

СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД и ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ОТ ФТОРИДОВ при помощи ХЕЛАТНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ, ДОПИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕМ

Используя новую регенерируемую хелатную ионообменную смолу, допированную алюминием, можно легко снизить концентрацию фторидов в воде до уровня менее 1 мг/л. Целевое исследование демонстрирует практические аспекты применения, а лабораторные данные обосновывают важные характеристики технологической схемы процесса.

Введение

Фториды присутствуют в сточных водах производств ряда отраслей промышленности. Существенное количество фторидов поступает из полупроводниковой, фотогальванической промышленности, производства стекла, гальванопокрытий, стали и алюминия, пестицидов и удобрений. Концентрация фторидов в неочищенных стоках может варьироваться в широких пределах, тогда как допустимый уровень сброса зависит от водоема. При наличии риска обратного всасывания фторидов в систему водоснабжения, их допустимое содержание в воде составляет около 1 мг/л. Кроме очистки промышленных сточных вод, еще одним важным применением данного метода очистки является обработка питьевой воды для снижения содержания фторидов до 1 мг/л или менее.

Высокое содержание фторидов обычно снижают путем добавления солей кальция, вызывающих осаждение CaF_2 . Однако из-за определенной остаточной растворимости и кинетических эффектов концен-

К. Оке,
специалист по техническому маркетингу, Бизнес-подразделение Технологии очистки жидкостей, LANXESS Pte
Ш. Нойман*,
PhD, начальник отдела технического маркетинга и химической очистки, Бизнес-подразделение Технологии очистки жидкостей, LANXESS
Б. Адамс,
Руководитель технического отдела по региону APAC, Бизнес-подразделение Технологии очистки жидкостей, LANXESS Pte

трация фторидов после осаждения обычно составляет 7–15 мг/л, т.е. выше допустимых норм. Так как органы контроля обычно требуют, чтобы содержание фторидов в стоке не превышало 1 мг/л, то такие насыщенные растворы CaF_2 должны подвергаться дополнительной очистке. Известны два способа очистки:

- 1) адсорбция активированным алюминием;
- 2) удаление с помощью селективной ионообменной смолы.

В данной статье рассмотрен метод удаления фторидов при помощи фторид-селективной ионообменной смолы.

Результаты и их обсуждение

Принцип процесса

Ионообменная смола для селективного удаления фторидов представляет собой хелатную смолу, насыщенную ионами алюминия. Функциональной группой смолы является группа аминометилфосфоновой кислоты (**АМФК**). Группа фосфоновой кислоты обладает высокой способностью к связыванию алюминия. Значительное сродство объясняется слабой растворимостью фосфата алюминия в воде. Смола АМФК была сочтена наиболее подходящей для данного применения, поскольку она прочно связывает алюминий, предупреждая его потери во время процесса. Теоретическая структура функциональной группы АМФК, насыщенной хлоридом алюминия, представлена на *рис. 1*.

Важно, что ион алюминия соединен двумя связями с группой АМФК, а третья связь атома алюминия соединяет его с одним ионом хлора. При контакте с фторид-

*Адрес для корреспонденции: stefan.neumann@lanxess.com
sergey.shilov@lanxess.com
(Сергей Шиллов, ООО LANXESS)

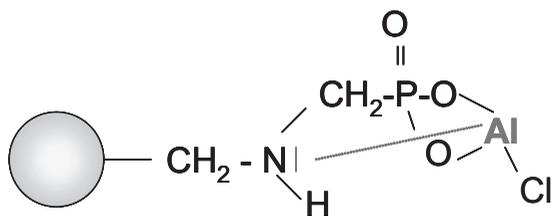


Рис. 1. Функциональная группа смолы АМФК Lewatit MonoPlus® TP 260 после насыщения хлоридом алюминия.

содержащими растворами хлорид-ион заменяется на фторид-ион. Прочие ионы, такие как сульфат или нитрат, не взаимодействуют с ионом алюминия, т.к. их сродство к алюминию очень мало (о чем свидетельствует высокая растворимость сульфата и нитрата алюминия в воде).

Один литр Lewatit MonoPlus® TP260 может быть насыщен примерно 1,1 моль алюминия. Поскольку каждый ион алюминия связывает один ион фтора, максимальная поглощающая способность (общая емкость) по фторид-ионам составляет примерно 21 г/л. Обычно динамическая емкость в рабочих условиях гораздо ниже этого значения.

При истощении смолы возможна ее регенерация раствором хлорида алюминия (раствор AlCl_3 или $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Al^{3+} образует несколько комплексов с фторид-ионом в растворе, например, $[\text{AlF}]^{2+}$, $[\text{AlF}_2]^+$,

Ключевые слова:

удаление фторидов, селективные ионообменные смолы, очистка сточных вод, очистка питьевой воды

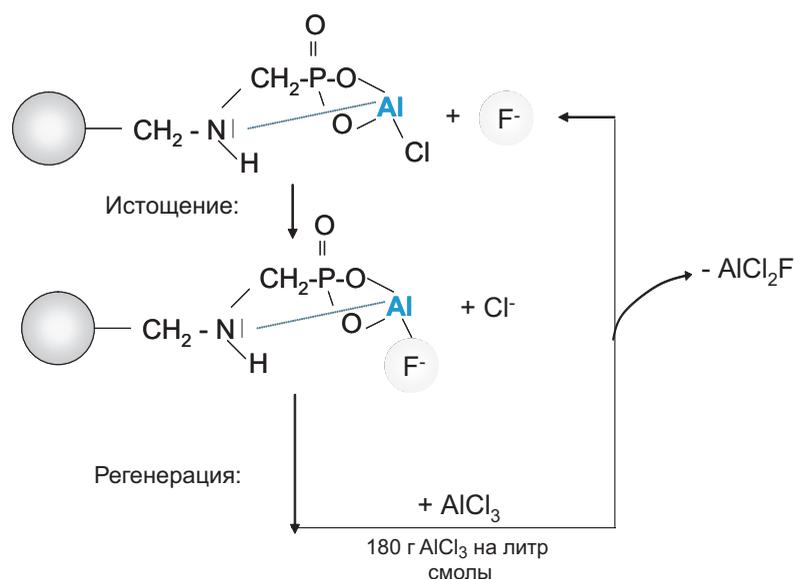


Рис. 2. Схема реакции селективного удаления фторид-ионов при помощи смолы Lewatit MonoPlus® TP 260, насыщенной алюминием.

$[\text{AlF}(\text{OH})]^+$, $[\text{AlF}_4]^-$ и др. Эта реакция конкурирует со связыванием фторида с функциональной группой смолы. Благодаря закону действия масс происходит смещение равновесия и фторид-ион удаляется из смолы и заменяется хлорид-ионом, поэтому после обработки раствором AlCl_3 смола по-прежнему является насыщенной алюминием, связанным с одним ионом хлора.

После этого отработанный регенерирующий раствор, содержащий соли алюминия и фторид-ионы, можно очистить методом осаждения. Обычно это осуществляется путем добавления известкового молока в подкисленную сточную воду - алюминий выпадет в осадок в виде гидроксида алюминия, тогда как фторид-ион образует CaF_2 и $\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}$. Осажденные твердые частицы могут быть отфильтрованы и направлены на захоронение.

Если ионообменная смола используется в фильтре тонкой очистки, расположенном после установки осаждения известью, отработанный регенерирующий раствор можно возвращать в эту установку, устраняя, таким образом, необходимость в дополнительном устройстве для очистки отработанного регенерирующего раствора. При этом избыток алюминия, поступающий из ионообменного фильтра, может способствовать повышению эффективности установки осаждения и снизить концентрацию химических реагентов, используемых в данной установке.

Полный рабочий цикл схематически изображен на рис. 2. Принцип установки осаждения с ионообменником, следующим за ней в качестве фильтра тонкой очистки, показан на рис. 3.

Целевое исследование: техническое оборудование/принцип установки/эффективность

Установка, содержащая смолу Lewatit MonoPlus® TP 260, была смонтирована на крупнейшем химическом предприятии в штате Гуджарат, Индия. Она обеспечивает надежную очистку потока сточных вод со всего производства уже более года без потери эффективности. Установка стабильно поддерживает содержание фторидов в очищаемом потоке на уровне менее 1 мг/л. Фотография установки представлена на рис. 4.

Концепция работы установки включает первоначальное осаждение фторид-ионов хлоридом кальция с последующей филь-

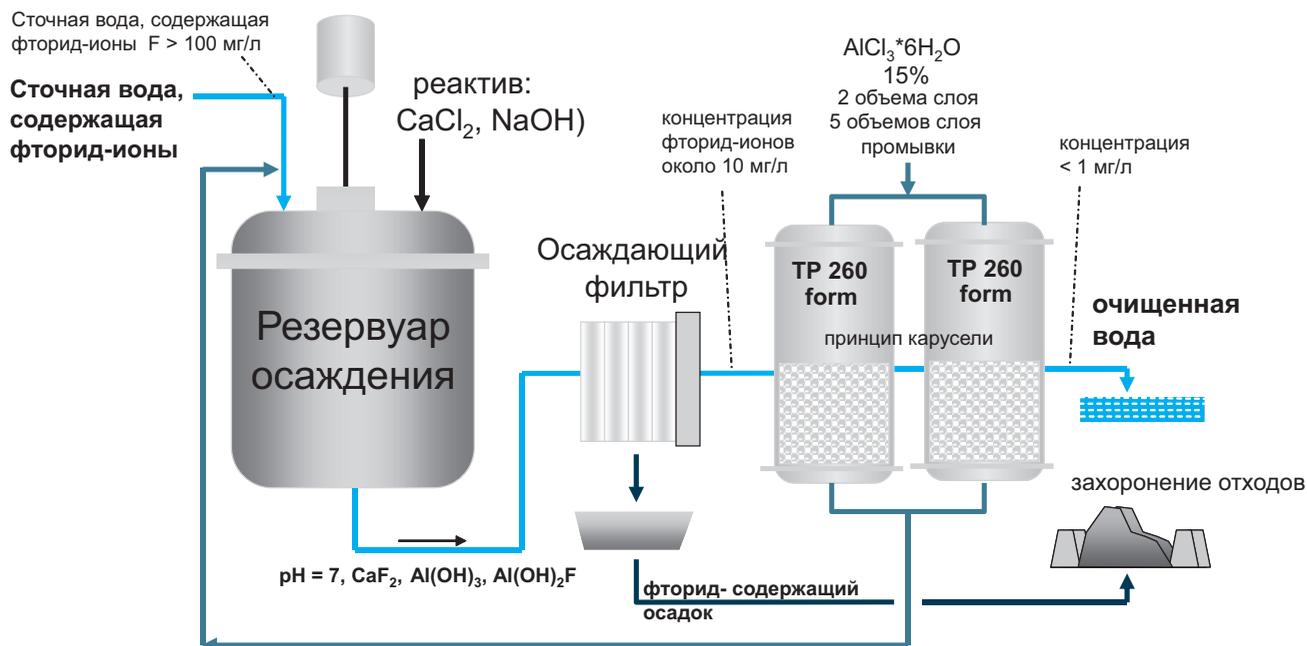


Рис. 3. Принцип использования фторид-селективной смолы в качестве фильтра тонкой очистки, расположенного после установки осаждения CaF_2 .

трацией. Фильтрат проходит дополнительную очистку на ионообменнике. Скорость потока составляет примерно $1,5 \text{ м}^3/\text{ч}$. Процесс осаждения CaCl_2 снижает концентрацию фторида примерно со 100 мг/л до $8\text{--}18 \text{ мг/л}$.

Исходная концентрация фторид-ионов 9 мг/л ; исходное значение pH $5,8$; удельная скорость потока 5 уд. об./ч ; общее содержание (TDS) высокое из-за противоточного осаждения, но точно не определено.

Данная установка имеет в своем составе один ионообменный фильтр, содержащий 300 л смолы. Характерная кривая фильтрации изображена на рис. 5. По кривой видно, что содержание фторид-ионов начинает превышать 1 мг/л после пропускания 286 удельных объемов раствора, что соответствует 57 ч эксплуатации. Так, при концентрации фторид-ионов на входе 9 мг/л динамическая емкость фильтра составляет около $2,6 \text{ г}$ адсорбированных фторид-ионов на 1 л смолы.

При превышении допустимой концентрации фторид-ионов фильтр регенерируют путем пропускания через слой смолы 3 удельных объемов $5,5 \%$ раствора AlCl_3 со скоростью 5 уд. об./ч . Затем следует 10 -минутная противоточная промывка при линейной скорости в 10 м/ч и окончательная промывка $2,5$ удельными объемами чистой воды



Рис. 4. Фторид-селективный ионообменник, действующий на крупнейшем химическом заводе в штате Гуджарат, Индия.

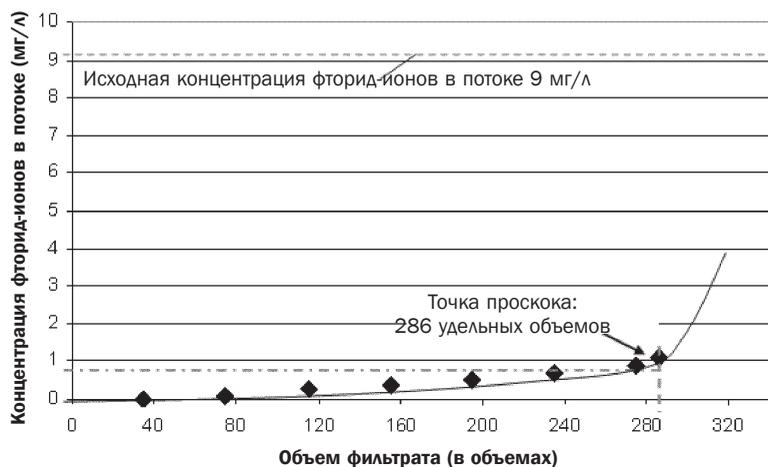


Рис. 5. Кривая фильтрации, составленная по данным, полученным на установке в Гуджарате.

при скорости 5 уд. об./ч. Стоки с ионообменного фильтра (включающие отработанный регенерирующий раствор, воду после противоточной и окончательной промывки) сливают в резервуар конической формы, оборудованный перемешивающим устройством, устройствами контроля pH и дозирования CaCl_2 , H_2SO_4 и NaOH . Фторид-ионы и алюминий образуют осадок, и взвешенные частицы оседают. Затем осадок загустевает и окончательно высушивается в фильтр-прессе.

Использование данной установки обеспечивает следующие преимущества:

а) безопасное соблюдение норм ПДК для сточных вод, установленных соответствующими контролирующими организациями;

б) эффект синергизма с установкой противоточного осаждения - отсутствуют дополнительные сточные воды, поскольку использованный регенерирующий раствор из ионообменника проходит очистку на месте эксплуатации;

в) регенерируемый ионообменный материал может использоваться в течение нескольких лет.

Результаты лабораторных испытаний метода ионообменной очистки от фторид-ионов

При разработке технологии селективной очистки от фторид-ионов были проведены дополнительные лабораторные испытания. В результате получены интересные данные, в частности, сведения о зависимости рабочей емкости от концентрации фторид-ионов, уровня pH и общего солесодержания в исходном растворе.

На рис. 6 представлены динамические емкости как функции концентрации фторид-иона в исходном растворе для двух разных фоновых значений солесодержания. Как правило, динамическая емкость возрастает при увеличении концентрации фторид-ионов в исходном растворе, что является естественным для процессов сорбции. Далее было обнаружено, что динамические емкости выше в случае повышенного фонового солесодержания в исходном растворе. Это весьма неожиданный результат, т.к. обычно динамическая емкость снижается с увеличением концентрации конкурирующих ионов.

Мы объясняем это тем, что повышенный уровень солесодержания в растворе увеличивает долю ионов алюминия (рис. 1), имеющих одну связь с растворенным ионом и таким образом обеспечивающих возможность его обмена на фторид-ион (рис. 2). Если же солевой фон ниже, то ион алюминия в комплексе больше стремится к координации с функциональными группами смолы всеми тремя связями. В таком случае алюминий менее склонен к сорбции фторид-иона.

Рис. 7 демонстрирует влияние pH на динамическую емкость, измеренную при низком фоновом солесодержании. При этом было обнаружено, что динамическая емкость достигает наивысшей отметки в слабощелочных средах (pH 4) и снижается при-

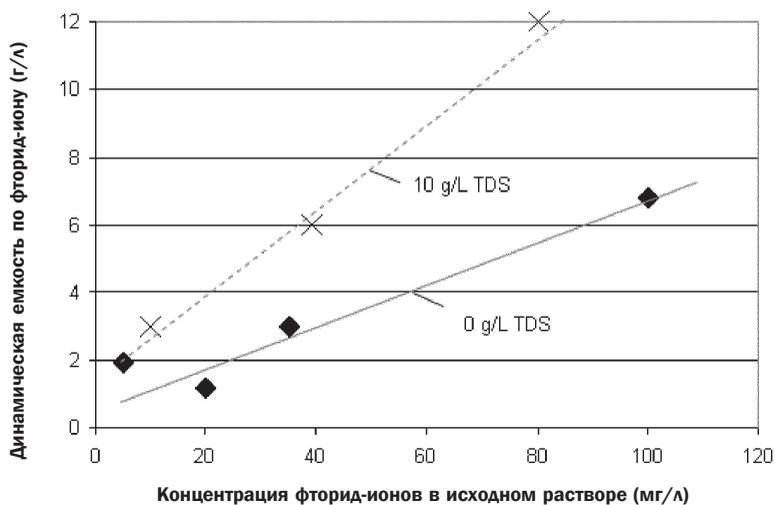


Рис. 6. Влияние исходной концентрации на динамические емкости для двух различных условий эксплуатации: при общей концентрации растворенных твердых веществ (TDS) 10 г/л и в деминерализованной воде (концентрация TDS 0 г/л). Скорость 10 уд. об./ч, уровень допирования Al^{3+} 1,3 моль/л смолы Lewatit MonoPlus® TP 260, исходное значение pH 3,6; смесь солей для фона TDS содержит 50 % NaCl и 50 % Na_2SO_4 .

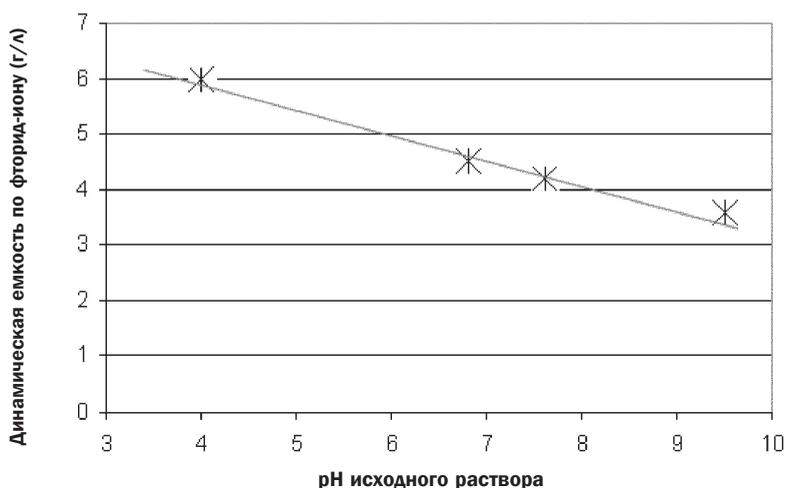


Рис. 7. Влияние pH на динамические емкости по фторид-иону. Скорость фильтрации 10 уд. об./ч, допирование Al^{3+} 1,2 моль/л смолы Lewatit MonoPlus® TP 260, исходная концентрация фторид-ионов 127 мг/л, деминерализованная вода.

мерно на 50 % в слабощелочных средах (pH 10). Следовательно, можно сделать вывод о том, что благоприятным условием для процесса является слабокислая или нейтральная среда.

Заключение

Поскольку опыт эксплуатации вышеупомянутой установки оказался очень успешным, другие предприятия также инвестируют средства в очистку сточных вод при помощи ионообменных смол.

В ближайшем будущем в Индии будут запущены новые проекты с использованием данного процесса. Целью дальнейших разработок является сокращение расхода алюминия при регенерации. Будучи экономически привлекательным, данный способ обеспечит также сокращение эксплуатационных затрат.

В настоящее время проводится экспериментальная работа по адаптации данного процесса для очистки питьевой воды. Так как смола Lewatit MonoPlus® TP 207 одобрена для очистки питьевой воды, она используется вместо Lewatit MonoPlus® TP 260. Способ применения и характеристики смолы Lewatit MonoPlus® TP 207 аналогичны, поэтому мы уверены в перспективности ее использования. Проблема исходной утечки алюминия из вновь регенерированной колонки может быть успешно решена при помощи фильтра тонкой очистки, расположенного за фильтрами селективной очистки от фторид-ионов.

В течение более 60 лет промышленного производства и постоянного технического усовершенствования ионообменные смолы марки Lewatit® зарекомендовали себя в качестве эффективных высокотехнологичных продуктов, которые можно использовать для решения сложных задач. Будучи надежными и легкими в применении, они с успехом используются во многих высокотехнологичных прикладных процессах. Более 400 известных процессов в разных областях свидетельствуют о том, что эти материалы могут гораздо больше, чем просто обессоливать или умягчать воду.

K. Oke, St. Neumann, B. Adams

SOLVENT TREATMENT OF WASTE AND DRINKING WATER FROM FLUORIDES USING CHELATE ION-EXCHANGE RESINS ALUMINUM-DOPED

It was shown that it is possible to increase fluoride concentration to less than 1 mg/L in water using a new regenerable chelate ion-exchange resin aluminum-doped. The study demonstrates practical aspects of the resin application and experimental data proves important characteristics of process technological scheme.

Key words: cleaning from fluorides, selective ion exchange resins, sewage treatment, drinking water treatment