УДК 628.162: 628.3

ОЧИЩЕННЯ ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Грабітченко В.М., Трус І.М., Гомеля М.Д.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ

В роботі приведені результати іонообмінного розділення сульфатів та нітратів, хлоридів та нітратів, а також хлоридів та сульфатів на високоосновному аніоніті АВ-17-8. Запропоновані способи регенерації даного іоніту.
Ключові слова: *сульфати, нітрати, хлориди, іонний обмін, регенерація.*

В работе приведены результаты ионообменного разделения сульфатов и нитратов, хлоридов и нитратов, а также хлоридов и сульфатов на высокоосновном анионите АВ-17-8. Предложены способы регенерации данного ионита.
Ключевые слова: *сульфаты, нитраты, хлориды, ионный обмен, регенерация.*

The paper presented the results of ion exchange separation of sulfates and nitrates, chlorides and nitrates, chlorides and sulfates on high-basic anionite AV-17-8. Proposed regeneration methods of ion-exchange resin.
Keywords: *sulfates, nitrates, chlorides, ion-exchange, regeneration.*

Постановка проблеми. Наприкінці XX століття людство зіткнулося з глобальною екологічною кризою. Почалася загальна деградація навколишнього природного середовища. Під впливом антропогенної діяльності зазнав змін кожен компонент біосфери: атмосфера, літосфера та гідросфера. Вдосконалення різних сфер людської діяльності вимагає залучення до виробничих процесів все більшої кількості природних ресурсів.

В кожній галузі промисловості в тих чи інших об’ємах використовується природна вода. До найбільш водоємких сфер виробництва слід віднести целюлозно-паперову, гірничо-добувну промисловість та сільське господарство. В результаті виробництва того чи іншого продукту утворюються великі об’єми стічних вод. Дані води загалом характеризуються високим рівнем жорсткості,

підвищеними концентраціями хлоридів, сульфатів та нітратів. Скидання таких вод в поверхневі водойми призводить до підвищення рівня їх мінералізації [1].

Варто відзначити, що проблема захисту водойм від забруднення високомінералізованими стоками значно складніша за проблему отримання знесоленої води. В разі демінералізації при застосуванні відомих методів знесолення води можна отримати прісну воду високої якості, з утворенням значних об'ємів концентрованих сольових розчинів. Переробка таких розчинів є складною проблемою, а захоронення таких відходів призводить до подальшого погіршення екологічної ситуації. Отже проблему захисту поверхневих об'єктів водоспоживання можна вирішити лише при застосуванні комплексних технологій очищення стічних вод, які передбачають подальшу переробку отриманих концентрованих сольових розчинів з метою отримання корисних продуктів.

Аналіз попередніх досліджень. На цей час досить широко розглянуто вилучення з води сульфатів реагентним методом [2], хлоридів та сульфатів – іонним обміном або зворотнім осмосом, а хлоридів та сульфатів – електродіалізом [3]. Значно ускладнює ситуацію наявність у стічних водах нітратів.

Мета роботи. Вивчення процесів очищення води від сульфатів, хлоридів та нітратів шляхом їх розділення на високоосновному аніоніті, що дозволяє переробляти утворені регенераційні розчини в корисні продукти.

Викладення основного матеріалу. Процеси іонообмінного розділення іонів проводили при використанні аніоніту АВ-17-8. При розділенні сульфатів та нітратів аніоніт використовували в NO_3^- формі, сульфатів і хлоридів або нітратів та хлоридів – в Cl^- формі. Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЄ), обмінну динамічну ємність (ОДЄ) та ступінь регенерації іоніту розраховували по відомих методиках [4].

Відомо, що в природних водах в окремих випадках вміст нітратів сягає 50–200 мг/дм^3, в концентратах баромембранного очищення води їх концентрації досягають 1000 і більше мг/дм^3. Вміст сульфатів в шахтних водах сягає 400 – 2000 мг/дм^3, а концентрація хлоридів може сягати 1000 мг/дм^3.

У випадку, коли шахтні води містять хлориди, сульфати та нітрати необхідно розробити методи попереднього розділення даних аніонів для ефективної переробки регенераційних розчинів в продукти, придатні для подальшого використання. Тому були проведені дослідження ефективності процесів розділення сульфатів та хлоридів. Як видно з рисунку 1 ефективність розділення хлоридів та сульфатів

на аніоніті АВ-17-8 в Cl^- формі залежить від вихідної концентрації хлоридів та сульфатів. Ефективність розділення в процесі сорбції зменшується при підвищенні концентрації як хлоридів, так і сульфатів. При цьому при підвищенні концентрації сульфатів зменшується обмінна динамічна ємність іоніту до проскоку і суттєво зростає повна обмінна динамічна ємність.

Для регенерації аніоніту при переведенні його в Cl^- форму використовували 10%-й розчин хлористого натрію. Сульфатвмістний регенераційний розчин обробляли хлористим кальцієм, що дозволяє сульфати видаляли у вигляді гіпсу та використовувати регенераційні розчини повторно.

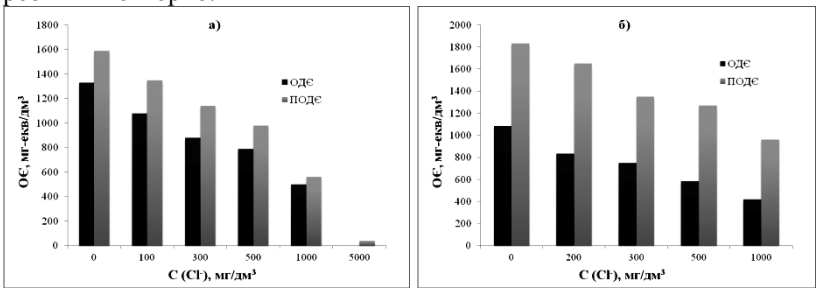

Рисунок 1 – Залежність $ОДЄ_{до\ пр.}$ ПОДЄ аніоніту АВ-17-8 в Cl^- формі в залежності від співвідношення концентрацій сульфатів та хлоридів в розчині при концентрації сульфатів 200 мг/дм^3 (а) и 800 мг/дм^3 (б)

Таким чином, ми отримуємо розчини, в яких містяться хлориди та нітрати, оскільки сульфати можна відділити у вигляді гіпсу. Тому другим етапом нашої роботи було дослідження ефективності вилучення нітратів та вплив на даний процес хлорид-іонів. В даному випадку важливим є показник обмінної ємності іоніту по нітратах до проскоку. Цей показник вибирали виходячи з гранично допустимого значення концентрації нітратів у питній воді і він складає 40 мг/дм^3.

Як видно з рисунку 2 ефект зниження обмінної ємності по нітратах у разі підвищення вмісту хлоридів зменшується з підвищенням концентрації нітратів. ОДЄ до проскоку знижувалась при підвищенні концентрації як нітратів так і хлоридів. Так, за концентрації нітратів 500 мг/дм^3 ПОДЄ по NO_3^- знижується зі 1703 до 735 мг-екв/дм^3, ОДЄ з 1008 до 403 мг-екв/дм^3 при підвищенні вмісту хлоридів з 0 до 1000 мг/дм^3. За концентрації нітратів 1000 мг/дм^3 ПОДЄ при зміні вмісту хлоридів у тому ж діапазоні знижується з 1700 до 1152 мг-екв/дм^3, ОДЄ з 1129 до 480 мг-екв/дм^3; а при 1500 мг/дм^3 – ПОДЄ знижується з 1680 до 1408 мг-екв/дм^3, а ОДЄ з 720 до 345 мг-екв/дм^3. У разі

застосування іоніту в Cl^- формі для його регенерації доцільно використовувати хлориди натрію, калію чи амонію. Хлорид натрію є доступним реагентом. Під час застосування хлоридів амонію чи калію відпрацьовані розчини можна використовувати для виробництва мінеральних добрив.

Таблиця 1 – Залежність обмінної динамічної ємності (ОДЄ) аніоніту АВ-17-8 від складу розчинів, що містять хлориди та нітрати

Концентрація, мг/дм^3		ОДЄ, мг-екв/дм^3		ПОДЄ, мг-екв/дм^3
$[NO_3^-]$	$[Cl^-]$	до проскоку, $[NO_3^-] < 40$ мг/дм^3	після проскоку, $[NO_3^-] > 40$ мг/дм^3	
500	0	1008	1572	1703
500	100	806	1492	1593
500	500	605	927	986
500	1000	403	564	735
1000	0	1129	1455	1700
1000	100	810	1451	1677
1000	500	720	887	1233
1000	1000	480	885	1152
1500	0	720	1456	1680
1500	100	615	1210	1643
1500	500	480	1089	1520
1500	1000	345	847	1408

З попередніх результатів видно, що аніоніт АВ-17-8 має більш високу селективність по сульфатах та нітратах, в порівнянні з хлоридами. Для розділення сульфатів та нітратів використовували даний аніоніт в NO_3^- формі.

При концентрації сульфатів 800 мг/дм^3 в присутності нітратів ємність аніоніту по сульфатах до проскоку сягала 917 мг-екв/дм^3, а ПОДЄ сягала 1744 мг-екв/дм^3. В подальшому при підвищенні концентрації нітратів у воді селективність аніоніту по сульфатах падала. Також при зростанні концентрації сульфатів та нітратів у воді, ефективність їх розділення знижується (рис. 2).

При регенерації іоніту в сульфатній формі використовували 10%-й розчин нітрату натрію. При цьому ступінь десорбції сульфатів складав 76 – 96%. Після обробки регенераційних розчинів нітратом кальцію, отримали осад сульфату кальцію.

Хлориди, що залишались в розчині після сорбції сульфатів та нітратів виділяли на аніоніті АВ-17-8 в основній формі [5]. Аніоніт регенерували лугом з отриманням розчинів, які використовували для отримання гіпохлориту натрію та інших окислених сполук хлору [6].

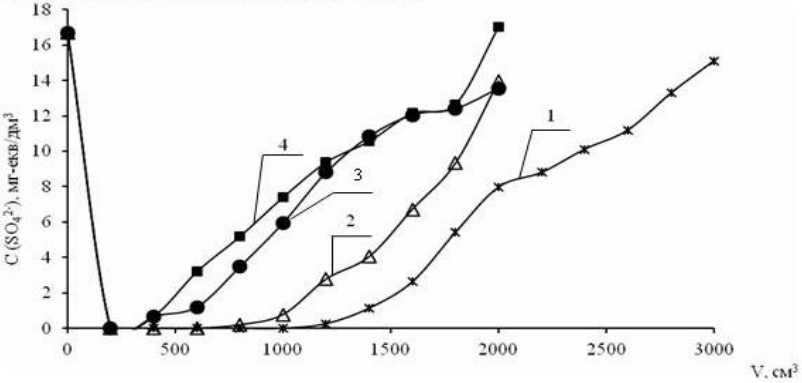

Рисунок 2 – Залежність вихідної концентрації сульфатів при їх сорбції (С (SO_4^{2-}) = 800 мг/дм^3) на аніоніті АВ-17-8 в NO_3^- формі при концентрації нітратів в вихідному розчині, мг/дм^3: 0 – (1); 100 – (2); 500 – (3); 1000 – (4)

Висновок. В роботі показано, що сульфати, нітрати та хлориди можна розділяти на аніоніті АВ-17-8 в хлорид ній та нітратній формі отримуючи після регенерації іонітів сульфат кальцію, розчин нітрату амонію та лужний розчин хлориду натрію, придатний для отримання окислених сполук хлору – реагентів для знезараження води.

1. Агапов А.Е. Шахтные и карьерные воды угольной промышленности / А.Е. Агапов, А.М. Навитный, Ю.В. Каплунов, А.А. Харионовский // Справочный обзор. М.: Центральный издательский дом. – 2007. – 357 С.
2. Рисухін В.В. Вилучення сульфатів із концентратів, що утворюються при нанофільтраційній демінералізації води / В.В. Рисухін, Т.О. Шаблій, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля // Экология и промышленность. – 2011. – № 4. – С. 83-88.
3. Кучерик Г.В. Використання електродіалізу для вилучення хлоридів та сульфатів з лужних регенераційних розчинів / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2012. – Т. 1, № 13. – С. 68-73.

4. Трус И.Н. Малоотходные процессы очистки сточных вод от сульфатов и хлоридов / И.Н. Трус, В.Н. Грабитченко, Н.Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. - № 4. – С. 42-48.
5. Гомеля Н.Д. Исследование процессов ионообменного обессоливания высокоминерализованных вод / Н.Д. Гомеля, И.Н. Трус, А.И. Петриченко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2014. – № 2. – С. 47-51.
6. Trus I. Electrocemical processing of mine water concentrates with obtaining available chlorine / I. Trus, V. Hrabitchenko, M. Gomelya // British Journal. Of Science, Education and culture. – 2014. – № 2(6). – P. 103-108.