

УДК 628.164

## ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНОГО КАТІОНІТУ З УСТАНОВКИ ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ У ВИРОБНИЦТВІ БЕНЗЕНУ НА РКХЗ «ЗАРЯ»

Назаренко О.С.

## STUDYING THE PROCESS OF REGENERATION OF SPENT CATION RESIN FROM WATER SOFTENING SYSTEMS IN THE PRODUCTION OF BENZENE RKHZ «ZARYA»

Nazarenko E.S.

Робота проводилася з метою знаходження способу регенерації катіоніту КУ 2-8, який вичерпав свою ємність. В ході проведення регенерації різними реагентами було показано, що недостатня ступінь регенерації хлоридом натрію пояснюється забрудненням катіоніту органічними речовинами і сполуками заліза. Це пов'язано з використанням недостатньо чистої води із свердловин Заводського водозабору. Найкращі результати були одержані при регенерації катіоніту сумішшю розчинів 8 % хлориду натрію і 2% гідроксиду натрію при температурі 60 °С. Регенерація соляною кислотою на другому ступені приводить до 85 % відновлення поглинальних властивостей катіоніту.

**Ключові слова:** катіоніт, пом'якшення води, регенерація, забруднення, сірчана, соляна кислоти.

**Вступ.** Жорсткість води є одним з основних показників, який характеризує застосування води в різних галузях. В залежності від рН та лужності води підвищена жорсткість може викликати утворення шлаків в розподільчій системі водопостачання і накипу при нагріванні [1].

В деяких виробництвах Рубіжанського хімічного заводу «Заря» використовують пом'якшену воду, яку одержують на стадіях підготовки води методом іонообміну. В цих виробництвах існує проблема недостатньо довгого строку використання іонітів (наприклад катіоніту марки КУ 2-8).

Регенерація катіоніту - це процес виділення сорбованих іонів із іонообмінної смоли для відновлення її іонообмінних властивостей. Відомий спосіб регенерації відпрацьованого катіоніту в процесі пом'якшення води, при якому через відпрацьований катіоніт пропускають 6-8 %-ний розчин хлориду натрію. В цьому процесі відбувається зворотний іонообмін, коли катіони  $\text{Na}^+$  обмінюються на катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , які містяться в катіоніті [1]. Умови регенерації погіршуються внаслідок підвищення в регенераційному розчині

концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , витіснених з катіоніту. Оскільки реакція регенерації обмінна, то для її протікання в заданому напрямку необхідно зв'язувати іони кальцію і магнію, які виділяються в розчин. Для цього запропоновані різні способи. У винаході [2] проводять регенерацію катіоніту 0,03-0,05 %-ним розчином комплексонів на основі фосфонових кислот в кількості 2-2,5 об'єму на 1 об'єм катіоніту і 5-6 %-ним розчином хлориду натрію. При цьому утворюються слабо дисоційовані комплекси з катіонами двовалентних металів, внаслідок чого рівновага процесу зміщується в бік десорбції двозарядних катіонів та забезпечується висока ступінь їх вилучення з катіоніту.

Ємність катіоніту може також поступово знижуватися через блокування обмінних груп органічними речовинами, сполуками заліза, кремнію та інше.

**Мета роботи:** запропонувати спосіб регенерації катіоніту КУ 2-8, який вичерпав свою ємність в системі водопідготовки виробництва сирого бензену на РКХЗ «Заря». Мета роботи передбачає розв'язання таких завдань:

- провести аналіз показників відпрацьованого катіоніту, порівняти їх зі стандартними;
- виявити причини, які перешкоджають його регенерації;
- підібрати доступні реагенти для регенерації катіоніту з високим ступенем;
- з'ясувати кількісні співвідношення реагентів для досягнення необхідного результату;
- проаналізувати отримані дані, обрати та запропонувати реагенти для проведення регенерації;
- оцінити можливі екологічні наслідки на екологічний стан місцевості від впровадження результатів роботи.

**Основні матеріали та результати досліджень.** В районі промислового майданчика

заводу РКХЗ «Заря» існує забруднення підземних вод мінеральними та органічними речовинами [3]. Підприємство використовує воду із свердловин Заводського водозабору, розташованого на забрудненій території. Зроблено порівняння даних аналізу використаної води з вимогами до води, яка поступає на іонообмінну очистку [4] (таблиця 1).

Як випливає з даних, на іонообмінну очистку надходить вода, що має значні відхилення по ряду показників — вмісту заліза, органічних сполук, зважених речовин. Використання такої води призводить до забруднення іонообмінних смол і перешкоджає їх повній регенерації.

Таблиця 1

Показники води із свердловин Заводського водозабору РКХЗ «Заря»

Найменування показника	Норма	Факт	Дія на іоніти
1. Зважені речовини, мг/дм <sup>3</sup>	2-5	7-13	Механічно затримуються іонітом, блокують поверхню і обмінні групи іоніту, збільшують опір шару
2. Органічні речовини, по ХСК, мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	5	5,3-35,9	Входження в матрицю, блокування обмінних груп, зниження обмінної ємності.
3. Залізо загальне	0,1-0,3	0,15-4,4	Осадження оксидів і гідратів заліза в шарі, блокування обмінних груп

В даній роботі проводили регенерацію катіоніту із установки підготовки води для виробництва сирого бензину. Вихідна вода проходить обробку за схемою двоступеневого натрій-катіонування продуктивністю до 20 т/год. При жорсткості початкової води 3,1 мг-екв/дм<sup>3</sup> після першої ступені натрій-катіонування отримують фільтрат з жорсткістю 0,1 мг-екв/дм<sup>3</sup>, на другій ступені проводять пом'якшення до жорсткості 50 мкг-екв/дм<sup>3</sup>. Ціна на катіоніт досить висока, тому потрібно продовжити строк його служби якомога довше, регенерувати якомога повніше.

Зроблено аналіз відпрацьованого катіоніту згідно з методиками [5]. Визначали вологість, насипну масу, значення повної обмінної ємності (ПОЄ). Вологість склала – 28 %, насипна маса - 0,89 г/см<sup>3</sup>. Значення ПОЄ катіоніту становить 1,8 мг-екв/г – це 33,6 % від величини ПОЄ чистого катіоніту (для чистого катіоніту марки КУ 2-8 ПОЄ дорівнює 5,1 мг-екв/г). Відпрацьований катіоніт має темно коричневий колір, що свідчить про його забруднення.

Регенерацію катіоніту проводили в стаціонарних умовах. Наважку катіоніту вміщували у конічну колбу, додавали до неї певний об'єм розчину для регенерації, відстоювали на протязі 30

хвилин, потім регенераційний розчин видаляли фільтрацією, катіоніт відмивали дистильованою водою. В регенераційному розчині визначали кількість солей жорсткості методом комплексометричного титрування розчином трилону Б [5]. Катіоніт відмивали від регенераційного розчину і визначали його повну статичну ємність по стандартним методикам [6].

Проводили досліди по регенерації катіоніту 8 % розчином хлориду натрію в кількості 2 г/г катіоніту, кількість солей жорсткості, яка вимита із катіоніту склала 3,2 мг-екв/г, ПОЄ - 3,3 мг-екв/г, досягнута ступінь регенерації - 65 %. Тобто використання реагенту, який застосовують у виробництві, не дає можливість регенерувати катіоніт з високою ступеню регенерації.

Для зміщення рівноваги реакцій, які проходять при регенерації катіоніту в заданому напрямку необхідно зв'язувати іони кальцію і магнію, що виділяються в розчин. При використанні для проведення регенерації сірчаної кислоти видаляється осад сульфату кальцію, тому реакція повинна проходити більш повно.

Проведені досліди по регенерації катіоніту 2 % сірчаною кислотою при різних дозах кислоти (рис. 1). Обмеження концентрації розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> пов'язано з можливістю виділення на зернах регенованого катіоніту важко розчинного CaSO<sub>4</sub>, тобто його загіпсування.

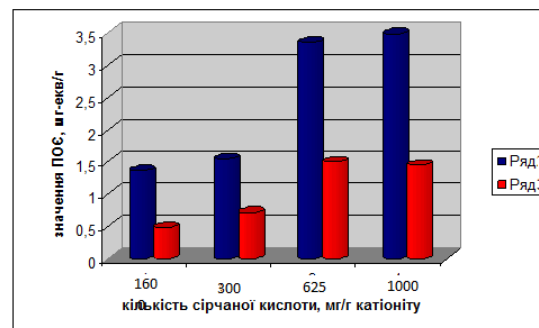


Рис.1. Вплив кількості сірчаної кислоти на ефективність регенерації катіоніту, ряд 1 – значення ПОЄ, ряд 2 – кількість солей жорсткості, які вимити з катіоніту

Максимально досягнута ступінь регенерації склала 66 % при використанні 1000 мг сірчаної кислоти на 1 г катіоніту.

Недостатньо висока ступінь регенерації катіоніту свідчить про його забруднення сполуками, які важко видалити при регенерації. При очищенні води, що містить органічні комплекси з залізом, в процесі регенерації утворюється гідроксид заліза, який осідає в шарі смоли. Темно коричневе забарвлення досліджуваного катіоніту може бути викликано присутністю сполук тривалентного заліза. У пробах води зі свердловин заводу «Заря» вміст заліза знаходиться у межах 0,15-4,4 мг/дм<sup>3</sup>. Рекомендовано видаляти

забруднення залізом обробкою 5 % розчином HCl [7].

Було вивчено вплив кількості 5 % соляної кислоти на ефективність регенерації катіоніту, яку оцінювали за величиною ПОЄ. Результати цих дослідів наведені на рис. 2.

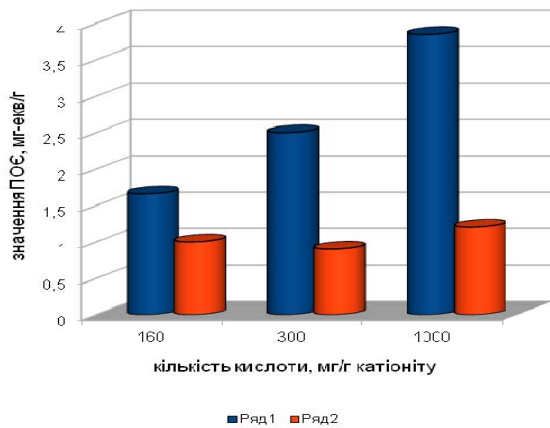


Рис.2. Вплив кількості соляної кислоти на ефективність регенерації катіоніту, ряд 1-значення ПОЄ, ряд 2 – кількість солей жорсткості, які вимити з катіоніту

Як випливає з отриманих даних із збільшенням кількості кислоти від 160 мг/г катіоніту до 1000 мг/г катіоніту зростає кількість солей жорсткості, вимитих з катіоніту та його ПОЄ. Максимальне значення ПОЄ катіоніту після регенерації склало 3,8 мг-екв/г (ступінь регенерації 75 %). Процес регенерації катіоніту КУ-2-8 соляною кислотою проходить більш повно, ніж сірчаною. Було проведено аналіз регенераційних розчинів на вміст іонів заліза реакціями з  $K_3[Fe(CN)_6]$  і  $K_4[Fe(CN)_6]$ . У відпрацьованому розчині соляної кислоти, яка мала жовтуватий колір, знайдені іони  $Fe^{+3}$  і значно менше іонів  $Fe^{+2}$ . В розчинах після регенерації сірчаною кислотою, хлоридом натрію іони заліза відсутні. Таким чином підтверджено, що при проведенні регенерації соляною кислотою з катіоніту видаляються солі заліза.

В подальших дослідях проводили регенерацію катіоніту в два ступені: на першій ступені використовували кислоти 2 % концентрації у кількості 300 мг/г. На другій - кислоти 5 % концентрації в кількості 1000 мг/г катіоніту, одержані результати наведені на рис. 3.

Як випливає з наведених даних ефективність регенерації не змінилася в порівнянні з одно стадійною регенерацією. Максимальне значення ПОЄ склало 3,87 мг-екв/г для соляної кислоти, ступінь регенерації – 76 %.

Ще одним видом забрудненням катіоніту, який важко видалити при регенерації є органічні сполуки. Забруднення катіоніту органічними речовинами виникає при надходженні в пори іонітів великих молекул органічних речовин. Відомо, що ці сполуки можна видалити при обробці катіоніту сумішшю

розчинів хлориду натрію і гідроксиду натрію при підвищеній температурі [7]. Температура інтенсифікує дифузію іонів, і тому в практиці водо підготовки там де можливо, вихідну воду і регенераційні розчини нагрівають. Для виділення органічних речовин проводили регенерацію катіоніту сумішшю розчинів 8 % хлориду натрію і 2 % гідроксиду натрію при температурі 60 °С. Було досліджено вплив кількості компонентів суміші на ефективність регенерації. Одержані результати приведені на рисунку 4.

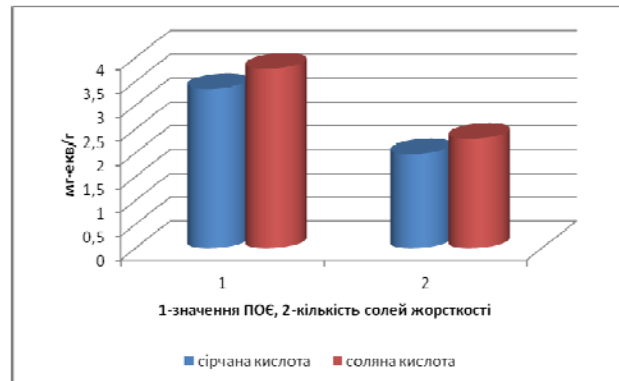


Рис.3. Зміна ПОЄ при регенерації різними кислотами в дві ступені

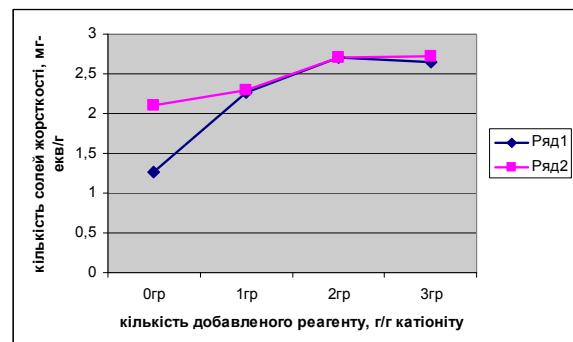


Рис.4. Залежність кількості вимитих солей жорсткості від дози реагентів для регенерації. Ряд1 - при постійному вмісті NaOH 2 г/г змінюється кількість NaCl, ряд 2 - при постійному вмісті NaCl 2 г/г змінюється кількість NaOH

Із одержаних даних видно, що оптимальним є співвідношення 1:1 (суміш 2 г NaOH і 2г NaCl на 1 грам катіоніту). Подальше збільшення кількості NaCl та NaOH не приводить до зростання повноти регенерації. Відпрацьований розчин проаналізували на вміст органічних сполук по ХСК, яке становить 15,1  $mgO_2/dm^3$ . Одержані данні свідчать, що регенерація лужно-сольовим розчином видаляє з катіоніту органічні забруднювачі. Таким чином, підвищений рівень вмісту органічних забруднень у воді свердловин Заводського водозабору РКХЗ «Заря» (значення ХСК від 5,3 до 35,9  $mgO_2/dm^3$ ) приводить до забруднення іонітів на станціях водо підготовки

Для видаленні сполук заліза катіоніти після цих дослідів регенерували 5 % соляною кислотою дозою

1 г/г катіоніту. Час контакту - 30 хвилин, температура - 40 °С, кількість вимитих солей жорсткості становить 1,6 мг-екв/г катіоніту. В сумі після двоступеневої регенерації загальна кількість солей жорсткості, вимитих із катіоніту складала – 4,27 мг-екв/г, значення ПОЄ - 4,3 мг-екв/г, досягнутий ступінь регенерації — 85 %.

Робота катіоніта після регенерації була перевірена в динамічних умовах. Для цього використовували лабораторну установку з фільтром, заповненим 5 г катіоніту. Через регенований катіоніт пропускали модельний розчин концентрацією 45 мг-екв/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>. На рис.5 представлена вихідна крива процесу пом'якшення модельного розчину на катіоніті після регенерації.

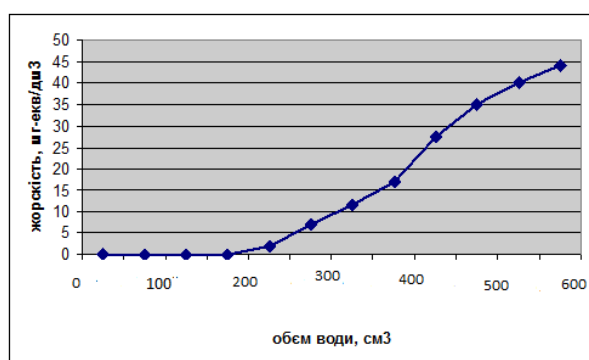


Рис.5. Вихідна крива процесу пом'якшення модельного розчину на катіоніті після регенерації

Повна кількість поглинених катіонітом іонів характеризується моментом вирівнювання концентрацій іонів жорсткості у воді після фільтра і до фільтра. З вихідної кривої була розрахована кількість поглинених іонів яка складала 3,9 мг-екв/г, це 90 % від значення ПОЄ в статичних умовах. Різниця в значеннях при динамічних умовах регенерації залежить від швидкості фільтрування, висоти шару катіоніту та інше.

**Висновки і рекомендації.** В роботі виконано аналіз відпрацьованого катіоніту зі станції водо підготовки виробництва сирого бензину на РКХЗ «Заря». Значення повної обмінної ємності становило 33,6 % від величини ПОЄ чистого катіоніту. Катіоніт має темно коричневий колір, що свідчить про його забруднення. При використанні реагенту, який застосовують у виробництві (8 % розчин хлориду натрію) досягнута ступінь регенерації складає 65 %.

В ході проведення регенерації різними реагентами було показано, що недостатня ступінь регенерації хлоридом натрію пояснюється забрудненням катіоніту органічними речовинами і сполуками заліза. Найкращі результати були одержані при регенерації катіоніту сумішшю розчинів 8 % хлориду натрію і 2 % гідроксиду натрію при температурі 60 °С. Підібрані співвідношення реагентів для більш повної

регенерації, які склали по 2 мас. ч. NaCl та NaOH на 1 мас. ч. катіоніту. Регенерація соляною кислотою на другому ступені приводить до 85 % відновлення поглинальних властивостей катіоніту.

На основі проведених дослідів можна запропонувати наступний метод регенерації катіоніту:

- провести регенерацію відпрацьованого катіоніту в динамічних умовах в катіонітовому фільтрі;

- пропускати суміш розчинів NaCl та NaOH, підігріту до 60 °С, з такою швидкістю, щоб час контакту іоніту з регенераційним розчином складав 30 хвилин;

- відмити катіоніт від лужного розчину пом'якшеною водою;

- провести регенерацію 5 % соляною кислотою, підігрітою до 40 °С, час контакту катіоніту з регенераційним розчином - 30 хвилин;

- відмити катіоніт від кислоти;

- катіоніт після регенерації можна використовувати для пом'якшення води.

Для збільшення терміну служби катіоніту слід очищати воду, яка подається на установку водопідготовки до норм якості такої води, наприклад, використовувати поглинач органіки на початку схеми водоочищення.

Використання відпрацьованого катіоніту дозволить економити кошти, необхідні для придбання нового катіоніту, а також попередити його складування на полігоні промислових відходів підприємства. Це зменшить забруднення довкілля, яке виникає при розкладанні похованих промислових відходів.

Одержані данні передані на РКХЗ «Заря» для прийняття рішень по регенерації відпрацьованого катіоніту.

#### Література

1. Лифшиц О.В. Справочник по водоподготовке котельных установок. Изд. 2-е. - М.: Энергия, 1976. - 288 с.
2. Пат Росии RU (11) 2058817 (13) C1.
3. Екологічний паспорт регіону. Луганська область. – Луганськ, 2013. – 93 с.
4. СНиП 11-35-76. Котельные установки.
5. ГОСТ 20298. Смоли ионообменные. Катиониты. Технические условия.
6. ГОСТ 20255.1. Иониты. Метод определения статической обменной емкости.
7. РД 34.37.526-94. Методические указания по применению ионитов на водоподготовительных установках тепловых электростанций.

#### References

1. Lifshitz O.V. Manual for water boiler plants. Ed. 2nd. - M.: Energia, 1976. - 288 p.
2. Pat Russian RU (11) 2058817 (13) C1.
3. Ekologichnyy passport region. Lugansk region – Lugansk, 2013. - 93s.
4. SNiP 11-35-76. Boilers.

5. 5.GOST 20298. Ion-exchange resins. Cation. technical conditions.
6. 6.GOST 20255.1. Ion exchangers. Method for determining the static exchange capacity.
7. RD 34.37.526-94. Metodicheskie instructions for use of ion exchangers in the water treatment plant of thermal power plants.

**Назаренко Е.С. Изучение процесса регенерации отработанного катионита из установки умягчения воды в производстве бензола на РКХЗ «Заря».**

*В работе изучен процесс регенерации катионита КУ 2-8, который исчерпал свою емкость. В ходе проведения регенерации различными реагентами было показано, что недостаточная степень регенерации хлоридом натрия объясняется загрязнением катионита органическими веществами и соединениями железа. Это связано с использованием недостаточно чистой воды из скважин Заводского водозабора. Наилучшие результаты были получены при регенерации катионита смесью растворов 8 % хлорида натрия и 2 % гидроксида натрия при температуре 60 °С. Регенерация соляной кислотой на второй ступени приводит к восстановлению поглощающих свойств катионита на 85 %.*

**Ключевые слова:** катионит, умягчение воды, регенерация, загрязнения, серная, соляная кислоты.

**Nazarenko E.S. Studying the process of regeneration of spent cation resin from water softening systems in the production of benzene RKHZ «Zarya».**

*The paper studied the regeneration of KU 2-8, which has exhausted its capacity. During the regeneration of different reagents, it was shown that an insufficient degree of regeneration with sodium chloride explained cation contamination with organic substances and iron compounds. This is due to the use of insufficiently pure water from wells Condo intake. The best results were obtained when regenerating cation mixture solution of 8 % sodium chloride and 2 % sodium hydroxide at a temperature of 60 °C. Regeneration of hydrochloric acid in the second stage leads to the reduction in absorption properties cation for 85 %.*

**Keywords:** cation exchange resin, water softening, regeneration, pollution, sulfuric acid, hydrochloric acid.

**Назаренко Олена Семенівна** – к.х.н., доцент, доцент кафедри екології, Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля (м. Рубіжне).el-nazarenko@mail.ru

**Рецензент:** Кондратов С.О., д.х.н., професор

Стаття подана 20.11.2015