

УДК 504.062.2

М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук

Т.О. ШАБЛІЙ, доктор технічних наук

О.І. ІВАНЕНКО, кандидат технічних наук

Т.В. КРИСЕНКО, кандидат технічних наук

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського»

ВИЛУЧЕННЯ РОЗЧИНЕНИХ У ВОДІ ОКИСНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ІОНІТІВ, МОДИФІКОВАНИХ СУЛЬФІТАМИ

Досліджено залежність відновлювальної здатності аніоніту в сульфатній формі від характеру оброблювальної води. Вивчено вплив хлоридів, карбонатів та сульфатів різної концентрації на десорбцію сульфат-аніонів з аніоніту. Показано, що аніоніт АВ–17–8 в сульфатній формі не можна використовувати для знекиснення високомінералізованих вод. Вивчено залежність сорбційної здатності аніоніту АВ–17–8 відносно сульфат-аніонів від форми аніоніту, концентрації і складу розчинів. Показано, що сорбція мало залежить від селективності іоніту та складу

© Гомеля М.Д., Шаблій Т.О.,

Іваненко О.І., Крисенко Т.В., 2016 89

розчину, а визначається концентраційним фактором. При використанні концентрованих розчинів відбувається надэквівалентна сорбція.

Ключові слова: редоксит, АВ-17-8, знекиснення води, сорбція, регенерація.

Исследована зависимость восстановительной способности анионита в сульфитной форме от характера обрабатываемой воды. Изучено влияние хлоридов, карбонатов и сульфатов различной концентрации на десорбцию сульфит-анионов с анионита. Показано, что анионит АВ-17-8 в сульфитной форме нельзя использовать для обескислороживания высокоминерализованных вод. Изучена зависимость сорбционной способности анионита АВ-17-8 относительно сульфит-анионов от формы анионита, концентрации и состава растворов. Показано, что сорбция мало зависит от селективности ионита и состава раствора, а определяется концентрационным фактором. При использовании концентрированных растворов происходит надэквивалентна сорбция.

Ключевые слова: редоксит, АВ-17-8, обескислороживание воды, сорбция, регенерація.

We study how properties of treated water affect regenerative ability of anionites in the sulfite form. Specifically, we examine how concentration of chlorides, carbonates and sulphates influences desorption of sulfite anions from an anionite. It is shown that anionite AV-17-8 in the sulfite form cannot be used for the deoxygenation highly mineralized water. We investigate the strength of sorption capacity of anionite АВ-17-8 relative to sulfite anions as a function of the anionite's form as well as concentration and composition of solutions. We show that sorption little depends on the selectivity of the ionite and the composition of the solution, while concentration is an important factor. When we use concentrated solutions, we observe overequivalent sorption.

Key words: redoksyt, АВ-17-8, deoxygenation water, sorption, regeneration.

Ефективне використання енергії є ключовим поняттям для екологічного виробництва. Ефективне використання теплової енергії, при виробництві електроенергії, залежить від якості енергетичної води [1,18]. Вона повинна відповідати жорстким вимогам, ефективно пом'якшуватися та знесолюватися, підлягати обробці, яка знижує її корозійну агресивність. Адже корозія, яка призводить до руйнування елементів теплообмінного обладнання та трубопроводів, викликає значні енергетичні та матеріальні затрати.

Одночасно, склад та характеристика води сильно впливають на роботу теплообмінних водоциркуляційних систем. У результаті корозії мідного та латунного обладнання відбувається його зношування, яке необхідно в подальшому замінювати. Це тягне за собою економічні, експлуатаційні та технічні затрати. При цьому відбувається забруднення води міддю та цинком.

Для сповільнення процесів корозії використовують інгібітори. Але їх застосування обмежує токсичність, термо- та хімічна стійкість [2, 29]. Тому зменшення концентрації кисню або його повне вилучення є кращим варіантом зниження корозійної агресивності води. Для цього можна використовувати редоксити – іоніти, що модифіковані відновниками [3, 183]. Їх отримання, та використання пов'язане з процесами модифікування іонітів, оцінкою якості, відновлюваної здатності, надійності та тривалістю експлуатації. Тому їх отримання пов'язано із значним об'ємом досліджень.

Метою даної роботи була розробка методів вилучення кисню з води за допомогою редокситів на основі іонообмінних матеріалів, оброблених сполуками, що мають відновні властивості. Визначення їх ефективності при знекисненні технічної води.

Процеси знекиснення води та водних розчинів досліджували з використанням високоосновного аніоніту АВ-17-8.

Для дослідження використовували водопровідну та дистильовану воду.

Через аніоніт АВ-17-8 у Cl^- , SO_4^{2-} і OH^- -формах, об'ємом 50 см^3 , розміщений у колонці діаметром $19...30 \text{ мм}$, пропускали по $150...250 \text{ см}^3$ розчинів Na_2SO_3 , концентрацією 5% , 10% , 15% , або NaHSO_3 , концентрацією $1,2 \text{ г-екв/дм}^3$. Витрата при фільтруванні $1...2 \text{ см}^3/\text{хв}$. Відбираючи проби фільтрату об'ємом 50 см^3 , визначали залишковий вміст сульфит-аніонів.

Повна динамічна обмінна ємність (мг-екв/дм³):

$$\text{ПДОЕ} = \frac{\sum (C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_n}{V_i},$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів у розчину, мг-екв/дм³; C_i – концентрація іонів в i -й пробі після сорбції, мг-екв/дм³; V_n – об'єм проби, дм³; V_i – об'єм іонообмінного матеріалу, дм³.

Знекиснення води та водних розчинів на модифікованих іонітах проводили наступним чином. Через модифікований іоніт ($V_i = 20 \text{ см}^3$ або 50 см^3), розміщений у колонці, пропускали воду або водні розчини.

Оброблену воду пропускали через колбу Вінклера 5, аналізуючи на вміст кисню кожен дм³ пропущеної води. Витрату фіксували по рівню води в ємності з водою 1. Крім того в окремих випадках визначали вміст сульфит-іонів у фільтраті та реакцію середовища.

Відновлювальна здатність по кисню (мг-екв/дм³ іоніту):

$$\text{ВЗ}_{\text{O}_2} = \frac{\sum (C_{\text{поч O}_2} - C_{i\text{O}_2}) \cdot V_n}{V_i},$$

де $C_{\text{поч O}_2}$ – початкова концентрація O_2 у воді, мг-екв/дм³; $C_{i\text{O}_2}$ – концентрація O_2 в i -й пробі, мг-екв/дм³; V_n – об'єм проби, дм³; V_i – об'єм іоніту, дм³.

Перевагами редокситів, які отримані в результаті переведення аніонітів в SO_3^{2-} -форму, є простота їх отримання та проведення їх регенерації. Модифікуючий реагент, що сорбується аніонітом, після взаємодії з киснем,

переходить у сульфатну форму, яка залишається на іоніті. У результаті такого процесу, забруднення сторонніми домішками не відбувається [4, 31].

Криві сорбції сульфит-іонів на аніоніті АВ-17-8 представлені на рис. 1.

Для АВ-17-8 сорбція з розчину бісульфіту натрію концентрацією 1,2 г-екв/дм³ майже однакова, як і при використанні 10% розчину Na₂SO₃. ПДОЄ склала 2360 мг-екв/дм³ та 2450 мг-екв/дм³ для об'єму іоніту – 50 см³.

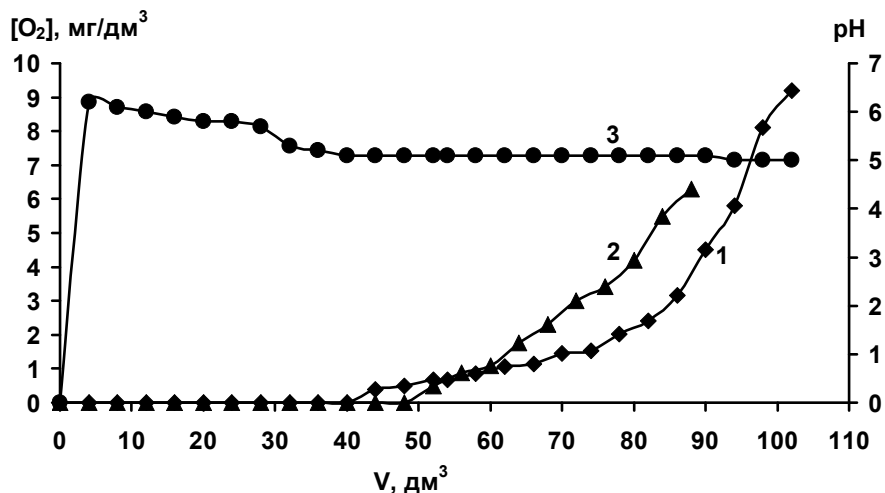


Рис. 1. Вихідні криві сорбції сульфит-аніонів на аніоніті АВ-17-8 ($V_i = 50 \text{ см}^3$) у Cl^- (1) та OH^- (2) формі, з 10 % розчину Na₂SO₃ (1) та розчину NaHSO₃ (2) концентрацією 1,2 г-екв/дм³ (ПДОЄ₁ = 2360 мг-екв/дм³; ПДОЄ₂ = 2450 мг-екв/дм³)

При пропусканні дистильованої та водопровідної води (рис. 2) через 50 см³ аніоніту АВ-17-8 в сульфитній формі, відновлювана здатність (ВЗ) по кисню достатньо велика і становить відповідно 2265,5 мг-екв/дм³ та 2128,7 мг-екв/дм³.

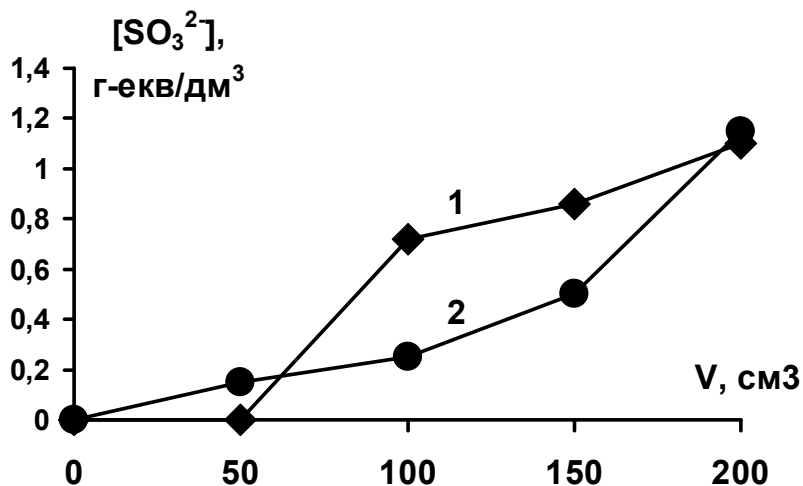


Рис. 2. Залежність концентрації кисню (1; 2) та рН (3) від об'єму пропущеної через аніоніт АВ-17-8 ($V_i = 50 \text{ см}^3$) у SO_3^{2-} -формі дистильованої (1; 3) та водопровідної (2) води ($\text{ВЗ}_1 = 2265,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ВЗ}_2 = 2128,7 \text{ мг-екв/дм}^3$)

З приведенного графіку (2) можна зробити висновок, що даний редоксит має високу сорбційну здатність, і довгий період утримує кисень. Проскок кисню настав при пропусканні 42 дм³ дистильованої та 51 дм³ водопровідної води. Відновлювальна здатність по кисню відповідає обмінній ємності по сульфід-іонам.

При пропусканні дистильованої води через аніоніт АВ-17-8 у сульфідній формі спостерігається коливання рН у межах 5...7 одиниць.

Часто для підживлення прямиоточних парових котлів використовують пом'якшену Na⁺-катіоновану воду. При цьому у воді концентрація аніонів може бути значною, що можливо суттєво вплинути на умови використання редокситів на основі аніонітів. За певних концентрацій аніонів у воді вони можуть витіснити з аніоніту сульфід-аніони, спричиняючи зниження його відновлювальної здатності і забруднення води сульфідатами. Тому було проведено певний цикл досліджень по визначенню впливу основних аніонів, присутніх у воді, а саме: хлоридів, сульфатів та карбонатів, на процес десорбції сульфід-аніонів з аніоніту АВ-17-8. Для цього через даний аніоніт в SO₃²⁻-формі пропускали розчин хлориду натрію різної концентрації. Після кожного циклу обробки аніоніту проводили його регенерацію 10 % розчином хлориду натрію та повторну сорбцію сульфід-іонів.

При пропусканні через редоксит розчину NaCl з концентрацією 54,95 мг/дм³ сульфід-іони у пробах відсутні. Але одночасно відмічено коливання концентрації хлоридів (рис. 3). Аналогічно процес проходить при пропусканні розчину концентрацією 166,6 мг/дм³ та водопровідної води з вмістом хлорид-іонів 69,5 мг/дм³. При фільтруванні розчинів з концентрацією 407,7 мг/дм³ та 666,6 мг/дм³ відбувається значне вимивання сульфід-іонів з поверхні редокситу, і у деяких пробах їх концентрація досягає 17 мг-екв/дм³.

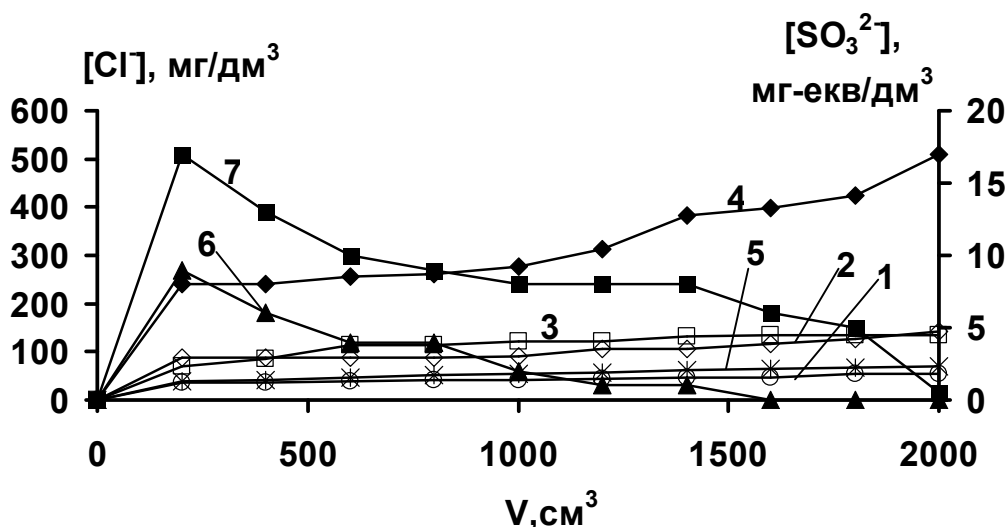


Рис. 3. Залежність концентрації хлоридів (1; 2; 3; 4; 5) та сульфатів (6; 7) від пропущеного об'єму розчинів хлориду натрію (1; 2; 3; 4; 6; 7) та водопровідної води (5) при початковій концентрації хлоридів, мг/дм³: 54,95 (1); 69,5 (5); 166,6 (2); 407,7 (3; 6); 666,5 (4; 7), через аніоніт АВ-17-8 у SO₃²⁻-формі (V_i = 20 см³)

Таке проходження процесу можна пояснити тим, що хлориди заміщають сульфат-іони на поверхні аніоніту АВ-17-8. При тому, чим більша концентрація розчину, тим більший просок сульфат-іонів у пробі. Відсутність сульфатів у пробах, при пропусканні водопровідної води з хлоридами ($69,5 \text{ мг/дм}^3$) та розчину хлориду натрію з концентрацією $54,95 \text{ мг/дм}^3$, $166,6 \text{ мг/дм}^3$, можна пояснити тим, що вони вимиваються у невеликій кількості та окислюються розчиненим киснем до сульфатів. При збільшенні концентрації розчину хлориду сульфати вимиваються у більшій кількості і частина залишається у розчині навіть у присутності кисню, тому що його концентрація у воді обмежена.

Коливання рН розчину відбувається в межах 7,2...9,3 одиниць. Спостерігається така залежність: чим вища концентрація хлоридів у розчині, тим більше значення рН. Таку зміну можна пояснити вилученням хлоридів з розчину за рахунок обміну на гідроксид-аніони. Це можливо, коли при переведенні іоніту в SO_3^{2-} -форму він частково переходить в OH^- -форму. Підлужнення розчину можливе за рахунок гідролізу розчину Na_2SO_3 .

Досліджуючи вплив карбонатів на процес десорбції сульфатів через 20 см^3 аніоніту АВ-17-8 у SO_3^{2-} -формі, пропустили розчин Na_2CO_3 концентрацією 100 мг/дм^3 . Провели регенерацію 10% розчином хлориду натрію та повторили дослід з карбонатами – 200 та 300 мг/дм^3 . Аніоніт із Cl^- -форми переводили в сульфатну – 10% розчином Na_2SO_3 . Карбонати у пробі контролювали за зміною лужності.

Процес проходить аналогічно, як і у випадку з хлоридами: при пропусканні розчинів з лужністю $1,62 \text{ ммоль-екв/дм}^3$ та $3,4 \text{ ммоль-екв/дм}^3$ сульфати у розчині відсутні, при лужності $4,5 \text{ ммоль-екв/дм}^3$ в деяких пробах концентрація сульфатів досягає 6 мг-екв/дм^3 (рис.4).

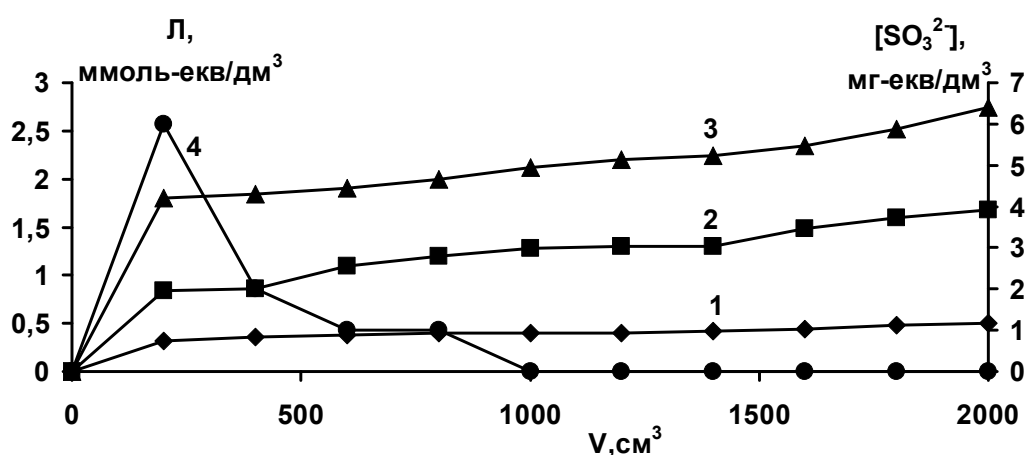


Рис. 4. Залежність лужності (1; 2; 3) та концентрації сульфат-аніонів (4) від пропущеного об'єму розчинів карбонату натрію при початковій лужності, ммоль-екв/дм^3 : 1,6 (1); 3,4 (2); 4,5 (3; 4), через аніоніт АВ-17-8 у SO_3^{2-} -формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

Одночасно відбувається сорбція карбонатів на іоніті, що доводить зменшення лужності у пробах в порівнянні з вихідним розчином та рН. У даному випадку при обробці аніоніту розчинами карбонату натрію зміна рН їх середовища при фільтруванні через іоніт практично не відбувається і тримається на рівні 7...8.

З наведених вище даних можна зробити висновок, що при пропусканні розчинів карбонатів невеликої концентрації вимивання сульфат-іонів відбувається у незначних концентраціях з подальшим його окисленням до сульфатів розчиненим киснем. Тому у пробах сульфати відсутні. При збільшенні вмісту карбонатів відбувається значне вимивання сульфат-іонів із поверхні аніоніту та збільшення їх концентрації у пробах до 6 мг-екв/дм³.

Вплив сульфат-іонів досліджували з використанням розчину Na₂SO₄, з концентраціями 36,7; 56,1; 149,4; 171,1 та 278,8 мг/дм³, пропускаючи через аніоніт АВ-17-8 в SO₃²⁻-формі. Після кожного циклу аніоніт використовували повторно, регенеруючи 10 % розчином NaCl та переводячи його після у сульфатну форму.

При пропусканні розчину сульфату натрію концентрацією 36,7 та 56,1 мг/дм³, сульфат-іони у пробах, об'ємом 200 см³, відсутні. При збільшенні концентрації сульфатів, відбувається десорбція сульфат-іонів із поверхні аніоніту (рис. 5).

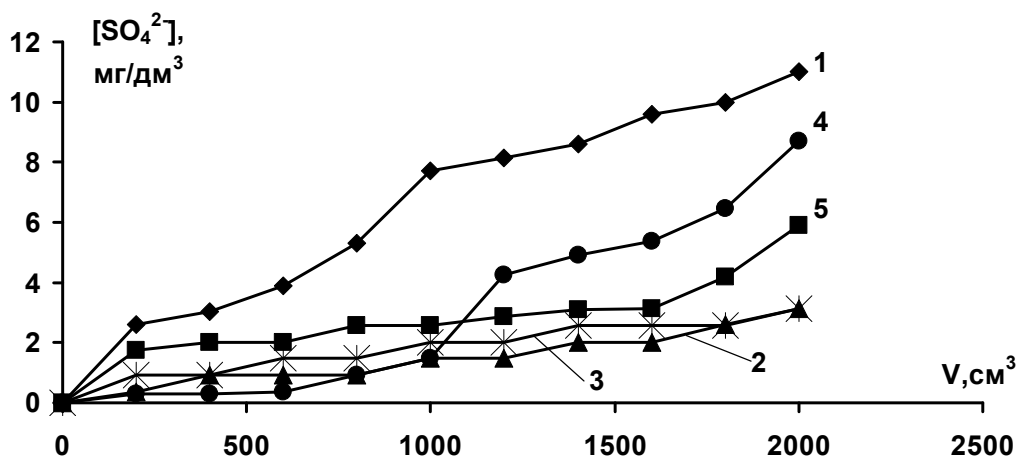


Рис. 5. Залежність концентрації сульфат-іонів від пропущеного об'єму розчину сульфату натрію при початковій концентрації, мг/дм³: 149,4 (1); 171,1 (2); 278,8 (3), через аніоніт АВ-17-8 у SO₃²⁻-формі (V_i = 20 см³)

Спостерігається така залежність: при збільшенні концентрації сульфат-іонів у вихідному розчині, відбувається збільшення концентрації сульфатів та підвищення рН середовища. Це доводить проходження процесу заміщення сульфатів на поверхні аніоніту сульфат-іонами. рН розчину знаходиться в діапазоні 6,5...8. Очевидно, в даному випадку зміну рН можна пояснити тими ж процесами, що і у випадку використання розчинів хлоридів.

Одночасно відбувається процес сорбції сульфат-іонів із розчину, які заміщують сульфат-іони на поверхні аніоніту (рис. 6).

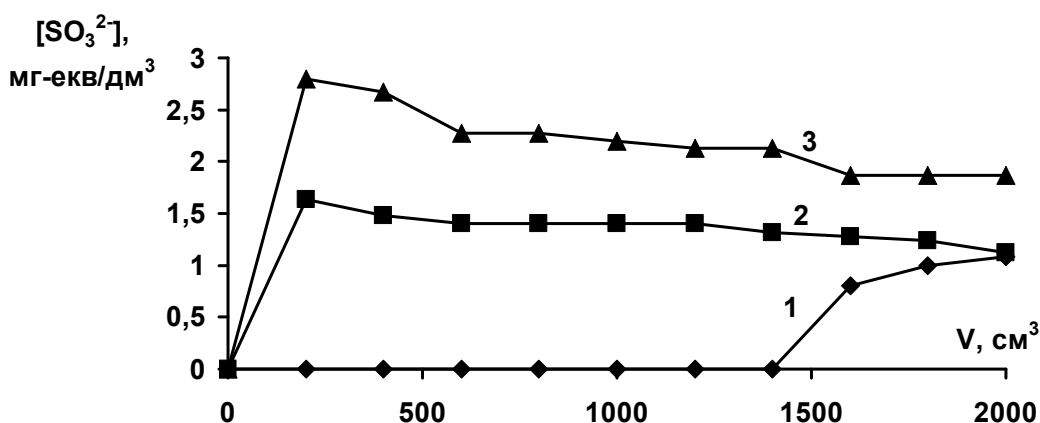


Рис. 6. Залежність концентрації сульфатів від пропущеного об'єму розчинів сульфату натрію при початковій концентрації, мг/дм³: 36,7 (1); 56,1(2); 149,4 (3); 171,1 (4); 278,8 (5), через аніоніт АВ-17-8 в SO₃²⁻-формі (V_i = 20 см³)

З проведених досліджень можна зробити висновок, що використовувати редоксит на основі аніоніту АВ-17-8 у сульфатній формі для знекиснення високомінералізованих вод не можна без попередньої підготовки. Це може призвести до вторинного забруднення сульфат-іонами. Особливо впливають на процес десорбції сульфати, так як при концентрації 149,4 мг/дм³ відбувається значне вимивання сульфатів. Тому перед процесом знекиснення вода повинна проходити додаткову обробку для вилучення хлоридів, сульфатів та карбонатів.

Згідно з існуючими уявленнями, двохзарядні аніони мають вищу селективність у порівнянні з однозарядними. Тому вищої ємності аніонів по сульфат-іонам можна досягти при використанні іонітів у хлоридній формі. З іншого боку, при окисненні сульфати переходять у сульфати, які власне замінюють перші в сорбційному об'ємі. Тобто, при вилученні кисню аніоніт за низької мінералізації води фактично переходить з SO₃²⁻- у SO₄²⁻-форму. Але можна допустити, що при обробці аніоніту в сульфатній формі розчином Na₂SO₃, внаслідок вищої селективності іоніту по SO₄²⁻, сорбція сульфат-аніонів може виявитися нижчою, ніж при використанні аніоніту в Cl⁻-формі. Для цих обставин було вивчено процеси переведення аніоніту АВ-17-8 у сульфатну форму при застосуванні останнього в хлоридній та сульфатній формах.

Для дослідження сорбції сульфат-іонів на аніоніті АВ-17-8 в SO₄²⁻-формі використовували 5, 10 та 15%-ві розчини Na₂SO₃. Як видно з рисунку 7, ємність аніоніту по сульфат-аніонам залежить від концентрації розчину і мало залежить від початкової форми аніоніту.

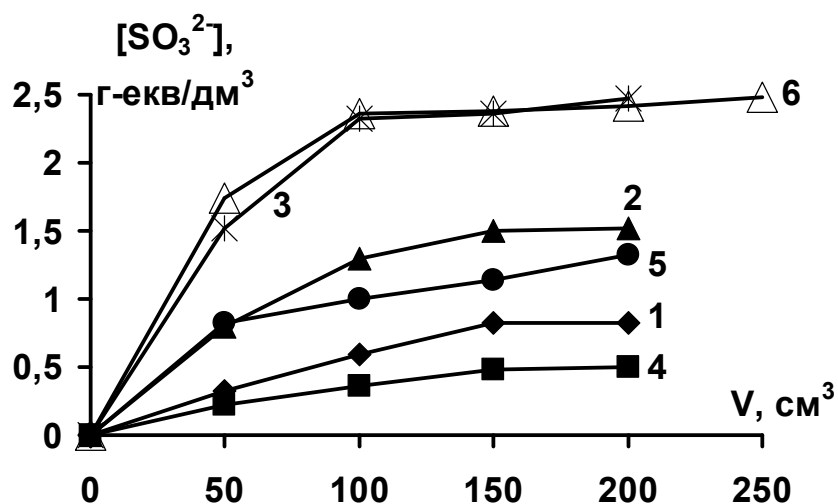


Рис. 7. Вихідні криві сорбції сульфатів на аніоніті АВ-17-8 у Cl^- (1;2;3) та SO_4^{2-} (4;5;6) формі при пропусканні 5 (1;4); 10 (2;5) та 15 (3;6)%-вих розчинів Na_2SO_3 (ПДОЄ₁ = 1825 мг-екв/дм³; ПДОЄ₂ = 2800 мг-екв/дм³; ПДОЄ₃ = 3125 мг-екв/дм³; ПДОЄ₄ = 1100 мг-екв/дм³; ПДОЄ₅ = 2500 мг-екв/дм³; ПДОЄ₆ = 2550 мг-екв/дм³)

Можна зробити висновок, що при використанні розчину невеликої концентрації, сорбція сульфатів відбувається в межах обмінної ємності іоніту, і ПДОЄ = 1825 мг-екв/дм³ для аніоніту в Cl^- -формі та 1100 мг-екв/дм³ для аніоніту в SO_4^{2-} -формі. Аномально високу ємність аніоніту при збільшенні концентрації розчину можна пояснити надеквівалентною сорбцією, так як у концентрованих розчинах завжди більша концентрація недисоційованих молекул, і це сприяє проникненню коіонів в іоніт. При цьому ємність аніоніту збільшується до 2800 мг-екв/дм³ для аніоніту в Cl^- -формі та 2500 мг-екв/дм³ для аніоніту в SO_4^{2-} -формі при пропусканні 10% розчину. Збільшуючи концентрацію до 15%, обмінна ємність становить 3125 мг-екв/дм³ для Cl^- -форми та 2550 мг-екв/дм³ для SO_4^{2-} -форми.

Очевидно, що процес регенерації в основному визначається концентраційним фактором, а не селективністю іоніту. Тому в даному випадку ефективність сорбції не залежить від початкової форми іоніту.

В цілому, виходячи з приведених результатів досліджень, можна рекомендувати проводити регенерацію аніоніту АВ-17-8 в одну стадію, без переведення в Cl^- -форму, так як і в SO_4^{2-} -формі ємність іоніту по сульфатам є досить високою. Це дасть можливість повторно використовувати іоніт та уникнути додаткових витрат реагентів, що зменшить експлуатаційні витрати.

У результаті проведених досліджень ефективності редокситу АВ-17-8 було досягнуто таких результатів.

1. Оцінено залежність сорбційної здатності аніоніту АВ-17-8 в SO_3^{2-} -формі, від форми аніоніту, концентрації та складу розчинів сульфату та бісульфату натрію. Аніоніт АВ-17-8 має достатньо велику обмінну ємність по сульфатам. Для АВ-17-8 сорбція сульфатів не залежить від складу та концентрації розчину.

2. Визначено залежність відновлюваної здатності аніоніту АВ-17-8 у сульфатній формі від характеристик води. Відновлювальна здатність даного аніоніту не залежить від характеристик води, так як при знекисненні дистильованої та водопровідної води відновлювальна ємність редокситу однакова і дорівнює повній динамічній обмінній ємності по сульфат-аніонам.

3. Оцінено вплив концентрації хлоридів, карбонатів та сульфатів у воді на десорбцію сульфатів з аніоніту АВ-17-8. При фільтруванні розчинів хлоридів, карбонатів та сульфатів різної концентрації через даний аніоніт в SO_3^{2-} -формі, відбувається вимивання сульфатів. Чим більша концентрація розчину, тим більший проскок сульфатів у пробі. Сульфати, що вимиваються у невеликій кількості, окислюються розчиненим киснем до сульфатів. При збільшенні концентрації вихідних розчинів сульфати вимиваються у більшій кількості, і частина залишається у пробі навіть в присутності кисню, тому що концентрація останнього у воді обмежена.

4. Вивчено залежність процесу регенерації АВ-17-8 від форми аніоніту та концентрації розчину. Процес регенерації визначається концентраційним фактором, а не селективністю іоніту. При використанні розчину невеликої концентрації сорбція сульфатів відбувається у межах обмінної ємності. При збільшенні концентрації відбувається надквівалентна сорбція. Ефективність сорбції не залежить від початкової форми аніоніту АВ-17-8.

Список літератури

1. Михайлов И.Д. Дегазация воды в системах тепло- и водоснабжения // *Аква-Мад*, 2008. №5. С.18–19.
2. Тамазашвілі А.Т. Порівнянн ефективності фосфатних інгібіторів корозії сталі у водопровідній воді // *Східно-європейський журнал передових технологій*, 2012. Т. 2, №13 (56). С. 28–31.
3. Кравченко Т.А. Обескислороживание воды редокситами // *Ионообменные методы очистки воды*. Воронеж: ВГУ, 1984. С. 167-183.
4. Гомеля М.Д. Оцінка відновлюваної здатності аніоніту АВ-17-8 в сульфатній формі // *Східно-європейський журнал передових технологій*, 2012. Т. 3, №6 (57). С. 27–31.

Надійшло до редакції 12.11.2016