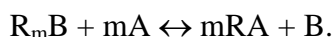


НДТ 9. Ионообменные методы очистки стоков

Ионообменная очистка применяется для извлечения из сточных вод металлов (цинка, меди, хрома, никеля, свинца, кадмия, ртути, марганца и т.д.), а также соединений мышьяка, фосфора и цианистых соединений. Этот метод очистки позволяет рекуперировать ценные вещества при высокой степени очистки воды.

Ионный обмен представляет собой процесс взаимодействия раствора с твёрдой фазой, обладающей свойствами обменивать ионы, содержащиеся в ней, на другие ионы, присутствующие в растворе (сточной воде). Вещества, составляющие эту твёрдую фазу, носят название ионитов. Они практически не растворимы в воде. Иониты, способные поглощать из растворов положительные ионы, называются катионитами, отрицательные ионы – анионитами. Первые обладают кислотными свойствами, вторые – основными. Если иониты обменивают и катионы, и анионы, их называют амфотерными.

Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым. Реакции ионного обмена протекают вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов (A и B). В общем виде эти реакции можно представить следующим образом:



Реакция идет до установления ионообменного равновесия. Скорость установления равновесия зависит от внешних и внутренних факторов: гидродинамического режима жидкости, концентрации обменивающихся ионов, структуры зерен ионита, его проницаемости для ионов.

Процесс переноса вещества может быть представлен в виде нескольких стадий: 1) перенос ионов A из глубины потока жидкости к внешней поверхности пограничной жидкой плёнки, окружающей зерно ионита; 2) диффузия ионов через пограничный слой; 3) переход иона через границу раздела фаз в зерно смолы; 4) диффузия ионов A внутри зерна смолы к ионообменным функциональным группам; 5) собственно химическая реакция двойного обмена ионов A и B ; 6) диффузия ионов B внутри зерна ионита к границе раздела фаз; 7) переход ионов B через границу раздела фаз на внутреннюю поверхность плёнки жидкости; 8) диффузия ионов B через плёнку; 9) диффузия ионов B в глубь потока жидкости.

Скорость ионного обмена определяется самой медленной из этих стадий – диффузией в плёнке жидкости (1) либо диффузией в зерне ионита (4). Химическая реакция ионного обмена (5) происходит быстро и не определяет суммарную скорость процесса.

Иониты бывают неорганические и органические. Это могут быть природные или синтетические вещества.

К неорганическим природным ионитам относят цеолиты, глинистые минералы, полевые шпаты, различные слюды и др.

К неорганическим синтетическим ионитам относятся силикагели, пермутиты, труднорастворимые оксиды и гидроксиды некоторых металлов (алюминия, хрома, циркония и др.).

Органические природные иониты – это гуминовые кислоты почв и углей. Они проявляют слабокислотные свойства. Для усиления кислотных свойств и обменной ёмкости угли измельчают и сульфатируют в избытке олеума. В результате такой обработки получают сульфоугли. К недостаткам таких ионитов следует отнести их малые химическую стойкость и механическую прочность зёрен, а также небольшую обменную ёмкость, особенно в нейтральных средах.

К органическим искусственным ионитам относятся ионообменные смолы с развитой поверхностью. Они-то и приобрели наибольшее практическое значение для очистки сточных вод. Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку, называемой матрицей, с фиксированными на ней

ионообменными функциональными группами, состоящими из способного к обмену противоиона, соединённого с матрицей фиксированными (анкерными) ионами. Например, сульфокатиониты записываются как RSO_3H . Здесь R – матрица, H – противоион, SO_3^- – фиксированный (анкерный) ион.

В зависимости от степени диссоциации различают сильно- и слабокислотные катиониты (в H^+ - или Na^+ -форме), сильно- и слабоосновные аниониты (в OH^- - или солевой форме), а также иониты смешанного типа. К сильнокислотным относятся катиониты, содержащие сульфогруппы (SO_3H) или фосфорнокислые группы $[PO(OH)_2]$. К слабокислотным – карбоксильные ($COOH$) и фенольные (C_6H_5OH) группы. Сильноосновные иониты содержат четвертичные аммониевые основания (R_3NOH), слабоосновные – аминогруппы различной степени замещения ($-NH_2$; $=NH$; $\equiv N$).

Поглотительная способность ионитов характеризуется обменной ёмкостью, которая определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объёма ионита. Различают полную, статическую и динамическую обменные ёмкости. Полная обменная ёмкость – это количество поглощаемого вещества при полном насыщении единицы объёма или массы ионита. Статическая обменная ёмкость – это обменная ёмкость ионита при равновесии в данных рабочих условиях. Статическая обменная ёмкость обычно меньше полной. Динамическая обменная ёмкость – это ёмкость ионита до "проскока" ионов в фильтрат, определяемая в условиях фильтрации. Динамическая ёмкость меньше статической.

Обменная ёмкость сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов по отношению к различным ионам остается постоянной в широком интервале значений pH. Обменная ёмкость слабокислых катионитов и слабоосновных анионитов в большой степени зависит от величины pH и максимальна для слабокислых катионитов в щелочной среде ($pH > 7$), а для слабоосновных анионитов – в кислой среде ($pH < 7$).

Иониты в контакте с водой не растворяются, но поглощают некоторое количество воды и набухают. При набухании объём ионитов увеличивается в 1,5-3 раза. Степень набухания зависит от строения смолы, природы противоионов, от состава раствора. Синтетические иониты набухают в воде больше и имеют большую обменную ёмкость, чем природные. Срок службы синтетических катионитов значительно больше, чем анионитов. Это объясняется низкой стабильностью групп, выполняющих роль фиксированных ионов.

Селективность обмена зависит от величины давления набухания в порах смолы и от размера пор ионита. При малом размере пор большие ионы не могут достичь внутренних активных групп. В целях повышения селективности ионитов к определенным металлам в состав смол вводят вещества, способные образовывать с ионами этих металлов внутрикомплексные соединения (хелаты).

Установлены ряды ионов по энергии их вытеснения из сильно- и слабокислотных катионитов. Например, для слабокислотного катионита КБ-4 получен следующий ряд: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+}$. Для сильнокислотного сульфокатионита КУ-2 получен следующий ряд: $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$. Установлен аналогичный ряд поглощения анионов сильных кислот на сильноосновном и слабоосновном анионитах: $Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-} < CrO_4^{2-}$. Анионы слабых кислот по сродству к сильноосновным анионитам образуют следующий ряд: силикаты < бораты < фосфаты.

Иониты выпускают в виде порошка (размер частиц 0,04-0,07 мм), зёрен (0,3-2,0 мм), волокнистого материала, листов и плиток. Крупнозернистые иониты предназначены для работы в фильтрах со слоями значительной высоты (1-3 м), порошкообразные – со слоями высотой 3-10 мм.

Ряд смол, выпускаемых в РФ, имеет произвольное наименования (Н, НО, ВС). Некоторые названия отражают состав смол: СДВ – стиролдивинилбензол; ЭДЭ – этилендиаминэтиленхлоргидрин; МСФ – моносulfат и др. В последнее время в

маркировке смол для катионитов употребляют букву К, для обозначения анионитов – А. Буква В (после А) записывается для высокоосновных анионитов, буква Н – для низкоосновных анионитов. Числовое обозначение указывает порядковый номер производственной серии. Например, КУ – катионит универсальный; КФ - катионит фосфорнокислый; АВ - анионит высокоосновной; АН - анионит низкоосновной. В табл. НДТ 9.1 представлены некоторые марки ионитов и их зарубежных аналогов.

Таблица НДТ 9.1

Некоторые марки отечественные ионитов и их зарубежных аналогов

Отечественные иониты:	Зарубежные аналоги
КУ-2-8	Амберлит IR-120, дауэкс-50, дайон, SK-1A, зеролит 225, имак 225, имак С-12, леватит S-100, вофатит KRS-200, варион KS, дуолайт С-20, алласьон CS, кастель С-300Р, катекс-5.
КУ-23	Леватит SP-120, кастель С-300Р, амберлит 15А, варион KSM.
КБ-2, КБ-2-4	Варион KSM, вофатит CP, дуолайт CC-3, йонайк С-270, пермутит Н-70, пермутит С.
КБ-2-7П, КБ-2-10П	Варион SM, дуолайт С-464, имак Z-5.
КБ-4, КБ-4П-2	Амберлит IRA-50, варион CP, зеролит 226, цеокарб 226.
АВ-17-8	Амберлит IRA-400, дауэкс-1, зеролит F, дуолит А-101D, кастель А-500, диайон SA-10A, вофатит SBW, леватит М-500, варион АТ-660.
АВ-29-12П	Дуолайн А-162, варион AMD, диайон PA-404, леватит MP-600, амберлит А-29, амберлит IRA-910, релит 2AS.
АН-22-8	Варион AED.
КУ-1	Амберлит IRA-100, йонайк С-200, вофатит К.
ЭДЭ-10П	Дуолайт А-30, кастель А-100, вофатиты L-150, L-160 и L-165.
АН-2ФН	Амберлит IR-4B.

Ионообменные смолы могут применяться как в плотном неподвижном слое в установках периодического действия (фильтрах), так и в псевдооживленном или движущемся слое в аппаратах непрерывного действия.

Фильтр периодического действия представляет собой закрытый цилиндрический сосуд с расположенным на днище щелевым дренажным устройством, служащим для равномерного отвода очищенной воды по всему сечению фильтра. Если подача сточной воды и регенерирующего раствора осуществляется сверху, фильтр называется параллельноточным, когда сточная вода поступает снизу, а регенерирующий раствор сверху – противоточным.

Преимущество аппаратов непрерывного действия с псевдооживленным слоем ионита проявляется при очистке сточных вод, содержащих высокодисперсные взвеси, заиливающие плотный слой ионита в типовых ионообменных фильтрах.

Применяются аппараты непрерывного действия различных конструкций, однако общим у них является нижний отбор отработанного ионита и последующая подача его в верхнюю часть регенерационного устройства. В этих установках ионит движется по замкнутому контуру, последовательно проходя стадии сорбции, регенерации и промывки.

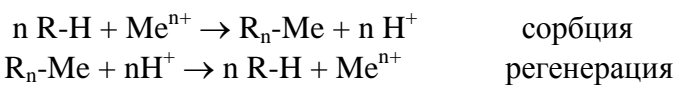
Наибольшее распространение получили металлические ионообменные фильтры, выпускаемые Таганрогским заводом "Красный котельщик", Бийским котельным заводом и Саратовским заводом тяжёлого машиностроения

Ионообменную очистку сточных вод обычно осуществляют путём их последовательного фильтрования через катиониты (в H^+ -форме) и аниониты (в OH^- -форме). В некоторых случаях для очистки водных растворов применяют иониты в солевой форме (например, катиониты в Na^+ -форме, аниониты в Cl^- -форме). При наличии в воде

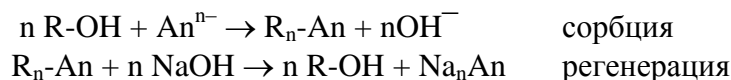
анионов сильных и слабых кислот анионирование ведут в две ступени, извлекая сначала анионы сильных кислот на слабоосновных анионитах, а затем анионы слабых кислот на сильноосновных анионитах.

В процессе очистки сточных вод происходит насыщение ионитов катионами и анионами по следующим реакциям:

фильтр катионитовый



фильтр анионитовый



Насыщенные иониты подвергают регенерации, перед которой их взрыхляют очищенной водой с интенсивностью 3-5 л/(с·м²). Регенерацию катионитов осуществляют 2-8 %-ми растворами минеральных кислот, регенерацию анионитов – 2-6 %-ми растворами едких щелочей. После регенерации проводят отмывку ионитов.

Растворы, образующиеся при регенерации ионитов (элюаты), подвергают дальнейшей переработке с целью утилизации содержащихся в них ценных химических продуктов или нейтрализации.

Принципиально возможны три варианта ионообменной очистки сточных вод гальванических производств:

- 1) очистка сточных вод, образующихся в отдельных технологических процессах – локальная очистка;
- 2) очистка общего стока гальванического цеха или участка;
- 3) очистка сточных вод, подвергнутых предварительному обезвреживанию с помощью химических реагентов для удаления из них минеральных солей.

На рисунке НДТ 9.1 представлена принципиальная схема очистки кислотно-щелочных сточных вод ионообменным методом. Сточные воды из цеха поступают в накопитель-усреднитель (1), откуда насосом (2) через механический фильтр (3), загруженный кварцевым песком, подаются на сорбционную очистку (4) от органических примесей посредством активированного угля АГ-3, а затем на ионообменные фильтры. Катионитовые фильтры (5) заполняются смолой КУ-2-8, анионообменные (6) – низкоосновным анионитом АН-31. При загрязнении стока анионами слабых кислот (борной, фосфорной, кремниевой и т.д.) в схему дополнительно включают анионообменные фильтры с высокоосновным анионитом АВ-17 в ОН⁻-форме.

Ионообменный метод применим в основном для очистки сточных вод с общим солесодержанием до 3 г/л. Увеличение солесодержания воды снижает экономичность способа из-за снижения продолжительности межрегенерационного цикла работы ионитов и повышения расхода химикатов на их регенерацию. Суммарная концентрация тяжёлых металлов колеблется в кислотно-щелочных стоках от 0,5 до 1,5 г/л. Применение ионитов для очистки этих стоков позволяет вернуть в гальваническое производство около 90-95 % очищаемых сточных вод, а также выделить для повторного использования тяжелые металлы.

С экономической точки зрения наиболее целесообразна ионообменная очистка не общего стока гальванического цеха, а локальная очистка. В этом случае переработка и возврат в производство концентрированных растворов, образующихся при регенерации ионитов и содержащих различные химические продукты, вызывает наименьшие трудности. Преимущество локальных систем очистки состоит также в том, что при их использовании глубина очистки определяется не ПДК в водоёмах, а требованиями качественной промывки деталей, т.е. предельно допустимой концентрацией отмываемого компонента. В частности, вода после очистки на локальных системах, направляемая на промывку, может содержать несколько мг/л ионов меди, никеля, цинка, кадмия, хрома, циана. В то же время ПДК_{рыб.хоз.} для этих компонентов 0,05-0,001 мг/л, что в сотни и

тысячи раз меньше. Таким образом, очищать промывную воду перед сбросом её в городскую канализацию необходимо на несколько порядков тщательнее, чем для возврата её в производство.

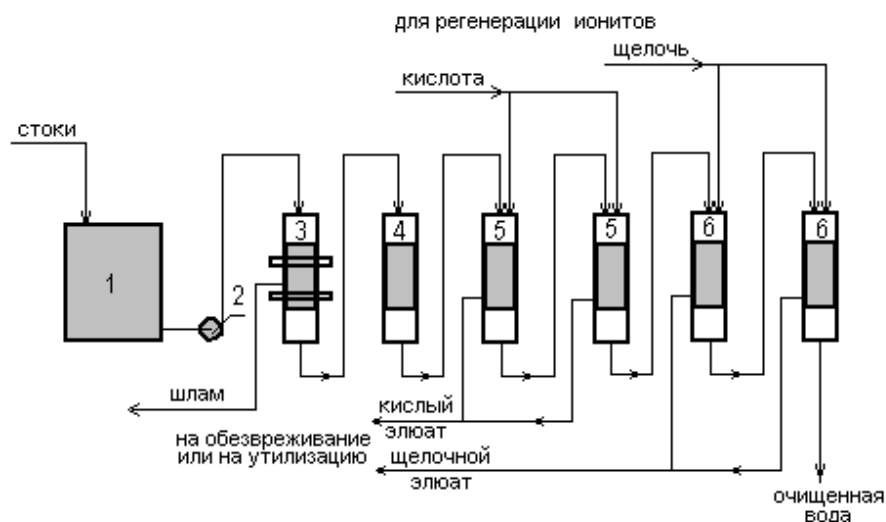


Рисунок НДТ 9.1. Принципиальная схема очистки промывных и сточных вод ионообменным методом: 1-накопитель-усреднитель стоков, 2-насос, 3-механический фильтр, 4-сорбционный фильтр, 5-фильтры катионитовые, 6-фильтры анионитовые.

Однако, локальные системы ионообменной очистки не нашли широкого распространения из-за узкого аппаратного ассортимента, сложности и громоздкости серийно выпускаемых аппаратов и других недостатков.

Рассмотрим примеры ионообменной очистки.

Ионы цинка извлекают на сильнокислотном сульфокатионите КУ-2-8 в Н-форме или на карбоксильном катионите КБ-4 в Na-форме. Динамическая обменная ёмкость катионита КУ-2 по Zn^{2+} равна 2-3, а КБ-4 5 г-экв/кг. Сильнокислотные катиониты извлекают ионы цинка в широком диапазоне значений pH. Карбоксильные катиониты применяют при очистке нейтральных или слабощелочных сточных вод. Регенерацию сульфокатионитов производят 10 %-м раствором серной кислоты; карбоксильные катиониты регенерируют 5 %-м раствором Na_2SO_4 . Концентрация цинка в элюатах составляет 6-9 г/л. Элюат, содержащий ионы Ca^{2+} , Fe^{2+} и H^+ помимо ионов цинка, обрабатывается перекисью водорода и подщелачивается содой до $pH=4,5-5,0$. Образующийся гидроксид железа отделяется от раствора, затем pH доводится до 9,0-9,5 и выпадающий гидроксид цинка отделяется и возвращается в производство. Следует заметить, что применение для регенерации катионита растворов H_2SO_4 и Na_2SO_4 связано с образованием и выделением малорастворимого гипса ($CaSO_4$), затрудняющего эксплуатацию установки. Поэтому для регенерации катионитов лучше использовать соляную кислоту и поваренную соль.

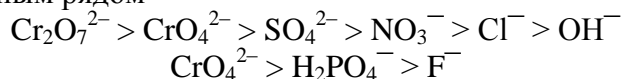
Ионы меди извлекают из сточных вод катионитом КУ-1 при $pH=12-12,4$. Динамическая обменная ёмкость катионита равна 1,7-2,3 г-экв/кг набухшей смолы. Регенерацию проводят 5 %-м раствором HCl. Концентрация меди в элюатах достигает 15-17 г/л. Из кислых сточных вод медь извлекают сильнокислотными катионитами. Их регенерируют 10-20 %-м раствором серной кислоты.

Ионы никеля извлекают из воды на катионите КУ-2-8, динамическая объёмная ёмкость которого равна 2,1-2,4 г-экв/кг катионита. Скорость фильтрования сточных вод 12-15 м/ч. Регенерацию проводят 20 %-м раствором серной кислоты со скоростью 0,5 м/ч. Полученные элюаты содержат 95 г/л никеля и их можно возвращать в ванну никелирования.

Очистка хромсодержащих сточных вод и выделение из них соединений хрома (VI)

осуществляется в блоке, состоящем из катионитового и двух анионитовых фильтров. При очистке применяют Н-катиониты КУ-2-8, КУ-2-16, КУ-23 и аниониты в OH^- -форме АВ-17, АН-18П, АН-25. Они достаточно устойчивы в хромовокислых растворах и могут быть использованы для обработки растворов с различным содержанием хрома.

Вначале сток поступает на катионит, где из него извлекаются практически все катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} и др.) и частично Cr^{3+} , поскольку он может находиться в стоке не только в виде катиона, но и комплексных анионов. Затем в анионитовой колонке происходит сорбция анионов, которая носит взаимозависимый характер, т.е. протекает в соответствии с сорбционным рядом

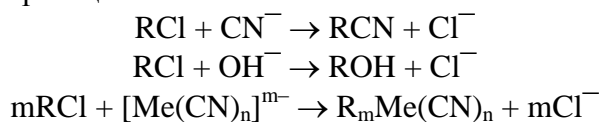


Это приводит к тому, что в начале (по ходу очищаемого стока) анионитовой колонки образуется зона сорбции ионов $\text{Cr}(\text{VI})$, которая при дальнейшем пропускании через колонку сточной воды увеличивается и в конечном итоге заполняет собой весь объём анионитовой колонки. Степень обогащения смолы ионами $\text{Cr}(\text{VI})$ возрастает с увеличением их доли и концентрации в исходном стоке и с понижением рН стока.

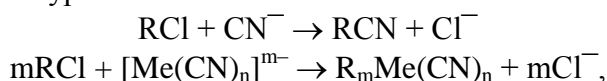
Ёмкость анионитов по хрому не зависит от величины рН в пределах от 1 до 6 и значительно снижается с увеличением рН более 6. Скорость фильтрования устанавливают равной 10-15 м/ч.

Регенерацию сильноосновных анионитов проводят 8-10 %-м раствором едкого натра. Скорость фильтрования при регенерации составляет 1-1,5 м/ч. Элюаты, содержащие 40-50 г/л шестивалентного хрома (Na_2CrO_4), могут рекуперироваться для приготовления пассивирующих растворов. Методом Н-катионирования хромат натрия может быть переведён в хромовую кислоту.

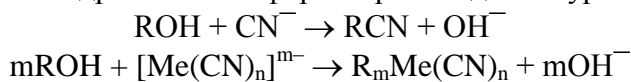
Простые и комплексные цианиды извлекаются на анионитах: сточные воды с щелочной реакцией обрабатывают анионитами в солевой форме, нейтральные и слабокислые воды – анионитами в гидроксидной и солевой форме. Поглощение цианидов из щелочных сточных вод анионитами в солевой форме (например, в Cl^- форме) происходит по следующим реакциям обмена:



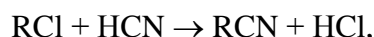
Сорбция цианидов из нейтральных и слабокислых сред анионитами в солевой форме происходит в соответствии с уравнениями:



а поглощение анионитами в гидроксильной форме происходит по уравнениям:



При сорбции цианидов смолами в солевой форме из нейтральных или слабокислых стоков одним из продуктов реакции обмена является соляная кислота:



которая полностью сдвигает равновесие обмена влево и не происходит взаимодействия между анионитом и синильной кислотой. В то же время сорбция цианидов из нейтральных или слабокислых сред анионитами в гидроксильной форме идет с образованием воды, поэтому ёмкость анионитов в гидроксильной форме выше, чем в солевой. При высоком значении рН исходную воду перед подачей на анионит подвергают Н-катионированию.

Сильноосновной анионит регенерируют 5-10 %-м раствором едкого натра или хлоридом натрия. Регенерация происходит не полностью (простые цианиды десорбируют на 80-90 %, а комплексные – на 42-78 %). Для более полной регенерации требуется значительный расход регенерирующих растворов.