

Гомеля Н.Д., докт. техн. наук, проф.,
Трус И.Н., аспирант, **Петриченко А.И.**
Национальный технический университет Украины «КПИ»
пр. Победы, 37, 03056 Киев, Украина, e-mail: m.gomelya@kpi.ua

Исследование процессов ионообменного обессоливания высокоминерализованных вод

Исследованы процессы ионообменного извлечения из воды сульфатов и хлоридов с одновременным умягчением растворов с повышенными уровнями минерализации и жесткости на высокоосновном анионите АВ-17-8. Ионообменный метод очистки основан на использовании высокоосновного анионита в ОН⁻-форме в динамических условиях. Объектом исследований был модельный раствор, близкий по составу к концентрату обратноосмотического обессоливания воды. Установлена зависимость эффективности регенерации от концентрации регенерационного раствора. Определено влияние обработки ультразвуком анионита на процессы сорбции и эффективность регенерации. Полученные данные позволили разработать метод переработки концентратов, основанный на извлечении из них хлоридов и сульфатов на высокоосновном анионите в ОН⁻-форме при одновременном умягчении растворов. *Библ. 5, рис. 3, табл. 1.*

Ключевые слова: ионный обмен, анионит, регенерация, хлориды, сульфаты, умягчение, ультразвук.

В Украине проблема хозяйственно-питьевого водопотребления и охраны поверхностных и подземных вод от загрязнения сточными водами давно стала проблемой государственной важности. Особенно остро она стоит в южных и юго-восточных областях Украины, что связано с увеличивающимся дефицитом питьевой воды, загрязнением основных источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения: рек Днепр и Северский Донец, а также питьевых и технических водохранилищ, практически всех малых рек Западного и Центрального Донбасса. Вода последних становится непригодной для нужд сельского хозяйства и культурно-бытовых целей из-за превышения уровня минерализации. На Донбассе сложилась парадоксальная ситуация: региону не хватает питьевой воды, а шахтные воды, которые отводятся в больших объемах, не только не используются для преодоления дефицита воды, но и приводят к ухудшению качества воды в природных водоемах, часто являются причиной подтопления населенных пунктов. Можно сделать вывод, что практически все поверхностные водоемы страны, а в отдельных регионах и подземные воды не отвечают требованиям к источникам питьевого водоснабжения. В значительной мере это обусловлено повышением уровня соленосодержания в воде.

Наиболее рациональным решением этой проблемы является создание малоотходных технологий деминерализации воды, что позволит

повысить эффективность использования местных водных ресурсов и решить проблему обеспечения предприятий и населения качественной водой.

В последнее время при опреснении воды все шире используются баромембранные процессы очистки воды, что приводит к образованию большого количества концентратов с высоким содержанием ионов жесткости, хлоридов и сульфатов. Применение реагентных методов для переработки осложняется высокой стоимостью высокоосновных алюминиевых коагулянтов, расход которых в данных процессах весьма значителен. Более целесообразно использовать высокоосновные аниониты в основной форме, что обеспечит извлечение хлоридов и сульфатов с одновременным умягчением растворов. Процессы обессоливания и умягчения воды при обработке на анионитах в основной форме рассмотрены в работах [1–3].

В связи с этим целью работы явилось изучение процессов ионообменного извлечения из воды сульфатов и хлоридов с одновременным умягчением растворов с повышенными уровнями минерализации и жесткости.

Экспериментальная часть

При очистке воды от хлоридов и сульфатов использовали анионит АВ-17-8 в ОН⁻-форме. Модельный раствор имел состав, близкий к концентрату обратноосмотического обессоливания

ния воды ($J = 40,00$ мг-экв/дм³, $C(\text{Ca}^{2+}) = 10,75$ мг-экв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+}) = 29,25$ мг-экв/дм³, $\text{Щ} = 3,70$ мг-экв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-}) = 30,20$ мг-экв/дм³, $C(\text{Cl}^-) = 8,50$ мг-экв/дм³, pH 8,89). Данный раствор пропускали через анионит АВ-17-8 в ОН⁻ форме объемом 20 см³.

Расход воды составлял 10–15 см³/мин, поэтому скорость фильтрования составила 2,12–3,18 м/ч. Пробы отбирали объемом по 100 см³, после чего отстаивали 2 ч и анализировали на содержание сульфатов, хлоридов, ионов жесткости, определяли щелочность и pH.

При проведении регенерации отбирали пробы по 20 см³. Расход регенерационного раствора составлял 1–2 см³/мин, скорость фильтрования – 0,2–0,4 м/ч. В каждой пробе определяли содержание сульфатов, хлоридов и щелочность.

Сульфаты определяли спектрофотометрическим методом с ионами бария, хлориды – argentометрическим методом Мора, жесткость (Ж) – с помощью трилонометрии с индикатором эриохромом черным, содержание кальция – методом трилонометрии с индикатором мурексидом, концентрацию магния рассчитывали как разницу между общей жесткостью и содержанием ионов кальция, щелочность (Щ) – титриметрическим методом в присутствии индикаторов фенолфталеина и метилоранжа.

Полную обменную динамическую емкость (ПОДЕ) ионита рассчитывали, исходя из массы сорбированных ионов на анионите:

$$\text{ПОДЕ} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_n - C_i) V_n}{V_i}, \quad (1)$$

где C_n – начальная концентрация ионов в растворе, мг-экв/дм³; C_i – концентрация ионов в i -й пробе после сорбции, мг-экв/дм³; V_n – объем пробы, см³; V_i – объем ионита, см³; n – число отобранных проб раствора.

Степень регенерации ионита после пропускания n проб регенерационного раствора рассчитывали по формуле (2) как отношение массы десорбированных и сорбированных ионов:

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^d}{M_c} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где M_i^d – количество десорбированных ионов с i -й пробой регенерационного раствора, мг-экв; M_c – количество сорбированных ионов, мг-экв.

Было проведено 6 циклов сорбции и регенераций, чтобы оценить эффективность процесса в реальных условиях при большом числе фильтроциклов.

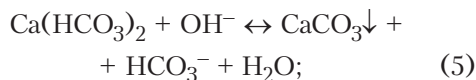
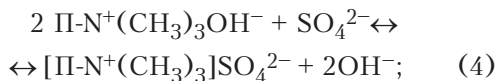
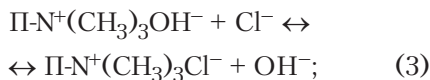
Результаты и их обсуждение

Целесообразность применения ионного обмена определяется составом минерализованных вод и оптимальными условиями проведения процессов сорбции ионов, десорбции и переработки сорбатов. Результаты по очистке раствора при первой сорбции на анионите АВ-17-8 в ОН⁻ форме приведены в таблице. Из нее видно, что в первых 400 мл удалось достичь полного извлечения сульфатов при снижении жесткости до 1,2–2,0 мг-экв/дм³. В отдельных пробах pH подымается до значений выше 10, но при отстаивании раствора в течение нескольких суток отмечается снижение pH до 8,2–8,5.

При извлечении хлоридов и сульфатов из раствора происходит их замена на гидроксид-анионы, что способствует умягчению раствора. Эффективность процесса обуславливается температурой, pH среды и концентрацией карбонатов. При низкой концентрации последних связывание ионов кальция происходит недостаточно эффективно. Данные процессы описываются следующими реакциями:

Зависимость характеристик раствора от его объема, пропущенного через анионит

$V_{пр}$, мл	Ж, мг-экв/дм ³	Ca^{2+} , мг-экв/дм ³	Mg^{2+} , мг-экв/дм ³	Cl^- , мг-экв/дм ³	SO_4^{2-} , мг-экв/дм ³	Щ, мг-экв/дм ³	pH
100	1,20	1,20	0,00	0,00	0,00	3,70	8,89
200	1,50	1,50	0,00	0,10	0,00	10,00	10,17
300	2,00	1,50	0,50	0,10	0,00	10,00	10,3
400	2,00	1,50	0,50	0,10	0,00	9,00	10,62
500	18,00	1,30	16,70	0,12	2,92	5,67	10,21
600	25,00	1,60	23,40	5,01	11,98	4,17	9,45
700	36,50	2,90	33,60	11,09	12,40	4,17	9,00
800	38,00	4,90	33,10	18,39	12,92	3,67	8,76
900	40,00	5,70	34,30	16,99	20,21	3,33	8,69
1000	40,00	6,00	34,00	14,00	20,63	3,40	8,65



где П — фрагмент полимера матрицы ионита, связанный с триметиламмонийной группой.

Эффективность процессов ионообменной очистки воды оценивается по значениям обменной емкости ионита в процессе сорбции. Сорбция сульфатов и хлоридов в начале процесса происходит достаточно эффективно, после чего сульфаты начинают вытеснять хлориды. Это связано с большей селективностью ионита по сульфатам, чем по хлоридам. Поэтому значения ПОДЕ по хлоридам намного ниже и составляют 0,023–0,165 г-экв/дм³, а по сульфатам — 0,771–1,031 г-экв/дм³ (рис.1).

При регенерации анионита АВ-17-8 использовали растворы щелочи. В первом цикле регенерации применяли раствор NaOH концентрацией 0,835 моль/л, во втором — 0,889 моль/л, что привело к снижению обменной емкости по хлоридам и сульфатам при второй и третьей сорбции. В дальнейших исследованиях использовали раствор NaOH (1 моль/л), что позволило достичь более эффективной очистки. Результаты по регенерации ионита представлены на рис.2.

Поскольку основную часть сорбированных ионов составляют сульфаты, эффективность регенерации определяется в основном эффективностью их вымывания. Основная часть сульфатов вымывается в первых 5 объемах регенераци-

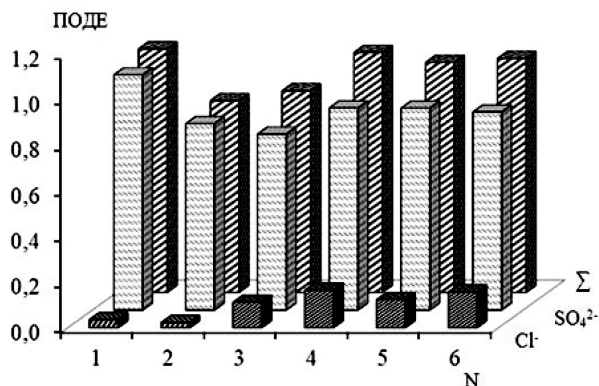


Рис.1. Зависимость ПОДЕ хлоридов (Cl⁻), сульфатов (SO₄²⁻) и суммарной (Σ) от количества фильтроциклов N: 1 — сорбция на свежем ионите в OH⁻-форме; 2 — после 1-й регенерации; 3 — после 2-й; 4 — после 3-й; 5 — после 4-й; 6 — после 5-й.

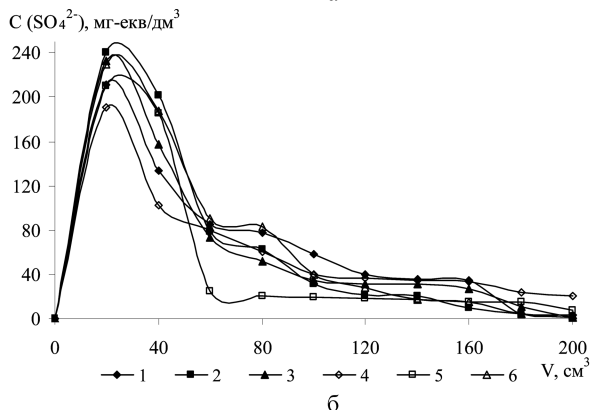
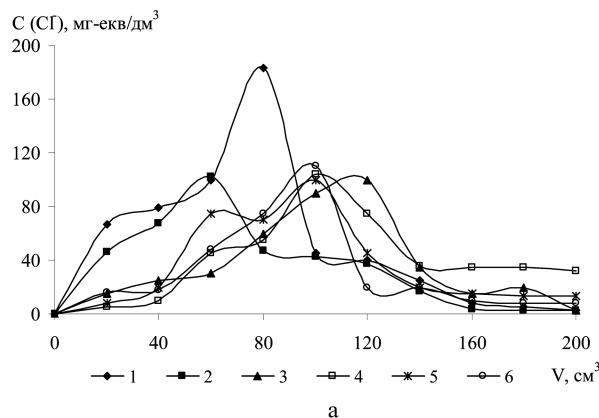


Рис.2. Зависимость концентрации хлоридов (а) и сульфатов (б) от расхода щелочи через ионит АВ-17-8 в Cl⁻ и SO₄²⁻-форме (V_и = 20 см³). Циклы регенерации раствором NaOH соответствуют номерам кривых, моль/л: 1-й — 0,835; 2-й — 0,889; 3-6-й — 1.

онного раствора на 1 объем ионита. Поскольку в последующем растворе содержится незначительное количество сульфатов и хлоридов, его использовали на первом этапе регенерации после 5-й сорбции; дальнейшую регенерацию проводили свежим раствором NaOH (1 моль/л).

Как видно из рис.3 (кривая 5), эффективность извлечения хлоридов и сульфатов из раствора достигает 100 %. Это позволит существенно снизить расход регенерационного раствора и стоимость данного процесса. Данные регенерационные растворы целесообразно перерабатывать электродиализом по методике, которая рассмотрена в работах [4, 5].

Исследовано влияние предварительной обработки ионита ультразвуком на эффективность регенерации и процессы сорбции. После 4-й сорбции ионит обрабатывали ультразвуком, что не привело к существенному повышению эффективности регенерации и сорбции хлоридов и сульфатов (рис.3, кривая 4). Повышение эффективности регенерации было достигнуто при увеличении концентрации раствора щелочи.

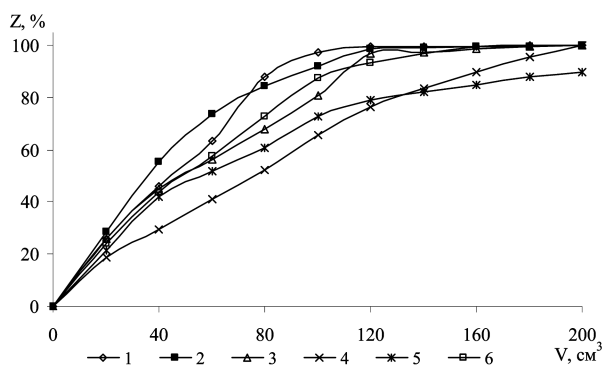


Рис. 3. Залежність ступеня регенерації аніоніта АВ-17-8 від об'єму пропущеного розчину NaOH. Цикли регенерації розчином NaOH відповідають номерам кривих, моль/л: 1-й – 0,835; 2-й – 0,889; 3–6-й – 1.

Аніоніт АВ-17-8 в OH^- -формі можна використовувати для іонообмінної очистки води від хлоридів і сульфатів з одночасним її умякшенням.

Висновки

Изучены ионообменные процессы выделения хлоридов и сульфатов с одновременным умякшенням раствора на высокоосновном анионите в основной форме.

Показано, что при многократном использовании высокоосновного анионита в OH^- -форме при его регенерации растворами щелочи эффективность очистки от ионов хлоридов и сульфатов с одновременным умякшенням воды не уменьшается.

Установлено, что использование одноосновного раствора щелочи обеспечивает эффективную регенерацию (95–100 %), а существенного снижения расхода регенерационных растворов можно достичь при проведении регенерации в две стадии.

Список литературы

1. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из воды // 36. наук. пр. Севастопол. нац. ун-та ядер. енергії та пром-сті. – 2010. – Т. 3, № 35. – С. 129–136.
2. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из шахтных вод // 36. наук. пр. Севастопол. нац. ун-та ядер. енергії та пром-сті. – 2012. – Т. 1, № 41. – С. 138–143.
3. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Исследование процессов умякшення при деминерализации шахтных вод на анионите АВ-17-8 // Схід.-Європ. журн. передових технологій. – 2013. – Т. 2/11, № 62. – С. 35–38.
4. Шаблій Т.А. Переработка отработанных щелочных и нейтральных регенерационных растворов ионообменного умякшення воды методом электролиза // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 6. – С. 63–66.
5. Голтвяницька О.В., Шаблій Т.О., Гомеля М.Д., Ставська С.С. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води // Схід.-Європ. журн. передових технологій. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 40–44.

Поступила в редакцию 05.06.14

Гомеля М.Д., докт. техн. наук, проф.,
Трус І.М., аспірант, **Петриченко А.І.**

Національний технічний університет України «КПІ»
пр. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: m.gomelya@kpi.ua

Дослідження процесів іонообмінного знесолення високомінералізованих вод

Досліджено процеси іонообмінного вилучення з води сульфатів та хлоридів з одночасним пом'якшенням розчинів з підвищеними рівнями мінералізації та жорсткості на високоосновному аніоніті АВ-17-8. Іонообмінний метод очищення оснований на використанні високоосновного аніоніту в OH^- -формі в динамічних умовах. Об'єктом дослідження був модельний розчин, близький за складом до концентрату зворотньоосмотичного опріснення води. Установлено залежність ефективності регенерації від концентрації регенераційного розчину. Визначено вплив обробки ультразвуком аніоніту на процеси сорбції та ефективність регенерації. Отримані дані дають змогу розробити метод переробки концентратів, оснований на вилученні з них хлоридів та сульфатів на високоосновному аніоніті в OH^- -формі при одночасному пом'якшенні розчинів. *Бібл. 5, рис. 3, табл. 1.*

Ключові слова: іонний обмін, аніоніт, регенерація, хлориди, сульфати, пом'якшення, ультразвук.

Gomelya M.D., Doctor of Technical Science, Professor,
Trus I.M., PhD Student, **Petrichenko A.I.**

*National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev
37, Peremogy Ave, 03056 Kiev, Ukraine, m.gomelya@kpi.ua*

The Research of Ion-Exchange Desalination Processes of High-Mineralized Water

The authors researches processes of ion-exchange removing of sulfates and chlorides from water with simultaneously mitigation of solutions with increased mineralization and hardness level on AV-17-8. An ion-exchange method of water treatment based on using high-basic anion exchange resin in OH⁻-form in dynamic conditions. The object of this research was solution, which have composition that is similar to the composition of reverse osmosis concentrates from water desalination. Established the dependence of ultrasound processing of anion exchange resin on the sorption process and regeneration efficiency. Received dates allows to development the method of concentrates treatment, which is based on chlorides and sulfates removing on in OH⁻-form with simultaneously solutions mitigation. *Bibl. 5, Fig. 3, Table 1.*

Key words: ion exchange, anionite, regeneration, chlorides, sulfates, mitigation, ultrasound.

References

1. Kucherik G.V., Omelchuk U.A., Gomelya M.D. Ion-exchange extraction of chlorides and sulfates from water // *Zbirnik naukovih prac' Sevastopol's'kogo nacional'nogo universytetu jadernoi' energii' ta promyslovosti*, 2010, 3 (35), pp. 129–136. (Rus.).
2. Kucherik G.V., Omelchuk U.A., Gomelya M.D. Ion-exchange extraction of chlorides and sulfates from mine water. *Zbirnik naukovih prac' Sevastopol's'kogo nacional'nogo universytetu jadernoi' energii' ta promyslovosti*, 2012, 1 (41), pp. 138–143. (Rus.).
3. Kucherik G.V., Omelchuk U.A., Gomelya M.D. Softening processes research when demineralizing mine water with anionite AV-17-8. *Shidno-Jevropejs'kij zhurnal peredovyh tehnologij [Eastern-European Journal of Enterprise Technologies]*, 2013, 2/11 (62), pp. 35–38. (Rus.).
4. Shabliiy T.O. Recycling of waste alkaline and neutral solutions regeneration of ion exchange water softening by electrolysis. *Энерготехнологии и ресурсосбережение [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2013, (6), pp. 63–66. (Rus.).
5. Goltvyanitska O.V., Shabliiy T.O., Gomelya M.D., Stavskaya S.S. Extraction and separation of chlorides and sulfates by ion-exchange water desalination // *Shidno-Jevropejs'kij zhurnal peredovyh tehnologij [Eastern-European Journal of Enterprise Technologies]*, 2012, (1/6), pp. 40–44. (Ukr.)

Received June 5, 2014