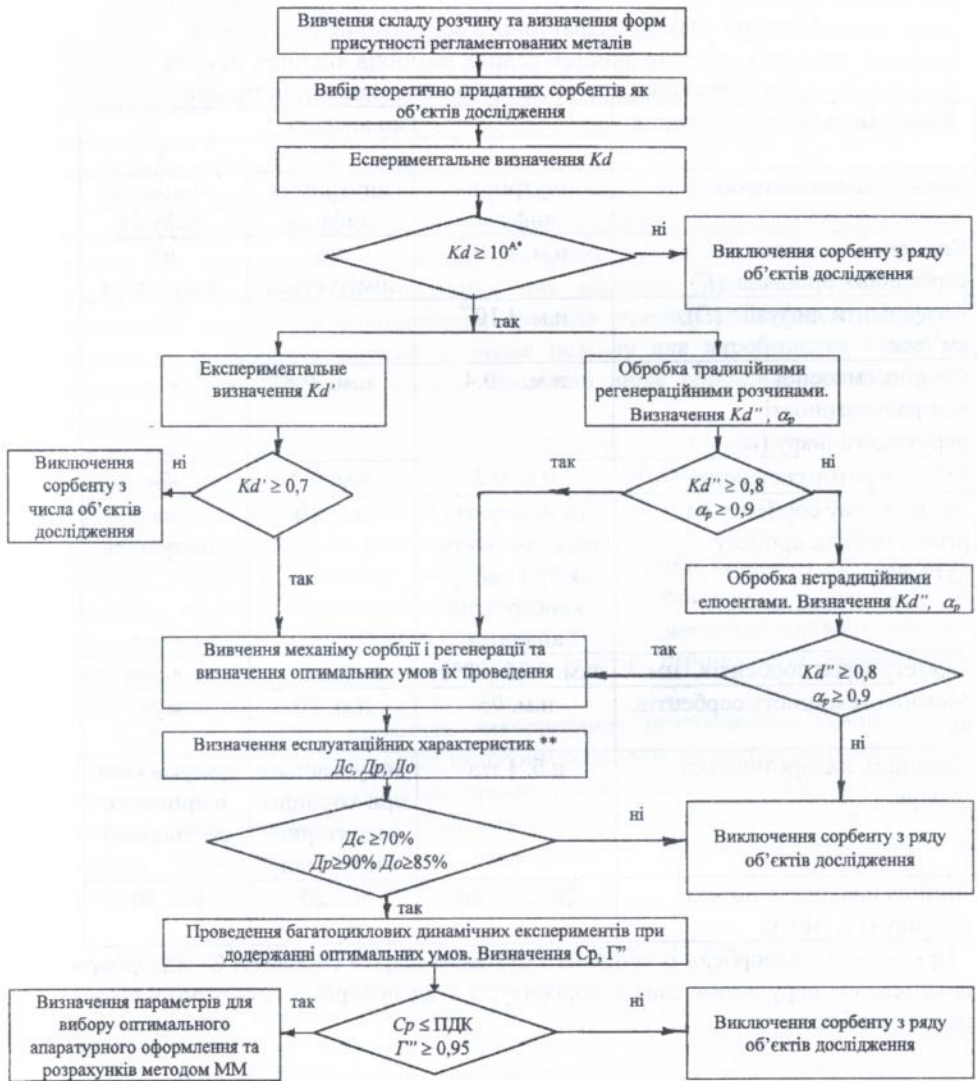
- швидкість подачі розчину повинна бути досить високою (не менше 20 м³/м²/год), щоб уникнути розмиття шару сорбенту, що обумовлює високі вимоги до кінетичних характеристик використаних сорбентів;
- концентрація завислих речовин обмежена величиною 1 г/л;
- сорбенти, які використовуються, повинні бути механічно стійкими, щоб витримувати навантаження, що виникають при їх транспортуванні.

При неможливості додержання цих вимог більш доцільно використовувати апарати з нерухомим суцільним або з завислим шаром іонітів. Останні майже ніколи не використовуються в процесах глибокої очистки розчинів від мікродомішок металів на стадії сорбції через те, що для досягнення бажаного ступеню очистки необхідно використовувати апарати великої висоти, однак вони виявляються достатньо ефективними при регенерації, промивці та модифікації сорбентів - особливо в тих випадках, коли процес супроводжується участю або утворенням твердофазних продуктів.

В роботі запропонований метод вибору найбільш ефективних апаратурних рішень, який ґрунтується на порівнянні експериментально визначених фізико-хімічних, кінетичних та динамічних параметрів конкретної сорбційної системи з критеріями, наведеними в таблиці 1.

З урахуванням одержаних результатів були розроблені принципові технологічні схеми, оптимізацію яких здійснювали з використанням математичних моделей, що адекватно описують всі стадії процесів очистки.

При вирішенні задач оптимізації технологічних процесів за критерієм оптимальності приймали величину приведених затрат на одиницю об'єму очищеного розчину, а як вхідні параметри - характеристики вихідних,



Мал. 1. Алгоритм вирішення задачі знаходження оптимального сорбенту в процесах очистки водних розчинів від мікродомішок металів.

Примітки: * Величина A визначається заданими умовами і може змінюватись в інтервалі 3-4.

** Операція виконується в разі використання нових маловивчених сорбентів.

Таблиця 1

Критерії вибору апаратурного оформлення сорбційних процесів глибокої очистки водних розчинів від іонів металів за кінетичними та технологічними характеристиками

| Критерій та його позначення | Тип апарату * | | |
|---|--|--|-------------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 |
| Лімітуюча стадія процесу | внутрішня дифузія | внутрішня дифузія | зовнішня дифузія |
| Константи швидкості сорбційних процесів (K) | н.м. $1 \cdot 10^{-5}$ | не лімітується | не лімітується |
| Коефіцієнти дифузії (D), $\text{см}^2/\text{сек}$ | н.м. $1 \cdot 10^{-9}$ | "- | "- |
| Ступінь ємкостної відпрацьованості нерухомого шару (α_E) | н.м. 0.4 | н.м. 0.8 | "- |
| Ступінь розмиття фронту (Δl) | н.м. 0.3 | н.м. 0.7 | "- |
| Зміна об'єму сорбенту на різних стадіях процесу (ΔV), % | не лімітується, враховується при виборі конструкцій апаратів | н.б. 10 | не лімітується |
| Діаметр зерен сорбентів, мм | н.м. 0.25 (90%) | не ліміт. | не ліміт. |
| Механічна міцність сорбентів, % | н.м. 95 | н.м. 70 | н.м. 92 |
| Наявність малорозчинних сполук | н.б. 1 г/л | допускається при хороших характеристиках осаду | допускається в процесах регенерації |
| Лінійна швидкість потоку розчину (v), м/год | $20 \leq v \leq 60$ | н.б. 20 | н.б. 50 |

Примітка: 1 - адсорбери із суцільним рухомих шаром сорбенту; 2 - адсорбери із суцільним нерухомих шаром сорбенту; 3 - адсорбери із псевдорозріженим шаром сорбенту.

очищених та регенераційних розчинів, кінетичні та рівноважні властивості сорбентів і тип апаратури, що використовується.

Для конкретизації вигляду математичної моделі брали до уваги інформацію, одержану з результатів попередніх експериментальних досліджень: компонентність системи; лімітуючі стадії кінетики процесів сорбції та регенерації; вигляд ізотерми, що описує процес в досліджуваному інтервалі концентрацій; режим організації процесу.

Аналіз відомих моделей динаміки сорбції показує, що найбільш повним для процесів, що проходять в нерухомому шарі сорбенту, є математичний опис, оснований на використанні локально-детермінованої моделі, яка включає рівняння матеріального балансу, дифузії та ізотерм. Ці моделі дозволяють розрахувати нестационарну частину процесу, що дуже важливо при вирішенні задач технологічної оптимізації.

В роботі доведена адекватність подібних моделей при опису протитічних процесів, що відбуваються в апаратах з суцільним рухомих шаром сорбенту, а також для моделювання циклічних процесів, організованих у ступінчато-протитічному режимі. Використання цих моделей дозволило розрахувати оптимальні параметри технологічних процесів очистки стічних вод від ртуті, кадмію та кольорових металів, а також розсолу для виробництва хлору та каустичної соди від кальцію. Усі перелічені вище сорбційні системи були однокомпонентними.

В той же час при опису динаміки сорбції багатоконпонентних систем ускладненість локально-детермінованих моделей значно збільшується, що обумовило для вирішення таких задач вибір більш простої пошарової моделі, що включає балансові та рівноважні співвідношення у системі з урахуванням впливу дифузії в неявному вигляді. В роботі була показана адекватність подібних моделей, скоректованих з урахуванням особливостей фізико-хімічних характеристик реальних систем, для опису процесів десорбції іонів кольорових металів з іонітів, відпрацьованих при очистці стічних вод гальванічних виробництв.

В роботі наведені приклади використання розробленого комплексного підходу, а також описаних вище експериментальних та розрахункових методів при розробці та інтенсифікації промислових процесів сорбційної очистки технологічних розчинів і стічних вод різних виробництв, а також зроблена оцінка їхньої ефективності у порівнянні з існуючими процесами за економічними та екологічними показниками.

Розробка та інтенсифікація сорбційних процесів очистки технологічних розчинів від мікродомішок металів

Проблеми очистки технологічних розчинів від мікродомішок металів зустрічаються в багатьох виробництвах і відрізняються великою різноманітністю. Їх характерна особливість полягає в необхідності додержання сталості хімічного складу за основними компонентами і фізичних параметрів очищеного розчину, що виключає можливість його передсорбційної обробки і пред'являє підвищені вимоги до експлуатаційних властивостей сорбційних матеріалів. Крім того, оскільки звичайно сорбційна очистка технологічних розчинів є складовою частиною багатостадійного виробництва, спрощується задача утилізації відпрацьованих регенераційних розчинів, які можуть бути використані на інших стадіях процесу.

В роботі показана можливість розробки високоефективних сорбційних процесів очистки розсолу хлориду натрію - технологічного розчину виробництва хлору та каустичної соди - від іонів кальцію та заліза з використанням вищезазначеного підходу.

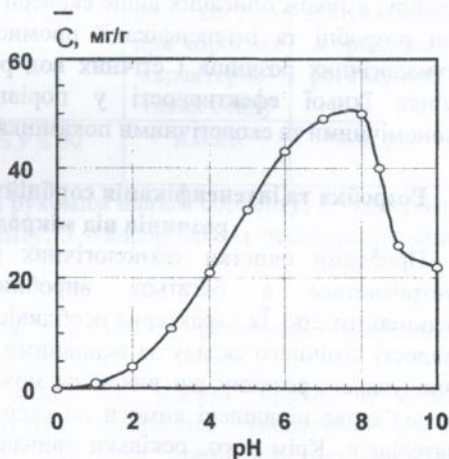
Очистка розсолу мембранного електролізу від кальцію.

Реалізація мембранного методу виробництва хлору та каустичної соди пов'язана з необхідністю глибокої очистки розсолу від іонів полівалентних металів, особливо кальцію, присутність якого призводить до погіршення показників процесу електролізу - зростанню напруги, зниженню виходу за струмом, деструкції мембран. Вміст кальцію у розсолі регламентовано величиною 0.02 мг/л.

Найбільш перспективні з існуючих процеси очистки розсолу на хелатоутворюючих іонообмінних смолах, які містять імінодіуксусні (Амберліт IRS-712, Даукс А-1), фосфорнокислі (ПА-1), карбоксильні (Дуоліт ES-467) та функціональні групи, забезпечують зниження концентрації кальцію в розсолі до 0.1-0.05 мг/л. Всі перелічені процеси реалізовані з використанням апаратів з нерухомим суцільним шаром сорбенту в періодичному режимі і вміщують стадію знехлорення розсолу перед очисткою, оскільки використовувані іоніти відрізняються низькими кінетичними характеристиками та малостійкі до впливу окислювачів.

Аналіз результатів, одержаних при дослідженні ряду хелатоутворюючих сорбційних матеріалів, показав, що кращими сорбційними властивостями по відношенню до іонів кальцію при вилученні останнього з розсолу хлористого натрію відрізняється поліамфоліт ВПК, що містить піридинові та карбоксильні функціональні групи. Він має високу механічну міцність, стійкий до дії кислот, лугів та, що особливо важливо, окислювачів.

На сорбційну очистку надходить розсол, що пройшов стадію содово-каустичної очистки, який містив 300-305 г/л хлориду натрію, полівалентні іони кальцію (4-5 мг/л), магнію (0.1-0.2 мг/л), стронцію (0.08-0.1 мг/л), заліза (0.5 мг/л), а також активний хлор, концентрація якого досягала 50 мг/л. Кислотність очищуваного розсолу може бути скоректована в межах рН 2-8, що припускаються регламентними вимогами процесу електролізу.



Мал. 2. Вплив рН розсолу на сорбцію іонів кальцію поліамфолітом ВПК.

Для вивчення механізму сорбції, а також вибору оптимальних умов ведення процесу очистки розсолу від кальцію було досліджено вплив величини рН, присутності активного хлору та сторонніх іонів металів на ефективність поглинання іонів Ca^{2+} з розсолу (мал.2, табл.2).

Таблиця 2
Вплив складу розсолу на ефективність сорбції кальцію
поліамфолітом ВПК

(Характеристики вихідного розчину: $[\text{Ca}]$ - 5 мг/л, рН 7, $[\text{NaCl}]$ - 300г/л)

| $[\text{Cl}_2]$, мг/л | $[\text{Fe}^{3+}]$, мг/л | $[\text{Mg}^{2+}]$, мг/л | $[\text{Sr}^{2+}]$, мг/л | $[\text{Ca}]$, мг-екв/г | Kd | Kd' |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------|-------|
| 0 | 5 | 1 | 1 | 1.39 | 1180 | 0.99 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 1.40 | 1200 | - |
| 50* | 0 | 0 | 0 | 1.40 | 1200 | 1.00 |
| 200* | 0 | 0 | 0 | 1.42 | 1230 | 1.02 |

* В даних експериментах сорбент був попередньо витриманий 10 діб в розчинах, що містили відповідну кількість активного хлору.

Аналіз результатів показує екстремальний характер залежності величини сорбції кальцію від кислотності розсолу з максимумом в області рН 6.5 - 8, що пов'язано як з особливостями дисоціації карбоксильних груп сорбенту, так і з початком утворення гідроксиду кальцію. Інші фактори практично не впливають на сорбцію кальцію з розсолу, що підтверджує високу селективність та стійкість до впливу окислювачів поліамфоліту ВПК. Встановлено також, що сорбційна спорідненість ВПК по відношенню до іонів кальцію максимальна при використанні сорбенту у змішаній Na^+/Cl^- - Na^+/OH^- - формі.

Аналіз ізотерм сорбції кальцію з розсолу поліамфолітом ВПК, одержаних при різних температурах, показує, що у досліджуваному інтервалі концентрацій кальцію в розсолі (0.02-5.0 мг/л) сорбція особливо ефективна, практично не залежить від температури та описується лінійною ізотермою. Значення коефіцієнту розподілу Kd для 22°C складає 1200.

Вивчення кінетичних характеристик процесу дозволило встановити, що швидкість його протікання лімітується в основному внутрішньою дифузією, коефіцієнт якої дорівнює $3.6 \cdot 10^{-8}$ см²/с. Необхідно підкреслити, що завдяки макропористій структурі матриці ВПК швидкість сорбції на ньому суттєво вища, ніж на інших іонообмінних матеріалах. Так, швидкість сорбції на ПА-1 в 7 раз нижча, ніж на ВПК. Це разом з інформацією про високу механічну міцність іоніта з'ясувало можливість його використання в високоефективних апаратах протитічного типу.

Результати експериментів по вивченню динамічних параметрів сорбції кальцію довели можливість досягнення бажаної глибини очистки розсолу від кальцію поліамфолітом ВПК і підтвердили доцільність реалізації процесу в

апараті з суцільним рухоми шаром сорбенту у ступінчато-протитічному режимі.

Як було встановлено, регенерація ВПК ефективно здійснюється 0.5 N розчином HCl з наступним переводом у робочу форму обробкою 0.5 N розчином гідроксиду натрію.

Вивчення властивостей ВПК при циклічній роботі в режимі сорбція-регенерація виявило стабільність його смкосних властивостей та високу механічну міцність - ступінь механічного зносу за 9 циклів складала 0.4%, що свідчить про перспективність застосування сорбенту у багатоциклових високошвидкосних процессах, в тому числі тих, що включають гідротранспортні операції.

На основі результатів досліджень запропоновано технологію очистки розсолу від кальцію, яка ґрунтується на використанні поліамфоліта ВПК, що включає такі стадії (мал.3):

- іонообмінна очистка розсолу від кальцію до концентрації 0.02 мг/л поліамфолітом ВПК в Na^+/OH^- - Na^+/Cl^- формі в апараті з суцільним рухоми шаром сорбенту в ступінчато-протитічному режимі;

- регенерація відпрацьованої частини іоніту розчином соляної кислоти в апараті аналогічного типу;

- переведення поліамфоліту в робочу форму обробкою розсолем, що містить 0.5 г-екв/л NaOH, в кінчному протитічному адсорбері з суцільним рухоми шаром сорбенту. Вибір кінчного апарату обумовлений збільшенням об'єму іоніту при обробці лужним розчином в 1.6 рази. Виведення сорбенту з апарату може бути як періодичним, так і безперервним;

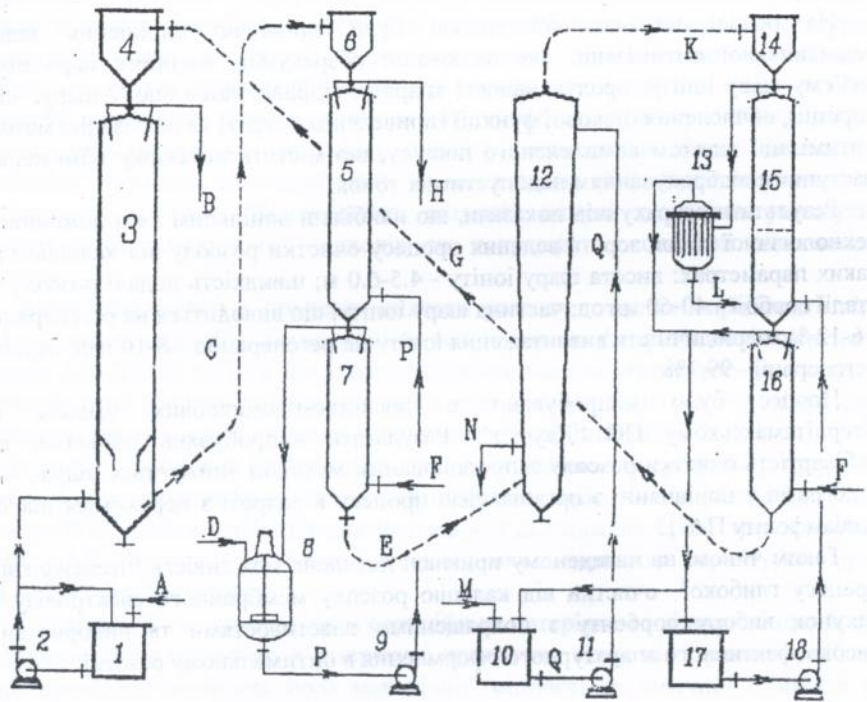
- відмивка поліамфоліту від луґу розсолем та відокремлення подрібненої частини сорбенту з використанням гідрокласифікатора.

З урахуванням результатів дослідження фізико-хімічних закономірностей процесу та технологічних особливостей його реалізації в циклічному режимі була сформульована математична модель іонообмінної очистки розсолу хлориду натрію від кальцію поліамфолітом ВПК, використання якої дозволило розрахувати оптимальні параметри ведення процесу в промислових умовах.

Математичний опис оснований на однокомпонентній внутрішньодифузійній моделі динаміки сорбції та описує циклічний процес іонообмінної очистки з послідовністю операцій: сорбція в колоні з заданим початковим вмістом кальцію в шарі - регенерація шару відпрацьованого сорбенту - повторна сорбція на неповністю відрегенованому сорбенті.

Співставлення результатів розрахунків з даними експериментальних досліджень, що були одержані в апараті з нерухоми шаром сорбенту та на лабораторній колонії при реалізації процесу в умовах протитоку, показало адекватність запропонованої для опису процесу математичної моделі.

З використанням моделі були розраховані вихідні криві процесу вилучення кальцію з розсолу та криві розподілення концентрацій кальцію по висоті шару сорбенту при різних швидкостях потоку розсолу і розмірах апарату; час



Мал. 3. Принципова технологічна схема іонообмінного процесу очищення розсолу від кальцію для мембранного електролізу.

ЕКСПЛІКАЦІЯ

ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПОТОКІВ:

- A - Розсол
- B - Очищений розсол
- C - Відпрацьована смола
- D - Концентрований розчин HCl
- E - Регенована смола в H-формі
- F - Вода
- G - Класифікована відмита смола в Na-формі
- H - Відпрацьований кислий розчин
- K - Регенована смола в Na-формі
- L - Подрібнена фракція смоли
- M - Концентрований розчин NaOH
- N - Відпрацьований лужний розчин
- P - Кислий регенераційний розчин
- Q - Лужний регенераційний розчин

ОСНОВНОГО ОБЛАДНАННЯ:

- 1, 10, 17 - ємкість
- 2, 9, 11, 18 - насос
- 3 - іонообмінний адсорбер
- 4, 6, 14 - бункер
- 5 - регенератор кислотний
- 7 - промивач
- 8 - реактор приготування регрозчину
- 10 - реактор приготування регрозчину
- 12 - регенератор лужний
- 13 - фільтр
- 15 - гідросепаратор
- 16 - промивач

сорбційної дії шару; ступінь відпрацьованості сорбенту у шарі, що виводиться на регенерацію, при різних режимах роботи ступінчато-протитічного апарату, а також ступінь регенерації, яка необхідна для забезпечення бажаної глибини очистки.

На основі математичної моделі було здійснено вирішення задачі технологічної оптимізації, яке включало: розрахунок вихідних параметрів (об'єму шару іоніту, продуктивності апарату, гідравлічного опору шару, часу сорбції), обчислення цільової функції (приведених затрат) та реалізацію методу оптимізації шляхом комплексного пошуку, що містить перевірку обмежень з наступним відбракуванням недопустимих точок.

Результати розрахунків показали, що найбільш доцільним з економічної та технологічної точок зору є ведення процесу очистки розсолу від кальцію при таких параметрах: висота шару іоніту - 4.5-6.0 м; швидкість подачі розсолу на стадії сорбції - 40-60 м/год; частина шару іоніту, що виводиться на регенерацію - 6-12 %; періодичність вивантаження іоніту на регенерацію - 8-10 год; ступінь регенерації - 99.7%.

Процес було випробувано в дослідно-промислових умовах на Стерлітамакському ПО "Каустік". Результати випробувань показали, що собівартість очистки розсолу запропонованим методом знижується більш, ніж в 20 разів у порівнянні з організацією процесу в апараті з нерухомим шаром поліамфоліту ПА-1.

Таким чином, на наведеному прикладі доведена можливість інтенсифікації процесу глибокої очистки від кальцію розсолу мембранного електролізу за рахунок вибору сорбенту з покращеними властивостями та використанні високоефективного апаратного оформлення в оптимальному режимі.

Очистка розсолу ртутного електролізу від заліза.

Не менш важлива за попередню для електролітичного виробництва хлору та каустичної соди є задача очистки розсолу від заліза. Для досягнення цієї мети найбільш широко використовується содово-каустичний спосіб, що складається з осадження кальцію, магнію та заліза у вигляді гідроксидів і карбонатів та наступної фільтрації розсолу. Одним з шляхів підвищення ступеню очистки є вибір ефективних фільтруючих матеріалів, що мають сорбційні властивості.

Найбільш перспективним фільтродопоміжником є порошковидна целюлоза. Однак, як довела практична експлуатація, цей засіб має ряд суттєвих недоліків: потрібна глибина очистки розсолу від заліза (0.1 мг/л) досягається лише при умові, що концентрація заліза у вихідному розсолі не перевищує 0.5 мг/л; фільтрація розсолу відбувається ефективно тільки в лужному середовищі, що приводить до значних перевитрат реагентів (NaOH та HCl); попри тому, що фільтрацію розсолу проводять в присутності активного хлору, в порошковій целюлозі накопичується ртуть в концентраціях, перевищуючих ГДК для твердих відходів.

Перелічених недоліків позбавлені способи очистки розсолу, що основані на використанні іонообмінних матеріалів.

Аналіз літературних даних показує, що органічні іонообмінні матеріали спроможні ефективно сорбувати залізо з високомінералізованих розчинів. Однак, в умовах виробництва хлору та каустичної соди (висока температура, присутність хлору в розсолі) стають суттєвими такі недоліки органічних іонітів, як низька термостабільність та сприйнятність до дії окислювачів. Шуканий сорбційний матеріал повинен мати підвищену хімічну стійкість до дії окислювачів, задовільну механічну міцність, термостабільність, підвищену сорбційну здатність по відношенню до іонів заліза (III), бути інертним по відношенню до ртуті. Відповідність останній вимозі дозволить уникнути утворення ртутьвміщуючих відходів та покращити екологічні показники процесу.

Значні можливості в процесах очистки розсолу хлорних виробництв від заліза являють сорбенти, синтезовані на основі кислих фосфатів полівалентних металів (Zr, Ti, Hf та ін.), що мають здатність вельми ефективно вилучати з розчинів різні катіони та відрізняються при цьому термічною та хімічною стійкістю, а також в ряді випадків селективністю сорбційної дії.

В роботі наведено інформацію про дослідження та розробку процесу глибокої очистки розсолу від заліза неорганічним сорбентом на основі фосфату титану (ФТ). Зразки сорбентів для проведення досліджень були синтезовані в ІЗНХ НАН України і характеризувалися різною пористою структурою при сталості хімічного складу.

Оскільки ФТ є відносно новим сорбційним матеріалом і відомості про його експлуатаційні властивості в літературі практично відсутні, в рамках роботи було проведено вивчення його механічної міцності та хімічної стійкості в розчинах, близьких за складом до робочих середовищ хлорних виробництв, яке дозволило встановити, що:

- ФТ доцільно використовувати в інтервалі рН 1-7, а при роботі з високомінералізованими розчинами (розсолами) область застосування сорбенту розширюється до рН 10;

- присутність активного хлору в розсолі практично не впливає на сорбційні властивості ФТ;

- ФТ достатньо стійкий що до дії розчинів мінеральних кислот, однак, для регенерації сорбенту краще використовувати розчини з концентрацією не більш як 1.5-2 г-екв/л;

- сорбент із середнім ефективним розміром пор не вище 90Å° має задовільну механічну міцність та осмотичну стійкість і може бути багаторазово використаний в сорбційних процесах.

Для виявлення оптимальних параметрів ведення процесу очистки розсолу від заліза фосфатом титану було вивчено, як впливають на величину та швидкість сорбції заліза температура, величина рН, іонна сила розчинів та концентрація заліза в них. Результати проведених досліджень показали, що

оскільки зростання величини сорбції спостерігається в умовах, які сприяють гідролітичній полімеризації іонів заліза, а швидкість процесу зростає при максимальному вмісту в розчині простих іонів Fe^{3+} , то оптимальними є умови, що відповідають початку гідролітичної полімеризації заліза. Це дало підставу зробити припущення про те, що ефективність сорбції заліза фосфатом титану повинна в значній мірі визначатися його пористою структурою, для перевірки котрого були проведені експерименти на зразках ФТ з різною пористістю, що задається умовами синтезу.

Як видно з наведених даних (табл. 3), сорбція заліза з розсолу зростає із збільшенням ефективного радіусу пор, досягаючи максимуму на зразках з великим вмістом мезопор. З урахуванням інформації про те, що зразки із середнім ефективним розміром пор вищим за 90 \AA відрізняються низькою механічною міцністю, найбільш придатними для вилучення заліза були визнані зразки із середнім ефективним радіусом пор $40\text{-}90 \text{ \AA}$.

Таблиця 3

Вплив структурних характеристик ФТ на ефективність сорбції заліза з розсолу

| NN зр. | Середній ефект. радіус пор, \AA | Об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | | Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$ | | Механічна міцність на стирання, $D_c, \%$ | ПОС _{Na} мг-екв/г | Kd_{Fe} |
|--------|--|-----------------------------------|----------|--|---------------------------|---|----------------------------|-----------|
| | | V_s H_2O | V_s Hg | $S_{\text{п.м.}}$ мікропор | $S_{\text{м.м.}}$ мезопор | | | |
| | | | | | | | | |
| 1 | 3 | 0,02 | 0,01 | 0,5 | <0,1 | 98 | 4 | 180 |
| 2 | 15 | 0,16 | 0,01 | 140 | 0,1 | 98 | 4,2 | 730 |
| 3 | 30 | 0,16 | 0,05 | 110 | 4 | 97 | 4,8 | 1600 |
| 4 | 40 | 0,15 | 0,07 | 95 | 10 | 96 | 4,8 | 4200 |
| 5 | 70 | 0,15 | 0,08 | 80 | 12 | 96 | 4,8 | 4800 |
| 6 | 90 | 0,14 | 0,1 | 60 | 18 | 94 | 4,8 | 4800 |
| 7 | 100 | 0,15 | 0,1 | 65 | 18 | 82 | 4,9 | 4970 |
| 8 | 120 | 0,15 | 0,1 | 100 | 20 | 63 | 5,0 | 5200 |

Для одержання ФТ з заданими характеристиками був розроблений метод синтезу, що забезпечує високий ступінь відтворення властивостей різних партій сорбенту.

Динамічні характеристики процесу сорбції були отримані при пропусканні через колонку з нерухомим шаром гранульованого ФТ в H^+ - формі розсолу такого складу: хлорид натрію - 305 г/л; залізо - 5 мг/л; хром - 0.09 мг/л; молібден - 0.08 мг/л; ванадій - 0.08 мг/л; ртуть - 20 мг/л; активний хлор - 50 мг/л; рН - 6-7. Результати спеціальних досліджень показали, що залізо в такому розчині присутнє переважно у вигляді колоїдних частинок $Fe(OH)_3$, а також полімерних, в тому числі гідролізних, форм і аквакомплексних сполук.

Як видно з даних, наведених в табл.4, ефективність очистки розсолу від заліза досить висока. При цьому більш 50% заліза осідає на сорбенті у вигляді гідроксиду за рахунок того, що при контакті залізовміщуючого розсолу з

Таблиця 4

Основні характеристики процесу очистки розсолу
фосфатом титану в динамічних умовах

| Показник | Значення |
|--|----------------------|
| Об'ємна швидкість подання розсолу, см ³ /г | 100 |
| Час захисної дії, год. | 126 |
| Кількість очищеного від залізу розсолу, (мл/мл сорбенту) | 2530 |
| Концентрація в очищеному розсолі, мг/л: | |
| заліза | 0.01-0.1 |
| хрому | 0.07 |
| молібдену | 1.5·10 ⁻³ |
| ванадію | 8·10 ⁻³ |
| ртуті | 20 |
| pH | -0.35-2.3 |
| Рівноважна обмінна ємність ФТ за залізом, мг/г | 12.6 |
| Частка заліза, осадженого у вигляді гідроксиду, % | 55 |
| Частка заліза, що було поглинута в результаті сорбції, % | 45 |

фосфатом титану відбувається коагуляція колоїдних часток ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) з утворенням крупних пластівців, які затримуються в верхній частині колони. Іншими словами, фосфат титану в процесі очистки розсолу від заліза виступає не тільки в ролі сорбенту, але також і контактного коагулянту, завдяки чому гідродинамічний опір шару сорбенту практично не збільшується до моменту прорізу. По мірі подальшого проходження розсолу крізь шар сорбенту відбувається його підкислення, внаслідок чого залізо, що лишилося в розсолі, переходить в іонний стан і поглинається фосфатом титану за сорбційним механізмом.

З даних табл. 4 випливає, що фосфат титану здатний ефективно вилучати з розсолу крім заліза також молібден і ванадій, в той час як іони хрому та ртуті залишаються в рідинній фазі. Це пов'язано з тим, що ртуть (II) і хром (VI) існують в розсолі у вигляді стійких аніонних комплексів і втрачають здібність вступати у сорбційну взаємодію з фосфатом титану.

На мал. 4 наведені вихідна крива процесу сорбції заліза ФТ та крива зміни величини pH розсолу, що проконтактував з сорбентом.

Як видно з одержаних даних, в процесі контакту з фосфатом титану відбувається значне підкислення розсолу, причиною якого є катіонний обмін між іонами водню сорбенту та іонами Na^+ . Надлишок іонів H^+ , що утворюється в розчині, утруднює сорбцію заліза, внаслідок чого в перших порціях пропущеного розсолу (pH=0.8) концентрація заліза складає 0.5мг/л. Подальша очистка супроводжується поступовим підвищенням pH розчину на виході з колонки та зниженням вмісту заліза до 0.01 мг/л. Однак, при підвищенні pH > 2.5 глибина очистки розсолу зменшується. Це свідчить про те, що в умовах, коли переважна кількість заліза в розсолі присутня у вигляді гідроксиду,

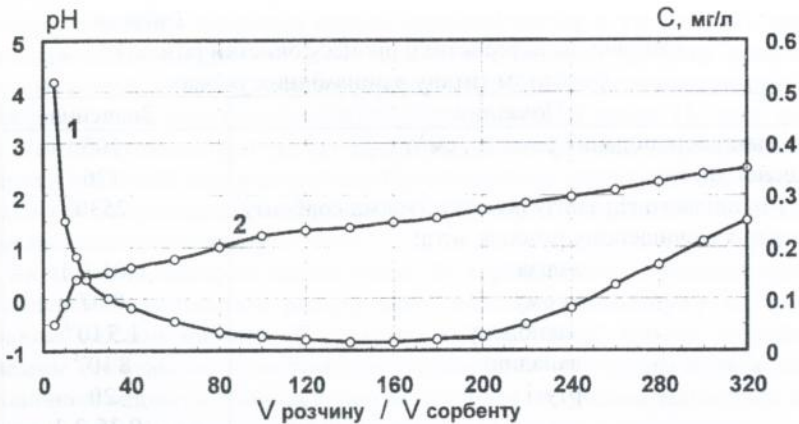


Рис.4. Вихідна крива процесу очистки розсолу від заліза фосфатом титану в Н⁺ формі (1) та крива зміни рН розсолу після проходження крізь колонку (2).

ефективність очистки помітно знижується. Тобто використання фосфату титану в умовах, коли реалізуються виключно його фільтраційні властивості, не дозволяє досягти потрібної глибини очистки розсолу від заліза. Крім того, аналіз даних мал. 4 показує, що для підвищення ефективності очистки доцільно використовувати частково депротонований сорбент. Результати подальших досліджень показали, що оптимальний ступінь протонування ФТ складає 0.5-0.75.

Оскільки процес очистки розсолу від заліза фосфатом титану обумовлений одночасним проходженням процесів іонного обміну, молекулярної сорбції і фільтрування, його адекватний математичний опис є досить утрудненим. Тому для масштабування процесу та визначення оптимальних параметрів його реалізації замість методу математичного моделювання були використані результати дослідно-промислових випробувань, що були проведені у цеху розсолотривання виробництва хлору та каустичної соди ртутним методом на дослідному виробництві КНФ ГОСНПХЛОПРОЕКТу.

При проведенні дослідно-промислових випробувань процесу очистки розсолу від заліза використовували іонобмінний адсорбер періодичної дії з нерухомим суцільним шаром сорбенту. Цей вибір був обумовлений фактом утворення в процесі очистки важкорозчинної сполуки - гідроокису заліза, що робило недоцільним застосування інших типів адсорберів.

Результати випробувань показали високу ефективність очистки розсолу від заліза сорбційним методом на фосфаті титану. Сорбція ртуті з розсолу при цьому практично відсутня, що дозволяє запобігти втрат ртуті з розсолно-аналітичного циклу. Крім того, в процесі випробувань було встановлено, що присутність певної кількості заліза (0.08-0.1 мг-екв/г) в регенованому

сорбенті сприяє поліпшенню якості очистки розсолу та збільшенню тривалості фільтроциклу. Це пояснюється, з одного боку, реалізацією катіонообмінних властивостей свіжоосажденного гідроксиду заліза, а з іншого - створенням сприятливих умов для формування осаду, завдяки появі в системі центрів для утворення гідроксиду заліза. Виявлений факт дозволив скоректувати режим регенерації - різко скоротити кількість кислоти і звести його до стехіометрично необхідного для забезпечення потрібного ступеню протонування сорбенту.

На підставі результатів дослідно-промислових випробувань проведено розрахунок основних техніко-економічних показників процесу очистки розсолу від заліза сорбентом ФТ, який показав, що при використанні стандартного фільтраційного обладнання собівартість процесу очистки розсолу від заліза фосфатом титану в 2.5 рази нижча, ніж собівартість очистки розсолу методом фільтрування крізь фільтри з намівним шаром целюлози. Крім того, цей метод виключає утворення токсичних відходів (відпрацьованого фільтродопоміжника), вміщуючих 5-10 мг ртуті / кг, що в декілька разів перевищує ГДК ртуті для твердих відходів.

Інтенсифікація процесів сорбційної очистки стічних вод від високотоксичних металів

Задачі очистки стічних вод від мікродомішок металів суттєво відрізняються від проблем очистки технологічних розчинів. По-перше, стічні води характеризуються непостійним та більш складним вмістом. Тому варіативність форм присутності металів у них вища, ніж у технологічних розчинах із суворо регламентованим складом. По-друге, очистка стічних вод передбачає більш широку можливість використання предсорбційних технологічних операцій для створення оптимальних умов сорбції. І, нарешті, в-третє, головною задачею при очистці стічних вод є вилучення високотоксичних металів, гранично допустимі концентрації яких звичайно суттєво нижчі, ніж регламентні вимоги, що пред'являються до технологічних розчинів. Крім того, при очистці стічних вод на перший план виступає задача утилізації вилучаємих компонентів, вирішення якої виключає утворення токсичних шламів і підвищує економічну доцільність процесів.

В роботі доведена можливість інтенсифікації процесів очистки стічних вод різних виробництв від ртуті, кадмію, міді, цинку та нікелю завдяки використанню запропонованого комплексного підходу при їх дослідженні та розробці.

Очистка стічних вод від ртуті.

Ртуть та її сполуки - одні з найбільш токсичних речовин, що застосовуються в сучасній промисловості. В країнах СНД встановлена гранично-допустима концентрація ртуті у відкритих водоймищах на рівні 0.0005 мг/л.

Найбільш ефективними для очистки ртутьвміщуючих стічних вод як з економічної, так і з екологічної точок зору є сорбційні методи, що засновані на використанні комплексоутворюючих іонообмінних смол, які володіють підвищеною спорідненістю до іонів ртуті. Це, в першу чергу, смоли, функціональні групи яких включають третичні та четвертичні аміни, піридинові основи, сульфідну сірку. Такі смоли широко використовуються в промислових процесах очистки стічних вод від ртуті.

Як показав аналіз наведеної в роботі інформації і результатів досліджень, високоосновний аніоніт ВП-1АП вигідно відрізняється від інших іонітів стійкістю до впливу окислювачів, високою обмінною ємкістю щодо ртуті та здатністю до більш повної регенерації. Цей аніоніт синтезований на основі 2-метил-5-вінілпіридину і вміщує два види іоногенних груп з піридинієвим та піридиновим азотом.

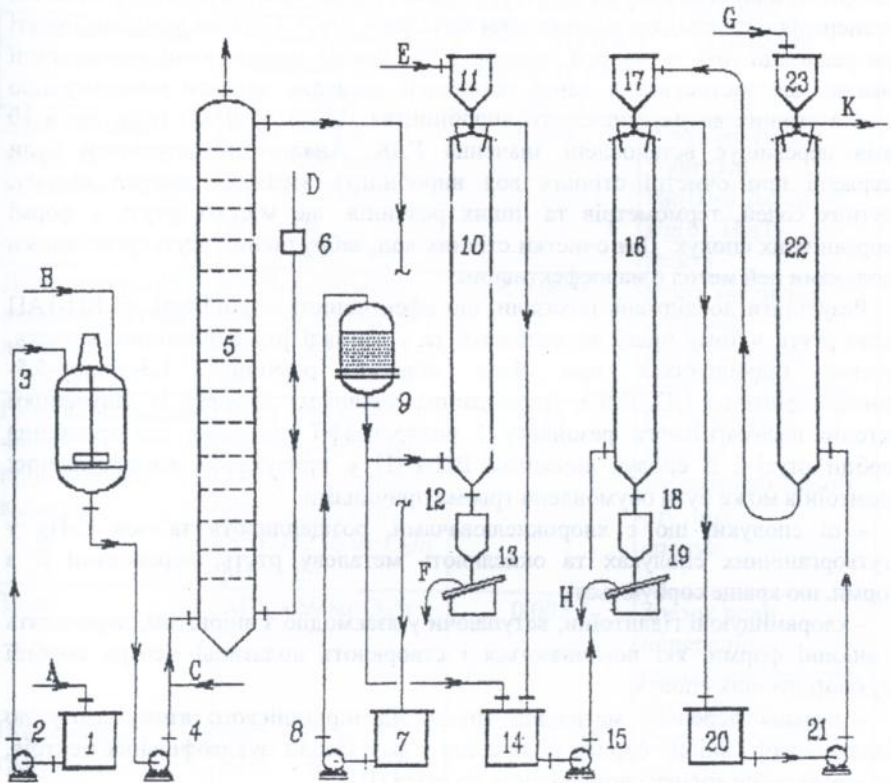
Аналіз результатів вивчення механізму сорбції ртуті аніонітом ВП-1АП, що проводився із залученням хімічних, електрохімічних методів і ІЧ-спектроскопії, показав, що вона реалізується за рахунок утворення комплексних сполук як з протиіонами, так і з атомами азоту піридинових та піридинієвих циклів іоніту, причому максимальна сорбція досягається в умовах, що сприяють реалізації обох видів зв'язку, якими є: участь в акті сорбції ртуті у вигляді HgCl_2 , а смоли у вигляді RCl ; наявність у розчині хлорид-іонів у кількості 0.5 г-екв/л; кислотність розчину, що відповідає рН 1.5-4.

Аналіз одержаних результаті дозволив передбачити доцільність використання аніоніту ВП-1АП в процесі очистки стічних вод виробництва хлора і каустичної соди, мінеральний склад яких наближається до оптимального для цього іоніту. Проведений комплекс досліджень показав можливість глибокої очистки стічної води означеного виробництва при виконанні таких технологічних операцій:

- коректировка рН до 2-3;
- хлорування стічних вод, що вміщують тверду фазу, газоподібним хлором в пульсаційному хлораторі при концентрації активного хлору 100-150 мг/л;
- відокремлення твердої фази фільтруванням;
- знехлорення стічних вод на активному вугіллі;
- іонообмінне вилучення ртуті на аніоніті ВП-1АП в Cl^- -формі;
- нейтралізація очищеної води.

Означена технологія реалізована з використанням оригінальних адсорберів з рухомим суцільним шаром іоніту ступінчато-протитічного типу на стадіях знехлорення та іонообмінної очистки (мал. 5). Процес впроваджений на п'яти виробництвах хлору та каустичної соди ртутним методом.

Регенерація аніоніту ВП-1АП здійснюється у відповідності з розробленою нами технологією обробкою лужним розчином сульфід натрію. При реалізації процесу десорбції ртуті з аніоніту в апаратах колонного типу відбувається утворення важкорозчинної сполуки (HgS) у шарі смоли. Це обумовлює необхідність використання в даній технології апарату періодичної дії із



Мал. 5. Принципова технологічна схема іонообмінного процесу очистки стічних вод від ртуті.

ЕКСПЛІКАЦІЯ

ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПОТОКІВ:

- A - Стічна вода
- B - Розчин HCl
- C - Хлор
- D - Повітря
- E - Активоване вугілля
- F - Відпрацьоване вугілля
- G - Іонообмінна смола
- H - Відпрацьована смола
- K - Очищена вода

ОСНОВНОГО ОБЛАДНАННЯ:

- 1, 7, 14, 20 - ємкість
- 2, 4, 8, 15, 21 - насос
- 3 - реактор підкислювання
- 5 - пульсаційний хлоратор
- 6 - пульсатор
- 9 - пісочний фільтр
- 10 - вугільний адсорбер
- 11, 12, 17, 18, 23 - бункер
- 16, 22 - іонообмінний адсорбер
- 13, 19 - приймач відпрацьованого сорбенту

завислим шаром сорбенту. Процес впроваджений на Нікітовському ртутному комбінаті, де здійснюється централізована регенерація ртутьвміщуючого аніоніту ВП-1АП із використанням спеціально розроблених для цього процесу газліфтних апаратів, вилучення ртуті з елюенту у вигляді її сульфідів і термічна регенерація останнього з одержанням металевої ртуті. Ступінь утилізації ртуті при реалізації цієї технології складає 97%. Досвід промислової експлуатації показав, що застосування даної технології дозволяє знизити концентрацію ртуті в стічних водах означеного виробництва тільки до 0.005 мг/л, що в 10 разів перевищує встановлені значення ГДК. Аналогічні результати були одержані при очистці стічних вод виробництв хімічних джерел струму, ртутних солей, термометрів та інших розчинів, що містять ртуть у формі неорганічних сполук. Для очистки стічних вод, забруднених ртутьорганічними сполуками цей метод є малоефективним.

Результати досліджень показали, що ефективність сорбційної дії ВП-1АП щодо ртуті, в тому числі до металевої та у вигляді ртутьорганічних сполук, суттєво підвищується при його обробці розчином 1,3-діхлор-5,5-діметилгідантоїна (ДХДМГ). Дослідження механізму процесу із залученням методів парамагнітного резонансу і полярографії показало, що зростання сорбції ртуті і її сполук аніонітом ВП-1АП у присутності хлорзаміщених гідантоїнів може бути обумовлено трьома причинами:

- ці сполуки, що є хлорокислювачами, розщеплюють зв'язок С-Hg у ртутьорганічних сполуках та окислюють металеву ртуть, переводячи її в форми, що краще сорбуються;

- хлорвміщуючі гідантоїни, вступаючи у взаємодію з аніонітом, переходять в аніонні форми, які поглинаються і створюють додаткові центри сорбції ртутьвміщуючих сполук;

- реакція переносу метильної групи від пірідинієвого атому азоту до гідантоїнового аніону сприяє утворенню у фазі смоли нуклеофільних центрів, що мають дуже високу спорідненість до ртуті (II).

Аналіз одержаних результатів свідчить про можливість надання аніоніту ВП-1АП окислюючих властивостей та збільшення його сорбційної здатності по відношенню до ртуті шляхом модифікування дихлордиметилгідантоїном, причому оптимальний вміст ДХДМГ в аніоніті ВП-1АП складає 1.8 - 2.2 ммоль/г. В цьому випадку повна обмінна ємкість модифікованого аніоніту по ртуті досягає 6 ммоль/г, що на 2 ммоль/г вище, ніж у вихідної смоли.

Результати досліджень очистки стічних вод різних виробництв від ртуті аніонітом ВП-1АП, модифікованим ДХДМГ (табл.5), однозначно свідчать про можливість глибокої очистки стічних вод, що вміщують різні форми ртуті.

Розроблено спосіб одержання аніоніту із заданим вмістом модифікуючого агенту шляхом контактування водної суспензії ДХДМГ з ВП-1АП в хлорформі в ерліфтному апараті спеціальної конструкції. З використанням цього аніоніту розроблено та впроваджено у промислову експлуатацію процес очистки від ртуті стічних вод, що утворюються в процесі демеркуризації

Таблиця 5

Очистка від ртуті зразків стічної води різних виробництв
аніонітом ВП-1АП, модифікованим ДХДМГ.

Вміст ДХДМГ в аніоніті - 1.8мг-екв/г повітряно сухого іоніту.

| Найменування виробництва | Склад зразків вихідної стічної води | Вміст ртуті в очищеній воді (мг/л) | Примітка |
|--|---|------------------------------------|--|
| Виробництво хлору та каустичної соди | NaCl -47 г/л FeCl ₃ -230 мг/л Hg* -7.2 мг/л pH -10 | 0.001 | Ртуть міститься у вигляді: Hg(II)-6.7мг/л; Hg(0), Hg(I)-решта |
| Демеркуризація люмінесцентних ламп | CaCl ₂ - 220 мг/л MgCl ₂ - 100 мг/л Hg* - 8.8 мг/л pH - 7 | < 0.0005 | Ртуть міститься у вигляді: Hg(II)-1.3мг/л; Hg(0), Hg(I)-решта |
| Переробка токсичних промислових відходів | NaCl -158 мг/л Fe(OH) ₃ - 0.24мг/л ZnCl ₂ - 0.55 мг/л Hg* - 0.2 мг/л ХПК -1216 мг O ₂ /л pH - 8 | 0.15 | Ртуть міститься у вигляді неідентифікованих ртутних сполук |
| Те ж | ХПК - 50 мг O ₂ /л | 0.005 | Зразок води попередньо проконтактованої з антрацитом |
| Виробництво гранозану | Hg* - 3.4 мг/л ХПК - 65 мг O ₂ /л pH - 7 | 0.002-0.005 | Ртуть міститься у вигляді Et ₂ Hg, EtHgCl, MetClHg, HgCl ₂ . Зразок води попередньо проконтактованої з антрацитом |

* Примітка: під символом Hg розуміють загальний вміст ртуті у розчині

люмінесцентних ламп, який, на відміну від вищезгаданого, не містить стадій хлорування та знехлорення.

Для реалізації сорбційної стадії процесу використовували іонообмінний апарат з суцільним рухомим шаром сорбенту ступінчато-протитічного типу. Розрахунок розмірів адсорберу та оптимальних параметрів реалізації процесу проводили на основі внутрішньодифузійної однокомпонентної математичної моделі динаміки сорбції.

Таким чином, результати проведеної роботи показали можливість інтенсифікації сорбційного процесу очистки ртутьвміщуючих стічних вод при використанні як сорбційного матеріалу аніоніту ВП-1АП, модифікованого дихлордиметилгідантоїном, що має підвищену сорбційну та окислюючу здібності по відношенню до різних форм і сполук ртуті, за рахунок спрощення технології очистки в результаті виключення стадій хлорування та знехлорення стічної води. Використання зазначеного сорбенту замість ВП-1АП в СІ- формі в процесі очистки стічних вод, що утворюються при демеркурації люмінесцентних ламп, дозволило скоротити витрати в 1.8 раз та забезпечити зниження вмісту ртуті до рівня ГДК.

Очистка стічних вод від кадмію

Висока токсичність сполук кадмію і обумовлене цим низьке значення гранично-допустимої концентрації (0.005 мг/л) передбачають обов'язковість ретельної очистки кадмійвміщуючих промислових стічних вод.

В роботі викладено результати дослідження процесу глибокої очистки від кадмію стічних вод виробництва ацетальдегіду методом парофазної гідратації ацетилену на кадмій-кальційфосфатному катализаторі. Стічні води, що утворюються у цьому процесі, характеризуються температурою 60-90°C, величиною рН 3.5-4.4 і вміщують 250-350 мг/л уксусної кислоти, 100-150 мг/л кротонового альдегіду, 75-100 мг/л уксусного альдегіду, 0.05-10 мг/л кадмію, 100-150 мг/л кальцію. Крім того, в стоках присутні неідентифіковані полімерні сполуки, які при температурі нижче ніж 60°C утворюють поганofільтруєму колоїдну суспензію, яка суттєво утруднює проведення сорбційних процесів. Кадмій в такому розчині присутній у вигляді катіонних і нейтральних комплексів $CdAc^+$, $CdAc_2$, а також простого іону Cd^{2+} .

Аналіз результатів, наведених в табл. 6, показав, що використання органічних катіонітів малорезультативно для очистки розчину, що вивчається, оскільки вони можуть вилучати лише катіонні форми кадмію.

Сорбція кадмію вивченими органічними аніонітами з ацетатних розчинів також вельми обмежена, однак ефективність аніонообмінного поглинання суттєво збільшується при внесенні у розчин 0.1 моль/л соляної кислоти, що достатньо для переведення всіх присутніх у розчині іонів кадмію в аніонні та нейтральні комплекси і створення умов, що сприяють максимальній дисоціації функціональних груп аніонітів.

Найбільш ефективно кадмій з ацетатно-хлоридних розчинів вилучається високоосновним аніонітом АВ-17 в СІ-формі, з використанням якого розроблено технологію очистки стічних вод виробництва ацетальдегіду від кадмію до концентрації, що відповідає ГДК.

Однак те, що відповідаючий вимогам ступінь очистки може бути досягнутий тільки при доданні в стічні води соляної кислоти, приводить, з одного боку, до додаткових витрат хімікатів і ускладнення технологічної схеми, а з другого - до надмірної мінералізації стічних вод, які після очистки та

Таблиця 6

Коефіцієнти розподілу сорбції кадмію різними сорбентами з розчинів, відповідних за складом стічній воді виробництва ацетальдегіду (1) і аналогічному з доданням 0.1 моль/л HCl (2).

Вихідний вміст кадмію - 0.05 мг/л.

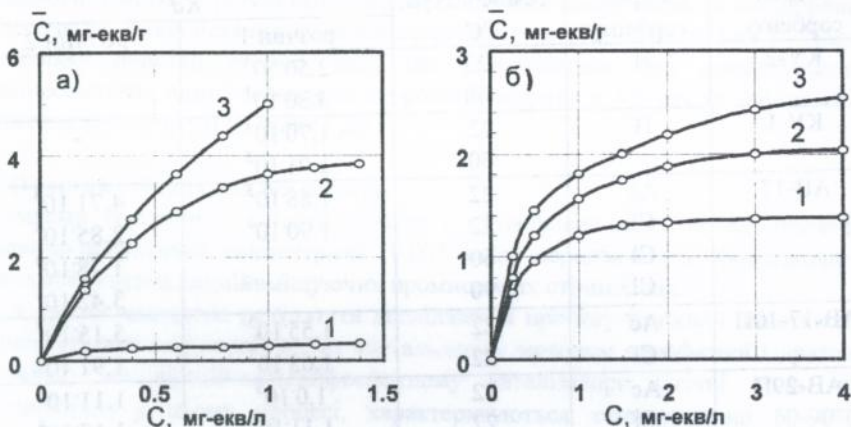
| Марка сорбенту | Форма сорбенту | Температура, °C | Kd | |
|----------------|------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|
| | | | розчин 1 | розчин 2 |
| КУ-2 | H ⁺ | 22 | 2.50·10 ³ | - |
| | | 60 | 3.80·10 ³ | |
| КУ-1 | H ⁺ | 22 | 1.70·10 ³ | - |
| | | 60 | 1.91·10 ³ | |
| AB-17 | Ac ⁻ | 22 | 1.88·10 ³ | 4.71·10 ³ |
| | Cl ⁻ | 22 | 1.90·10 ³ | 2.85·10 ⁴ |
| | Cl ⁻ | 60 | | 1.78·10 ⁴ |
| | Cl ⁻ | 90 | | 3.42·10 ² |
| AB-17-10П | Ac ⁻ | 22 | 1.55·10 ³ | 5.15·10 ³ |
| | Cl ⁻ | 22 | 1.63·10 ³ | 1.91·10 ⁴ |
| AB-29П | Ac ⁻ | 22 | 1.0·10 ³ | 1.11·10 ³ |
| | Cl ⁻ | 22 | 1.11·10 ³ | 1.17·10 ⁴ |
| ВП-1АП | Ac ⁻ | 22 | 1.38·10 ³ | 1.63·10 ³ |
| | Cl ⁻ | 22 | 1.42·10 ³ | 2.57·10 ⁴ |
| | Cl ⁻ | 60 | | 1.23·10 ⁴ |
| | Cl ⁻ | 90 | | 5.70·10 ² |
| AM | Ac ⁻ | 22 | 2.17·10 ² | 8.69·10 ² |
| | Cl ⁻ | 22 | 1.20·10 ³ | 1.26·10 ⁴ |
| СКК | H ⁺ | 22 | 3.0·10 ⁴ | - |
| | | 96 | 3.78·10 ⁴ | |
| ФТ | NH ₄ ⁺ | 22 | 1.0·10 ⁴ | - |
| | | 60 | 2.83·10 ⁴ | |

нейтралізації містять до 6 г/л NaCl. Вищенаведене, а також те, що кадмій ефективно сорбується аніонітом AB-17 тільки при температурі не вище 35°C, обмежує можливості використання і знижує ефективність цього методу для очистки стічних вод виробництва ацетальдегіду від кадмію.

Результати досліджень показали, що високою спорідненістю по відношенню до кадмію при його вилученні з стічних вод виробництва ацетальдегіду характеризуються неорганічні сорбенти на основі сурм'яно-кремнівої кислоти (СКК) і фосфата титану (ФТ) (табл. 6).

Було встановлено, що поглинання іонів кадмію цими сорбентами реалізується як внаслідок іонного обміну, так і за рахунок надеквівалентної сорбції, що обумовлена утворенням координаційних зв'язків кадмію з киснем

функціональних груп сорбентів (мал. 6). Роль іонного обміну при сорбції кадмію на ФТ вельми значна (64% при 22 °С і 47% при 60°С), тоді як вилучення кадмію на СКК відбувається в основному за рахунок комплексоутворення в фазі сорбенту (частка іонного обміну - 18% при 22°С і 7% при 96°С).



Мал.6. Іонообмінні (1) та сумарні (2, 3) ізотерми сорбції кадмію на СКК (а) і ФТ (б) у випадку поглинання кадмію з ацетатних розчинів при рН 3,5. Температури: 22°С - (1, 2 - а, б), 96°С - (1, 3 - а), 60°С - (1, 3 - б).

В результаті проведених експериментів виявлені оптимальні умови ведення процесів сорбції кадмію з використанням СКК і ФТ. Так, на СКК сорбція кадмію найбільш ефективно проходить при рН розчину 1-5, температурі 60-90°С та використанні сорбенту з діаметром зерен 0.5 мм при умові відсутності у розчині лігандів, що здатні зв'язувати кадмій в міцні комплекси, а на ФТ - при аналогічних умовах, але в більш вузькому діапазоні рН 4.5-5. Максимальна сорбція кадмію ФТ спостерігається з ацетатних розчинів на амонійній формі іоніту.

Дослідження процесу регенерації сорбентів показало, що десорбція кадмію з СКК утруднена (α_p не перевищує 50% навіть у випадку елюювання гарячею концентрованою HNO_3), що пов'язано з утворенням в ультрапорах сорбенту міцних комплексів між кадмієм та киснем функціональних груп. Десорбція кадмію з ФТ також в значній мірі ускладнена, але може бути здійснена при обробці сорбенту 10%-ним розчином азотної кислоти, що визначило його вибір для використання в процесі очистки стічних вод виробництва ацетальдегіду від кадмію.

Вивчення сорбційних та механічних властивостей ФТ в багатоцикловому режимі експлуатації показало, що проведення 5 циклів сорбція - десорбція

практично не впливає на величину повної ємкості і вельми незначно змінює механічні властивості сорбентів.

З урахуванням результатів експериментів були визначені основні характеристики для вибору апаратного оформлення та розрахунку оптимальних параметрів процесу, а також розроблена технологія очистки стічних вод виробництва ацетальдегіду від кадмію фосфатом титану, яка включає такі стадії:

- сорбційне вилучення кадмію ФТ із стічних вод в ступінчато-протитічному режимі в апараті з суцільним рухомим шаром сорбенту при температурі 65-90°C та швидкості потоку рідини 40 м/ч. Застосування протитічних апаратів на цій стадії дозволяє використовувати ємкостні властивості фосфата титану на 97-99%;

- регенерація сорбенту 10%-ним розчином азотної кислоти при швидкості пропускання розчину 20 м/ч. Застосування протитічних апаратів на цій стадії дозволяє скоротити витрати регенераційного розчину до стехіометрично необхідного. Концентрація кадмію в елюаті складає 30-35 г/л, що суттєво спрощує використання цього розчину у виробництві кадмій-кальцій фосфатного каталізатора. Ступінь регенерації сорбенту при додержанні оптимальних умов переважанню досягає 99,9%, що дозволяє забезпечити глибину очистки, яка відповідає вимогам ГДК;

- перевод сорбенту в робочу NH_4^+ - форму обробкою 12%-ним розчином NH_4NO_3 та промивка сорбенту очищеною від кадмію водою в 2-х секційному апараті з суцільним рухомим шаром сорбенту при швидкості пропускання розчину 20 м/ч. Застосування такого апарату дозволяє скоротити витрати NH_4NO_3 до стехіометрично необхідної та використовувати елюат, що являє собою 10%-ний розчин азотної кислоти, на попередній стадії. Витрати промивної води також суттєво скорочуються (до 3 об'ємів на об'єм сорбенту). Елюат, що утворюється при промивці, повністю використовується для приготування розчину NH_4NO_3 .

Розрахунок основного сорбційного обладнання і вибір оптимальних режимів його експлуатації проводили з використанням однокомпонентної математичної моделі динаміки сорбції при внутрішньодифузійній кінетиці і лінійній ізотермі.

Результати дослідно-промислових випробувань процесу очистки кадмій-вміщуючих стічних вод з використанням ФТ, що проводилися в цеху виробництва ацетальдегіду Северодонецького ВО "Азот", показали, що застосування описаної технології дозволяє знизити концентрацію кадмію в стоках до 0.002 мг/л, що в 2.5 рази нижче за встановлені санітарні вимоги.

Результати порівняння характеристик процесів очистки стічних вод виробництва ацетальдегіду від кадмію з використанням АВ-17 і ФТ, показали, що застосування останнього дозволяє підвищити ступінь очистки, зменшити мінералізацію очищених стоків, суттєво спростити технологічну схему та скоротити собівартість очищеної води в 1.9 рази.

Безвідходний процес очистки промивних вод гальванічних виробництв

Стічні води, що забруднені іонами кольорових металів, є відходами багатьох виробництв, однак найбільш значне джерело їх утворення - операції промивки деталей в процесах нанесення гальванічних покриттів. Одним з найбільш раціональних шляхів вирішення проблеми очистки стічних вод гальванічних виробництв і рекуперації кольорових металів уявляється організація централізованої регіональної системи, яка включає:

- очистку стічних вод безпосередньо після ванн промивки з використанням компактних змінних адсорберів;
- регенерацію відпрацьованих адсорберів на спеціальному централізованому підприємстві;
- утилізацію металів з регенераційних розчинів;
- монтаж, заміну та транспортування змінних адсорберів.

Вибір оптимальних сорбентів для вирішення цієї задачі ґрунтувався на результатах дослідження процесів поглинання іонів металів з модельних розчинів, імітуючих за складом промивні води найбільш розповсюджених гальванічних процесів, різними типами органічних іонообмінних смол: сильно- і слабокислотними катіонітами (КУ-2х8, КБ-4, КМ-2п, КМД), низькоосновними аніонітами (АН-511, АН-31), поліамфолітом (ВПК).

Аналіз результатів досліджень показав що одночасна наявність у сорбційному матеріалі катіоно- та аніонообмінних груп, як, наприклад, у поліамфоліті ВПК, сприяє підвищенню ефективності сорбції кольорових металів та забезпеченню стабілізації кислотності обробляемого розчину. Однак, використання поліамфолітів обмежено неможливістю їх достатньо повної регенерації, що обумовлено утворенням стійких комплексних сполук у фазі сорбенту. Була проведена серія експериментів по дослідженню сорбції кольорових металів сумішшю карбоксильного катіоніту КМ-2п та низькоосновного аніоніту АН-511. В ході експериментів варіювали об'ємне співвідношення катіоніт : аніоніт і ступінь протонування суміші. В динамічних умовах вивчали залежність характеристик очищеного розчину (рН, залишкова концентрація іонів металів) і значень величин рівноважної обмінної ємкості означених сумішей при сорбції кольорових металів з різних електролітів від складу суміші та ступеню її протонування.

Аналіз одержаних результатів (мал. 7) показав, що використання суміші іонітів дійсно сприяє підвищенню ефективності сорбції іонів кольорових металів, причому оптимальні склад і ступінь протонування суміші КМ-2п і АН-511 визначаються як типом і формою присутності металу в розчині, так і кислотністю останнього. На особливу увагу заслуговує факт високої спорідненості до катіонів Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} суміші, що містить 75% катіоніту і 25% аніоніту з 25%-ним ступенем протонування. В цьому випадку спостерігається ефект підвищення ємкості індивідуальних іонітів по відношенню до іонів кольорових металів, який пояснюється створенням сприятливих умов для максимальної реалізації ємкостних властивостей

кожного з них. Аналіз значень кінетичних та динамічних параметрів показав доцільність реалізації процесів очистки в апаратах з нерухомим суцільним шаром сорбенту при швидкості пропускання розчину до 20 м/год.

З використанням сумішей оптимальних складів були проведені дослідні випробування очистки реальних промивних вод процесів сірчано-кислотного мідніння і нікелювання, результати яких показали, що концентрація кольорових металів в очищеній воді не перевищує значень ГДК, а мінеральний склад такий, що вона може бути повторно використана для промивки деталей, або в разі необхідності, направлена в міську каналізацію без додаткової робки. До суттєвих позитивних якостей цього методу слід віднести також стабілізацію кислотності очищеного розчину на рівні 7-7.5 та незначну зміну питомого об'єму суміші іонів (не більше 7%) при регенерації та переводі в робочу форму.

На підставі розрахунків, що виконані з використанням однокомпонентної внутрішньодифузійної моделі, визначена оптимальна висота змінних адсорберів, яка становить 100 см.

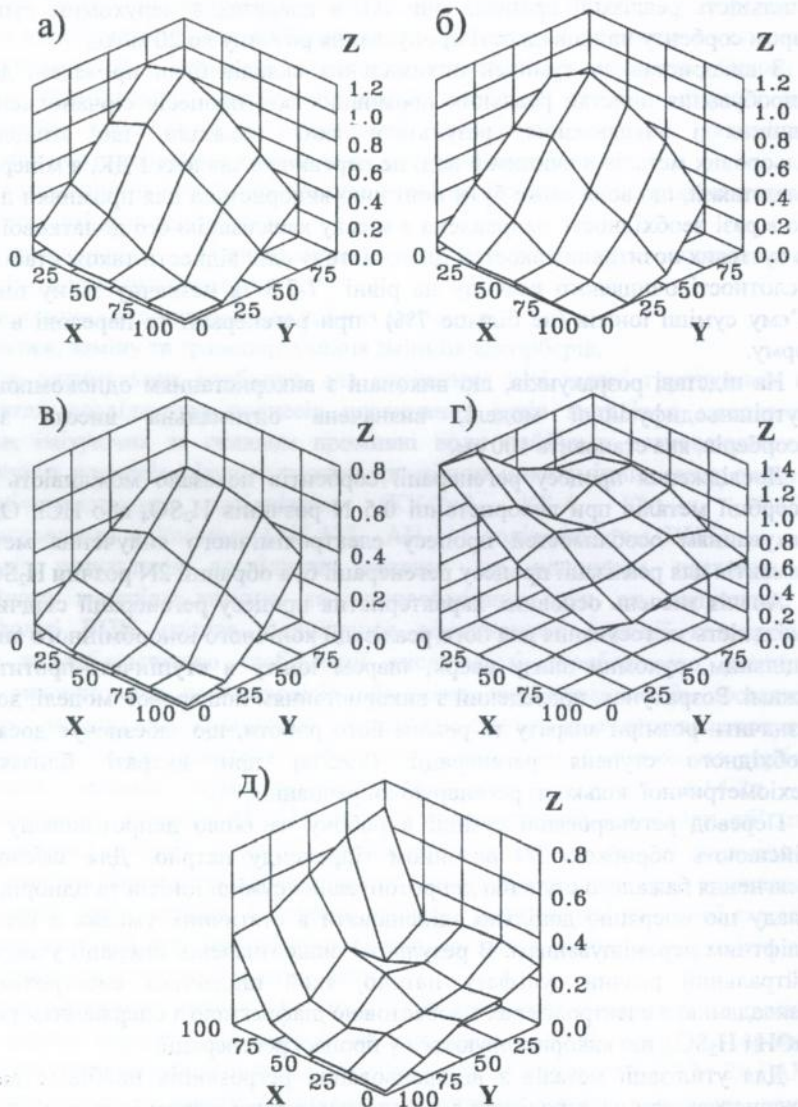
Дослідження процесу регенерації сорбентів показало можливість повної десорбції металів при використанні 0.5 N розчинів H_2SO_4 або HCl . Однак, з урахуванням особливостей процесу електрохімічного вилучення металів з елементів для реалізації процесу регенерації був обраний 2N розчин H_2SO_4 .

Аналіз значень основних характеристик процесу регенерації свідчить про доцільність застосування для його реалізації конічного іонообмінного апарату з суцільним, рухомим знизу вгору, шаром іоніту в ступінчато-протитічному режимі. Розрахунок, проведений з використанням пошарової моделі, дозволив визначити розміри апарату та режим його роботи, що забезпечує досягнення необхідного ступеня регенерації (99.5%) при витраті близької до стехіометричної кількості регенеруючої речовини.

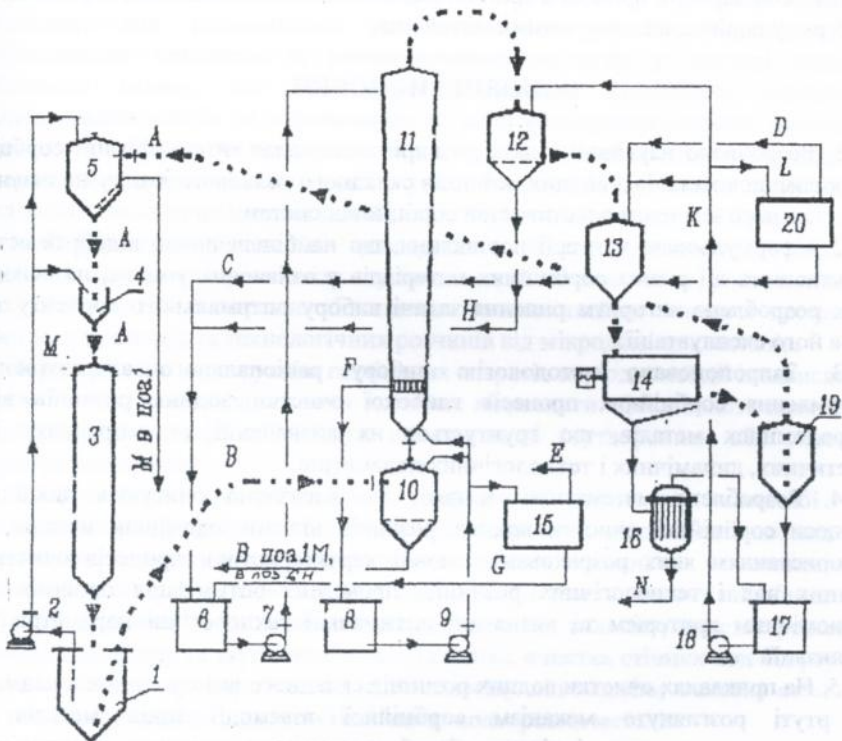
Перевод регенованої суміші в робочу частково депротоновану форму здійснюють обробкою 2N розчином гідроксиду натрію. Для забезпечення досягнення бажаного ступеню депротонування суміші іонів та однорідності її складу цю операцію доцільно здійснювати в статичних умовах в реакторі з ерліфтным перемішуванням. В результаті вищезначеної операції утворюється нейтральний розчин сульфату натрію, який піддається електрохімічному розкладанню в електролізерах з асбестовою діафрагмою з одержанням розчинів $NaOH$ і H_2SO_4 , що використовуються у процесі регенерації.

Для утилізації металів з відпрацьованих регрозчинів найбільш доцільно використовувати електролізери з псевдорозріжним шаром інертних частинок. Відпрацьовані електроліти являють собою розчини сірчаної кислоти, що містять низькі залишкові кількості металів (Cu - до 1 мг/л; Zn - до 10 мг/л; Ni - до 10 мг/л), які можуть бути повторно використані для регенерації іонів.

З використанням одержаних результатів розроблена система очистки промивних вод гальванічних виробництв та утилізації металів, що включає локальну установку очистки і централізовану установку регенерації



Мал.7. Вплив співвідношення "катион:аніон" і ступеню протонування на ємкість суміші іонів при контактуванні з промивними водами, що утворюються в гальванічних процесах: нікелювання (а), цинкування (б), сірчаноокислотного (в), аміакатного (г) та пірофосфатного (д) мідніння. X - вміст аніону в суміші, %об.; Y - ступінь депротонування, %; Z - ємкість суміші іонів, г-екв/л.



Мал. 8. Принципова технологічна схема центру регенерації змінних адсорберів та утилізації кольорових металів.

ЕКСПЛІКАЦІЯ

ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПОТОКІВ:

- A - Регенований іоніт
- B - Відпрацьований іоніт
- C - Розчин H_2SO_4
- D - Розчин $NaOH$
- E - Кольоровий метал
- F - Розчин солі кольорового металу
- G - Рециклова H_2SO_4
- H - Розчин H_2SO_4
- K - Розчин Na_2SO_4
- L - Розчин Na_2SO_4 на електроліз
- M - Вода
- N - Подрібнений іоніт

ОСНОВНОГО ОБЛАДНАННЯ:

- 1 - бункер відпрацьованого іоніту
- 2, 7, 9, 18 - насос
- 3 - змінний адсорбер
- 4 - воронка
- 5, 10, 12, 19 - бункер
- 6, 8, 17 - ємкість
- 11 - регенераційна колона
- 13 - лужний регенератор
- 14 - відокремлювач подрібненого іоніту
- 15, 20 - електролізер
- 16 - фільтр

відпрацьованих іонітів (мал.8). Реалізація вказаної системи дозволяє утилізувати до 98% металів, що губляться в процесі промивки деталей, та знизити собівартість процесу очистки промивних вод гальванічних виробництв в 3-5 раз у порівнянні з існуючими методами.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено науковий підхід до вирішення задач інтенсифікації сорбції мікродомішок металів з водних розчинів складного сольового вмісту на основі комплексного вивчення властивостей сорбційних систем.

2. Сформульовані критерії порівняння, що найбільш повно відображають ефективність дії різних сорбційних матеріалів в означених умовах, на основі яких розроблено алгоритм рішення задачі вибору оптимального сорбенту та умов його експлуатації.

3. Запропоновано методологію вибору раціонального апаратурного оформлення сорбційних процесів глибокої очистки водних розчинів від мікродомішок металів, що ґрунтується на визначенні та розрахунку їх кінетичних, динамічних і технологічних параметрів.

4. Розроблено математичні моделі, що адекватно описують циклічні процеси сорбційної очистки водних розчинів від мікродомішок металів, з використанням яких розраховані основні характеристики процесів очистки стічних вод і технологічних розчинів, проведена оптимізація процесів за економічним критерієм та визначені оптимальні технологічні параметри їх реалізації.

5. На прикладах очистки водних розчинів складного вмісту від іонів кадмію та ртуті розглянуто механізм сорбційної взаємодії іонів металів з комплексоутворюючими іонами різної природи та показана можливість подвійного підвищення економічної ефективності процесів їх вилучення з виробничих стічних вод за рахунок створення умов, що сприяють реалізації всіх видів сорбції.

6. На прикладі очистки розсолу хлорида натрію від заліза сорбентом на основі фосфата титану показана можливість інтенсифікації процесів вилучення з розчинів мікродомішок металів, які присутні в різних агрегатних станах, при використанні матеріалів, що мають крім сорбційних властивостей контактних коагулянтів. Розроблено метод спрямованого синтезу фосфата титану з заданими властивостями, використання якого для очистки розсолу від заліза дозволяє уникнути утворення токсичних відходів та в 2.5 рази покращити економічні показники процесу.

7. Шляхом модифікації вінілпіридинового аніоніту хлорпохідними гідантоїнів отримано новий сорбент, що має разом із підвищеною спорідненістю до різних сполук ртуті також окислюючі властивості. Показана можливість досягнення ступеню очистки стічних вод від різноманітних сполук

ртуті до рівня ГДК, а також спрощення технологічної схеми процесу та його здешевлювання в 1.8 рази за рахунок використання цього сорбенту.

8. Встановлена можливість підвищення ефективності процесів очистки промивних вод гальванічних виробництв за рахунок використання карбоксильних катіонітів та низькоосновних аніонітів у вигляді суміші означеного складу, що забезпечує підвищення сорбційної здатності індивідуальних іонітів по відношенню до іонів кольорових металів, дозволяє довести ступінь очистки промивних вод до рівня санітарних вимог, зменшити мінералізацію очищеної води і стабілізувати її кислотність, а також полегшити утилізацію кольорових металів та знизити собівартість процесу в 3-5 разів.

9. Розроблено оригінальні конструкції апаратів безперервної дії із суцільним рухомим шаром іоніту ступінчато-протитічного типу, використання яких забезпечує кількакратне підвищення економічної доцільності процесів очистки стічних вод та технологічних розчинів від мікродомішок металів.

10. Розроблено конструкцію газліфтних апаратів періодичної дії із завислим шаром іонітів, використання яких дозволяє підвищити ефективність процесів регенерації та модифікації іонітів, що пов'язані з утворенням або участю твердофазних сполук.

11. Розроблено, випробувано у дослідно-промисловому масштабі та впроваджено в виробництво такі технологічні процеси очистки стічних вод та технологічних розчинів від мікродомішок металів, екологічні та економічні показники яких суттєво перевищують традиційні: очистка розсолу виробництва хлору та каустичної соди мембранним методом від кальцію; очистка розсолу виробництва хлору та каустичної соди від заліза; очистка стічних вод від ртуті; очистка стічних вод виробництва ацетальдегіду від кадмію; очистка стічних вод гальванічних виробництв з утилізацією кольорових металів.

Основні положення дисертаційної роботи відображені в 70 публікаціях, головними з яких є такі:

1. Митченко Т.Е., Стрелко В.В., Беляков В.Н. и др. Особенности сорбции ионов кадмия ионообменниками на основе сурьмяной кислоты. - Химия и технология воды, 1981, т.3, N3, с.222-223.

2. Митченко Т.Е., Стрелко В.В., Постолов Л.Е. и др. Ионообменная очистка сточных вод от кадмия. - Химическая технология, 1981, N5, с.18-21.

3. Беляков В.Н., Митченко Т.Е., Бортун А.И. и др. Направленный синтез фосфатов элементов IV группы и возможности их применения для извлечения микрокомпонентов. - Тез. докл. V Всесоюзной конференции "Физико-химические исследования фосфатов (Фосфаты-81)", Ленинград, 1981, с.43-44.

4. Митченко Т.Е., Беляков В.Н., Стрелко В.В. и др. Очистка сточных вод производства ацетальдегида от кадмия. - Химическая технология, 1982, N1, с.29-31.

5. Митченко Т.Е., Стрелко В.В., Беляков В.Н. и др. Очистка сточных вод от кадмия сорбентом на основе фосфата титана. - Химия и технология воды, 1983, N5, с.418-421.

6. Беляков В.Н., Стрелко В.В., Митченко Т.Е. и др. Особенности сорбции катионов переходных металлов различными формами фосфата титана. - Украинский химический журнал, 1984, т.50, N1, с.43-47.

7. Митченко Т.Е., Постолов Л.Е., Скрипник В.А. и др. Утилизация ртути из сточных вод производства хлора и каустической соды. - Химическая технология, 1984, N4, с.35-37.

8. Постолов Л.Е., Ромашев А.С., Митченко Т.Е. и др. Опыт применения высокопроизводительных ступенчато-противоточных аппаратов в промышленных ионообменных процессах. - Тез. Всесоюзной конф-ии "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии", Воронеж, "Иониты-86", т.1, с.65-67.

9. Митченко Т.Е., Беляков В.Н., Постолов Л.Е. и др. Изучение химической устойчивости сорбента на основе фосфата титана. - Журнал прикладной химии, 1986, т.IX, N7, с.1440-1443.

10. Моргун Т.М., Старинчикова А.Ф., Постолов Л.Е. Митченко Т.Е. и др. Применение аминсульфидного сорбента для очистки вод от ртути. - Пластические массы, 1987, N8, с.25-29.

11. Николаев Н.П., Иванов В.А., Горшков В.И., Феропонтов Н.Б., Митченко Т.Е. и др. Особенности сорбции кальция из концентрированного раствора хлорида натрия в противоточной ионообменной колонне. - Высокочистые вещества, 1988, N6, с.75-80.

12. Беляков В.Н., Митченко Т.Е. Особенности сорбции железа (III) фосфатом титана. - Там же, 1989, N2, с.110-113.

13. Митченко Т.Е., Карасева М.М., Беляков В.Н. и др. Применение неорганических сорбентов для кондиционирования сточных вод. - Химия и технология неорганических сорбентов. Межвузовский сборник научных трудов, Пермский политехнический институт, Пермь, 1989, с.35-41.

14. Митченко Т.Е., Беляков В.Н., Вишневская Л.Н. и др. Очистка рассола хлорных производств от железа фосфатом титана. - Там же., с.27-34.

15. Митченко Т.Е., Гилева Н.В., Олефиренко Г.Ф. Определение механической прочности неорганических сорбентов. - Там же., с.169-173.

16. Митченко Т.Е., Постолов Л.Е., Гилева Н.В. Сорбция ртути (II) анионитом ВП-1АП. - Высокочистые вещества, 1990, N1, с. 102-105.

17. Митченко Т.Е., Федотова Л.П., Горенбейн А.Е. и др. Деминерализация и очистка ртутьсодержащих сточных вод производства хлора и каустической соды. - Химия и технология воды, 1990, т.12, N1, с.50-52.

18. Макарова Н.В., Веницианов Е.В., Митченко Т.Е. Оптимизация процессов сорбционной очистки рассола мембранного электролиза от кальция на основе его математической модели. - В сб.: Проблемы экологии и ресурсосбережения, Черновцы, 1991, т.2, с.119-120.

19. Митченко Т.Е., Постолов Л.Е., Трусигов В.В. и др. Очистка сточных вод промышленных предприятий. - Химическая технология, 1992, N2, с.15-18.
20. Макарова Н.В., Митченко Т.Е., Веницианов Е.В. Математическое моделирование и расчет параметров процесса очистки от кальция рассола мембранного электролиза. - Химия и технология воды, 1990, т.12, N4, с.294-297.
21. Митченко Т.Е., Макарова Н.В., Веницианов Е.В. Расчет технологических параметров процесса глубокой очистки от кальция рассола мембранного электролиза. - Там же, 1991, т.18, N3, с.241-245.
22. Постолов Л.Е., Скрипник В.А., Митченко Т.Е. и др. Очистка рассола хлорида натрия от примесей поливалентных металлов сорбционными методами. - Химическая технология, 1992, N1, с. 19-22.
23. Митченко Т.Е., Макарова Н.В., Мыкал Г.И. Расчет параметров сорбции кальция клиноптилолитом из сока II насыщенности. - Харчова промисловість, 1994, N11, с.27-29.
24. Митченко Т.Е., Стендер П.В., Каздобин К.А. и др. Безотходная технология сорбционной очистки промывных вод гальванических производств с утилизацией металлов. - Материалы Международного конгресса "Вода: экология и технология", Москва, 1994, т.3, с.833-835.
25. Mitchenko T., Postolov L. Mercury removal from industrial waste waters by ion-exchange methods. - Материалы 4 международной конференции ION EX'95, Уэльс, Великобритания, 1995, с.17-21.
26. Mitchenko T., Stender P., Shevchyk E. Ion-exchange method for purification of waste water from non-ferrous metals. - Там же, с.38-42.
27. Mitchenko T., Postolov L. Removal of various mercury compounds by the modified anionic exchanger with oxidative properties "Oxisorb-1". - Материалы Международной конференции ICIE' 95, Такамацу, Япония, с.503-508.
28. Mitchenko T., Stender P., Shevchyk E., Polyakov R. Removal of heavy and non-ferrous metals from waste waters by mixture of specific resins. - Там же, с. 559-564.
29. Митченко Т.Е., Стендер П.В., Макарова Н.В. и др. Особенности сорбции меди различными карбоксильными ионитами из промывных вод гальванических производств. - Высокочистые в-ва, 1995, N5, с.80-89.
30. А.с. N925872(СССР) от 07.01.82 Способ очистки сточных вод от кадмия / Митченко Т.Е., Постолов Л.Е., Скрипник В.А. и др.
31. А.с. N917393(СССР) от 01.12.81 Способ получения неорганического сорбента на основе фосфата титана / Митченко Т.Е., Беляков В.Н., Бортун А.И. и др.
32. А.с. N1146866(СССР) от 29.05.84 Способ извлечения ртути из анионита / Постолов Л.Е., Митченко Т.Е., Назаров В.П. и др.
33. А.с. N1259546(СССР) от 09.01.85 Ионообменная колонна / Митченко Т.Е., Назаров В.П., Ромашев А.С. и др.

34. А.с. N1591387(СССР) от 08.05.90 Способ очистки растворов от ртути / Постолов Л.Е., Овчинников В.Г., Митченко Т.Е. и др.

35. А.с. N1328981(СССР) от 15.07.85 Способ получения сорбента на основе фосфата титана / Беляков В.Н., Митченко Т.Е., Бортун А.И. и др.

36. А.с. N1429536(СССР) от 07.03.86 Способ очистки рассола от кальция / Митченко Т.Е., Овчинников В.Г., Постолов Л.Е. и др.

37. А.с. N1614376(СССР) от 15.08.90 Способ очистки рассола хлорида натрия от железа / Митченко Т.Е., Овчинников В.Г., Постолов Л.Е. и др.

38. А.с. СССР N1665646(СССР) от 27.11.87 Способ очистки сточных вод / Овчинников В.Г., Митченко Т.Е., Постолов Л.Е. и др.

39. А.с. N1360757(СССР) от 26.05.86 Газлифтный массообменный аппарат / Назаров В.П., Ромашев А.С., Митченко Т.Е. и др.

40. А.с. СССР N1665583(СССР) от 14.10.88 Способ сорбционной очистки рассола хлорида натрия от железа / Овчинников В.Г., Митченко Т.Е., Постолов Л.Е. и др.

41. А.с. N167877(СССР) от 27.10.89 Способ получения минеральных веществ из морской воды / Митченко Т.Е., Хамизов Р.Х., Сенявин М.М. и др.

42. Патент РФ N2026736 от 20.01.95 Способ получения сорбента для извлечения ртути / Митченко Т.Е., Постолов Л.Е.

43. Патент РФ N2019292 от 15.09.94 Способ десорбции ртути из винилпиридинового анионита / Митченко Т.Е., Постолов Л.Е.

44. Положительное решение по заявке N94012920/26/013338 от 21.04.94 Способ ионообменной очистки сточных вод и технологических растворов от ионов никеля и меди/Митченко Т.Е.,Постолов Л.Е.,Стендер П.В., Монтевски В.



АННОТАЦИЯ

Мигченко Т.Е. Интенсификация сорбционных процессов очистки технологических растворов и производственных сточных вод от микропримесей металлов. Рукопись диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ.

Защищается 70 научных работ, в которых разработан научный подход к решению задач интенсификации сорбции микропримесей металлов из водных растворов сложного солевого состава на основе комплексного изучения свойств сорбционных систем. Сформулированы критерии сравнения для выбора наиболее эффективных сорбционных материалов и аппаратурных решений. Разработаны математические модели для описания сорбционных процессов, с использованием которых проведена оптимизация технологических параметров их реализации. Разработаны, испытаны в опытно-промышленном масштабе и внедрены в производство технологические процессы очистки сточных вод и технологических растворов от микропримесей металлов, экологические и экономические показатели которых существенно превосходят традиционные.

SUMMARY

Tatyana E. Mitchenko. Intensification of Adsorptive Processes of Technological Solutions and Industrial Waste Waters Purification from Metal Microimpurities. Manuscript. Dissertation for competition for a degree of Doctor Science (engineering). Specialty 05.17.01 - Technology of inorganic substances. J.V. "Eurochem", National Technical University of Ukraine. Kiev. 1996.

70 works are defended, where the scientific approach to the intensification of adsorption of metal microimpurities from water solutions with complex salt composition is working out basing on the complex study of adsorptive systems properties. Criteria of comparison for choice of the most effective adsorptive materials and hardware decisions are formulated. Mathematical models for description of the adsorptive processes are developed. Using these models the optimization of some technological processes is carried out. Some processes of waste waters and technological solutions purification from metal microimpurities are worked out, tested in a trial scale and put into operation. Ecological and economical parameters of proposed processes essentially surpass that ones for customary used processes.

Ключові слова: інтенсифікація, сорбційні процеси, мікродомішки металів, стічні води, технологічні розчини, критерії порівняння, кінетика, динаміка, математичне моделювання, оптимізація, іонообмінне обладнання.

438727

AB 35.479

СП "Різо-Принт"

Віддруковано на різнографі з готових оригіналів. Тираж 80 прим.

Адреса: м. Київ, вул. Дмитрівська, 30, тел./факс 216-4298.