

## Переработка отработанных щелочных и нейтральных регенерационных растворов ионообменного умягчения воды методом электролиза

**Шаблій Т.А.**

*Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев*

Приведены результаты исследований процесса электролиза модельных растворов, близких по составу к отработанным регенерационным растворам. Показано, что при электролизе нейтральных или щелочных сульфатсодержащих растворов образуются серная кислота и щелочь в достаточных для повторного использования концентрациях.

**Ключевые слова:** электролиз, щелочные и нейтральные регенерационные растворы.

Наведено результати досліджень процесу електролізу модельних розчинів, близьких за складом до відпрацьованих регенераційних розчинів. Показано, що при електролізі нейтральних або лужних сульфатмістких розчинів утворюються сірчана кислота та луг в достатніх для повторного використання концентраціях.

**Ключові слова:** електроліз, лужні та нейтральні регенераційні розчини.

Водные экосистемы Украины несмотря на снижение объемов производства вследствие кризиса испытывают постоянно возрастающие антропогенные нагрузки. Экологическое благополучие водных экосистем в значительной мере определяется устойчивым водным менеджментом, направленным на создание и развитие малотходных замкнутых систем водопотребления, предотвращение сброса загрязняющих веществ в водные объекты, создание ресурсосберегающих технологий.

В значительной мере рациональное использование воды в промышленности и энергетике зависит от эффективности подготовки воды, в частности, умягчения и осветления воды. Использование природной воды без предварительного кондиционирования в системах охлаждения приводит к преждевременному выходу из строя теплообменников, конденсаторов, трубопроводов из-за накипеобразования и осадкоотложения. При этом значительное количество воды сбрасывается в водоемы при продувке системы, что приводит к их тепловому загрязнению. Кроме того, резко возрастает забор природной воды.

Одним из надежных, эффективных, простых в технологическом оформлении методов кондиционирования воды является ионный обмен. Главной проблемой при ионообменном обессоливании и умягчении воды является утилизация регенерационных растворов.

В [1–3] описаны реагентные процессы переработки и восстановления отработанных регенерационных растворов. Реагентные методы эффективны при извлечении из таких растворов ионов, образующих нерастворимые соеди-

нения, чаще ионов кальция и магния. При извлечении однозарядных катионов и анионов (хлоридов и сульфатов) более перспективными являются электрохимические методы.

Электрохимические методы часто перерабатывают нейтральные солевые растворы (хлорида или сульфата натрия) [4–6]. При регенерации катионитов образуются кислые регенерационные растворы, а анионитов щелочные. Проблемы возникают также при электролизе растворов, содержащих хлориды, вследствие выделения хлора и анодах.

Цель данной работы — изучение процессов электролиза щелочных и нейтральных регенерационных растворов, образующихся при регенерации анионитов.

Для определения состава регенерационных растворов были проведены исследования по десорбции хлоридов и сульфатов из низкоосновных анионитов. В работе использовали модельные растворы и смеси сульфата натрия и щелочи в концентрациях 450 и 53 мг-экв/дм<sup>3</sup>; сульфат натрия, хлорид натрия и щелочь соответственно с концентрациями 250, 517 и 86 мг-экв/дм<sup>3</sup>; сульфат натрия и хлорид натрия с концентрациями 250–300 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Электролиз проводили в двух- и трехкамерном электролизере с катионной мембраной МК-40 и анионной мембраной АВ-17-8. В качестве анода использовали титановую пластину, покрытую оксидом рутения, в качестве катода — пластину из легированной стали марки 12Х18Н10Т. Площадь электродов  $S_K = S_A = 0,12$  дм<sup>2</sup>. Электролиз проводили при плотности тока 3,97 и 6,62 А/дм<sup>2</sup>. Объем каждой камеры 100 см<sup>3</sup>.

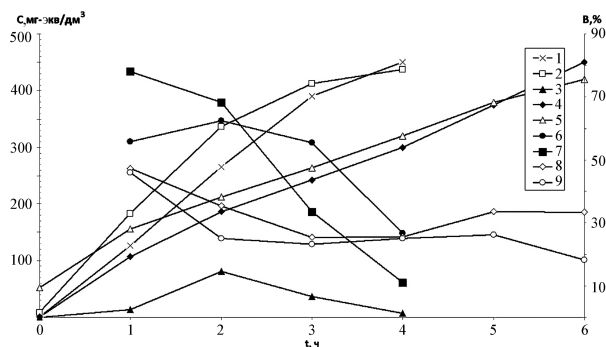


Рис. 1. Зависимость кислотности раствора в анодной зоне (1, 4), щелочности в катодной зоне (2, 5) и кислотности в рабочей зоне (3), выхода по току кислоты (6, 8) и щелочи (7, 9) при проведении электролиза в трехкамерном (1-3, 6, 7) и в двухкамерном электролизере (4, 5, 8, 9) при плотности тока 3,97 А/дм<sup>2</sup> раствора сульфата натрия (450 мг-экв/дм<sup>3</sup>) и щелочи (53 мг-экв/дм<sup>3</sup>) ( $V_{cк}(1) = 50,2\%$ ;  $V_{cщ}(2) = 47,81\%$ ;  $V_{cк}(4) = 33,4\%$ ;  $V_{cщ}(5) = 27,3\%$ ).

Полученные при электролизе щелочных регенерационных растворов результаты приведены на рис.1. В данном случае в трехкамерном электролизере рабочий раствор размещали в средней камере; в двухкамерном рабочий раствор размещали в катодной зоне, а в качестве мембраны использовали анионообменную мембрану АВ-17-8.

Щелочи в рабочем растворе содержалось около 0,2 % (53 мг-экв/дм<sup>3</sup>). Это обусловлено тем, что для регенерации низкоосновных анионитов, используемых для извлечения сульфатов и хлоридов, применяют раствор щелочи с концентрацией до 4 %. При этом аниониты регенерируются хорошо, поэтому избыток щелочи в растворах небольшой. В целом снижение концентрации щелочи в рабочем растворе обусловило эффективное извлечение сульфатов из рабочего раствора с образованием в анодной области серной кислоты. При этом выход по току кислоты в трехкамерном электролизере достиг 50,2 %, а в двухкамерном 33,4 %, выход щелочи составил 47,8 и 27 %. В данном случае при переходе от трехкамерного к двухкамерному электролизеру выход по току падает на 17 и 20 % для кислоты и щелочи. В отдельных случаях использование двухкамерного электролизера может быть оправданным.

Об эффективности электролиза нейтральных растворов сульфата натрия можно судить по данным таблицы, откуда видно, что при применении нейтральных растворов, по сравнению с кислыми, существенно возрастает выход по току щелочи, выход кислоты немного снижается, особенно с увеличением кислотности в анодной области.

При проведении процессов в двухкамерных электролизерах отмечено снижение выхода по току при разме-

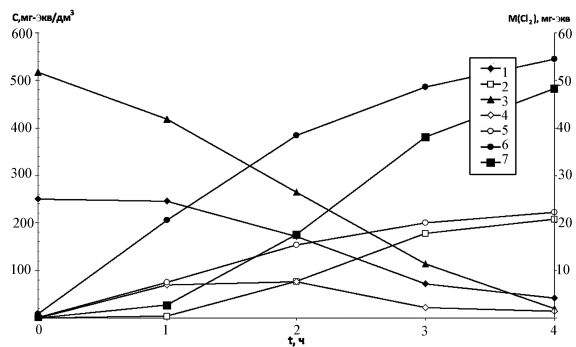


Рис. 2. Зависимость концентрации сульфатов (1, 2), хлоридов (3, 4) в рабочей (1, 3) и анодной (2, 4) зонах, кислотности в анодной зоне (5) и щелочности в катодной зоне (6), количества свободного хлора ( $m_{Cl_2}$ ) (7) от времени электролиза раствора сульфата натрия ( $C = 250$  мг-экв/дм<sup>3</sup>), хлорида натрия ( $C = 517$  мг-экв/дм<sup>3</sup>) и гидроксида натрия ( $C = 86$  мг-экв/дм<sup>3</sup>) в трехкамерном электролизере при плотности тока 3,97 А/дм<sup>2</sup> ( $V_{cSO_4^{2-}} = 22,6\%$ ;  $V_{cCl^-} = 1,6\%$ ;  $V_{cCl_2} = 52,4\%$ ;  $V_{cк} = 24,1\%$ ;  $V_{cщ} = 59,2\%$ ).

щения рабочего раствора в катодной зоне кислоты на 26 %, щелочи на 30 %, а в анодной области выход по току снижается для кислоты на 20 %, для щелочи на 29 %.

При электролизе концентрированного раствора сульфата натрия в трехкамерном электролизере на протяжении 3 ч концентрация щелочи в катодной области достигала 1012, а кислоты лишь 824 мг-экв/дм<sup>3</sup>; кислотность в рабочей зоне достигала 586 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Это свидетельствует о том, что гидроксил-анионы лучше диффундируют через мембрану АВ-17-8 в присутствии сульфат-анионов, чем протоны через мембрану МК-40 в присутствии катионов натрия. Значит, независимо от рН рабочего раствора через определенное время электролиза в рабочей зоне трехкамерного электролизера всегда происходит подкисление раствора.

Из таблицы видно, что при повторном использовании кислых растворов в анодной зоне и щелочных растворов в катодной зоне можно достичь после нескольких последовательных процессов кислотности в анодной области 1500 мг-экв/дм<sup>3</sup> (кон-

#### Параметры электролиза раствора сульфата натрия

Время электролиза $t$ , ч	Камеры	$A, I, \text{дм}^2$	Катодная зона		Анодная зона		Рабочая зона
			Щ, мг-экв/дм <sup>3</sup>	В, %	К, мг-экв/дм <sup>3</sup>	В, %	
3,5	3	3,97	1/437	55,6	1/426	54,2	-/4
4,0	3	3,97	437/828	43,6	426/715	32,4	4/0
3,5	3	3,97	828/1096	34,2	715/987	34,7	0/2
4,5	3	3,97	1096/1448	34,9	987/1301	31,2	2/0
4,0	3	3,97	1448/1751	33,8	1301/1571	30,1	0/6
5,0*	3	6,62	9/1012	53,6	1/824	44,1	0/586
6,0	2	3,97	9/346	25,7	1/468	34,7	-/-
7,0	2	3,97	9400	24,9	1/446	28,4	-/-

Примечание. В числителе — перед электролизом, в знаменателе — после него.  
\* Концентрация  $Na_2SO_4 = 150$ , в остальных случаях — 32 г/дм<sup>3</sup>.

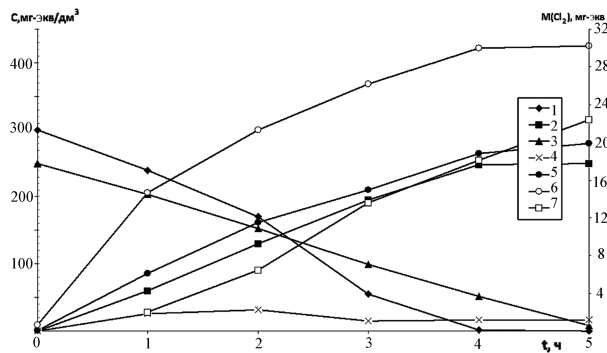


Рис.3. Зависимость концентрации сульфатов (1, 2), хлоридов (3, 4) в рабочей (1, 3) и анодной (2, 4) области, кислотности в анодной области (5) и щелочности в катодной области (6), количества свободного хлора ( $m_{Cl_2}$ ) (7) от времени электролиза раствора, содержащего сульфат натрия ( $C = 300$  мг-экв/дм<sup>3</sup>) и хлорид натрия ( $C = 250$  мг-экв/дм<sup>3</sup>) в трехкамерном электролизере при плотности тока  $3,97$  А/дм<sup>2</sup> ( $V_c^{SO_4^{2-}} = 22,3$  %;  $V_c^{Cl^-} = 1,5$  %;  $V_c^{Cl_2} = 20,0$  %;  $V_c^k = 25,0$  %;  $V_c^{щ} = 37,9$  %).

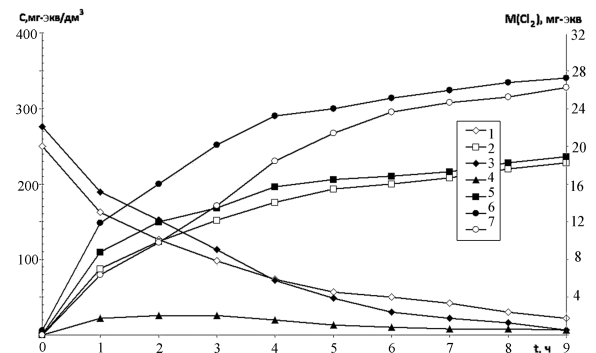


Рис.4. Зависимость концентрации сульфатов (1, 2), хлоридов (3, 4) в катодной (1, 3) и анодной (2, 4) областях, кислотности (5) и щелочности (6) в анодной области и количестве свободного хлора ( $m_{Cl_2}$ ) (7) от времени электролиза в двухкамерном электролизере при плотности тока  $3,97$  А/дм<sup>2</sup> раствора, содержащего хлорид натрия ( $276$  мг-экв/дм<sup>3</sup>), сульфат натрия ( $250$  мг-экв/дм<sup>3</sup>) ( $V_c^{SO_4^{2-}} = 11,3$  %;  $V_c^{Cl^-} = 0,3$  %;  $V_c^{Cl_2} = 13,0$  %;  $V_c^k = 11,7$  %;  $V_c^{щ} = 16,9$  %).

центрация кислоты 7,5 %) и щелочности в катодной области  $1750$  мг-экв/дм<sup>3</sup> (концентрация щелочи 7,0 %). То есть при проведении электролиза можно получить растворы кислоты и щелочи, пригодные для повторного использования при регенерации ионитов.

Основными анионами, кроме карбонатов, в природной воде являются сульфаты и хлориды. Поэтому при регенерации низкоосновных анионитов наряду с сульфатами в регенерационном растворе присутствуют и хлориды. Результаты электролиза хлорсодержащих растворов приведены на рис.2–4. Видно, что хлориды в процессе электролиза диффундируют через анионообменную мембрану в анодную область. Здесь происходит их накопление наряду с сульфатами. Но со временем за счет окисления хлоридов они извлекаются из раствора в виде свободного хлора. Концентрация хлоридов в анодной области снижается с повышением кислотности. В целом хлориды в определенной мере снижают выход по току кислоты, так как конкурируют с сульфатами при диффузии через анионообменную мембрану и потому что конкурируют с кислородом при окислении на аноде, который снижает выход по току протонов. При этом в меньшей мере они мешают катодным процессам. Это приводит к повышению выхода по току щелочи. При электролизе в трехкамерном электролизере щелочного раствора выход щелочи по току достигает  $59,2$  %, а в нейтральном  $37,9$  %. Выход кислоты за счет миграции и окисления хлоридов снижается до  $24$  и  $25$  %.

В двухкамерном электролизере процесс электролиза замедляется за счет диффузии через анионообменную мембрану, кроме хлоридов и сульфатов гидроксил-анионов, образующихся в катодной области. Это приводит не только к снижению выхода по току кислоты, но и щело-

чи. Выход свободного хлора здесь достигает  $13$  %, а в трехкамерных электролизерах —  $20$ – $50$  %.

Как видно из приведенных результатов, метод электролиза позволяет эффективно перерабатывать отработанные регенерационные растворы, образующиеся при регенерации анионообменных фильтров с получением серной кислоты и щелочи. В присутствии в регенерационном растворе хлорид-анионов наряду с сульфат-анионами происходит образование свободного хлора. Поэтому анодная камера электролизера должна плотно закрываться с отводом образованного хлора в резервуар с известковым молоком для получения хлористой извести при улавливании свободного хлора, что обеспечит защиту персонала и эффективное использование вторичного продукта. Анодная камера и ее структурные элементы должны быть выполнены из коррозионностойких материалов. Помещение, где расположен электролизер, должно быть оснащено эффективной вентиляцией.

## Выводы

Таким образом, в результате проведенных исследований были изучены процессы электролиза модельных растворов, близких по составу к растворам, которые образуются при регенерации анионообменных фильтров. Показано, что при электролизе сульфатсодержащих растворов и нейтральных, и при наличии избытка щелочи процесс проходит с образованием серной кислоты и щелочи в концентрациях, достаточных для их повторного использования в процессах регенерации. Установлено, что при электролизе растворов, содержащих хлорид-анионы, в катодной области происходит накопление щелочи, а в анодной на первой стадии происходит накопление хлоридов за счет диффузии этих ио-

нов через анионную мембрану, на второй — преобладающее окисление хлоридов с выделением свободного хлора.

### Список литературы

1. Андрияш С.В., Гомеля И.Н., Шаблій Т.А. Регенерация катионита КУ-2-8 при создании малоотходных технологий умягчения и обессоливания воды // Экологические и ресурсосбережение. — 2007. — № 2. — С. 34–39.
2. Колесников В.А., Вараксин С.О., Громова Э.В. Некоторые закономерности электрофлотационного извлечения ионов никеля, меди, цинка их промывных и сточных вод гальванических производств // Очистка сточных вод и регенерация ценных компонентов. — М.: МХТИ, 1990. — С. 120–124.
3. Гомеля М.Д., Шаблій Т.О. Розробка маловідходної іонообмінної технології пом'якшення води // Екологічні і ресурсосбереження. — 2000. — № 1. — С. 56–64.
4. Заявка 1314699 ЕПВ, МПК<sup>7</sup> С 02 F 1/461. Electrolyzed water production apparatus / Yamaguchi Hiroki, Kamitani Yoshinori. — Опубл. 28.05.03.
5. Заявка 2867694 Франция, МПК<sup>7</sup> В 01 D 61/50, С 02 F 1/469. Compartiment et cellule d'electrodialyse, procede de montage d'un electrodi-alyseur et electrodi-alyseur / Botte Luc, SOLVAYSA Beige. — Опубл. 23.09.05.
6. Писарска Б., Дылевски Р. Анализ условий получения H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза // Журн. прикл. химии. — 2005. — Т. 78, № 8. — С. 1311–1316.

Поступила в редакцию 02.03.10

## Alkaline and Neutral Regeneration Solutions of Ion-Exchange Water Softening Treatment by Electrolysis Method

*Shabliy T.A.*

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev*

The results of electrolysis process model solutions investigation similar to waste regeneration solutions are adduced. It is displayed that during electrolysis of neutral or alkaline sulphate containing solutions sulphuric acid and alkali in the sufficient concentrations for repeated utilization are generated.

**Key words:** electrolysis, alkaline and neutral regeneration solutions.

Received March 2, 2010

УДК 614.712

## Комбинированная система очистки воздуха

*Бутенко А.Г., Смык С.Ю.*

*Одесский национальный политехнический университет*

Предложена комбинированная система очистки воздуха с делением запыленного потока в разделительном аппарате на основной и циркуляционный. Приведена методика расчета показателей комбинированной системы на примере очистки воздуха в помещении дробления стройматериалов после демонтажа старых зданий. Расчеты показывают многократное снижение выбросов пыли в атмосферу по сравнению с обычной схемой очистки.

**Ключевые слова:** комбинированная система очистки воздуха, степень улавливания пыли. Запропоновано комбіновану систему очищення повітря з поділом запыленого потоку у розподілюючому апараті на основний та циркуляційний. Наведено методику розрахунку показників комбінованої системи на прикладі очищення повітря у приміщенні подрібнення будматеріалів після демонтажу старих будівель. Розрахунки засвідчують багаторазове зниження викидів пилу в атмосферу у порівнянні зі звичайною схемою очищення.

**Ключові слова:** комбінована система очищення повітря, ступінь уловлювання пилу.