



(51) МПК
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
B01J 43/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011129684/04, 17.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 17.12.2008

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.12.2008

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2013 Бюл. № 3

(45) Опубликовано: 20.05.2013 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **MIYAZAKI. et. al. "ION EXCHANGE AND PROTONATION EQUILIBRIA OF AN AMPHOTERIC ION-EXCHANGE RESIN IN THE PRESENCE OF SIMPLE SALT", ANALYTICAL SCIENCES, 09.2008, VOL.24, PAGES 1123-1127. JP 08071553 A, 19.03.1996. US 4478722 A1, 23.10.1984. JP 2000126617 A, 09.05.2000. RU 2005141763 A, 27.06.2006.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 18.07.2011

(86) Заявка РСТ:
 CA 2008/002205 (17.12.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2010/069031 (24.06.2010)

Адрес для переписки:
 109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
 "Союзпатент", пат.пов. Е.В.Воробьевой,
 рег.№ 1263

(72) Автор(ы):

**МОК Феликс М.Ф. (СА),
 ВАН ХИК Рональд П. (СА),
 ТИБО Жильбер (СА),
 ДРЭКЕТТ Томас С. (СА)**

(73) Патентообладатель(и):

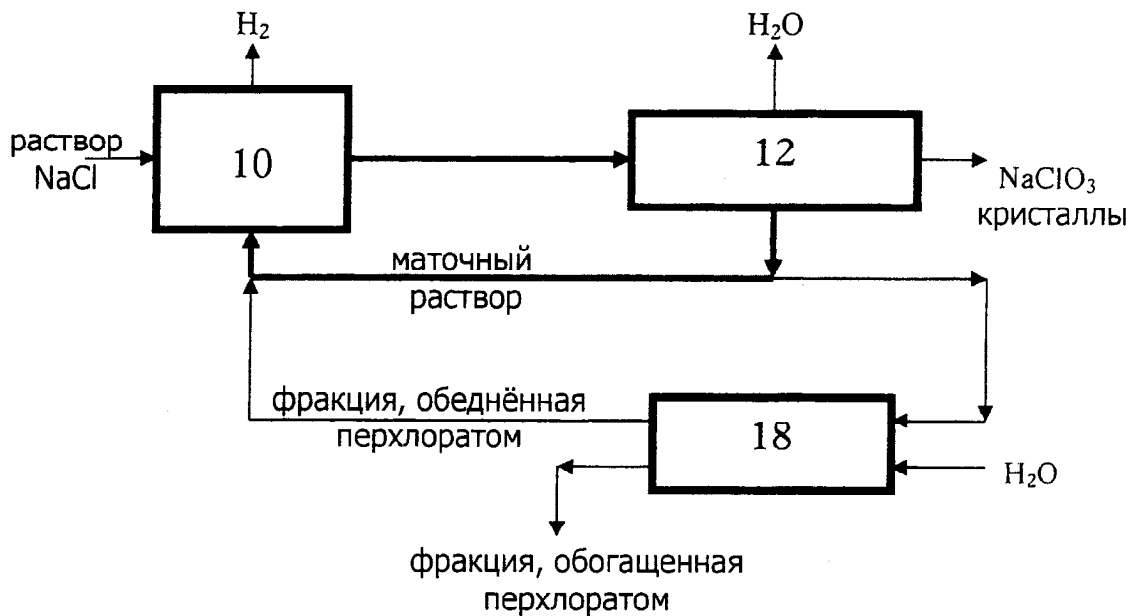
ЧИМЕТИКС ИНК. (СА)

(54) УДАЛЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМФОТЕРНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу уменьшения концентрации перхлората в водном концентрированном многокомпонентном растворе хлората натрия, который содержит главным образом хлорат натрия. Способ включает обработку указанного раствора хлората натрия амфотерной смолой с образованием

адсорбированного перхлората на смоле, содержащей множество анионов, и раствора, обедненного перхлоратом; и удаление указанного раствора, обедненного перхлоратом. Настоящий способ представляет собой селективный способ отделения перхлората из концентрированных растворов с обеспечением его экономичного выделения без использования химических реагентов. 23 з.п. ф-



Фиг. 1

RU 2482071 C2

RU 2482071 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C02F 1/42 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
B01J 43/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011129684/04, 17.12.2008

(24) Effective date for property rights:
17.12.2008

Priority:

(22) Date of filing: 17.12.2008

(43) Application published: 27.01.2013 Bull. 3

(45) Date of publication: 20.05.2013 Bull. 14

(85) Commencement of national phase: 18.07.2011

(86) PCT application:
CA 2008/002205 (17.12.2008)

(87) PCT publication:
WO 2010/069031 (24.06.2010)

Mail address:

109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. E.V.Vorob'evoy,
reg.№ 1263

(72) Inventor(s):

**MOK Feliks M.F. (CA),
VAN KhIK Ronal'd P. (CA),
TIBO Zhil'ber (CA),
DREhKETT Tomas S. (CA)**

(73) Proprietor(s):

ChIMETIKS INK. (CA)

(54) **REMOVING PERCHLORATE FROM CONCENTRATED SALT SOLUTIONS USING AMPHOTERIC ION-EXCHANGE RESINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of reducing concentration of perchlorate in an aqueous concentrated multi-component sodium chlorate solution primarily containing sodium chlorate. The method involves treating said sodium chlorate solution with an amphoteric resin to form adsorbed perchlorate on the resin which contains multiple anions and a perchlorate depleted solution; and removing said perchlorate depleted solution.

EFFECT: selective method of separating perchlorate from concentrated solutions while

ensuring cheap removal thereof without using chemical agents.

24 cl, 5 tbl, 4 ex, 7 dwg



Фиг. 1

RU 2 482 071 C2

RU 2 482 071 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к удалению анионов перхлората из концентрированных солевых растворов с использованием амфотерных смол; и конкретно, из электролитических растворов хлората натрия.

Уровень техники

В этом описании и формуле изобретения термин "перхлорат" означает анион перхлората и его соли.

В некоторых промышленных процессах в качестве основного продукта получают перхлораты. Например, перхлорат аммония получают для использования в областях, включающих взрывчатые вещества и ракетное топливо. В других химических процессах, таких как электролитическое производство хлората натрия, перхлорат образуется в качестве побочного продукта и переходит в последующие процессы, и часто входит в состав конечного продукта как примесь.

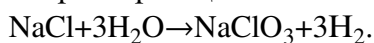
Перхлорат является стабильным и очень хорошо растворимым в воде веществом, которое обладает высокой подвижностью в подземных водоносных горизонтах. В последние 10 лет усилился регулятивный и общественный профиль перхлората, главным образом, под действием восстановления местности в США, связанной с ракетным топливом, и признанием сильного воздействия перхлората на здоровье при попадании в организм с питьевой водой. В результате, правительство постепенно склоняется к осуществлению более жестких правил и ограничений для того, чтобы минимизировать воздействие перхлората на окружающую среду.

Значительные исследовательские усилия со стороны общественных, а также частных организаций привели к разработке технологии удаления перхлората. Однако многие способы были разработаны специально для удаления только низкой концентрации перхлората в воде, причем отсутствуют работы, посвященные удалению перхлората при его высоком содержании в основной массе комплексных ионных растворов, таких как электролитический раствор хлората натрия, который содержит несколько компонентов.

Хлорат натрия представляет собой основное сырье, применяемое в производстве диоксида хлора, который используется при отбеливании целлюлозной массы, а также как ключевой сырьевой материал в производстве хлорита натрия.

Диоксид хлора производится путем взаимодействия хлората натрия с кислотой, обычно с серной или хлористоводородной кислотой. В некоторых установках хлорат натрия подается в виде кристаллов, и в редких случаях в виде водного раствора от завода-производителя. Однако на многих производствах целлюлозной массы и бумаги диоксид хлора получают с использованием так называемого "комплексного процесса". В замкнутом контуре "комплексного процесса" раствор хлората натрия образуется на месте, в электролитической системе, и поступает непосредственно в установку получения диоксида хлора. Там получается газообразный диоксид хлора и частично обедненный раствор хлората натрия, который содержит много хлорида натрия и возвращается обратно в электролитическую систему для обогащения.

Электрохимическое производство хлората натрия путем электролиза раствора хлорида натрия в электролизной ячейке обобщенно можно описать следующей суммарной реакцией:



Более подробно, при электролизе хлорида натрия на аноде образуется хлор, а на катоде образуются гидроксид плюс водород; и в неразделенной электролитической ячейке образовавшиеся хлор и гидроксид взаимодействуют с образованием

хлорноватистой кислоты и иона гипохлорита, который далее превращается в растворе, образуя хлорат. Для того, чтобы избежать избыточного образования кислорода за счет побочных анодных реакций, регулируют концентрацию хлорида натрия, что приводит к раствору, содержащему, главным образом, соединения хлората натрия и хлорида натрия. Обычно эту смесь называют "жидкостью ячейки" (электролитом). С целью дополнительного повышения эффективности электролитической ячейки в промышленности хорошо известен прием добавления химического реагента, такого как бихромат натрия. Однако эта добавка дает вклад в проблему загрязнения тяжелыми металлами из-за содержания хрома.

На заводе-производителе хлората натрия кристаллы хлората натрия получают из жидкости ячейки с использованием селективной кристаллизации. Жидкость, оставшаяся после селективной кристаллизации хлората натрия, обычно называемая "маточным раствором", возвращается в электролизер, наряду с добавкой хлорида натрия, в виде солевого раствора, для того, чтобы поддержать концентрацию хлорида натрия в растворе для оптимальной эксплуатации электролита.

Существуют несколько нежелательных реакций, протекающих в ходе электролиза, которые могут снизить суммарную эффективность ячейки, таким образом, увеличивается общее потребление энергии. Общеизвестно, что образование перхлората натрия (NaClO_4) в ячейке является существенной побочной реакцией, которая протекает за счет прямого электрохимического окисления хлората натрия. Последующее накопление перхлората натрия, обладающего высокой растворимостью в воде, в жидкости ячейки, в конечном счете, снижает растворимость хлорида натрия, который, в свою очередь, непосредственно влияет на работу ячейки и, в частности, на характеристики анода в отношении образования побочного продукта - кислорода, скорости "срабатывания" или срока службы дорогого электрокаталитического анодного покрытия, и потребления энергии за счет перенапряжения анода. В конечном счете, концентрация перхлората доходит до уровня, когда перхлорат вымывается с конечным продуктом в виде кристаллов или жидкости раствора, и в последующем переходит в расположенную ниже установку для производства диоксида и, возможно, в дальнейшем попадает в технологические стоки.

Образование перхлората натрия становится более значительной проблемой, когда хлорат натрия образуется в комплексном процессе или в системе замкнутого контура диоксида хлора, где отсутствуют как кристаллическая, так и жидкостная очистка от перхлората. В комплексном или в процессе с замкнутым контуром получения диоксида может накапливаться значительное количество перхлората натрия и, таким образом, облегчается осаждение соли в генераторе диоксида хлора, что, в конечном счете, может привести к нестабильной работе генератора.

В современном производстве образование перхлората в электролитической ванне вызвано несколькими факторами, которые включают концентрацию хлорида натрия в жидкости ячейки, состояние анода и тип электрокаталитического анодного покрытия, плотность рабочего тока и уровень концентрации прочих примесей, таких как железо и диоксид кремния. В различных установках наблюдаемое образование перхлората изменяется от 50 до 500 миллиграмм перхлората натрия на килограмм хлората натрия. Для установки производительностью 100 тонн/сутки хлората натрия это эквивалентно от 5 до 50 кг/сутки перхлората натрия, который либо накапливается внутри системы и приводит к эксплуатационным проблемам, либо непосредственно или косвенно попадает в окружающую среду.

Дополнительно к указанным выше проблемам, связанным с накоплением

перхлората в процессе получения хлората натрия и особенно в установке производства товарного кристаллического хлората натрия, увеличение содержания перхлората натрия может привести к снижению растворимости хлорида натрия в электролите, что дополнительно усложняет работу мгновенной кристаллизации. Для комплексного производства диоксида хлора, как указано в патентах USP №№5324497 (1994), USP 3929974 (1975) и USP 4086329 (1978), принадлежащих фирме Erco, и в патенте USP №5458858 (1995), принадлежащем фирме Vulcan, уменьшение растворимости хлорида натрия из-за повышенного содержания перхлората натрия может вызвать большее осаждение хлорида натрия в генераторе диоксида хлора, что приведет к увеличению времени простоя и повышенным затратам на техническое обслуживание. Способы удаления перхлората натрия из растворов хлората натрия известны из уровня техники. Добавление хлорида калия может быть использовано для предпочтительного осаждения перхлората натрия, в виде перхлората калия, из электролитического раствора хлората натрия, однако проблема достижения содержания перхлората ниже 40 грамм на литр (г/л), без сопутствующих значительных потерь хлорида и хлората, остается нерешенной.

В патенте США №5063041, принадлежащем фирме Eka Nobel AB, описан способ дополнительного снижения содержания перхлората натрия в жидкости ячейки путем первоначального концентрирования части раствора хлората за счет выпаривания, с последующим охлаждением и осаждением с добавлением хлорида калия; затем отделяют твердую фазу, а жидкую фазу подвергают рециркуляции обратно в процесс получения хлората. При уменьшении объема электролита на 50% можно постепенно снизить содержание перхлората приблизительно до 20 г/л, хотя с использованием этого подхода может потребоваться уменьшение объема электролита на 75% или больше для достижения концентрации 10 г/л перхлората натрия.

В патенте США №5681446, принадлежащем фирме Sterling Pulp Chemicals, описан способ с использованием одновременного добавления хлорида кальция и хлорида калия к части маточного раствора хлората натрия после кристаллизации хлората натрия с целью одновременного уменьшения содержания сульфатных и перхлоратных примесей. Путем обработки маточного раствора, вместо жидкости электролитической ячейки, устраняется дорогостоящая операция выпаривания. Однако не приведены ни экспериментальные результаты, ни эксплуатационные данные о возможном достижении равновесного содержания перхлората натрия в этом процессе. К сожалению, в способе получается смесь сульфата кальция и перхлората калия в виде шлама, значительно загрязненного химическими соединениями, содержащими хлорид, хлорат и бихромат.

В указанных выше процессах образуется токсичный шлам, загрязненный хлоратом и бихроматом (шестивалентный хром), для которого может потребоваться дополнительная обработка, до сброса. Процесс обработки может быть комплексным, и затраты на сброс могут быть непомерно высокими.

В патенте США №7250144, принадлежащем фирме Tronox LLC, описан способ, в котором используется стадия вторичной кристаллизации, без применения химической обработки для того, чтобы усилить удаление перхлората из раствора хлората натрия. Утверждается, что этот многостадийный процесс кристаллизации снижает содержание перхлората натрия до менее чем 1 г/л. Кроме того, утверждается, что большая часть маточного раствора из первого кристаллизатора перерабатывается внутри вторичного вакуумного кристаллизатора, в котором концентрация перхлората постепенно повышается до высокого уровня, в то время как содержание перхлората в

основном процессе систематически снижается до менее чем 1 г/л. Однако работа вторичного кристаллизатора часто связана со значительными капитальными и эксплуатационными затратами. Кроме того, отсутствует подробное описание качества концентрированного раствора перхлората, а также не упомянут способ сброса.

5 Следовательно, поскольку перхлорат представляет собой побочный продукт системы производства хлората натрия, специалист в этой области техники может сделать вывод, что указанный раствор перхлората будет содержать некоторое количество хлората, хлорида и бихромата. Следовательно, кроме дополнительного оборудования
10 кристаллизации и технологических стадий, включение затрат на обработку и сброс загрязненного побочного продукта также могут сделать указанный подход экономически менее привлекательным.

Химическая обработка с использованием хлорида калия и других калийных солей требует значительных эксплуатационных затрат, в то время как добавление
15 вторичного кристаллизатора будет также приводить к значительным капитальным затратам в связи с увеличением потребления энергии. Соответственно, в промышленности еще существует потребность в улучшенных способах удаления перхлората из электролитического процесса производства хлората натрия.

20 Из уровня техники хорошо известно применение слабо основных анионообменных смол для удаления анионов из грунтовой воды. Эти слабо основные анионные смолы обладают высокой емкостью в отношении одновалентных анионов, таких как хлорид, гидроксид и бикарбонат; поэтому они не эффективны для удаления перхлоратных ионов в высокоионной матрице и не применяются в технологических системах для
25 производства хлората натрия. Однако сильно основные анионообменные смолы, подобные Purolite 530E, специально функционализированные смолы, первоначально разработанные на фирме Oak Ridge National Laboratories в США, продемонстрировали большую селективность и более высокую производительность по перхлорату, чем
30 слабо основные анионные смолы, однако эти смолы также более трудно регенерировать, для чего часто требуются нетрадиционные методы удаления, подобные тем, что описаны в патенте США №6448299, принадлежащем U.T. Battelle, LLC "Регенерация сильно основных анионообменных смол путем последовательного химического замещения", где описан процесс регенерации с использованием смеси
35 сильнокислотного тетрахлорферрата (FeCl_4^-) и хлористоводородной кислоты. Хотя эта методика технологически приемлема, часто она является неэкономичной, поскольку требуются стадии сложной регенерации с использованием опасных химических реагентов. Более того, любой сброс опасных регенерационных флюидов и
40 свойственная им химическая несовместимость внутри процесса получения хлората натрия, что может произойти за счет непреднамеренного загрязнения, будет дополнительно ограничивать практическое применение указанной методики.

Амфотерные смолы, также известные как смолы, задерживающие ионы, включают в себя центры адсорбции как анионов, так и катионов, которые настолько тесно
45 ассоциированы, что они частично нейтрализуют прочие электрические заряды, как подробно описано в патенте США №3078140, принадлежащем фирме DOW Chemical Company. Однако эти центры все же обладают достаточным притяжением в отношении подвижных анионов и катионов, так что смолы могут адсорбировать как
50 катионы, так и анионы из раствора, с которым они приходят в контакт, однако адсорбированные ионы могут быть вытеснены из смолы с использованием воды в качестве элюанта. Указанные смолы промышленно доступны от фирм Dow Chemical Company (Торговый знак: Dowex Retardion 11A8) и Mitsubishi Chemical Corporation

(Торговый знак: Diaion AMP01, Diaion DSR01) и других.

Смола Dowex Retardion 11A8, также известная как смола типа «змея в клетке», содержит слабокислотные катионные и сильноосновные функциональные группы внутри одной и той же смолы; при этом разделение ионов между собой происходит за счет их сродства к центрам адсорбции. Смола Mitsubishi Diaion AMP01 классифицируется как смола бетаинового типа, т.е. нейтральное химическое соединение с положительно заряженными катионными функциональными группами и с отрицательно заряженными функциональными группами. Обе указанные смолы обладают аналогичным задерживающим ионы действием.

В статье Takeshi Matsushita "Удаление сульфата из солевого раствора с использованием амфотерной ионообменной смолы", опубликованной в журнале: Journal of Ion Exchange, Vol.7, №3 (1996), описано применение амфотерной смолы "Diaion DSR01", содержащей группы четвертичного аммония (сильноосновный анион), а также карбоксильные группы (слабокислотный катион) в отдельной ароматической группе для выделения сульфатов и хлоратов из солевого раствора. Другие области применения амфотерных смол раскрыты в патенте США №6482305, принадлежащем фирме Archer-Daniels-Midland Company (Nov.19, 2002). В указанном патенте продемонстрирована возможность применения комбинации из нескольких стадий хроматографического разделения с использованием амфотерных смол в хлорщелочном процессе. Одной областью применения является снижение содержания хлоридной соли в умеренно сильном щелочном растворе, и другой описанной областью применения является снижение содержания хлората в подкисленном солевом растворе.

Применение амфотерных смол для выделения хлорида натрия, хлората натрия и сульфата натрия в ионных растворах было успешно продемонстрировано и промышленно освоено в производстве хлора и щелочи. В зависимости от степени сродства различных ионов к задерживающим ионы смолам, элюирование адсорбированных ионов может быть осуществлено путем пропускания деионизированной воды, чтобы фракционировать смеси высокоионизованных веществ с целью обеспечения извлечения и повторного использования основных химических компонентов. Указанная более простая водная "регенерация" отличается от той, которая требуется для обычных ионообменных смол, где катионы или анионы подвергаются ионному обмену и сильно удерживаются или захватываются на центрах обмена, и таким образом, требуется использование регенерационных химических реагентов, которые могут вытеснить захваченные ионы; и кроме того, образовавшиеся регенерационные сточные растворы в традиционных системах ионного обмена "с захватом", также необходимо обрабатывать до сброса. Поскольку при задерживании ионов для «регенерации» требуется только вода, эту методику можно использовать с большей выгодой там, где ионный обмен является практически неэкономичным, особенно в комплексных матрицах ионных растворов, таких как электролитический раствор хлората натрия.

Краткое изложение изобретения

Настоящее изобретение относится к разделению и необязательному извлечению перхлората из многокомпонентных ионных растворов, при этом обеспечивается снижение содержания примеси перхлората в желательном конечном продукте. Кроме того, изобретение обеспечивает снижение содержания перхлората в промышленных технологических растворах, с улучшением эксплуатационных характеристик и экономики процесса.

Настоящее изобретение предпочтительно применяется при удалении примесей перхлоратов щелочных металлов в процессах электролитического производства, особенно, удаления перхлората натрия из раствора хлората натрия, полученного путем электролиза хлорида натрия.

5 Таким образом, целью настоящего изобретения является разработка способа удаления примеси перхлората из концентрированных водных растворов, содержащих множество ионных компонентов, в результате чего получают фракции раствора с малым содержанием перхлората и с высоким содержанием перхлората.

10 Дополнительной целью изобретения является разработка экономически эффективного способа снижения концентрации перхлората в электролитическом растворе хлората натрия, с получением фракции раствора, обедненного перхлоратом и содержащего, главным образом, хлорат натрия, хлорид натрия, бихромат натрия и сульфат натрия, который является подходящим для рециркуляции и повторного
15 использования в основной технологической системе; и жидкой фракции, обогащенной перхлоратом, практически не содержащей других химических загрязнений, которая в последующем может быть обработана с целью выделения перхлората в качестве продукта, или с целью превращения перхлората в экологически благоприятные
20 компоненты, или чтобы превратить перхлорат в полезные компоненты для рециркуляции в основной процесс.

Способ согласно изобретению особенно применим для электролитического получения хлората натрия, где может происходить образование перхлората натрия, свойственное этому способу. Однако способ также применим для других
25 промышленных процессов, где присутствует перхлорат, который необходимо удалять из технологических потоков, более конкретно для процессов со сложными ионными растворами. Термин сложный ионный раствор относится к растворам, содержащим несколько или много растворенных веществ в водном растворе, в котором
30 растворенные вещества представляют собой соединения, которые диссоциируют с образованием ионов. Фундаментальная природа таких "мультиионных" растворов еще не выяснена в достаточной степени, чтобы предсказать их конкретные характеристики, особенно в растворах с очень высокой концентрацией одного или нескольких таких соединений, поскольку взаимодействие ионов между собой часто
35 приводит к непредсказуемым результатам.

Неожиданно авторы изобретения установили, что амфотерные (задерживающие ионы) смолы могут быть использованы в сложных и концентрированных растворах, например, в растворе хлората натрия, содержащем высокую концентрацию
40 одновалентных ионов, например, таких как хлорид и хлорат, и двухвалентных ионов, подобных бихромату и сульфату с целью осуществления селективного разделения перхлората для того, чтобы обеспечить его экономичное выделение без использования химических реагентов.

Соответственно, в одном аспекте в изобретении разработан способ уменьшения
45 концентрации перхлората в водном концентрированном многокомпонентном солевом растворе, который включает в себя:

50 обработку указанного солевого раствора амфотерной смолой с образованием адсорбированного перхлората на смоле, содержащей множество анионов, и раствора, обедненного перхлоратом; и удаление указанного раствора, обедненного перхлоратом.

В предпочтительном замысле в изобретении разработан указанный выше способ, который дополнительно включает в себя:

обработку указанного адсорбированного перхлората на смоле, содержащей множество анионов, первым количеством элюирующей воды с образованием обедненного первого элюента и первой элюированной смолы; и сбор указанного обедненного первого элюента.

5 В дополнительном варианте осуществления определенный выше способ дополнительно включает в себя обработку указанной первой элюированной смолы вторым количеством элюирующей воды, чтобы получить обогащенный второй элюент и вторую элюированную смолу; и сбор указанного обогащенного второго элюента.

10 В настоящем описании и формуле изобретения термин "обедненный" означает, что отношение концентрации перхлората к объединенной концентрации других компонентов меньше, чем это отношение в солевом растворе.

15 Термин "обогащенный" означает, что отношение концентрации перхлората к объединенной концентрации других компонентов больше, чем это отношение в солевом растворе.

В предпочтительном варианте осуществления указанный выше способ дополнительно включает в себя рециркуляцию раствора, обедненного перхлоратом, в процесс, который выбирают из группы, состоящей из электролитического процесса получения хлората натрия, объединенного процесса производства диоксида хлора и хлорита натрия.

25 В альтернативном варианте осуществления обработка смолы, обогащенной перхлоратом, первым количеством элюирующей воды и обработка первой элюированной смолы вторым количеством элюирующей воды составляют непрерывную технологическую стадию.

Предпочтительно многокомпонентный солевой раствор содержит анионы, которые выбирают из группы, состоящей из хлорида, хлората, перхлората, сульфата и бихромата.

30 Предпочтительно амфотерная смола имеет первый объем смолы, или объем слоя, и объединенное первое количество и второе количество общей элюирующей воды имеет объем приблизительно в 1-10 раз больше, более предпочтительно от 2 до 5 раз больше, чем первый объем смолы.

35 Способ, который определен выше, является особенно ценным, когда солевой раствор содержит:

от 1 до 700 г/л NaClO_3

от 0 до 300 г/л NaCl

40 от 0 до 20 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

от 0 до 50 г/л Na_2SO_4

от 0,1 до 140 г/л NaClO_4 ; предпочтительно

от 300 до 650 г/л NaClO_3

от 80 до 130 г/л NaCl

45 от 3 до 10 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

от 0 до 25 г/л Na_2SO_4

от 0,5 до 100 г/л NaClO_4 ; и более предпочтительно

от 480 до 620 г/л NaClO_3

50 от 80 до 110 г/л NaCl

от 4 до 6 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

от 5 до 20 г/л Na_2SO_4

от 20 до 50 г/л NaClO_4 .

Наиболее предпочтительно солевой раствор представляет собой жидкость ячейки, образовавшуюся при электролизе раствора хлорида натрия в электролитической ванне хлората натрия.

5 В дополнительном варианте осуществления солевой раствор представляет собой маточный раствор, покидающий кристаллизатор кристаллического хлората натрия в процессе электролитического получения хлората натрия.

10 Адсорбированный перхлорат и множество ионов элюируются водой при элюировании смолы в порядке их обратного сродства с амфотерной смолой для того, чтобы отделить перхлорат и ионы других компонентов, где сначала элюируются менее закрепленные ионы с образованием обедненного первого элюента, в то время как более прочно закрепленный перхлорат элюируется в последующем, под действием воды элюирования, с образованием обогащенного второго элюента.

15 Наиболее предпочтительно водой элюирования является деионизированная вода.

20 Не обязательно способ, который описан выше, дополнительно включает рециркуляцию раствора, обедненного перхлоратом, в процесс, который выбирают из группы, состоящей из электролитического процесса получения хлората натрия, объединенного процесса производства диоксида хлора и хлорита натрия, но без ограничения указанным.

Наиболее предпочтительно способ, который описан выше, дополнительно включает рециркуляцию обедненного первого элюента в процесс, который выбирают из группы, состоящей из электролитического процесса получения хлората натрия, объединенного процесса производства диоксида хлора и хлорита натрия.

25 Таким образом, многокомпонентный электролитический раствор хлората натрия, содержащий перхлорат, очищается путем пропускания через соответствующее устройство, например, колонну или резервуар, содержащий смолу, задерживающую ионы, с целью отделения примеси перхлората натрия от других компонентов электролитического раствора хлората натрия. Таким образом, часть перхлората натрия удаляется из процесса хлората натрия или объединенного производства с диоксидом хлора. Процесс может эксплуатироваться или в непрерывном режиме, чтобы поддержать стационарную пониженную концентрацию перхлората, или в периодическом режиме работы, пока концентрация перхлората натрия не снизится ниже уровня, желательного для работы установки. Удаление компонента - перхлората натрия из продукта электролитического процесса обеспечивает расширение рабочего времени процесса, улучшение использования сырьевых материалов и улучшение эффективности процесса. Кроме того, смолы легко регенерируются путем элюирования перхлората натрия водой, причем в процессе регенерации смол не вводятся какие-либо посторонние или специальные химические реагенты, таким образом, обеспечивается легкое внедрение предложенного способа в существующее производство хлората натрия. Более того, поскольку полученный раствор перхлората не содержит других загрязнений, вредных для окружающей среды, главным образом, хлорат и бихромат могут рассматриваться менее сложные и более дешевые варианты сброса отходов.

Обычно нет необходимости обрабатывать всю загрузку или весь поток электролитического раствора хлората натрия в процессе, но это количество определяется уровнем перхлората, который следует поддерживать внутри всего процесса, а также скоростью образования перхлората в электролитическом контуре. Для примера, в установке, где образуются 20 кг/сутки перхлората и желательно поддерживать концентрацию перхлората около 20 г/л в основном контуре,

теоретически будет необходимо обрабатывать только 1 кубический метр жидкости в сутки, или 4 кубометра в сутки, если желательный уровень перхлората в основном контуре составляет 5 г/л. Это является относительно небольшим потоком боковой фракции в установках, где основной поток раствора находится в диапазоне от 50 до 100 м³/час. Поэтому объем необходимой смолы и габариты оборудования, зависящие от указанных выше факторов, могут быть небольшими, особенно для непрерывного режима работы.

Для разделения химических компонентов требуется только вода в качестве элюента для того, чтобы получить фракцию, обедненную перхлоратом, и фракцию, обогащенную перхлоратом, причем необходимый для элюирования объем воды может быть небольшим, приблизительно в два-три раза больше объема смолы. Значительная часть элюируемого объема и, в частности, фракция, обедненная перхлоратом, содержащая продукт - хлорат натрия, исходный хлорид натрия и технологическую добавку - бихромат натрия, подходит для рециркуляции в основной процесс для химического извлечения; такой как система электролиза или на стадию приготовления раствора соли или тому подобное. Затем элюированный раствор, обогащенный перхлоратом, может быть переработан или подвергнут разложению, что определяется выбранными методами обработки или сброса. Например, обогащенный перхлоратом раствор может дополнительно концентрироваться путем выпаривания с целью последующей продажи или сброса в соответствующую установку, или кристаллизации или осаждения в системе замкнутого контура со сбросом твердых веществ, в случае необходимости. Возможно получение нескольких продуктов - соединений перхлората из относительно чистого раствора перхлората натрия в соответствии с добавлением подходящего химического реагента; такие продукты включают перхлорат калия и перхлорат аммония, перхлораты кальция или магния, и хлорную кислоту, в последнем случае добавляется стадия дистилляции. В качестве альтернативы раствор, обогащенный перхлоратом, также может быть обработан для того, чтобы снизить содержание перхлората с помощью электролитического восстановления, термического или электрокаталитического разложения, и/или любых других методов или способов, известных из уровня техники. Затем образовавшийся раствор, содержащий, главным образом, хлорид натрия, можно рециркулировать в основной технологический поток для пополнения материала. В таком случае чистота элюированного раствора не имеет большого значения, так как все присутствующие химические реагенты являются обычными для основного процесса, причем стадии переключения в цикле элюирования можно регулировать с меньшей критичностью.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше, который, кроме того, включает в себя рециркуляцию указанного первого обедненного элюента в процесс, который выбирают из группы, состоящей из электролитного способа получения хлората натрия, объединенного способа получения диоксида хлора и хлорита натрия.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше и который дополнительно включает в себя обработку указанного второго обогащенного элюента с целью получения извлеченного перхлората.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше и который дополнительно включает в себя обработку указанного второго обогащенного элюента в процессе разрушения перхлората с целью удаления указанного перхлората и получения раствора, обедненного перхлоратом.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше и в котором указанный процесс разрушения выбирают из группы, состоящей из электролитического восстановления, термического и электрокаталитического разложения.

5 В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше и который дополнительно включает в себя рециркуляцию указанного раствора, обедненного перхлоратом, в процесс, выбранный из группы, состоящей из электролитного способа получения хлората натрия, объединенного способа
10 получения диоксида хлора и хлорита натрия.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше и который дополнительно включает в себя обработку указанного адсорбированного перхлората и смолы, содержащей множество анионов, элюирующей водой для того, чтобы получить элюент, содержащий перхлорат.

15 В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который, кроме того, включает в себя обработку указанного элюента, содержащего перхлорат, с целью получения извлеченного перхлората.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше и который дополнительно включает в себя обработку указанного элюента, содержащего перхлорат в процессе разрушения перхлората с целью удаления
20 указанного перхлората и получения раствора, обедненного перхлоратом.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше, где указанный процесс разрушения выбирают из группы, состоящей из
25 электролитического восстановления, термического и электрокаталитического разложения.

В дополнительном замысле изобретения разработан способ, который описан выше и который дополнительно включает в себя рециркуляцию указанного раствора, обедненного перхлоратом, в процесс, который выбирают из группы, состоящей из
30 электролитного способа получения хлората натрия, объединенного способа получения диоксида хлора и хлорита натрия.

Краткое описание чертежей

35 С целью возможно лучшего понимания настоящего изобретения теперь предпочтительные варианты его осуществления будут описаны с помощью примеров со ссылкой на сопутствующие чертежи, в которых:

Фигура 1 представляет собой технологическую блок-схему получения кристаллического хлората натрия в способе согласно изобретению, где, по меньшей
40 мере, часть жидкости из кристаллизатора хлората натрия пропускают через слой амфотерной смолы, задерживающей ионы, до рециркуляции в электролитические ячейки;

Фигура 2 представляет собой технологическую блок-схему объединенного процесса получения диоксид хлора согласно изобретению, где, по меньшей мере, часть
45 отработанного раствора после стадии формирования/выпаривания пропускают через слой амфотерной смолы, задерживающей ионы, до рециркуляции в электролитические ячейки;

Фигура 3 представляет собой технологическую блок-схему получения хлорита натрия согласно изобретению, где, по меньшей мере, часть отработанного раствора
50 после стадии формирования/выпаривания пропускают через слой амфотерной смолы, до рециркуляции в электролитические ячейки;

На фигурах 4, 5, 6 и 7 графически представлены кривые элюирования раствора

хлората натрия, выделенного согласно изобретению; где

На фигуре 4 показано выделение перхлората натрия из раствора хлората (итерационные циклы);

5 На фигуре 5 показаны кривые удерживания перхлората на 400 см^3 задерживающей смолы Dowex 11A8 в зависимости от концентрации перхлората в технологическом потоке хлората;

10 На фигуре 6 показано выделение перхлората натрия из раствора хлората натрия, содержащего хлорид натрия и бихромат натрия, с использованием амфотерной смолы Diaion AMP01;

На фигуре 7 показано выделение перхлората натрия из раствора хлората натрия, содержащего хлорид натрия, сульфат натрия и бихромат натрия, с использованием амфотерной смолы Diaion AMP01; причем аналогичные кривые обозначены одинаковыми символами.

15 Подробное описание предпочтительных вариантов изобретения

Анионообменные смолы, селективные к перхлоратам и используемые в настоящее время для удаления перхлората в грунтовой воде, были исследованы с использованием

20 испытания в статическом стакане, чтобы определить возможность применения для удаления перхлората из типичных растворов хлората натрия. Была выбрана сильноосновная анионообменная смола Purolite A-530E для дальнейшей оценки при эксплуатации в непрерывном потоке с использованием уплотненного слоя смолы.

25 Смола Purolite A-530E является уникальной диаминовой бифункциональной смолой, которая обладает высокой селективностью в отношении перхлората. Эти смолы первоначально были разработаны и освоены в промышленности фирмой Oak Ridge National Laboratories (ORNL) как смолы "D-3696" или "BiQuat". Кроме того, проведена

оценка регенерации ионообменных смол с использованием раствора хлорида железа/хлористоводородной кислоты в метаноле, а также был испытан метод

30 регенерации очень сильной железохлоридной/хлористоводородной кислоты, который указан в патенте США №6448299. Эконо-колонку Bio-Rad 1X30 см, снабженную рубашкой, заполняют 20 см^3 смолы. Указанную смолу гидратируют деионизированной водой (ДВ), по меньшей мере, в течение 24 часов, до загрузки в

35 колонку. Раствор хлората натрия подают со скоростью 2 мл/мин в колонку со смолой, в направлении сверху вниз, при комнатной температуре, после пропускания раствора хлората в количестве 15 объемов смолы (ОС), колонку тщательно промывают деионизированной водой, чтобы удалить любые остатки раствора хлората.

40 Регенерацию колонки проводят со скоростью 1,5 мл/мин, в направлении сверху вниз, при комнатной температуре. При повторной нагрузке и регенерации колонки было легко установлено, что стадия регенерации с использованием хлорида

железа/хлористоводородной кислоты в метаноле была неполной и что емкость смолы для удаления перхлората значительно снижается. Этот эксперимент повторяют с

45 новой загрузкой смолы, причем регенерацию проводят, используя улучшенный способ, описанный в патенте США №6448299 "Регенерация сильноосновных анионообменных смол путем последовательного химического замещения", где описан процесс регенерации с использованием и сильно кислотного тетрахлорферрата (FeCl_4^-) и хлористоводородной кислоты, без применения органического

50 растворителя. В таблице 1 приведены данные анализа исходного раствора хлората, а также анализ элюента после подачи 40 мл раствора хлората через смолу или после двух эквивалентных объемов слоя смолы (ОС).

Удаление перхлората из раствора хлората с использованием сильноосновной анионообменной смолы (Purolite A-530E)

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, г/л	Cl^- , г/л	ClO_3^- , г/л	ClO_4^- , г/л
Исходный раствор хлората	5,0	62,8	357	5,4
Элюент новой смолы	3,2	60,4	342	0,7
Элюент после 1-й регенерации	3,7	60,5	345	0,2
Элюент после 2-й регенерации	3,6	56,0	323	0,2

Хотя сильноосновная анионообменная смола Purolite A-530E, с использованием способа регенерации, описанного в патенте США №6448299, демонстрирует значительное улучшение по сравнению со способом первой регенерации с использованием хлорида железа/хлористоводородной кислоты в метаноле, остается проблема использования регенерирующего агента - сильноокислотного тетрахлорфerrата (FeCl_4^-) хлористоводородной кислоты в способе получения хлората натрия из-за его химической несовместимости, а также емкость смолы для ионов перхлората и селективности. Смолы демонстрируют хорошее сродство к ионам перхлората, а также меньшее сродство для ионов бихромата и хлората. Следовательно, ионообменные смолы эффективно не выделяют перхлорат натрия в сложной и ионизированной матрице раствора хлората.

В одном замысле настоящее изобретение относится к улучшенному способу удаления перхлората из водного раствора, который позволяет селективно выделить перхлорат из сложного ионного водного раствора, содержащего множество компонентов, включая хлорид натрия, хлорат натрия, сульфат натрия, бихромат натрия и перхлорат натрия. Способ согласно изобретению применим для электролитического процесса получения хлората натрия, в котором может происходить внутреннее накопление перхлората натрия. Маточный раствор из кристаллизатора хлората натрия, предпочтительно не содержащий активного хлора, при температуре, определяемой режимом эксплуатации кристаллизатора, обычно от 20 до 50°C, очищается путем пропускания через блок с амфотерной смолой, с целью выделения примеси перхлората натрия из электролитического раствора хлората натрия. Поэтому часть перхлората натрия в способе получения хлората натрия, таким образом, удаляется из процесса. Указанный процесс может эксплуатироваться в непрерывном или периодическом режиме, или пока концентрация перхлората натрия не снизится до желательного уровня. Смолы легко регенерируются с использованием воды в качестве элюента в диапазоне температуры предпочтительно выше точки заморзания воды, до температуры кипения воды, но более предпочтительно в диапазоне от комнатной температуры до 90°C, причем максимальная температура должна быть ниже наивысшей рабочей температуры, рекомендуемой изготовителем смолы. Поскольку для регенерации смолы необходима только вода, причем в этом способе не вводятся никакие посторонние или специальные химические реагенты, система удаления перхлората легко встраивается в существующее производство хлората натрия. Кроме того, элюированную фракцию, обедненную перхлоратом, из процесса с задерживанием ионов, можно подвергать рециркуляции в основной процесс для извлечения химических реагентов, в то время как элюированная фракция, обогащенная перхлоратом, не содержащая других химических компонентов, может быть количественно уменьшена или разложена с использованием методов, известных из уровня техники, таких, что описаны, например, в патентах США №6800203 (Gu и др.); №7399725 (Clark и др.) и №7407581 (Batista), а также микробное разложение,

например, в биореакторах, биологическая очистка, или компостирование, или дополнительная очистка и концентрирование для другого промышленного использования.

Процесс кристаллического хлората согласно изобретению проиллюстрирован блок-схемой на фигуре 1, где позиция 10 означает систему хлоратной электролитической ванны, 12 означает процесс кристаллизации и выделения хлората, и позицией 18 обозначен слой амфотерной смолы, где протекает стадия удаления перхлората из маточного раствора хлората, согласно изобретению.

Объединенный способ получения диоксида хлора согласно изобретению проиллюстрирован блок-схемой на фигуре 2, где позиция 10 означает систему хлоратной электролитической ванны, 16 означает генератор диоксида хлора/и процесс выпаривания, позицией 18 обозначен слой амфотерной смолы, где согласно изобретению протекает стадия удаления перхлората из отработанного раствора и/или выбор другого источника раствора в пределах процесса.

Способ получения хлорита натрия согласно изобретению проиллюстрирован блок-схемой на фигуре 3, где позиция 10 означает систему хлоратной электролитической ванны, 20 означает генератор диоксида хлора/и процесс выпаривания, 22 означает систему получения хлорита натрия и позицией 18 обозначен слой амфотерной смолы, где согласно изобретению протекает стадия удаления перхлората из отработанного раствора генератора и/или выбор другого источника раствора в пределах процесса.

Примеры

Пример 1

Готовят хлоратный раствор (pH 8,2), содержащий различные неорганические соли, концентрации которых показаны в таблице 2. Часть хлоратного раствора (1200 мл) прокачивают с объемной скоростью потока 20 мл/мин, в направлении сверху вниз, через колонку, снабженную рубашкой и заполненную 400 см³ амфотерной (задерживающей ионы) смолы (торговый знак: Dowex 11A8), при комнатной температуре. После этого проводят промывку деионизированной водой при 90°C и объемной скорости потока 20 мл/мин, в направлении противотока. Элюент, выходящий снизу колонки, задерживающей ионы, собирают по фракциям и анализируют на содержание в нем солевых компонентов с использованием ионного хроматографа Dionex 120 Ion Chromatography, результаты анализа показаны на фигуре 4.

Таблица 2				
Удаление перхлората из раствора хлората с использованием амфотерной смолы (Dowex 11A8)				
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, г/л	Cl, г/л	ClO_3^- , г/л	ClO_4^- , г/л
Исходный раствор хлората	4,4	58,0	365,7	19,3

Как видно из результатов, при использовании колонки с амфотерной (задерживающей ионы) смолой достигается селективное удаление перхлоратных ионов из хлоратного раствора при соответствующем выборе фракций элюента, подвергаемых извлечению.

Пример 2

Готовят различные неорганические соли, концентрации которых показаны в таблице 3. Часть хлоратного раствора (между 1200 и 5000 мл) прокачивают с объемной скоростью потока 20-50 мл/мин, в направлении сверху вниз, через колонку, снабженную рубашкой и заполненную 400 см³ амфотерной (задерживающей ионы)

смолы (торговый знак: Dowex® 11A8), при комнатной температуре. После этого проводят промывку деионизированной водой при 80-90°C и объемной скорости потока 20 мл/мин, в направлении параллельно потоку. Элюент, выходящий снизу колонки, задерживающей ионы, собирают по фракциям и анализируют на содержание в нем солевых компонентов с использованием ионного хроматографа. Наблюдаемая емкость смолы, определяемая по количеству перхлората, задерживаемого в колонке, показана на фигуре 5, как функция концентрации перхлората в потоке исходного раствора.

Таблица 3

Удаление перхлората из раствора хлората, используя амфотерную смолу (Dowex 11A8)

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, г/л	Cl^- , г/л	ClO_3^- , г/л	ClO_4^- , г/л
Исходный раствор хлората - 1	4,4	58,0	365,7	19,3
Исходный раствор хлората - 2	0	0,02	0,4	8,5
Исходный раствор хлората - 3	3,5	48,1	305,2	4,1

Пример 3

Образец хлоратного раствора (1200 мл; pH 8,2), содержащий 4,6 г/л бихромата, 63,4 г/л хлорида, 418,8 г/л хлората и 21 г/л перхлората прокачивают с объемной скоростью потока 20 мл/мин, в направлении сверху вниз, через колонку, снабженную рубашкой и заполненную 400 см³ амфотерной (задерживающей ионы) смолы (торговый знак: Diaion® AMP01), при комнатной температуре. После этого проводят промывку деионизированной водой при 85°C и объемной скорости потока 20 мл/мин, в направлении параллельно потоку. Элюент, выходящий снизу колонки, задерживающей ионы, собирают по фракциям и анализируют на содержание в нем солевых компонентов с использованием ионного хроматографа (подробно результаты указаны в таблице 4 и на фигуре 6).

Таблица 4

Удаление перхлората из раствора хлората с использованием амфотерной смолы (Diaion AMP01)

Объем, мл	Температура, °C	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, г/л	Cl^- , г/л	ClO_3^- , г/л	ClO_4^- , г/л
Исходный раствор хлората	21	4,6	63,4	418,8	21,0
200	21	1,0	0,9	0,2	0,0
400	21	4,6	56,6	265,3	0,0
600	21	4,5	63,2	426,0	0,0
800	21	4,7	65,0	442,5	0,0
1000	21	4,5	63,5	432,5	0,7
1200	30	4,6	63,1	421,4	14,8
Водная промывка					
1450	85	2,6	45,6	369,2	29,7
1700	85	0	0,1	2,1	45,7
2200	85	0	0	0,2	5,6
2700	85	0	0	0	0,3
3200	85	0	0	0	0,0

После вытеснения исходного хлоратного раствора приблизительно 250 мл промывающей воды (1450 мл - суммарный объем сверх колонки) переключают фракцию, обогащенную перхлоратом (1700-2700 мл), и собирают отдельно, и после этого остается обедненный перхлоратом поток, содержащий почти все компоненты бихромата, хлорида и хлората.

Пример 4

Образец хлоратного раствора (1200 мл; pH 8,0), содержащий 3,7 г/л бихромата, 50,9 г/л хлорида, 312,7 г/л хлората, 17,1 г/л сульфата и 13,9 г/л перхлората прокачивают с объемной скоростью потока 20 мл/мин, в направлении сверху вниз, через колонку, снабженную рубашкой и заполненную 400 см³ амфотерной (задерживающей ионы) смолы (торговый знак: Diaion® AMP01), при комнатной температуре. Через колонку пропускают 200 мл деионизированной воды при комнатной температуре, чтобы вытеснить большую часть хлоратного раствора до промывки деионизированной водой при 80°C и объемной скорости потока 20 мл/мин, в направлении параллельно потоку. Элюент, выходящий снизу колонки, задерживающей ионы, собирают по фракциям и анализируют на содержание в нем солевых компонентов с использованием ионного хроматографа (подробно результаты указаны в таблице 5 и на фигуре 7).

Удаление перхлората из раствора хлората с использованием амфотерной смолы (Diaion AMP01)

Таблица 5

Объем, мл	Температура, °C	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, г/л	Cl^- , г/л	ClO_3^- , г/л	SO_4^{-2} , г/л	ClO_4^- , г/л
Исходный раствор хлората	21	3,7	50,9	312,7	17,1	13,9
200	21	3,5	27,9	70,5	17,4	0
400	21	3,8	50,0	293	18,0	0
600	21	3,8	52,2	321	18,6	0
800	21	3,9	51,3	319	20,4	0
1000	21	4,0	51,7	316	20,8	0
1200	21	4,2	52,5	322	20,7	3,1
Водная промывка						
1400	21	1,3	34,1	295	7,3	15,5
1600	80	0	0,4	24,7	0	33,4
1800	80	0	0,3	0,2	0	25
2000	80	0	0,1	0,2	0	10,4
2200	80	0	0	0	0	5,5
2700	80	0	0	0	0	1,3
3200	80	0	0	0	0	0

После вытеснения большей части исходного хлоратного раствора приблизительно 250 мл промывающей воды (1400 мл - суммарный объем сверх колонки) переключают фракцию, обогащенную перхлоратом (1600-2700 мл), и собирают отдельно, и после этого остается обедненный перхлоратом поток, содержащий почти все компоненты бихромата, хлорида, сульфата и хлората.

Хотя раскрытие изобретения описано и проиллюстрировано определенными предпочтительными вариантами осуществления, следует понимать, что настоящее изобретение не ограничивается указанными конкретными вариантами. Напротив, настоящее изобретение включает в себя все варианты осуществления, которые представляют собой функциональные или механические эквиваленты конкретным вариантам и признакам, которые были описаны и проиллюстрированы.

Формула изобретения

1. Способ уменьшения концентрации перхлората в водном концентрированном многокомпонентном растворе хлората натрия, который содержит главным образом хлорат натрия, где способ включает:

обработку указанного раствора хлората натрия амфотерной смолой с образованием адсорбированного перхлората на смоле, содержащей множество анионов, и раствора, обедненного перхлоратом; и удаление указанного раствора, обедненного перхлоратом.

5 2. Способ по п.1, в котором раствор хлората натрия содержит от 300 до 650 г/л NaClO_3 .

3. Способ по п.2, в котором раствор хлората натрия дополнительно содержит:
от 80 до 130 г/л NaCl
10 от 3 до 10 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
от 0 до 25 г/л Na_2SO_4
от 0,5 до 100 г/л NaClO_4 .

4. Способ по п.3, в котором указанный раствор хлората натрия содержит:
15 от 480 до 620 г/л NaClO_3
от 80 до 110 г/л NaCl
от 4 до 6 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
от 5 до 20 г/л Na_2SO_4
от 20 до 50 г/л NaClO_4 .

20 5. Способ по п.1, который дополнительно включает:
обработку указанного адсорбированного перхлората и смолы, содержащей множество анионов, первым количеством элюирующей воды, чтобы получить обедненный первый элюент и первую элюированную смолу; и сбор указанного обедненного первого элюента.

25 6. Способ по п.5, который дополнительно включает обработку указанной первой элюированной смолы вторым количеством элюирующей воды, чтобы получить второй обогащенный элюент и вторую элюированную смолу; и сбор указанного второго обогащенного элюента.

30 7. Способ по п.6, в котором указанная обработка указанного адсорбированного перхлората на смоле указанным первым количеством элюирующей воды и указанной первой элюированной смолы указанным вторым количеством элюирующей воды составляют непрерывную технологическую стадию.

35 8. Способ по п.6 или 7, в котором указанная амфотерная ионообменная смола имеет первый объем смолы и указанное объединенное первое количество и второе количество указанной элюирующей воды имеет общий объем приблизительно в 1-10 раз больше чем указанный первый объем смолы.

40 9. Способ по п.8, в котором указанный общий объем элюирующей воды приблизительно в 2-5 раз больше чем указанный первый объем смолы.

10. Способ по одному из пп.1-7, в котором указанный раствор хлората натрия представляет собой жидкость ячейки, полученную при электролизе раствора хлорида натрия в электролитической ванне хлората натрия.

45 11. Способ по одному из пп.1-7, в котором указанный раствор хлората натрия представляет собой маточный раствор, выходящий из кристаллизатора хлората натрия в электролитическом процессе получения хлората натрия.

50 12. Способ по одному из пп.1-7, в котором указанный адсорбированный перхлорат и множество анионов подвергаются элюированию указанной элюирующей водой из указанной смолы в порядке их обратного сродства с указанной амфотерной смолой для того, чтобы отделить указанный перхлорат и анионы, где сначала элюируются менее закрепленные ионы с образованием указанного обедненного первого элюента, в то время как более прочно закрепленный перхлорат элюируется в последующем,

под действием указанной воды элюирования, с образованием указанного обогащенного второго элюента.

13. Способ по одному из пп.1-7, в котором указанная элюирующая вода представляет собой деионизированную воду.

14. Способ по одному из пп.1-7, который дополнительно включает рециркуляцию указанного раствора, обедненного перхлоратом, в процесс, выбранный из группы, состоящей из электролитного процесса получения хлората натрия, объединенного процесса получения диоксида хлора и процесса получения хлорита натрия.

15. Способ по одному из пп.5-7, который дополнительно включает рециркуляцию указанного обедненного первого элюента в процесс, выбранный из группы, состоящей из электролитного способа получения хлората натрия, объединенного способа получения диоксида хлора и хлорита натрия.

16. Способ по п.6 или 7, который дополнительно включает обработку указанного второго обогащенного элюента, чтобы получить извлеченный перхлорат.

17. Способ по п.6 или 7, который дополнительно включает обработку указанного второго обогащенного элюента в процессе разрушения перхлората с целью удаления указанного перхлората и получения раствора, обедненного перхлоратом.

18. Способ по п.17, в котором указанный процесс разрушения выбран из группы, состоящей из процессов электролитического восстановления, термического и электрокаталитического разложения.

19. Способ по п.17, который дополнительно включает рециркуляцию указанного раствора, обедненного перхлоратом, в процесс, который выбирают из группы, состоящей из электролитного способа получения хлората натрия, объединенного способа получения диоксида хлора и хлорита натрия.

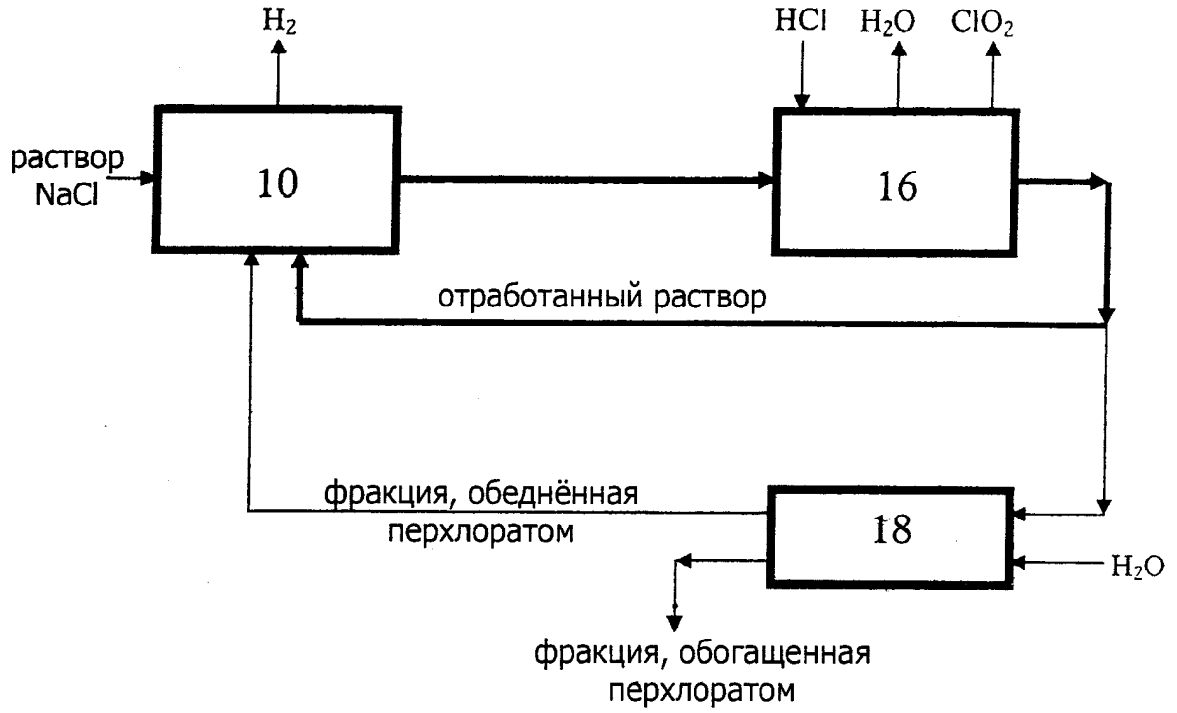
20. Способ по одному из пп.1-5, который дополнительно включает обработку указанного адсорбированного перхлората и смолы, содержащей множество анионов, элюирующей водой, чтобы получить элюент, содержащий перхлорат.

21. Способ по п.20, который дополнительно включает обработку указанного элюента, содержащего перхлорат, чтобы получить извлеченный перхлорат.

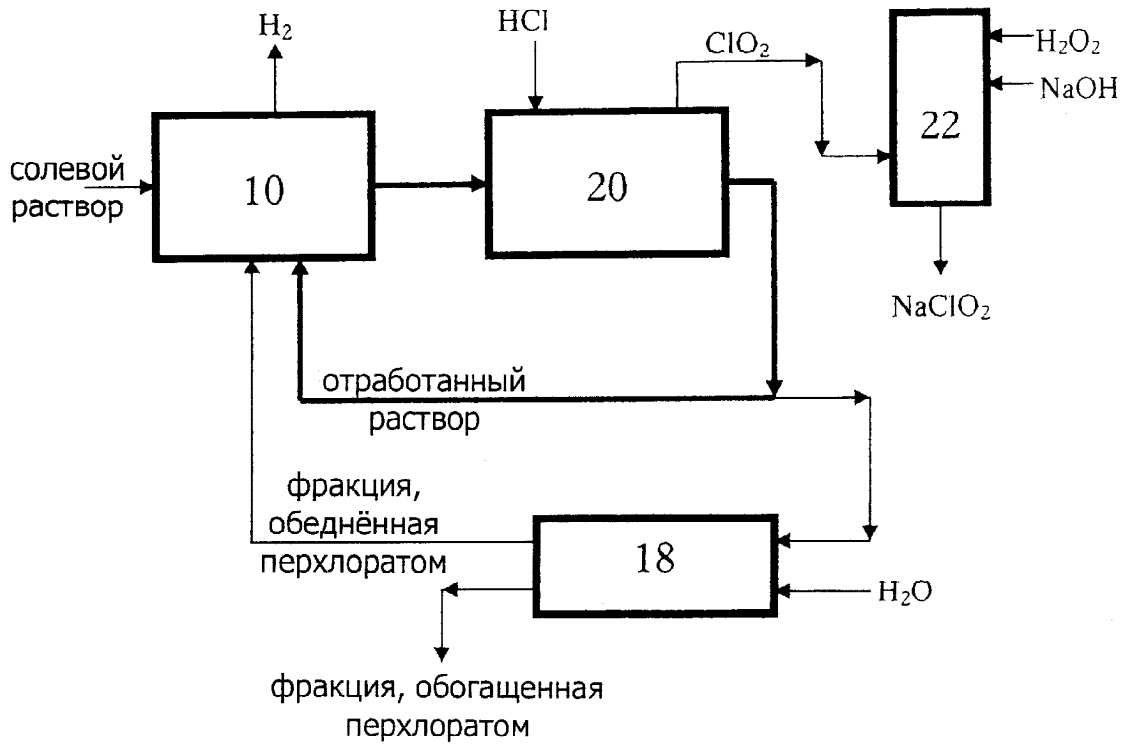
22. Способ по п.20, который дополнительно включает обработку указанного элюента, содержащего перхлорат, в процессе разрушения перхлората с целью удаления указанного перхлората и получения раствора, обедненного перхлоратом.

23. Способ по п.22, в котором указанный процесс разрушения выбирают из группы, состоящей из процесса электролитического восстановления, термического и электрокаталитического разложения.

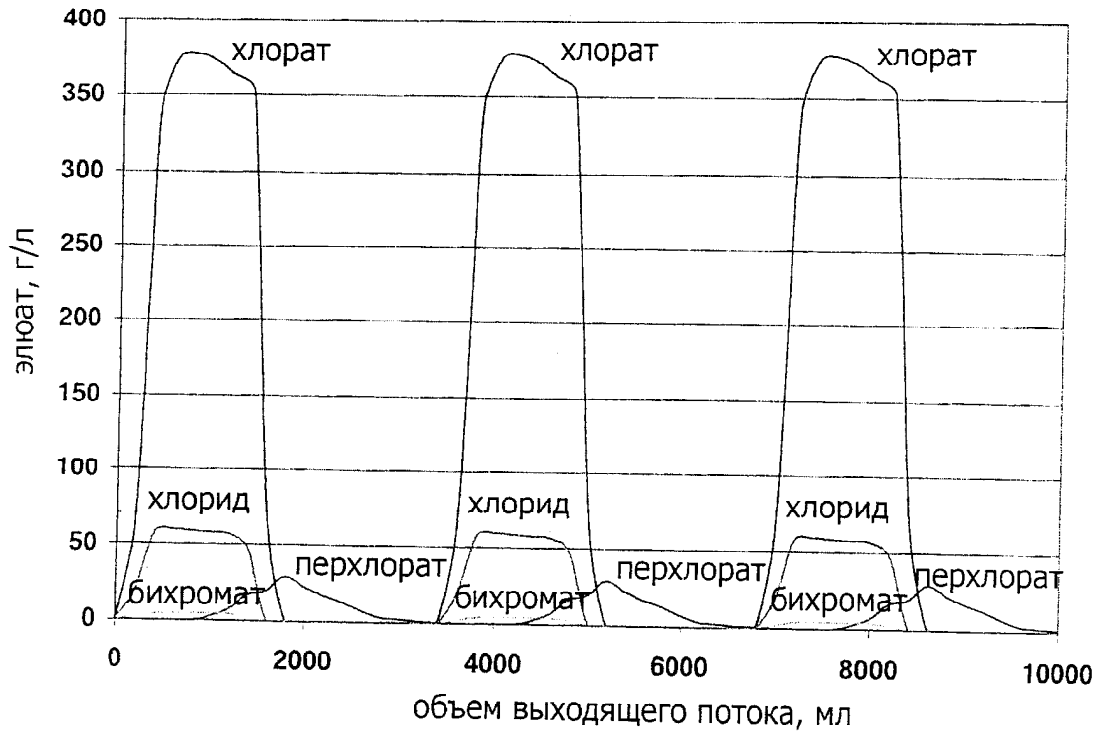
24. Способ по п.22, который дополнительно включает рециркуляцию указанного раствора, обедненного перхлоратом, в процесс, выбранный из группы, состоящей из электролитного способа получения хлората натрия, объединенного способа получения диоксида хлора и хлорита натрия.



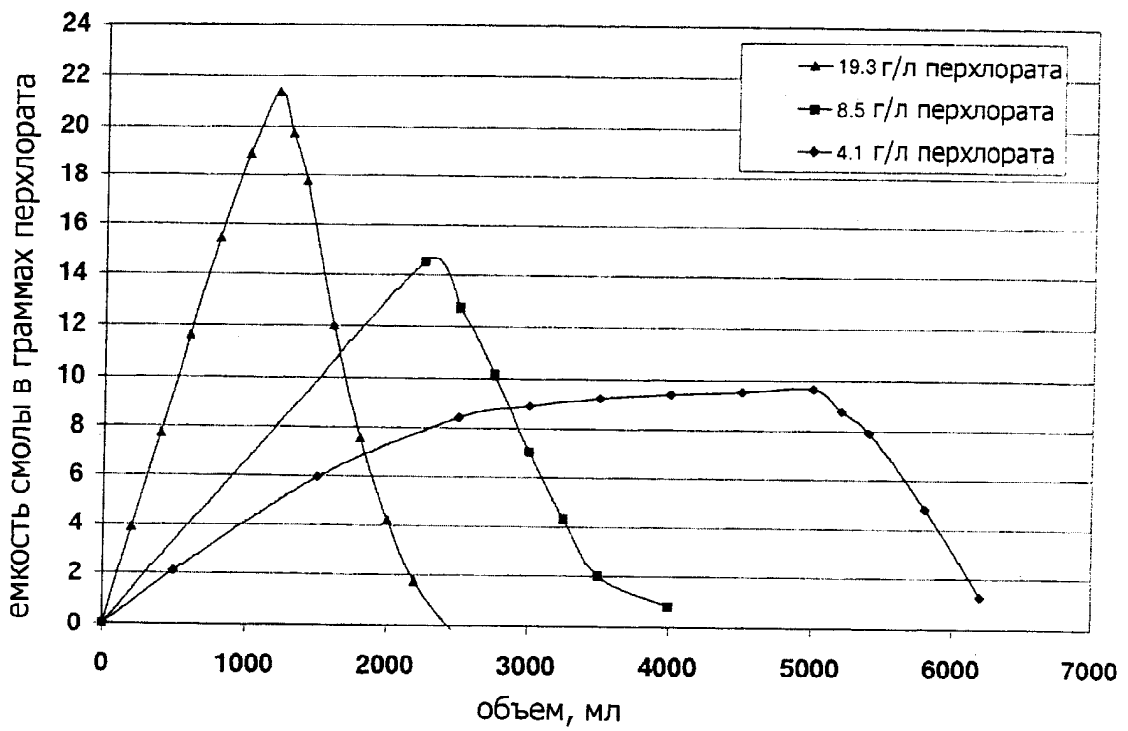
ФИГ. 2



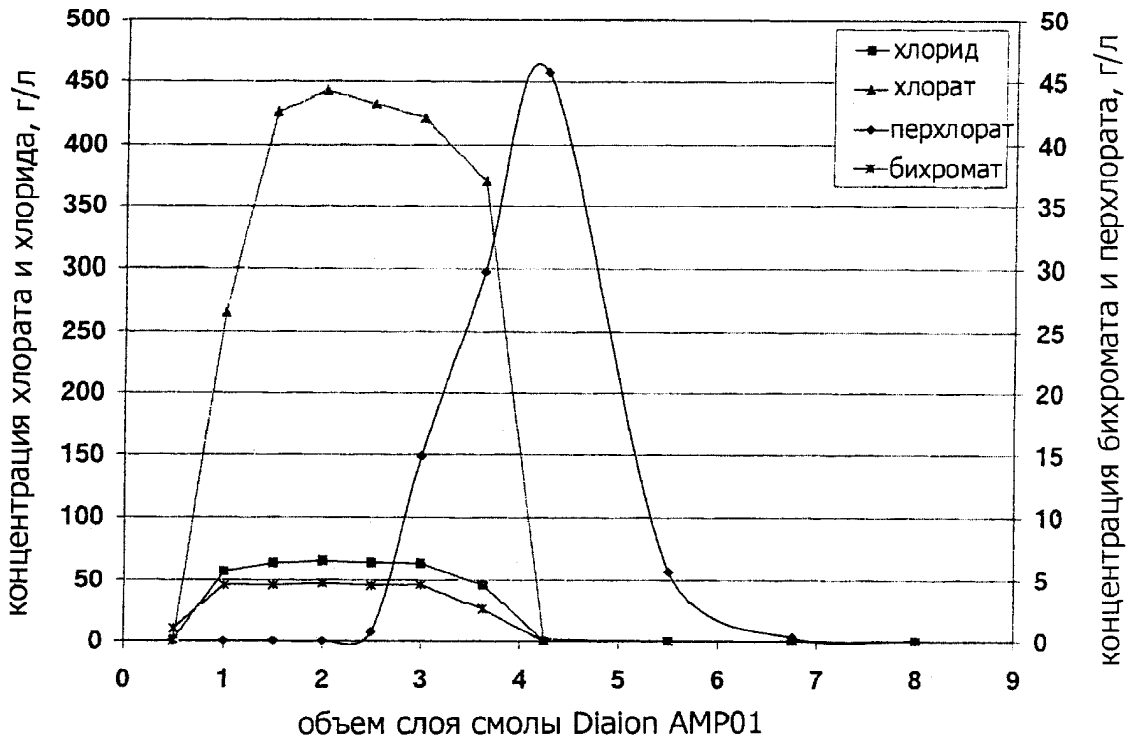
ФИГ. 3



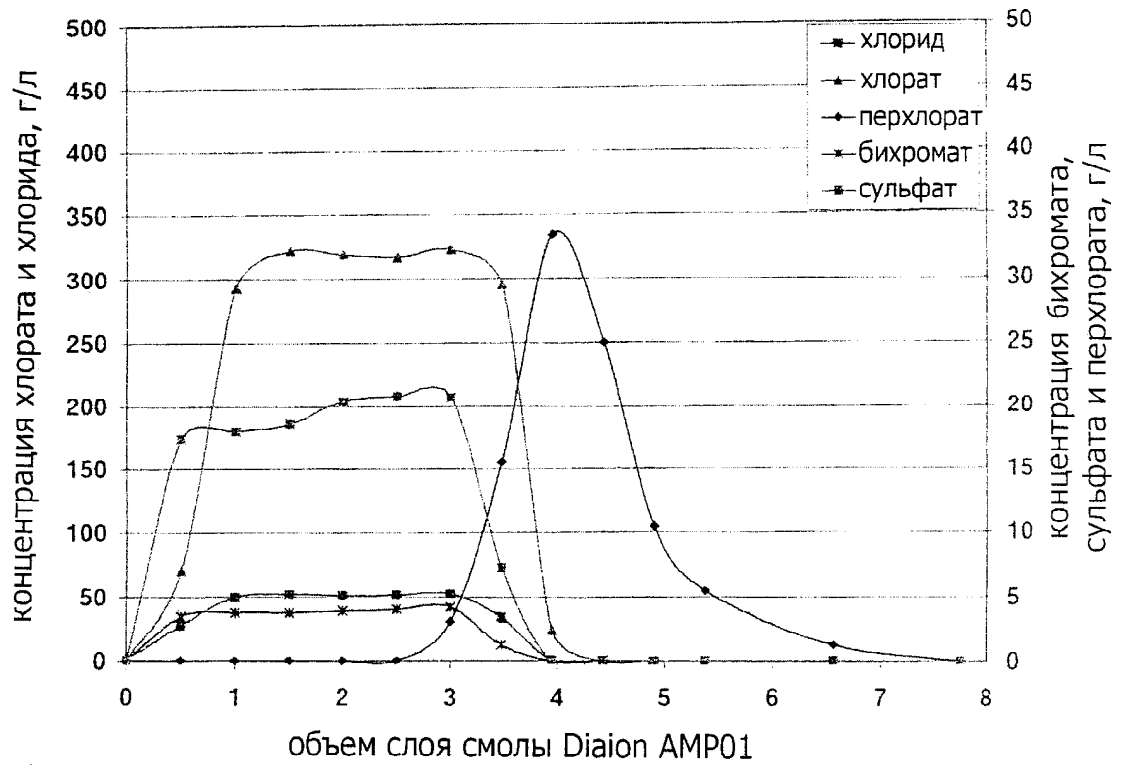
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7