

УДК 541.18.045:628.165

І.М. Трус, аспірант

А.І. Петриченко, магістрант

М.Д. Гомеля, д-р техн. наук

НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ ПЕРМІАТУ ЗВОРОТНО-ОСМОТИЧНОГО ОПРІСНЕННЯ ВОДИ ПІД ЧАС ЇЇ ПОПЕРЕДНЬОГО ОБРОБЛЕННЯ НА КАТІОНІТІ В КИСЛІЙ ФОРМІ

И.Н. Трус, аспирант

А.И. Петриченко, магистрант

Н.Д. Гомеля, д-р техн. наук

НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ПЕРМИАТА ОБРАТНО-ОСМОТИЧЕСКОГО ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ ПРИ ЕЁ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ НА КАТИОНИТЕ В КИСЛОЙ ФОРМЕ

I.M. Trus, PhD student

A.I. Petrychenko, Masteris Degree Student

M.D. Homelya, Doctor of Technical Sciences

NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine

DESALINATION OF REVERSE OSMOSIS PERMEATES NEUTRALIZATION WITH PRETREATMENT AT ACIDIC CATION-EXCHANGE RESIN

Вивчено процеси нейтралізації слабокислих перміатів, що утворюються при зворотньо-осмотичному опрісненні води, попередньо обробленій на слабокислому катіоніті DOWEX-МАС-3 у кислій формі. Опріснення проводили з використанням мембрани Filmtec TW30-1812-50. Показано, що під час оброблення води на слабокислотному катіоніті після зворотньо-осмотичного фільтра, перміат є слабокислим розчином із жорсткістю 0,26 мг-екв/дм³ та рН=3,94. При змішуванні з вихідним розчином його жорсткість, лужність та рН зростають до значень, що відповідають якості питної води. Ефективність нейтралізації перміату на катіонітах у кислій формі залежить від типу та форми катіоніту.

Ключові слова: зворотний осмос, катіоніт, концентрат, нейтралізація, опріснення, перміат.

Изучены процессы нейтрализации слабокислых пермиатов, образующихся при обратно-осмотическом опреснении воды, предварительно обработанной на слабокислом катионите DOWEX-МАС-3 в кислой форме. Опреснение проводили с использованием мембраны Filmtec TW30-1812-50. Показано, что при обработке воды на слабокислотном катионите после обратно-осмотического фильтра пермиат является слабокислым раствором с жесткостью 0,26 мг-экв/дм³ и рН = 3,94. При смешивании с исходным раствором его жесткость, щелочность и рН возрастают до значений, соответствующих качеству питьевой воды. Эффективность нейтрализации пермиата на катионитах в кислой форме зависит от типа и формы катионита.

Ключевые слова: обратный осмос, катионит, концентрат, нейтрализация, опреснение, пермиат.

Neutralization processes of slightly acidic permeates, which are formed in the reverse osmosis water desalination after pretreatment at DOWEX-МАС-3 weak acid cation resin in acidic form, are studied. Desalination was carried out with using of Filmtec TW30-1812-50 membranes. It is shown that permeate appears as slightly acidic solution of 0.26 mg-ekv/dm³ hardness and рН = 3,94 in the process of water treatment at weak acid cation resin after reverse osmosis filter. When mixing with the original solution, its hardness, alkalinity and рН increase to values that correspond to the drinking water quality. Effectiveness of permeate neutralization on cation resin in acidic form depends on the type and form of cation resin.

Key words: reverse osmosis, cation resin, concentrate, neutralization, desalination, permeate.

Вступ. Забруднення водних об'єктів токсичними домішками та мінеральними солями створює небезпеку для здоров'я населення в багатьох регіонах України.

Особливо складно вирішувати питання кондиціонування високомінералізованих вод. Традиційні технології в цьому випадку малоефективні. Тому використання баромембранних процесів для знесолення води є перспективним, а в окремих випадках – необхідним [1; 2].

Однією зі складних проблем нанофільтраційного та зворотно-осмотичного очищення води є її якісна підготовка перед подачею на мембранні фільтри. Поряд з ефективним освітленням та знебарвленням гостро стоїть проблема її стабілізації щодо осадовідкладень на мембранах. Головною причиною відкладення осадів є висадження карбонату кальцію на поверхні мембрани при збільшенні концентрації останнього в передмембранному просторі при знесоленні води. При цьому в концентраті також спостерігається підвищення рН середовища, що сприяє висадженню карбонату кальцію. Наряду із застосуванням антискалків досить часто при стабілізаційному обробленні води застосовують оброблення води на іонообмінних фільтрах [3-5]. При використанні іонітів у Na^+ формі відбувається ефективно пом'якшення води, проте лужність води залишається досить високою та зростає рН середовища [3; 6]. При застосуванні слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3 у кислій формі відмічено ефективно зниження лужності води при задовільному її пом'якшенні.

Однак під час оброблення води на слабокислотному катіоніті відбувається її підкислення, що спричиняє підкислення концентрату та перміату при баромембранному знесоленні. Оскільки концентрати нанофільтраційного очищення води часто знесолюють при обробленні вапном та алюмінієвими коагулянтами [7], то проблема коригування його рН не стоїть. Більш важливою є проблема коригування рН перміату.

Метою цієї роботи є визначення впливу співвідношення вихідного розчину та перміату на характеристики отриманої суміші, та форми і типу іоніту на характеристики перміату після оброблення на таких катіонітах.

Методика експерименту. При виконанні досліджень використовували модельний розчин, близький за складом до слабомінералізованої води з Ісаківського водосховища (м. Алчевськ) ($\text{Ж} = 9,0$ мг-екв/дм³, $\text{Л} = 5,8$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-}) = 576$ мг/дм³, $\text{C}(\text{Cl}^-) = 126$ мг/дм³, рН = 8,96).

Як катіоніти використовували катіоніт DOWEX-МАС-3 в H^+ , K^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} формі, катіоніт КУ-2-8 в Na^+ , K^+ та Ca^{2+} формі.

Для опріснення використовували зворотно-осмотичну мембрану Filmtec TW30-1812-50.

Спочатку 23 дм³ модельного розчину фільтрували через 50 см³ слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3. Отримали розчин із жорсткістю 3,60 мг-екв/дм³, кислотністю 0,70 мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-}) = 576$ мг/дм³, $\text{C}(\text{Cl}^-) = 126$ мг/дм³, рН = 3,94. Після фільтрування на зворотно-осмотичному фільтрі при ступені відбору перміату 90 % отримали фільтрат із характеристиками: $\text{Ж} = 0,26$ мг-екв/дм³, $\text{K} = 0,7$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$ мг/дм³, $\text{C}(\text{Cl}^-) = 34,3$ мг/дм³, рН = 3,94.

Отриманий перміат змішували з вихідним модельним розчином і визначали характеристики отриманої суміші – жорсткість, лужність (кислотність), вміст сульфатів, хлоридів та рН середовища.

Крім того, перміат фільтрували через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ , K^+ та Ca^{2+} формі, а також через слабокислотний катіоніт DOWEX-МАС-3 в K^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} формі. Об'єм іоніту 10 см³, об'єм однієї проби 0,1 дм³. Ступінь десорбції іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} визначали по зміні лужності або жорсткості профільтрованого перміату та по початковій кількості (мг-екв) сорбованих катіонів на іонітах:

$$Z_{\text{dec.}} = \frac{m_{\text{d.c.i.}}}{m_{\text{c.i.}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де $m_{\text{d.c.i.}}$ – маса десорбованих іонів, $m_{\text{c.i.}}$ – маса сорбованих іонів.

Результати досліджень та їх обговорення. Для забезпечення високої стабільності води щодо осадовідкладень на мембрані її пропускали через слабокислий катіоніт DOWEX-МАС-3 у кислій формі (рис. 1). Як воду використовували модельний розчин, близький за

складом до води з Ісакієвського водосховища. При пропусканні 23 дм³ води через 50 см³ іоніту жорсткість води знижувалась з 9,0 мг-екв/дм³ до 2,80 ÷ 4,80 мг-екв/дм³, лужність знижувалась з 5,8 мг-екв/дм³ до 0,00 ÷ 0,65 мг-екв/дм³, при цьому в перших 14 дм³ кислотність розчину сягала 0,05-2,10 мг-екв/дм³, рН змінювався в межах 3,30 ÷ 5,50.

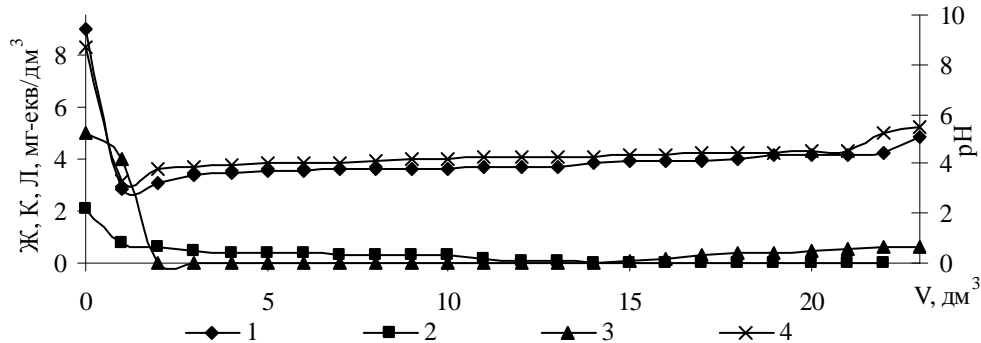


Рис. 1. Залежність жорсткості (1), кислотності (2), лужності (3) та рН (4) модельного розчину ($Ж = 9,0$ мг-екв/дм³, $Л = 5,0$ мг-екв/дм³, $C(SO_4^{2-}) = 576,0$ мг/дм³, $C(Cl) = 126,0$ мг/дм³) від пропущеного об'єму через іоніт DOWEX MAC-3 в кислій формі ($V_i = 50$ см³) ($OC_1 = 2,489$ г-екв/дм³, $OC_3 = 2,362$ г-екв/дм³)

Для подальших досліджень використовували перші 14 дм³ води з кислотністю 0,70 мг-екв/дм³, жорсткістю 3,60 мг-екв/дм³ та рН 3,94. Після фільтрування на зворотно-осмотичному фільтрі отримали перміат, склад якого наведено в методиці експерименту.

На першому етапі для нейтралізації перміату використали його змішування із вихідним модельним розчином (рис. 2). Як видно з рисунка, при об'ємних співвідношеннях вихідного розчину з перміатом від 0,25 до 2,50 вода за параметрами, що визначались, а саме жорсткістю, лужністю, вмістом хлоридів, сульфатів та рН, відповідала вимогам до питної води, що визначаються діючими санітарними нормами та правилами (ДСанПін 2.2.4-171-10). При цьому з 1 м³ перміату при об'ємних співвідношеннях розчину та перміату 2,5:1 можна отримати 3,5 м³ води з якістю, що відповідає якості питної води за жорсткістю, вмістом сульфатів та хлоридів і рівнем рН середовища. Такий підхід дозволяє суттєво знизити собівартість очищеної води.

Іншим підходом до кондиціонування перміату може бути його нейтралізація під час оброблення на іонітах у сольовій формі [4; 5]. При цьому іоніти в сольовій формі можуть виступати як мінералізатори перміату. Для внесення в питну воду іонів калію можна використати іони в К⁺ формі. Для отримання технічної води доцільно використовувати іоніти в Na⁺ формі, для коригування жорсткості води іоніти можна використовувати в Ca²⁺ або Mg²⁺ формі.

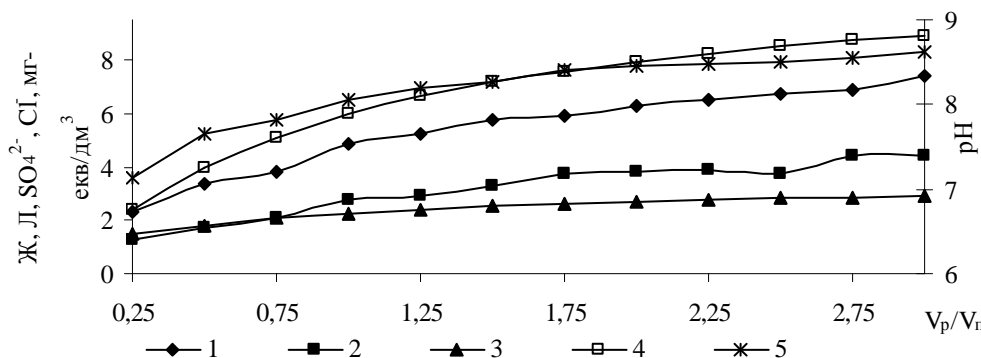


Рис. 2. Вплив співвідношення об'ємів вихідного модельного розчину ($Ж = 9,35$ мг-екв/дм³, $Л = 5,80$ мг-екв/дм³, $рН = 8,96$) та перміату ($Ж = 0,26$ мг-екв/дм³, $К = 0,70$ мг-екв/дм³, $рН = 3,94$;

$C(SO_4^{2-}) = 2,0 \text{ мг/дм}^3, C(Cl^-) = 34,3 \text{ мг/дм}^3$ (V_p / V_n) на рівень жорсткості (1), лужності (2), концентрації хлоридів (3), сульфатів (4) та рН (5) в їх суміші

На рис. 3 показано зміну характеристик перміату при фільтруванні води через сильноокислотний катіоніт у Na^+ , K^+ та Ca^{2+} формі. Як видно з рисунка, під час фільтрування слабокислого перміату через катіоніт у Na^+ формі відбувається повна нейтралізація води, рН середовища сягає 6,75-8,04. При цьому з води вилучаються повністю іони жорсткості, а лужність розчину сягає 0,170-0,450 мг-екв/дм³. Вода з такими характеристиками може використовуватись у системах охолодження або як енергетична вода у котельнях у комунальних господарствах. Слід зазначити, що при пропусканні 1,5 дм³ води через 10 см³ іоніту в Na^+ формі ступінь десорбції іонів натрію з катіоніту досяг лише 6,38 %. Тобто через цей іоніт можна пропустити значно більший об'єм перміату при забезпеченні його нейтралізації та практично повному очищенні від іонів жорсткості.

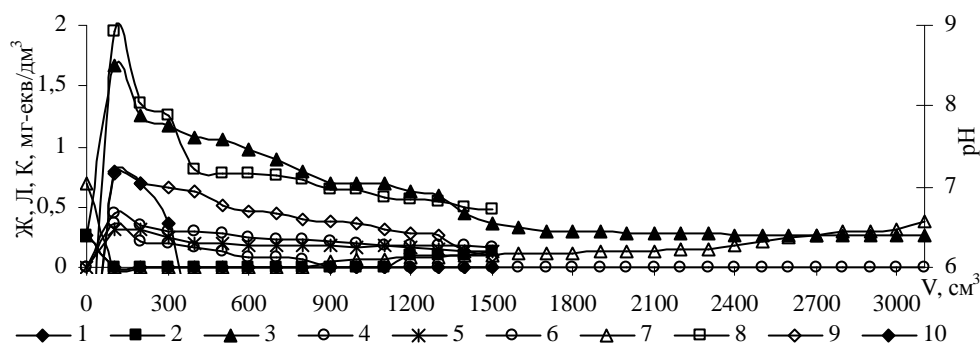


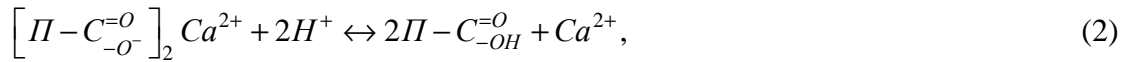
Рис. 3. Залежність жорсткості (1; 2; 3), лужності (4; 5; 6), кислотності (7) та рН (8; 9; 10) розчину від пропущеного об'єму перміату ($Ж = 0,26 \text{ мг-екв/дм}^3, К = 0,70 \text{ мг-екв/дм}^3, \text{ рН} = 3,94$) через іоніт КУ-2-8 в Na^+ (1; 4; 8), K^+ (2; 5; 9), Ca^{2+} (3; 6; 7; 10) формі

Подібні результати отримано і при використанні іоніту в K^+ формі. В цьому випадку повністю видалено іони жорсткості, лужність знизилась у межах 0,132-0,316 мг-екв/дм³, а рН – у межах від 6,14 до 7,16. Ступінь десорбції іонів калію становив 6,35 %.

Деяко нижчі значення рН перміату та його лужності при фільтруванні через катіоніт КУ-2-8 у K^+ формі обумовлені більшою селективністю катіоніту по іонах K^+ , в порівнянні з Na^+ . Висока селективність катіоніту КУ-2-8 по іонах Ca^{2+} (вища, аніж по іонах K^+ та Na^+) обумовила зниження рН обробленого на цьому катіоніті в Ca^{2+} формі перміату до 3,90-7,19. При цьому жорсткість перміату підвищилась до 0,260-1,670 мг-екв/дм³. Лужність у перших 0,8 дм³ перміату підвищилась до 0,070-0,370 мг-екв/дм³. У решти 2,2 дм³ перміат був слабокислим із кислотністю 0,054-0,380 мг-екв/дм³. Очевидно, що кислотності вихідного перміату (0,700 мг-екв/дм³) недостатньо для ефективної десорбції іонів кальцію із сильноокислотного катіоніту. Ступінь десорбції іонів кальцію при витраті води 3,0 дм³ на 10 см³ іоніту досяг всього 8,59 %. Очевидно, що для коригування рН перміату сильноокислотні катіоніти доцільно використовувати в Na^+ формі при отриманні технічної води. При цьому можна отримувати нейтральну ($\text{рН} = 6,75 \div 8,04$), повністю пом'якшену воду із низькою лужністю, низьким вмістом хлоридів та сульфатів.

У разі підготовки питної води доцільно використовувати слабокислотний катіоніт DOWEX-МАС-3 в Ca^{2+} , Mg^{2+} формі (рис. 4). Як видно з рис. 4, при пропусканні слабокислого перміату через катіоніт у Ca^{2+} формі рН розчину знаходиться в межах 6,85-8,40, при середньому значенні 7,21, що цілком відповідає вимогам до питної води за цим показником. Жорсткість води змінюється від 0,298 до 1,28 мг-екв/дм³, лужність знаходиться в межах від 0,142 до 0,340 мг-екв/дм³. Концентрація хлоридів та сульфатів не міняється і знаходиться на тому ж рівні, що й у вихідному слабокислому перміаті. Подібні результати отримали і при використанні іоніта в Mg^{2+} формі. В цілому, якщо

порівняти катіоніт DOWEX-MAC-3 з катіонітом КУ-2-8, то слід зазначити, що перший з них має вищу селективність за іонами жорсткості в порівнянні з другим. Але десорбція іонів кальцію з DOWEX-MAC-3 у Ca^{2+} формі під час оброблення слабокислим перміатом відбувається краще, аніж з катіоніту КУ-2-8 в Ca^{2+} формі. Це можна пояснити тим, що катіоніт DOWEX-MAC-3 у слабокислому середовищі досить легко переходить з іонізованої форми в асоційовану форму, що і сприяє десорбції іонів кальцію.



де П – фрагмент полімеру пов’язаний з карбоксильною групою.

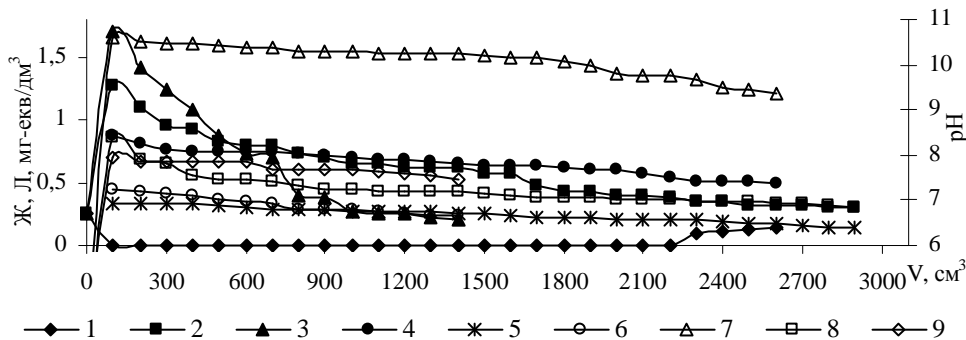


Рис. 4. Зміна жорсткості (1; 2; 3), лужності (4; 5; 6), та рН (7; 8; 9) перміату ($Ж = 0,26$ мг-екв/дм³, $K = 0,70$ мг-екв/дм³, $pH = 3,94$) в залежності від пропущеного об’єму через катіоніт DOWEX MAC-3 в K^+ (1; 3; 7), Ca^{2+} (2; 5; 8), Mg^{2+} (3; 6; 9) формі

Проте, враховуючи низьку кислотність перміату, ефективність десорбції іонів жорсткості була невисокою, ступінь десорбції кальцію сягав 7,69 %, магнію – 3,80 %. Саме наявністю карбоксильних груп у слабокислотному катіоніті можна пояснити результати, отримані під час оброблення катіоніту DOWEX-MAC-3 у K^+ -формі слабокислим перміатом. У цьому випадку відзначено повне пом’якшення розчину при підвищенні рН до 9,37-10,59 та лужності до 0,497-0,873 мг-екв/дм³. Обумовлено це, очевидно, гідролізом калієвих солей полікарбонівих кислот.



Оскільки гідроксид калію є сильною основою, а карбонова кислота є слабкою кислотою, то рівновага реакції (3) буде зсунутою вправо, що й обумовлює підвищення рН середовища до 9,3 ÷ 10,5 та підвищення лужності обробленого перміату. Це сприяє певному підвищенню ступеню десорбції іонів калію з іоніту до 10,59 %.

Таким чином, із наведених результатів видно, що слабокислі перміати, отримані під час стабілізаційного оброблення води на слабокислотному катіоніті в кислій формі, можна легко нейтралізувати при їх змішуванні з вихідною водою або при фільтруванні через іоніти в сольовій формі.

Висновки

1. Показано, що під час попереднього оброблення води на слабокислотному катіоніті в кислій формі та при її баромембранному опрісненні утворюються слабокислі перміати з рН 3,30-4,34 і з кислотністю до 0,70 мг-екв/дм³.

2. Встановлено, що при змішуванні вихідного розчину зі слабокислими перміатами в співвідношеннях від 0,25 до 2,50 утворюються суміші, що за своїми показниками, включаючи і реакцію (рН) середовища, відповідають вимогам до питної води.

3. Визначено вплив типу та форми катіоніту на характеристики слабокислих перміатів під час їх оброблення на катіонітах. Показано, що катіоніт КУ-2-8 у Na^+ та K^+ формах забезпечує нейтралізацію перміатів, при повному їх пом’якшенні. В кальцієвій

формі цей катіоніт не забезпечує нейтралізацію перміату через незадовільну десорбцію іонів кальцію.

4. Встановлено, що під час оброблення перміату на катіоніті DOWEX-МАС-3 у Ca^{2+} або Mg^{2+} формі відбувається ефективна нейтралізація перміату при відносно незначному підвищенні його жорсткості. В K^+ формі цей аніоніт спричиняє підлучення перміату ($\text{pH} = 9,3 \div 10,5$) при повному його пом'якшенні.

Список використаних джерел

1. *Мембранная технология в подготовке питьевой воды* / А. Г. Первов, Ю. В. Резцов, В. С. Коптев, С. Б. Милованов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1995. – № 2. – С. 28-33.
2. *Щербатюк М. О.* Обессоливание минерализованных шахтных вод с помощью обратнo-осмотического метода / М. О. Щербатюк, В. Г. Львов, А. И. Сердюк // Природничі науки. – 2009. – № 1. – С. 430-435.
3. *Дослідження методів попередньої підготовки води з високою жорсткістю для мембранного кондиціонування* / Ф. М. Талхі, Н. В. Макарова, І. М. Астрелін, Н. М. Толстопалова // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2008. – № 4. – С. 127-131.
4. *Застосування слабокислотного катіоніту Dowex МАС-3 для стабілізаційної обробки води* / І. М. Макаренко, О. В. Глушко, В. В. Рисухін, В. П. Малін // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 3/6(57). – С. 16-20.
5. *Рисухін В. В.* Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту Dowex МАС-3 на ефективність його регенерації / В. В. Рисухін, О. В. Глушко, І. М. Макаренко // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 34. – С. 137-145.
6. *Гомеля Н. Д.* Оценка эффективности ионитов КУ-2-8 и Agualite К-100FC при умягчении воды в присутствии ионов железа / Н. Д. Гомеля, Ю. А. Омельчук, В. М. Радовенчик // Экологические технологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 3. – С. 62-65.
7. *Рисухін В. В.* Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією / В. В. Рисухін, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/3(53). – С. 51-55.