

## Библиографический список

1. Поздняков З. Г. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания / З. Г. Поздняков, Б. Д. Росси. – М.: Недра, 1977. – 253 с.
2. Калякин С. А. Разработка граммотола 1-1 для замены тротилсодержащих граммонитов / С. А. Калякин, Н. А. Новикова // Сучасні технології в машинобудуванні, транспорті та гірництві. – 2012. – № 1(72). – С. 78-82.
3. Гиндич В. И. Производство нитратов целлюлозы / В. И. Гиндич, Л. В. Забелин, Г. Н. Марченко. – М.: ЦНИИНТИ, 1984. – 360 с.
4. «Государственная целевая оборонная программа утилизации обычных видов боеприпасов, непригодных для дальнейшего использо-

вания и хранения, на 2008-2017 г.», утв. постановлением Кабинета Министров Украины от 22 октября 2008 г., № 940.

5. Пат. 72202 У Україна МПК<sup>6</sup> С 06 В 31/28. Промислова вибухова речовина / В. П. Купрін, В. Р. Закусило, А. О. Єфименко, О. В. Купрін. – № 01085; заявл. 02.02.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 15.

6. Пат. 85425 Україна МПК<sup>6</sup> G 01 N 9/32. Спосіб визначення водопроникності плівкових матеріалів / В. Р. Закусило, А. О. Єфименко. – № 02657; заявл. 04.03.2013; опубл. 25.11.2013, Бюл. № 22.

Поступила 03.07.2014



УДК 628.162.4: 621.359.7

Наука

Трус И. Н., Гомеля Н. Д. /д. т. н./,

Шаблій Т. А. /д. т. н./

НТУУ «КПИ»

## Разделение хлоридов и сульфатов при ионообменном обессоливании воды

*Целью работы стало изучение процессов ионообменного разделения хлоридов и сульфатов на высокоосновном анионите АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup> форме. Проведенные исследования показали, что эффективность разделения хлоридов и сульфатов возрастает с увеличением высоты слоя ионита и снижением солесодержания в воде. Изучены процессы регенерации анионита и разработан способ их восстановления с целью повторного использования. Предложена принципиальная технологическая схема деминерализации шахтных и сточных вод, что позволяет получать воду с минерализацией < 1000 мг/дм<sup>3</sup>, жесткостью < 2,3 мг-экв/дм<sup>3</sup> при полной переработке образующихся отходов. Ил. 5. Библиогр.: 9 назв.*

**Ключевые слова:** ионообменное разделение, анионит, хлориды, сульфаты, регенерация

*The aim of this work is to study the processes of ion-exchange separation of chlorides and sulfates on high-basic anion exchange resin AV-17-8 of Cl<sup>-</sup> form. Fulfilled researches showed that the efficiency of chlorides and sulfates separation increases with the increase of bed depth of ion-exchange resin and with decrease of water salinity. The processes of anion exchange resin regeneration are studied and method of its recovery for recycling is developed. The process flow scheme of shaft and waste waters demineralization is suggested. This will allow to obtain the water with salinity < 1000 mg/dm<sup>3</sup>, hardness < 2,3 mg-ekv/dm<sup>3</sup> at full processing of generated wastes.*

**Keywords:** ion-exchange separation, anion exchange resin, chlorides, sulfates, regeneration

### Введение

В последнее время в южных и восточных регионах Украины ощущается острая нехватка чистой пресной воды для питьевого водоснабжения. Потребности в качественной питьевой воде в данных регионах не обеспечиваются местными источниками водоснабжения. Солесодержание воды в реках, протекающих на территории Донбасса, повысилось до таких величин, что вода в этих реках уже является непригодной для использования в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. Ситуация усложняется за счет чрезмерного сброса высокоминерализованных (до 20 г/дм<sup>3</sup>) кислых (рН 5-6) шахтных вод с высоким содержанием сульфатов (до 5000 мг/дм<sup>3</sup>) и железа (до 1500 мг/дм<sup>3</sup>) [1]. Для решения данной проблемы необходимо разработать техно-

логию деминерализации шахтных вод с одновременным решением проблемы утилизации образующихся в процессе обессоливания концентрированных рассолов. На сегодняшний день при очистке вод с высоким содержанием хлоридов и сульфатов предпочтение отдается методам обратного осмоса. При этом в концентрате происходит накопление сульфатов и хлоридов, что осложняет их дальнейшую переработку. В работах [2-4] представлены методы переработки сульфатсодержащих концентратов методами электролиза, что позволяет получить обессоленный концентрат, щелочь и серную кислоту. При наличии в концентрате хлорид анионов и карбонатов возможна его переработка методами электролиза с получением таких товарных продуктов, как щелочь, соляная кислота и гипохлорит [5, 6]. Поэтому решение проблемы разделения хлоридов и сульфатов является актуальной.

Целью данной работы было изучение процессов ионообменного разделения хлоридов и сульфатов на высокоосновном анионите АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup> форме, определение эффективности сорбции и регенерации в зависимости от высоты шара ионита.

**Методика исследования**

Процессы ионообменного разделения хлоридов и сульфатов изучали при использовании высокоосновного анионита АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup> форме. Поскольку, при предварительной обработке воды на катионите возможно ее умягчение, то для сорбции на анионите использовали модельные растворы хлорида и сульфата натрия с концентрацией сульфатов 2000 мг/дм<sup>3</sup>, хлоридов 500 и 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Данные растворы пропускали через анионит АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup> форме объемами 20, 60 и 100 см<sup>3</sup>. Расход раствора при сорбции становил – 10-15 см<sup>3</sup>/мин (скорость фильтрования – 2,12-3,18 м/час). Пробы отбирали объемом по 100 или 200 см<sup>3</sup>, после чего анализировали на содержание хлоридов и сульфатов. При проведении регенерации отбирали пробы по 20 см<sup>3</sup>. Расход регенерационного раствора становит 1-2 см<sup>3</sup>/мин (скорость фильтрования – 0,2-0,4 м/год). В каждой пробе определяли содержание хлоридов и сульфатов.

Обменную динамическую емкость до проскока (ОДЕ<sub>до пр.</sub>) и полную обменную динамическую емкость (ПОДЕ) ионита рассчитывали по формулам (1, 2), исходя из массы сорбированных ионов на анионите:

$$ОДЕ_{до пр.} = \frac{\sum_{i=1}^m (C_{нач} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (1)$$

$$ПОДЕ = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{нач} - C_i) \cdot V_n}{V_i} \quad (2)$$

где C<sub>нач.</sub> – начальная концентрация ионов в растворе, мг-экв/дм<sup>3</sup>; C<sub>i</sub> – концентрация ионов в i-й пробе после сорбции, мг-экв/дм<sup>3</sup>; V<sub>n</sub> – объем пробы, см<sup>3</sup>; V<sub>i</sub> – объем ионита, см<sup>3</sup>; m – количество проб, отобранных до проскока сульфатов; n – количество проб, отобранных до исчерпания емкости ионита.

Степень регенерации ионита после пропуска n проб регенерационного раствора рассчитывали по формуле (3) как отношение массы десорбированных и сорбированных ионов:

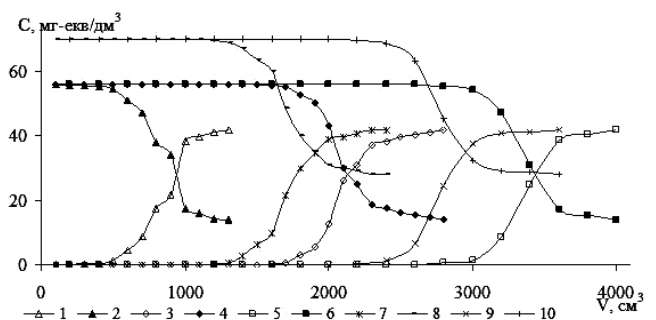
$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^д}{M_c} \cdot 100\% \quad (3)$$

где M<sub>i</sub><sup>д</sup> – количество десорбированных ионов с i-й пробой регенерационного раствора, мг-экв/дм<sup>3</sup>; M<sub>c</sub> – количество сорбированных ионов, мг-экв/дм<sup>3</sup>.

**Результаты исследований**

При обработке шахтных вод реагентными методами при использовании извести и алюминий-содержащих реагентов удается снизить остаточное содержание сульфатов до значений 135-250 мг/дм<sup>3</sup> [7].

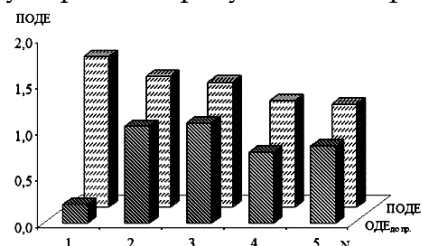
Основным недостатком при использовании данных методов является высокая стоимость коагулянтов и вторичное загрязнение воды хлоридами. При обработке воды с высоким содержанием сульфатов только известью удается снизить их концентрацию до 20-30 мг-экв/дм<sup>3</sup> [8]. Поэтому для исследований было целесообразным изучение разделения растворов с концентрацией сульфатов до 2000 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация хлоридов в шахтных водах колеблется в пределах 500-1000 мг/дм<sup>3</sup>. Об эффективности ионообменного разделения хлоридов и сульфатов на высокоосновном анионите в Cl<sup>-</sup> форме можно судить по кривым сорбции, что приведены на рис. 1.



V<sub>i</sub>: 20 см<sup>3</sup> (1; 2), 60 см<sup>3</sup> (3; 4; 7; 8), 100 см<sup>3</sup> (5; 6; 9; 10), C(Cl<sup>-</sup>): 500 мг/дм<sup>3</sup> (1-6), 1000 мг/дм<sup>3</sup> (7-10)

Рис. 1. Зависимость концентрации сульфатов (1; 3; 5; 7; 9) и хлоридов (2; 4; 6; 8; 10) от объема пропущенного раствора (C(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) = 2000 мг/дм<sup>3</sup>) через анионит АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup> форме

Как видно из рис. 1, при сорбции сульфатов с раствора (C<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 2000 мг/дм<sup>3</sup>, C<sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 500 мг/дм<sup>3</sup>) на анионите АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup> форме объемом 20 см<sup>3</sup> ОДЕ<sub>до пр.</sub> по сульфатам составляет 0,21 г-экв/дм<sup>3</sup>. При увеличении высоты шара ионита с 0,55 дм (20 см<sup>3</sup> ионита) до 1,65 дм (60 см<sup>3</sup>) ОДЕ<sub>до пр.</sub> достигла 1,04 г-экв/дм<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение высоты шара ионита до 2,75 дм (100 см<sup>3</sup>) не привело к существенному повышению значений ОДЕ<sub>до пр.</sub> = 1,08 г-экв/дм<sup>3</sup> (рис. 2). Очевидно, что при объеме ионита 60 и 100 см<sup>3</sup> высота слоя ионита значительно больше толщины фронта адсорбции, что обеспечивает достаточно эффективную очистку воды от сульфатов в присутствии хлоридов.



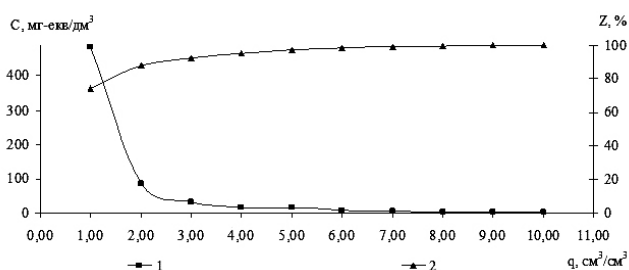
C(Cl<sup>-</sup>) = 500 мг/дм<sup>3</sup> – 1, 2, 3; C(Cl<sup>-</sup>) = 1000 мг/дм<sup>3</sup> – 4, 5; V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup> – 1; V<sub>i</sub> = 60 см<sup>3</sup> – 2, 4; V<sub>i</sub> = 100 см<sup>3</sup> – 3, 5

Рис. 2. Зависимость ОДЕ<sub>до пр.</sub> и ПОДЕ по SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в зависимости от объема ионита и концентрации хлоридов в растворе пропущенном через анионит АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup> форме

Было интересным изучить влияние количества хлоридов на эффективность ионообменного разделения, поэтому в дальнейших исследованиях было увеличено концентрацию хлоридов в исходном растворе до 1000 мг/дм<sup>3</sup>. При этом ОДЭ<sub>до пр.</sub> в 60 и 100 см<sup>3</sup> ионита уменьшилась до значений 0,76 и 0,83 г-экв/дм<sup>3</sup> соответственно, что свидетельствует о снижении эффективности разделения в процессе сорбции при увеличении концентрации хлоридов. Это обусловлено увеличением концентрации хлоридов в растворе при сорбции сульфатов до ~ 2500 мг/дм<sup>3</sup>.

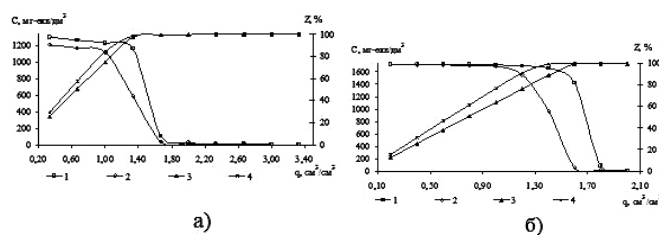
Для регенерации анионитов было использовано 10 %-й раствор хлорида натрия. Как видно из рис. 3-4 эффективность регенерации зависит от удельного расхода раствора NaCl. При удельном расходе хлористого натрия 2 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> удается достичь степени регенерации 87 % для ионита объемом 20 см<sup>3</sup>. При таком же расходе щелочи иониты объемами 60 и 100 см<sup>3</sup> удалось перевести в Cl<sup>-</sup> форму на 99 %, что является достаточно хорошим показателем.

Недостатком ионообменной технологии является необходимость использования значительного количества реагентов для регенерации фильтров и сброс большого количества засоленных стоков в поверхностные водоемы. Поэтому необходимой была разработка способа повторного использования регенерационных растворов после их восстановления. С этой целью регенерационные растворы обрабатывали хлоридом кальция в стехиометрическом количестве от содержания сульфата натрия. Степень регенерации и сорбционная емкость анионита после обработки такими растворами остается достаточно высокими. Осадок, который образуется в данном процессе, представляет собой гипс, который можно использовать как строительный материал.



$C(SO_4^{2-}) = 2000 \text{ мг/дм}^3$ ;  $C(Cl^-) = 500 \text{ мг/дм}^3$

Рис. 3. Зависимость концентрации сульфатов (1) и степени регенерации (2) от расхода 10 % раствора хлорида натрия через ионит АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> форме (V<sub>i</sub> = 20 см<sup>3</sup>)



V<sub>i</sub> = 60 см<sup>3</sup> (а), V<sub>i</sub> = 100 см<sup>3</sup> (б)

C(Cl<sup>-</sup>) = 500 мг/дм<sup>3</sup> (1, 3); C(Cl<sup>-</sup>) = 1000 мг/дм<sup>3</sup> (2, 4)

Рис. 4. Влияние удельного расхода 10 % раствора хлорида натрия (q<sub>n</sub>) на концентрацию сульфатов (1, 2) в регенерационном растворе и степень регенерации (3, 4) при обработке анионита АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> форме

В целом полученные результаты позволяют решить проблему деминерализации шахтных вод, концентратов баромембранного опреснения воды, других сточных вод. В этом случае можно реализовать технологию, представленную на рис. 5. На первой стадии ионообменной очистки (4) с воды извлекаются сульфаты на анионообменном фильтре в Cl<sup>-</sup> форме. Хлориды из воды извлекаются на второй стадии анионирования (9) на анионите АВ-17-8 в карбонатной или основной форме. При этом происходит подщелачивание и умягчение воды. Осадок карбоната кальция и гидроксида магния отделяется в осветлителе со взвешенным слоем осадка (14). Осветленная вода имеет остаточную жесткость от 0,5 до 2,3 мг-экв/дм<sup>3</sup> [9], остаточное содержание хлоридов не превышает 300 мг/дм<sup>3</sup>, общая минерализация меньше 1000 мг/дм<sup>3</sup>. Такую воду целесообразно использовать для подпитки водооборотных систем охлаждения электростанций, котельных установок, промышленных предприятий. После доочистки ее можно использовать, как питьевую воду, после глубокой деионизации – как энергетическую воду.

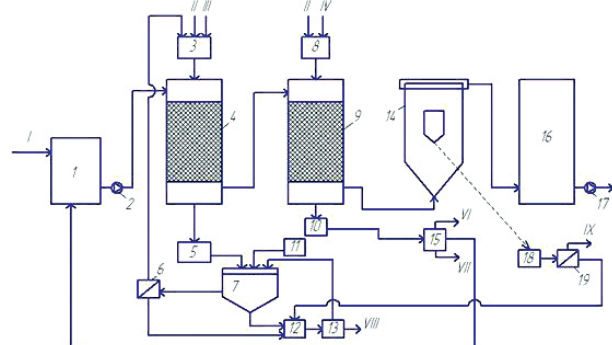


Рис. 5. Принципиальная схема деминерализации шахтных (сточных) вод (концентратов): 1 – резервуар шахтных вод (концентратов, сточных вод); 2, 17 – насосы; 3, 8, 11 – расходные баки; 4, 9 – анионообменные фильтры (АВ-17-8); 5, 10 – приемные резервуары отработанных регенерационных растворов; 6 – ленточный фильтр; 7 – резервуар-отстойник; 12, 18 – шламохранилище; 13, 19 – шнековый фильтр-пресс; 14 – осветлитель со взвешенным слоем осадка; 15 – электролизер; 16 – резервуар осветленной воды. I – подача шахтной (сточной) воды (концентрата); II – подача воды; III – CaCl<sub>2</sub>; IV – подача соды (щелочи); V – подача воды к потребителю; VI – раствор соляной кислоты; VII – раствор щелочи; VIII – гипс на переработку; IX – осадок на переработку

Для регенерации ионита в сульфатной форме и перевода его в  $\text{Cl}^-$  форму используется 10 % раствор хлорида натрия. После смешения отработанного регенерационного раствора с хлористым кальцием основная часть сульфатов осаждается и выделяется в виде гипса. Растворенные сульфаты не влияют на эффективность десорбции сульфатов с анионита АВ-17-8 при повторном использовании осветленного на фильтре (6) регенерационного раствора.

Анионит на второй стадии анионирования переводится в основную или карбонатную форму раствором щелочи или соды [9]. Выбор формы ионита зависит от соотношения ионов кальция и магния в подаваемой на очистку воде. При высоком содержании кальция более глубокое умягчение воды достигается при использовании на второй стадии анионирования (9) ионита в карбонатной форме. Для осаждения гидроксида магния ионит лучше использовать в основной форме. Отработанные регенерационные растворы, содержащие хлористый натрий, можно перерабатывать в электролизере с получением растворов (до 12 %) щелочи и соляной кислоты [4]. Щелочь целесообразно использовать для регенерации анионита в фильтре (9), кислоту можно использовать для получения раствора хлорида кальция при взаимодействии с карбонатом кальция. Гипс после фильтр-пресса (13) и осадок после фильтр-пресса (19) можно использовать при производстве строительных материалов.

Таким образом, ионообменное разделение хлоридов и сульфатов позволяет создать малоотходную технологию деминерализации шахтных и других сточных вод.

### **Выводы**

Показано, что при использовании анионита АВ-17-8 можно очищать сточные воды от сульфатов в присутствии хлоридов при концентрации сульфатов до  $2000 \text{ мг/дм}^3$ .

Установлено, что эффективность разделения хлоридов и сульфатов на анионите АВ-17-8 в  $\text{Cl}^-$  форме при концентрациях хлоридов до  $1000 \text{ мг/дм}^3$ , сульфатов до  $2000 \text{ мг/дм}^3$  возрастает с увеличением высоты слоя ионита и снижением солесодержания в воде.

Предложена принципиальная технологическая схема деминерализации шахтных и сточных вод, основанная на ионообменном разделении хлоридов и сульфатов, подщелачивании воды на анионите в основной форме, что позволяет получать воду с минерализацией  $< 1000 \text{ мг/дм}^3$ , жесткостью  $< 2,3 \text{ мг-экв/дм}^3$  при полной переработке образующихся отходов.

### **Библиографический список**

1. Гусев Н. Н. Химический состав шахтных (карьерных) вод / В кн.: А. Е. Агапов, А. М. Навитный, Ю. В. Каплунов, А. А. Харионовский. Шахтные и карьерные воды предприятий угольной промышленности // Справочный обзор. М.: Центральный издательский дом. – 2007. – С. 70-116.
2. Трус І. М., Грабітченко В. М., Гомеля М. Д. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 4/6 (64). – С. 10-13.
3. Трус І. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я. В. Спосіб концентрування розчинів луку при електрохімічній переробці елюатів, що містять солі натрію // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5/6 (65). – С. 20-23.
4. Голтвяницька О. В., Шаблій Т. О., Гомеля М. Д. Електродіалізне отримання сірчаної кислоти та луку з розчинів сульфату натрію // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – № 3/6 (51). – С. 18-22.
5. Голтвяницька О. В., Шаблій Т. О., Гомеля М. Д., Ставська С. С. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 40-44.
6. Шаблій Т. О., Іванюк В. В., Гомеля М. Д. Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та луку // Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1 (11). – С. 67-71.
7. Гомеля Н. Д., Трус І. Н., Носачева Ю. В. Очистка воды от сульфатов известкованием при добавлении реагентов содержащих алюминий // Химия и Технология Воды. – 2014. – № 2. – С. 129-137.
8. Трус І. М., Грабітченко В. М., Гомеля М. Д. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом'якшенні // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 6/10 (60). – С. 13-17.
9. Кучерик Г. В., Омельчук Ю. А., Гомеля М. Д. Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніті АВ-17-8 // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 2/11 (62). – С. 35-38.

**Поступила 08.07.2014**