

УДК 622.793.5

С.И. Ануфриева

КРИТЕРИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Определены критерии, обеспечивающие снижение неутилизированных отходов при использовании синтетических сорбентов в процессах очистки природных и сточных вод.

Ключевые слова: техногенные загрязнения биосферы, синтетические сорбенты, экологическая безопасность, источники загрязнений, элюат.

Семинар № 8

**S.I. Anufrieva
CRITERIA OF ECOLOGICAL
REASONABILITY OF CREATION AND
APPLICATION OF SYNTHETIC
SORBATES FOR WATER SOLUTIONS
CLEARING**

The criteria providing decrease of not utilized wastes when using synthetic sorbates in processes of clearing natural waters and sewage are defined

Key words: anthropogenic biosphere pollution, synthetic sorbates, ecological safety, sources of pollution, eluate.

Основные техногенные загрязнения биосферы - это органические, элементоорганические соединения, комплексы тяжелых металлов и радиоактивных изотопов, по отношению к которым традиционные методы очистки малоэффективны. Абсолютные концентрации токсинов малы, но многократно превышают допустимые нормы. Очистка вод и воздуха от этих веществ требует применения специальных методов. Одним из наиболее эффективных, а во многих случаях и безальтернативным, является метод сорбционной очистки, в частности, с применением синтетических сорбентов.

Несмотря на большое количество разработанных технологических решений с использованием синтетических сорбентов, недостаточно высокая эффективность их применения для очистки вод обуславливается отсутствием экологически обоснованных подходов к созданию сорбентов и их рациональному выбору для решения конкретной технологической задачи.

Обоснованный с позиций экологических требований подход к созданию синтетических сорбентов позволит сократить количество источников загрязнения в процессе их синтеза и уменьшить тем самым экологическую опасность в зоне их производства.

С другой стороны, анализ ситуации в области практического применения синтетических сорбентов не только с позиций эффективности их использования, а с учетом источников загрязнения, привносимых самими сорбентами или возникающих в процессе их применения, позволит изыскать пути совершенствования как самого технологического процесса очистки, так и улучшения качества сорбентов с учетом экологического фактора.

Каждый технологический процесс следует рассматривать, как экологическую систему, включающую совокупность материальных потоков с определенной степенью их замкнутости, т.е. выходов во внешнюю среду.

Мерой его экологической безопасности [1] является степень безотходности производства, определяемая соотношением между количеством утилизируемых (рециркулирующих) отходов и общим количеством отходов.

В общем виде «Критерий безотходности» можно выразить соотношением:

$$K_{\text{эк.}} = \frac{YO}{YO + HO},$$

где YO — утилизируемые отходы, HO — неутилизируемые отходы.

Для многостадийных технологических процессов этот критерий необходимо определять для всех стадий синтеза, включая получение исходного сырья, т.е.

$$K_{\text{эк.}} = K_1 + K_2 + \dots + K_n$$

где K_1, K_2, K_n критерии для различных стадий технологического процесса.

При этом для расчета $K_{\text{эк.}}$ необходимо вводить поправку на токсичность отходов, т.к. лишь по массе отходы различных производств могут быть несопоставимы для оценки их вредного воздействия на окружающую среду.

При создании некоторых синтетических сорбентов количество, получаемых отходов в том числе неутилизируемых, может быть настолько велико, что такая технология с экологических позиций становится нецелесообразной. В этом случае следует учитывать возможность замены одних сорбентов на другие (в том числе зарубежный аналог).

Рассмотрим с этих позиций технологию получения основных много-

тоннажных синтетических сорбентов на основе полистирольной матрицы.

Возможные источники загрязнений в их производстве возникают на следующих стадиях процесса: получение сополимера, получение катеонита сульфированном сополимера, получение анионита хлорметилированием с последующим аминированием сополимера.

На каждой из этих стадий имеются отходы — утилизируемые (YO), в том числе — « A » — используемые повторно в следующем цикле (рециркулирующие), а также — « B » используемые для других целей, например, для получения удобрения, нейтрализации растворов других стадий процесса и т.п. $YO = A + B$,

где YO — утилизируемые отходы; A — рециркулирующие; B — используемые в других стадиях.

Неутилизируемые « HO » отходы складываются из: твердых отходов (механические потери сорбентов при затаривании, транспортировке, хранении, некондиционный продукт); жидких отходов (непрореагировавшие продукты сополимеризации, сульфирования, хлорметилирования, аминирования; промывные воды, содержащие эти продукты); газообразных отходов (летучие вещества используемых реагентов).

Анализ существующих источников загрязнения при получении синтетических сорбентов позволяет разработать подходы к уменьшению экологической опасности в зоне из производства.

Общим подходом к решению вопросов сокращения загрязнений является оптимизация процессов синтеза в сторону уменьшения непрореагировавших продуктов за счет регулирования технологических параметров. Этот критерий оптимизации (уменьшение количества непрореаги-

ровавших продуктов, т.е. повышение выхода целевого продукта) необходимо рассматривать в каждом конкретном случае при разработке технической документации как необходимый с позиций экологических требований.

Сокращение загрязнений в виде летучих продуктов и механических потерь за счет совершенствования оборудования и самого технологического процесса, постоянного аналитического контроля состояния окружающей среды также должно являться неотъемлемым требованием к производству ионитов, повышающим его экологическую безопасность.

Одним из радикальных подходов к решению экологических задач в процессе синтеза синтетических сорбентов является изыскание возможности полного исключения стадий полимераналогичных превращений (сульфирование, хлорметилирование, аминирование сополимера). Конечным сорбционным продуктом в этом случае может быть нейтральный сополимер. Например, сополимер стирола с дивинилбензолом с регулируемыми параметрами внутренней пористости. Однако, применение таких полисорболов ограничено из-за их низкой сорбционной емкости.

В процессе транспортировки ионита и его хранении возможны выделения газообразных продуктов (например, триметиламин у анионита АВ-І7, остаточные непрореагировавшие органические продукты из сорбентов, полученных сополимеризацией мономеров с функциональными группами - АН-251, КБ-4). Причиной сказанного может быть перегрев сорбентов, превышающий технические требования, вследствие нарушения этих требований.

Для повышения экологической безопасности транспортировки и хранения сорбентов необходимо раз-

работать рекомендации по переводу таких сорбентов в товарную форму, более устойчивую к воздействию тепла и света. Следует также предусмотреть более глубокую очистку сорбентов от непрореагировавших продуктов на стадии их синтеза.

Механические разрушения сорбентов могут быть следствием их замораживания при хранении или транспортировке. В результате этого происходит накопление неутилизируемых твердых отходов в виде пылевидных фракций, которые при работе сорбента уносятся в окружающую среду. Это диктует необходимость разработки рекомендаций по физической модификации сорбентов с целью повышения их механической устойчивости.

Рассмотрим источники возможных загрязнений при работе сорбента в режиме повторяющихся циклов сорбции - десорбции - промывка - регенерация. Разрушение сорбента при эксплуатации происходит в результате изменения его объема на разных стадиях рабочего цикла (так называемое «дыхание» сорбента).

Для уменьшения влияния этого фактора на количество неутилизируемых твердых отходов следует изыскать пути увеличения осмотической стабильности синтетических сорбентов на стадии их получения. Другой причиной механического разрушения сорбентов в процессе их применения является воздействие аппаратуры, несовершенство ее конструкции. Снизить влияние этого фактора можно путем совершенствования технологического оборудования.

Загрязнение фильтрата может происходить также в результате вымывания из сорбентов растворимых примесей и фракций, содержащихся в них в следствие неполноты сополимеризации исходных веществ и недостаточной отмышки сополимера от

продуктов коррозии технологического оборудования. В этом случае источником загрязнений является сам сорбент. Фильтрат с примесями органического характера; может быть использован для технических нужд без дополнительной очистки сорбента.

Это диктует необходимость изыскивать области практического применения именно таких сорбентов, как в процессах селективной сорбции, где универсальные иониты не эффективны, так и в процессах водоочистки взамен универсальных. Применение синтетических сорбентов не с позиций их эффективности в процессах водоподготовки и переработки техногенных растворов, а с учетом загрязнений, привносимых сорбентами в процессе их использования, хранения и транспортировки или возникающими при их эксплуатации.

На основании рассмотренных выше подходов к технологическому процессу, как совокупности материальных потоков, оказывающих экологическое воздействие на окружающую среду, можно сформулировать основные критерии, определяющие целесообразность создания синтетических сорбентов.

1. Использование рационального сырья и вспомогательных материалов,

2. Сокращение общего количества стадий и операций технологического процесса, особенно тех, которые являются источником неутилизируемых отходов.

3. Повышение выхода целевого продукта на всех стадиях процесса за счет оптимизации технологических параметров, в том числе расхода сырья и материалов.

4. Сокращение расхода воды в производственном цикле за счет возможности ее очистки и возврата в рабочий цикл или утилизации маточников.

5. Совершенствование оборудования и аналитического контроля в рабочей зоне и зоне производства, обеспечивающее повышение экологической безопасности технологического процесса.

Практические возможности использования ионообменных синтетических сорбентов исключительно многообразны: хроматографическое разделение веществ, извлечение ценных компонентов из сложных смесей, катализ, синтез неорганических и органических препаратов, очистка веществ от растворимых и газообразных примесей и др [2, 3].

Реализация этих возможностей привела к созданию высокоэффективных процессов, широко применяемых в энергетике, металлургии, химической, пищевой фармацевтической промышленности, медицине, космических исследованиях, препаративной и аналитической химии, а также в природоохранной технике.

По масштабности процессов ведущее место занимает сорбционная технология в очистке различных растворов и веществ от нежелательных примесей.

Основным подходом для решения поставленной задачи по сокращению неутилизируемых отходов является совершенствование технологии применения синтетических сорбентов в процессах водоочистки. Следует обратить внимание на следующие позиции:

- Создание локальных узлов по очистке сточных вод и техногенных растворов.
- Существенное сокращение водопотребления за счет использования очищенной воды в замкнутом цикле.
- Подбор оптимальных марок сорбентов, обладающих селективными свойствами для избирательной сорбции целевых компонентов. При этом облегчается утилизация элюатов,

а, следовательно, достигается экологический эффект.

- Изыскание возможностей более широкого использования синтетических сорбентов нейтрального типа, для регенерации которых не требуется применения химических реагентов, а можно ограничиться водой или водяным паром.

- Рациональный выбор синтетических сорбентов, обеспечивающий высокую эффективность их использования в процессах водоочистки. При этом имеется в виду снижение расходных коэффициентов на всех стадиях технологического процесса.

Подходами к реализации этой задачи может быть модификация синтетических сорбентов в процессе синтеза или путем последующей их химической обработки или физико-химического воздействия.

Предочистка сорбента от примесей связана с дополнительным расходом реагентов и промывных вод, поэтому кондиционирование сорбентов следует проводить лишь при необходимости (использование ионитов в медицине, пищевой, электронной промышленности и т.п.). При обработке сорбционных фильтров проводят десорбцию сорбированных компонентов элюированием растворами химреагентов (кислоты, щелочи, вода, водяной пар и т.п.). Первые фракции элюатов, как правило, обогащены извлекаемыми компонентами (так называемый «концентрат»). Концентрат может быть повторно использован или переработан в товарный продукт. Концентрат может представлять собой сложный по составу раствор, который не может быть непосредственно переработан в товарный продукт. В таком случае он является источником загрязнений и поступает в окружающую среду в виде жидких или твердых отходов.

Для уменьшения экологического ущерба на этой стадии процесса следует разработать рекомендации по сокращению объемов элюата за счет повышения сорбционно-кинетических свойств сорбентов и более тщательной отработки технологических параметров стадии десорбции. Последние фракции элюатов являются разбавленными по отношению к извлекаемым компонентам и могут быть доукреплены (кислотой или щелочью) и повторно использованы в начале десорбции следующих циклов и потому они не представляют опасности в качестве загрязнителей окружающей среды.

Осуществление рециркуляции (возврата) элюата способствует существенному сокращению расхода воды и реагентов. В том случае, когда количество разбавленных элюатов существенно превышает необходимые объемы растворов для рецикла, то с экологических позиций целесообразней уменьшить полноту десорбции и тем самым сократить количество сточных вод - источников загрязнений. Промывка сорбента от десорбирующих реагентов осуществляется в динамическом режиме 3-5 объемами воды. При этом, первые 2-3 объема являются достаточно концентрированными по кислоте или щелочи и поступают на приготовление десорбирующих растворов. Последующие объемы промывных вод идут на рециркуляцию в процессе промывки сорбента на начальных стадиях. Таким образом, промывные воды утилизируются и практически не поступают в виде отходов в окружающую среду.

После промывки сорбентов в ряде случаев требуется перевод их в исходную рабочую форму (регенерация). В процессе регенерации образуются солевые, кислотно-солевые или щелочно-солевые растворы, ко-

торые не могут быть использованы в рециклике. Они представляют собой жидкие неутилизируемые отходы. Следует разработать рекомендации по их переработке или использованию их в других технологических циклах данного производства.

Экологический аспект ионообменной технологии определяется, главным образом стадией десорбции извлеченных компонентов и регенерацией сорбента (перевода его в исходную рабочую форму) при этом образуются вторичные загрязнения - это растворимые соли, для захоронения которых нет надежных средств кроме транспортировки в океан. Считается, так как при регенерации по традиционной схеме большой расход реагентов наносит ущерб окружающей среде, необходимо применять ионообменную технологию только при необходимости получения высокодеминерализованной воды. При этом очищенная вода возвращается в производство, а в отдельных случаях удается возвратить в производство часть регенераторов, что позволяет частично решить природоохранные задачи. Главной проблемой при организации оборотного водоснабжения является минимизация сброса реагентов в водоемы.

Таким образом, критерием экологичности сорбционной технологии с использованием ионообменных смол является количество сбрасываемых в водоемы реагентов:

$$K_p = \frac{A}{B},$$

где А — количество сбрасываемых в водоемы солей (с регенерирующими растворами), В — количество извлеченных солей из очищаемых растворов или воды, К_Р — критерий экологичности сорбционной техноло-

гии, определяемой соотношением сбрасываемых и извлекаемых солей.

Таким образом, рациональное использование ионообменной технологии, при котором должны быть учтены экологические и экономические проблемы, требует рассмотрения многих вопросов.

Основные из этих вопросов следующие:

- Выбор типа ионита, который должен учитывать высокую селективность смолы на стадии сорбции и легкость ее последующей регенерации.
- Организация технологической схемы ионообменного процесса, определяемая условиями проведения, как стадии сорбции, так и стадии регенерации в рамках конкретного производства.
- Определение рациональных параметров стадии регенерации: типа регенерирующего раствора, его концентрации, скорости подачи регенерата, степени регенерации ионита, количества регенерирующего раствора.

Принимая во внимание «критерий экологичности» можно привести ряд примеров, свидетельствующих об экологической нецелесообразности применения весьма эффективных синтетических сорбентов для извлечения компонентов техногенных растворов и природных вод из-за значительного превышения количества сбрасываемых в водоемы реагентов над количеством извлеченных солей из очищаемых растворов.

В качестве такого примера можно привести процесс извлечения с цветных и тяжелых металлов на полиамфолите АНКБ - 2 (или его аналоге ВПК - 1). Высокая избирательность сорбции приводит к образованию таких прочных комплексов сорбента с извлекаемыми компонен-

тами, что для их десорбции необходимо использование высококонцентрированных сильных кислот (серной, азотной).

Хелатообразующие полиамфолиты с аминокарбоксильными группами АНКБ-35, АНКБ-10, АНКБ-2 [4] являются наиболее эффективными сорбентами для извлечения металлов. Однако амфолиты АНКБ-2 и АНКБ-10 не были приняты к производству по экологическим причинам. Использование большого избытка хромсодержащего окислителя, используемого при получении АНКБ-2, приводило к образованию большого количества промывных вод, содержание хрома в которых соизмеримо с количеством металлов, извлекаемых этим сорбентом.

В отличии от названных сорбентов, полиамфолит АНКБ-35, содержащий группы иминодиуксусной кислоты, получают в несколько стадий, но продукты реакций могут быть направлены на нейтрализацию или биоочистку. Этот амфолит может выпускаться в промышленном масштабе практически без ограничений с экологических позиций.

С целью повышения селективности полиамфолита АНКБ-35, используемого в технологии переработки бедных медьсодержащих растворов [4], нами получен аналог этого хелатообразующего сорбента ПАК-421 со степенью карбоксилирования 80-90% [5]. При использовании модифицированного сорбента получен товарный элюат с содержанием меди -30 г/л, что существенно превышает концентрацию элюата, полученного при использовании АНКБ-35 – 19 г/л [6].

Высокое концентрированно цепевого продукта (Си^{2+}) на модифи-

цированном сорбенте обеспечило исключение стадии донасыщения медью сорбента в процессе ее элюирования. Этим достигается сокращение стоков, расход химреагентов, чем обуславливается положительный экологический эффект и целесообразность используемого метода модификации.

Рассмотренные выше подходы позволяют сформулировать критерии, обеспечивающие снижение неутилизируемых отходов при использовании синтетических сорбентов в процессах очистки природных и сточных вод и переработки технологенных растворов.

Такими критериями являются:

- выбор рациональной технологической схемы,
- оптимизация параметров всех стадий процесса,
- организация локальной системы очистки,
- организация выносной системы регенерации,
- утилизация извлеченных компонентов в виде товарного продукта или пригодного для повторного использования,
- утилизация отработанных растворов,
- технологическое оборудование должно обеспечивать минимальное воздействие на сорбент, чтобы снизить потери за счет истирания сорбента и тем самым уменьшить загрязнение окружающей среды,
- надежность аппаратурного оформления.

Практически все названные критерии, за исключением требований к оборудованию и аппаратурному оформлению процесса определяются свойствами сорбентов, определяемыми условиями их получения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ласкорин Б.Н. Создание технологических процессов, исключающих вредное воздействие промышленности на биосферу. «Водные ресурсы», 1975, № 5, с. 78.
2. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Каталог. М.: ВНИИХТ, 1986, с.207.
3. Ионообменные методы очистки веществ под редакцией Никина Г.А. и Мягкова О.Н., Воронеж, ВГУ, 1984,370 с.
4. Синтез, свойства и применение карбоксильных катеонитов. Обзорная информация серии общеотраслевые вопросы в II (277), НИИТЭХИМ, М., 1988.
5. Способ получения селективного сорбента меди. Патент РФ №2034854 (Кузнецова Е.П., Ильичев С.Н., Артошин Г.А. и др.).
6. Способ извлечения меди из растворов. Патент РФ №2033440 (Шуленина З.М., Ануфриева С.И., Посев Ю.Н. и др.).

ГИАБ

Коротко об авторе

Ануфриева С.И. – Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП ВИМС), actvims@aha.ru



РУКОПИСИ,

ДЕПОНИРОВАННЫЕ В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА

Кромер В.В. Об единой оценке степени коррумпированности результатов Единого Государственного Экзамена 2009 года. (717/10-09 от 03.08.09) 7 с.

На основе исследования распределений тестовых баллов результатов Единого Государственного Экзамена 2009 года, отличающегося от нормального распределения, сделано предположение о неоднородности генеральной совокупности испытуемых. Генеральная совокупность представлена двумя однородными выборками, из которых одна, с меньшим значением математического ожидания тестового балла, считается отражающей истинные неискаженные результаты испытуемых, а другая, с большим значением математического ожидания тестового балла, предполагается искаженной на основе нарушения регламента процедуры тестирования. Вычислены влияние и массовость искажения тестовых результатов по каждому из 10 учебных предметов.

On the basis of distributions of the Unified National Exam of 2009 test scores, differing from a normal distribution, an assumption about nonhomogeneity of statistical universe is made. The statistical universe is represented by two homogeneous sample groups, of which one, with smaller value of test score mathematical expectation, is considered reflecting true incorrupt test scores, and the other one, with bigger value of test score mathematical expectation, is supposed to be corrupted by virtue of test administration violation. Distortion rate and prevalence rate of test scores corruption on each of 10 school subjects is estimated.