

РОЗДІЛ II. МЕХАНОХІМІЯ

УДК 521.359.7

М.Д. Гомеля, д-р техн. наук

І.М. Трус, аспірант

Т.О. Шаблій, канд. техн. наук

НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

ЕЛЕКТРОДІАЛІЗНЕ ОПРІСНЕННЯ РОЗЧИНІВ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ ІОНІВ ЖОРСТКОСТІ

Н.Д. Гомеля, д-р техн. наук

І.Н. Трус, аспірант

Т.А. Шаблій, канд. техн. наук

НТУУ «КПІ», г. Киев, Украина

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ ОПРЕСНЕНИЕ РАСТВОРОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ИОНОВ ЖЕСТКОСТИ

Mykola Homelia, Doctor of Technical Sciences

Inna Trus, PhD student

Tetiana Shablii, PhD in Technical Sciences

NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine

ELECTRODIALYSIS DESALINATION OF HIGH-HARDNESS SOLUTIONS

Вивчено процеси електродіалізу під час опріснення концентрованих розчинів солей із високим вмістом іонів жорсткості. Електроліз проводили в трикамерних електролізерах з двома аніонними мембранами МА-41. Показано, що швидкість процесу і вихід за струмом підвищуються у разі збільшення концентрації іонів у розчині. Встановлено, що концентрація луку в катодній області не впливає на ефективність процесу. Доведено, що додавання магnezиту в розчини з високою жорсткістю під час проведення електролізу сприяє ефективному пом'якшенню води.

Ключові слова: анод, електродіаліз, катод, концентрат, мембрана, опріснення.

Изучены процессы электродиализа при опреснении концентрированных растворов солей с высоким содержанием ионов жесткости. Электролиз проводили в трикамерных электролизерах с двумя анионными мембранами МА-41. Показано, что скорость процесса и выход по току повышаются при увеличении концентрации ионов в растворе. Установлено, что концентрация щелочи в катодной области не влияет на эффективность процесса. Доведено, что добавление магnezита в растворы с высокой жесткостью при проведении электролиза способствует эффективному умягчению воды.

Ключевые слова: анод, электродиализ, катод, концентрат, мембрана, опреснение.

Processes of electrodialysis in desalting concentrated high-hardness salt solutions were studied. Electrodialysis was conducted in three-chambered electrolyzer with two anionite membranes MA-41. It is shown that speed of the process and faraday efficiency rise with the increase of ion concentration in the solution. Alkali concentration in cathode region has no influence on the process effectiveness. It is proved that magnesit adding into the high-hardness solution, when performing electrodialysis, contribute to effective water softening.

Key words: anode, electrodialysis, concentrate, cathode, membrane, desalination.

Вступ. Незважаючи на значний прогрес у галузі досліджень процесів очищення води, створення досконалого обладнання для водопідготовки та очищення стічних вод, рівень забрудненості природних водойм постійно зростає. Це стосується не лише України, але і багатьох країн світу. Особливо гостро стоїть проблема підвищення рівня мінералізації води.

Так, на сьогодні розроблені досконалі установки баромембранного, електродіалізного, іонообмінного та термічного опріснення води. Проте проблему переробки концентрованих сольових розчинів економічно доцільними методами не вирішено. Не вирішує проблему і випарювання розчинів солей до сухого стану. Незважаючи на значні енерговитрати під час випарювання розчинів, ще більші затрати виникають у разі захоронення мінеральних солей у спеціально обладнаних сховищах. Розміщення сухих залишків мінеральних солей на звичайних звалищах недопустиме згідно з чинним екологічним законодавством.

Реагентне вилучення сульфатів із стічних вод та концентратів баромембранного очищення води [1; 2] передбачає використання вапна та дорогих високоосновних коагулянтів. Такий метод не ефективний при високому вмісті хлоридів та іонів натрію чи інших одновалентних металів. Більш перспективним є електрохімічне опріснення концентрованих розчинів. Під час застосування електродіалізних мембран можлива їх переробка з отриманням розчинів кислоти та лугу [3–5]. Проте процеси електролізу та електродіалізу суттєво ускладнюються за наявності в розчинах іонів жорсткості [6; 7].

Метою цієї роботи було створення електролізера, що забезпечує ефективну демінералізацію концентрованих розчинів солей із високим вмістом іонів жорсткості та вивчення процесів електродіалізу у разі опріснення концентратів баромембранного знесення води.

Методика експерименту. За аналогією з роботою [5], де для запобігання міграції хлоридів в анодну область зі сторони аноду розмістили катіонну мембрану, в цій роботі для запобігання міграції іонів жорсткості в катодну область зі сторони катода розмістили аніонну мембрану МА-41. Зі сторони анода також розмістили аніонну мембрану МА-41. У просторі між мембранами ($V=0,2 \text{ дм}^3$) розміщали робочий розчин. Анодну область заповнювали 0,05Н розчином сірчаної кислоти, катодну – 0,150, 0,283 та 1,000 Н розчинами лугу. Катод – пластина з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Анод – титанова пластина, покрита оксидом рутенію. Площа електродів $S_K = S_A = 0,20 \text{ дм}^2$. Електроліз проводили при силі струму 0,1-0,2 А при напрузі 15-19 В.

Під час проведення електролізу через однакові проміжки часу контролювали лужність у катодній та робочій зоні, вміст хлоридів, сульфатів, кальцію, жорсткість у робочій зоні, концентрацію хлоридів та сульфатів в анодній області. Робочий розчин перед аналізом очищали від осаду фільтруванням на паперовому фільтрі «синя стрічка».

Вихід за струмом розраховували як співвідношення реальної кількості видалених з розчину хлоридів та сульфатів до теоретично розрахованої за законом Фарадея [6].

Результати досліджень та їх обговорення. Для ефективного пом'якшення оброблених розчинів в окремих дослідах у робочі розчини додавали магnezит пропорційно різниці між кількістю іонів кальцію та лужністю вихідного розчину. При цьому відбувалось пом'якшення води за рахунок її підключення при дифузії гідроксид аніонів з катодної області. Процеси пом'якшення можна описати рівняннями:



Результати демінералізації модельного розчину ($[\text{SO}_4^{2-}] = 335 \text{ мг/дм}^3$, $\text{Ж} = 8,5 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Ca}^{2+}] = 5,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 0,03 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 7,9$) наведені на рис. 1. Доза магnezиту в цьому випадку при низькій лужності розчину була еквівалентна концентрації кальцію. Як видно з рисунка, вже через три години з розчину було повністю вилучено сульфати, а ще через дві години з води було практично повністю вилучено іони жорсткості ($\text{Ж}_3 = 0,63 \text{ мг-екв/дм}^3$). Дещо повільніше пом'якшення води, в порівнянні із виділенням сульфатів, обумовлено більш повільним протіканням реакцій (1)-(3) при електролізі води. Слід зазначити, що підвищення кислотності та вмісту сульфатів в анодній області було пропорційно кількості вилучених сульфатів з робочого розчину, що відповідає даним, наведеним у роботі [3].

При подальших дослідженнях вивчали процеси демінералізації концентратів, що утворюються при зворотньоосмотичному опрісненні водопровідної води ($[\text{SO}_4^{2-}] = 345,0 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{Cl}^-] = 20,5 - 92,3 \text{ мг/дм}^3$, $\text{Ж} = 3,6 - 23,75 \text{ мг-екв/дм}^3$, $[\text{Ca}^{2+}] = 2,6 - 17,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{Л} = 3,5 - 14,5 \text{ мг-екв/дм}^3$). Результати наведені на рис. 2–4.

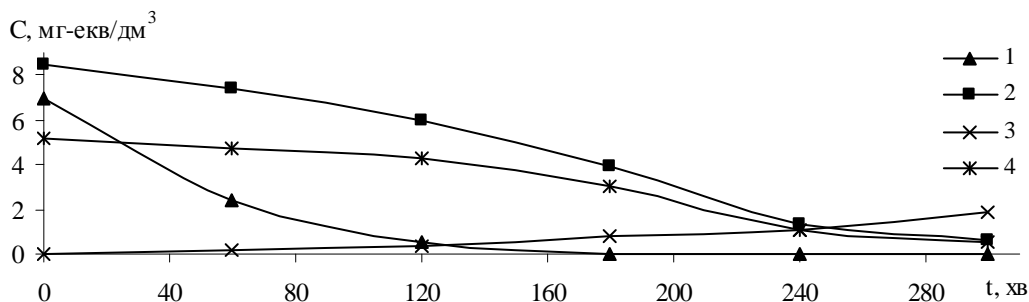


Рис. 1. Залежність концентрації сульфатів (1), жорсткості (2), лужності (3) та концентрації кальцію (4) в робочій камері від часу електролізу в трикамерному електролізері з двома аніонними мембранами МА-41 модельного розчину (при силі струму $I = 0,1$ А, напрузі $U = 50$ В, дозі магнезиту 5 мг-екв/дм³, лужність у катодній області $0,75$ г-екв/дм³)

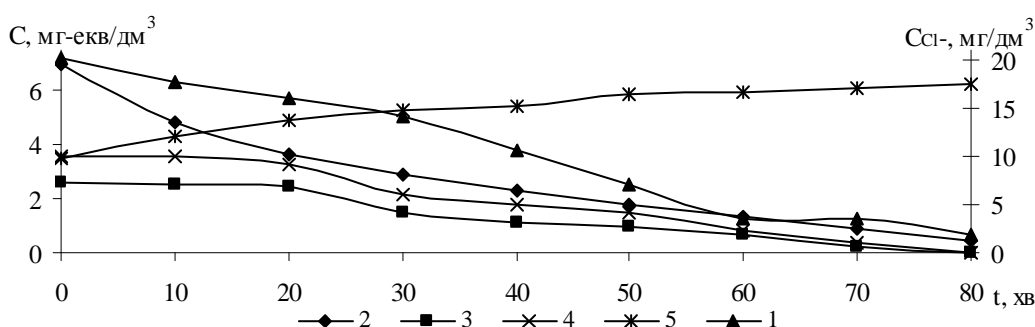


Рис. 2. Залежність концентрації хлоридів (1), сульфатів (2), іонів кальцію (3), жорсткості (4) та лужності (5) робочого розчину від часу електролізу концентрату зворотньоосмотичного опріснення водопровідної води у трикамерному електролізері з двома аніонними мембранами МА-41 ($I = 0,1$ А, $U = 50$ В, $j = 0,5$ А/дм²) (лужність у катодній області 1 г-екв/дм³, кислотність в анодній області – $0,05$ г-екв/дм³, доза магнезиту $2,1$ мг-екв/дм³)

Як видно з рис. 2, під час оброблення концентрату із вмістом хлоридів $20,5$ мг/дм³, жорсткістю $3,6$ мг-екв/дм³ та лужністю $3,5$ мг-екв/дм³ відмічено ефективно вилучення хлоридів та сульфатів протягом 60 хвилин. Крім того, за цей час було досягнуто практично повного пом'якшення розчину. При електролізі розчинів із вмістом хлоридів $92,3$ мг/дм³, лужністю $14,5$ мг-екв/дм³ та жорсткістю $23,75$ мг-екв/дм³ (рис. 3, 4) отримано аналогічні результати. При цьому за 80 хвилин електролізу вміст хлоридів знижувався до 10 – 16 мг/дм³, сульфатів до 23 – 90 мг/дм³, жорсткість до $5,6$ – $8,0$ мг-екв/дм³, лужність до $5,0$ – $8,1$ мг-екв/дм³.

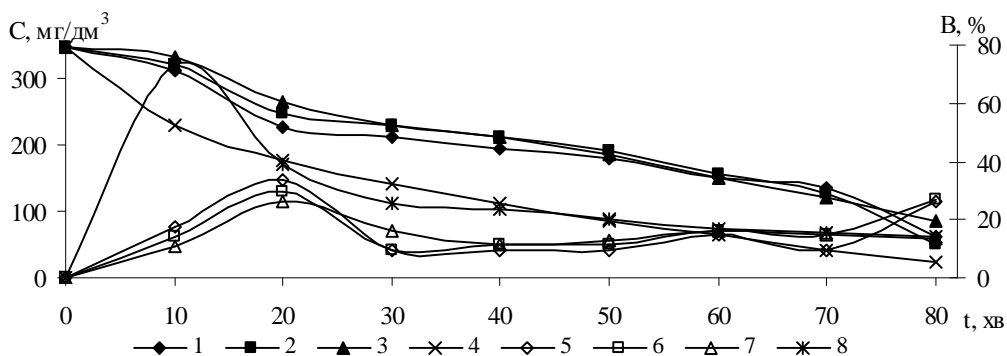


Рис. 3. Вплив часу електролізу концентрату після опріснення водопровідної води у трикамерному електролізері (мембрана МА-41) на залишкову концентрацію сульфатів у робочому розчині (1; 2; 3; 4) та вихід їх видалення за струмом (5; 6; 7; 8) при концентрації лугу в катодній області $0,15$ (1; 2; 5; 6), 283 (3; 7) та 1000 (4; 8) мг-екв/дм³ при дозі магнезиту в робочому розчині, мг-екв/дм³: $0,0$ – (2; 6); $2,5$ – (1; 3; 4; 5; 7; 8)

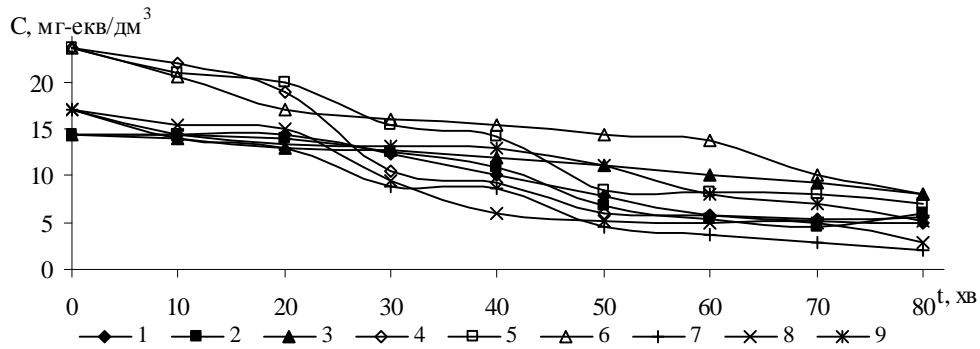


Рис. 4. Залежність залишкових значень лужності (1; 2; 3), жорсткості (4; 5; 6) та концентрації іонів кальцію (7; 8; 9) в робочому розчині (концентраті зворотньоосмотичного опріснення водопровідної води) від часу електролізу в трикамерному електролізері (мембрана МА-41) при концентрації луку в катодній області 0,150 г-екв/дм³ (1; 3; 4; 6; 7; 9), 0,283 г-екв/дм³ (2; 5; 8) при дозі магнезиту, мг-екв/дм³: 0,0 – (3; 6; 9); 2,5 – (1; 2; 4; 5; 7; 8)

Сульфати накопичувались в анодній області у вигляді сірчаної кислоти, хлориди виділялись з анодної області у вигляді активного хлору, як це описано в роботі [6].

Слід зазначити, що зміна концентрації луку в катодній області жодним чином не впливала на ефективність знесолення води, так само як і додавання у воду магнезиту. Використання магнезиту ніяк не впливало на вилучення хлоридів та сульфатів, що є закономірним. Проте і на пом'якшення води цей реагент впливав незначною мірою. Під час використання магнезиту залишковий вміст кальцію був на 2–3 мг-екв/дм³ нижчий, ніж у разі його відсутності, жорсткість та лужність відповідно були нижчими на 1–3 мг-екв/дм³. Це в цілому вказує на можливість ефективного знесолення подібних концентратів без застосування магнезиту, що суттєво спрощує технологічний процес.

Досить ефективним було використання цього електролізера при демінералізації концентрату, отриманого при зворотньоосмотичному опрісненні солонуватої води із Ісакіївського водосховища (м. Алчевськ), основний запас води в якому формується за рахунок скиду шахтних вод ($[SO_4^{2-}] = 2030$ мг/дм³, $[Cl^-] = 645$ мг/дм³, Ж = 38,0 мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 6,7$ мг-екв/дм³, Л = 11,0 мг-екв/дм³, рН = 8,82).

Концентрація хлоридів та сульфатів у цьому концентраті в 6–7 разів вища, у порівнянні з концентратом, отриманим при знесоленні водопровідної води. Саме цим зумовлено збільшення терміну електролізу при переході від менш концентрованого до більш концентрованого розчину (рис. 3, 4, 5, 6). При цьому час електролізу зростає всього в 3,5 рази, що обумовлено підвищенням ефективності процесу при вищих концентраціях іонів. Так, у випадку розчину з низькою концентрацією іонів (рис. 3) вихід за струмом під час вилучення сульфатів та хлоридів не перевищує 38 %, тоді як при переробці концентрату опріснення води з Ісакіївського водосховища вихід за струмом хлоридів та сульфатів досягав 97 % (рис. 7).

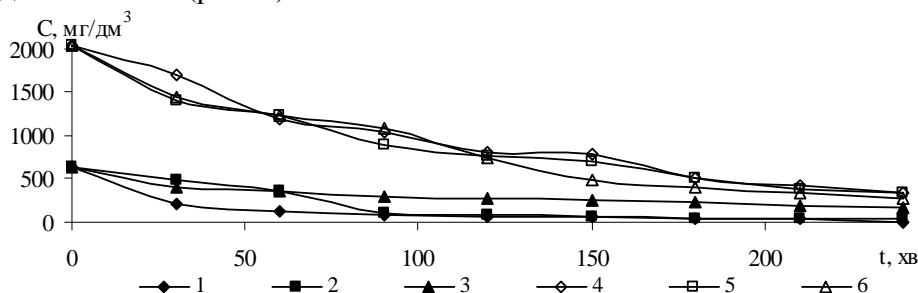


Рис. 5. Вплив часу електролізу концентрату зворотньоосмотичного опріснення води Ісакіївського водосховища в трикамерному електролізері (мембрана МА-41) на залишковий вміст хлоридів (1; 2; 3) та сульфатів (4; 5; 6) при концентрації луку в катодній області, мг-екв/дм³: 150 (1; 4), 283 (2; 5) та 1000 – (3; 6) при дозі магнезиту (мг-екв/дм³): 0,0 – (1; 2; 4; 5); 6,7 – (3; 6) ($I = 0,2$ А, $U = 15$ В, $j = 1,0$ А/дм²)

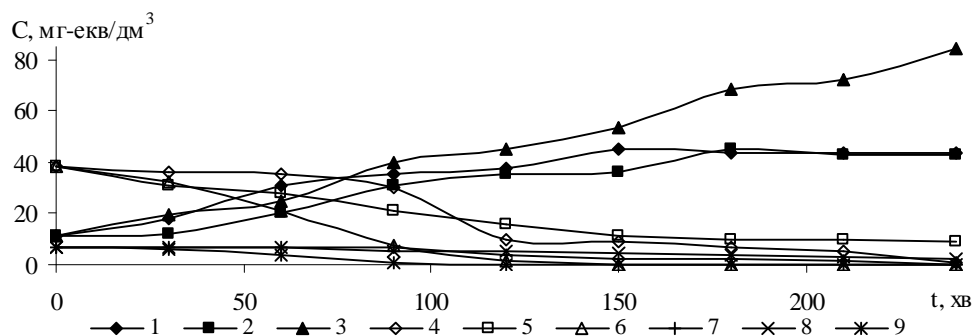


Рис. 6. Вплив часу електролізу в трикамерному електролізері (мембрана МА-41) на залишкові значення лужності (1; 2; 3), жорсткості (4; 5; 6) та концентрації кальцію (7; 8; 9) в робочому розчині (концентраті зворотньоосмотичного опріснення води з Ісакійського водосховища) при концентрації луку в катодній області (г-екв/дм^3): 0,15 (1; 4; 7), 0,283 (2; 5; 8), 1,0 – (3; 6; 9) при дозі магнезиту (мг-екв/дм^3): 0,0 (1; 2; 4; 5; 7; 8), 6,7 – (3; 6; 9)

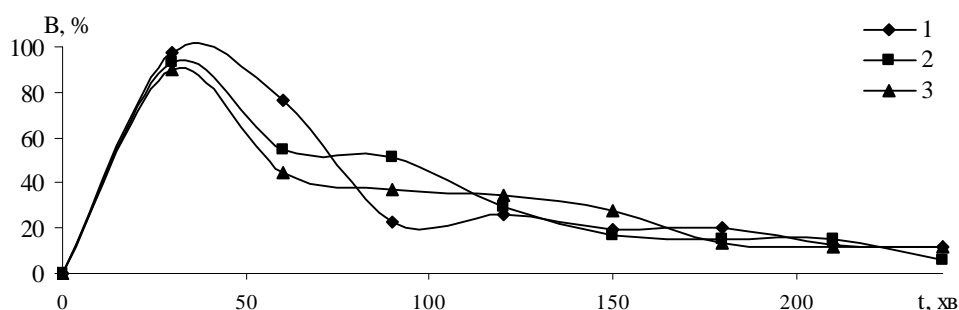


Рис. 7. Залежність виходу за струмом при електродіалізуванні хлоридів та сульфатів (1; 2; 3) із концентрату зворотньоосмотичного опріснення води Ісакійського водосховища в трикамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при концентрації луку в катодній області, мг-екв/дм^3 : 150 (1), 283 (2), 1000 (3) при дозі магнезиту (мг-екв/дм^3): 0,0 – (1; 2); 6,7 – (3)

У цьому випадку на процеси очищення води від хлоридів і сульфатів та пом'якшення води (рис. 5, 6) практично не впливає концентрація луку в катоді. У разі використання магнезиту відмічено підвищення ефективності пом'якшення води при значному зростанні лужності обробленого розчину. В цілому підвищення лужності цих розчинів після електролізу можна пояснити наявністю іонів натрію, які жодним чином не виводяться з розчину та накопичуються у ньому у вигляді гідроксиду натрію. Можливо, що доочишувати такий розчин слід в дво- або трикамерних електролізерах з катіонною мембраною з виділенням розчину луку в катодній області [4]. Слід зазначити, що в усіх випадках очищення води без застосування магнезиту результати щодо пом'якшення були цілком задовільні.

Висновки

1. Вивчено процеси демінералізації розчинів з високою жорсткістю в трикамерних електролізерах з двома аніонними мембранами МА-41, що забезпечують ефективне очищення води від хлоридів та сульфатів при ефективному її пом'якшенні.

2. Показано, що на процеси вилучення хлоридів та сульфатів з модельного розчину та концентратів зворотньоосмотичного очищення не впливає концентрація луку в катодній області та додавання магнезиту. Швидкість процесу та вихід за струмом підвищується у разі зростання концентрації цих іонів у розчині.

3. Встановлено, що під час проведення електролізу розчинів із високою жорсткістю в трикамерному електролізері із двома аніонними мембранами МА-41 відбувається ефективне пом'якшення води. Ефективність пом'якшення розчинів зростає під час додавання до них магнезиту в кількості, рівній різниці концентрації іонів кальцію та лужності води.

Список використаних джерел

1. Сальникова Е. О. Очистка сточных вод от сульфат ионов с помощью извести и оксо-сульфата алюминия / Е. О. Сальникова, И. Ф. Гофенберг, Е. Н. Туранина // Химия и технология воды. – 1992. – Вып. 14, № 2, – С. 152-157.
2. Вилучення сульфатів із концентратів, що утворюються при нанofільтраційній демінералізації води / В. В. Рисухін, Т. О. Шаблій, В. С. Камаєв, М. Д. Гомеля // Екологія и промисленность. – 2011. – № 4. – С. 83-88.
3. Писарска Б. Анализ условий получения H_2SO_4 и $NaOH$ из растворов сульфата натрия методом электролиза / Б. Писарска, Р. Дилевски // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 8. – С. 1311-1316.
4. Шаблій Т. О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів / Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, Е. М. Панов // Екологія и промисленность. – 2010. – № 2. – С. 33-38.
5. Шаблій Т. О. Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та луку / Т. О. Шаблій, В. В. Іванюк, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2011. – № 1 (II). – С. 67-71.
6. Чхенадзе Н. В. К определению допустимой величины кальциевой жесткости при электролизе минерализованных вод с одновременным концентрированием // Н. В. Чхенадзе, Ц. С. Курцхалия // GEN : Georg. Eng. News. – 2004. – № 4. – С. 118-122.
7. Кучерик Г. В. Електрохімічне вилучення хлоридів із природних вод і лужних регенераційних розчинів / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2011. – Т.2, № 38. – С. 189-196.