



УДК 621.359.7

Т.О. ШАБЛІЙ, к.т.н., доцент,

М.Д. ГОМЕЛЯ, д.т.н., професор, завідувач кафедри, Є.М. ПАНОВ, д.т.н., професор, завідувач кафедри

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ»), м. Київ

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ РЕГЕНЕРАЦІЇ КАТІОНІТІВ

Приведено результати дослідень електрохімічної переробки відпрацьованих регенераційних розчинів в уздво- та трикамерних електролізерах. Показано, що при переробці кислих розчинів у присутності іонів жорсткості вихід за струмом суттєво знижується. Найвищі виходи за струмом продуктів електролізу (кислоти та лугу) можна досягти при застосуванні трикамерних електролізерів. Рекомендовано повторне використання кислих та лужних розчинів, які утворюються в процесі електролізу.

електрохімічна переробка, відпрацьовані регенераційні розчини, вихід за струмом

Проблема пом'якшення та знесолення води є актуальною та важливою. Використання пом'якшеної води дозволяє застосовувати замкнуті системи охолодження, що дає можливість скоротити забір природної води та уникнути скиду води при продувці водооборотних систем. Іонний обмін відноситься до найбільш поширених та ефективних методів пом'якшення та знесолення води – дозволяє підтримувати концентрацію солей у воді на заданому рівні. Головною проблемою, що виникає при реалізації методу, є складність переробки та утилізації розчинів, які утворюються при регенерації іонітів. Ці розчини містять надлишки реагентів, які застосовуються при регенерації (кислот, лугів, хлориду натрію), через що необхідна їх хімічна обробка перед скидом. Крім того, при високому засоленні або за наявності токсичних домішок виникає необхідність у розведенні, доочищенні або випаровуванні розчинів. Тому для підвищення ефективності використання методу іонного обміну при пом'якшенні та знесоленні води доцільно провести суттєве модифікування процесів регенерації іонітів, розробити нові наукові підходи до створення маловідходних методів регенерації іонітів.

У процесах очищення води широко використовуються електрохімічні методи, але більш за все – процеси електродіалізу [1–2] для переробки відпрацьованих регенераційних розчинів, переважно для отримання кислот та лугів із розчинів солей [3–5]. Проте при кислій регенерації катіонітів утворюються кислі розчини солей, при регенерації аніонітів – основні розчини солей, до того ж ці розчини поряд з катіонами натрію можуть містити катіони кальцію та магнію або поряд з сульфат-аніонами – хлориди, що суттєво ускладнює процес електродіалізу.

Що стосується переробки кислих регенераційних розчинів, які утворюються за десорбції з катіонітів іонів жорсткості, то на сьогодні відомі реагентні методи їх відновлення. За повного вилучення іонів кальцію та магнію із води розчини обробляють лугом та содою, доводячи pH до 11. У повторному використанні ці розчини підкислюють соляною кислотою [6]. При обробці солянокислих регенераційних розчинів, що містять іони кальцію та магнію, сірчаною кислотою з розчину видаляють іони кальцію. Не дивлячись на те, що в розчині відбувається накопичення іонів магнію, їх можна використовувати для повторної регенерації сильно- та слабокислотних катіонітів до досягнення концентрації іонів магнію 2000 мг-екв/дм³ [7]. Меншою мірою вивчено процеси переробки сірчанокислих регенераційних розчинів, які містять іони кальцію та магнію. Очевидно, що перспективним у даному випадку є метод електролізу, оскільки сульфати стабільні в окислюваному середовищі, крім того, при електрохімічному розділенні розчинів можна отримувати сірчану кислоту.

Оцінити ефективність електролізу кислих або лужних регенераційних розчинів у порівнянні з нейтральними, а також порівняти ефективність електролізу в дво- та трикамерних електролізерах ставили за мету автори даної роботи.

Для проведення електролізу використовувались:

- двокамерні та трикамерні електролізи;
- катод – пластина із неіржавіючої сталі 12Х18Н10Т;
- опір – титанова пластина вкрита оксидом рутенію;
- мембрани – аніонна мембрана АВ-17-8 та катіонна мембрана МК-40;
- робочі розчини – модельні, близькі за складом до регенераційних розчинів (для забезпечення електропровідності в катодній області використовувався

розвину лугу з концентрацією 9 мг-екв/дм³; в анодній області – розвин сірчаної кислоти з концентрацією 1 мг-екв/дм³.

Площа електродів $S_K = S_A = 0,12 \text{ дм}^2$.

Електроліз проводився за щільноті струму 3–8 А/дм².

При проведенні досліджень у двокамерному електролізера використовувалась катіонна мембрана МК-40, при цьому робочий розчин розміщався в анодній області, в катодній – розчин лугу. При застосуванні аніонної мембрани АВ-17-8 робочий розчин розміщався в катодній області, в анодній – розчин сірчаної кислоти. У разі застосування трикамерного електролізера робочий розчин розміщався в середній камері, в катодній камері – розчин лугу, в анодній – розчин сірчаної кислоти.

Об'єми робочої камери, анодних та катодних камер у двокамерних та трикамерних електролізерах дорівнювали 100 см³. При проведенні електролізу через кожну годину контролювалися кислотність та лужність в анодній та катодній камерах, лужність або кислотність та вміст сульфатів – в робочій камері, вміст сульфатів – в анодній області.

Ступінь очищення розчинів від сульфатів розраховувався за формулою

$$Z = \frac{(C_p - C_z)}{C_p} \times 100\%, \quad (1)$$

де C_p – початкова концентрація іонів;

C_z – залишкова концентрація іонів.

Вихід за струмом розраховувався як відношення теоретичної кількості електрики та практичної кількості електрики, яка витрачається на перенесення еквіваленту речовини

$$\beta = \frac{q_n}{q_t} \times 100\% = \frac{m_\phi}{m_t} \times 100\%, \quad (2)$$

де q_n – кількість електрики, яка реально витрачена на перенесення еквіваленту речовини;

q_t – теоретична кількість електрики, яка витрачена на перенесення речовини;

m_ϕ – кількість фактично перенесеної речовини;

m_t – теоретично визначена кількість перенесеної речовини.

Фактична кількість перенесеної речовини визначалася за зміною її концентрації у повному об'ємі розчину.

Теоретична кількість перенесеної речовини визначалася за законом Фарадея

$$m_t = K_e \times I \times t, \quad (3)$$

де K_e – електрохімічний еквівалент;

I – сила струму, А;

t – час, год.

Результати електролізу кислого розчину, який моделює регенераційні розчини, що утворюються після регенерації катіонних фільтрів, приведено на рис. 1–3 (фільтри до регенерації сорбували однозарядні катіони). У даному випадку електроліз проводився у розчині, що містив сульфат натрію та сірчану кислоту.

При використанні трикамерних електролізерів (рис. 1, 2) відмічено зниження кислотності та вмісту сульфату натрію в робочій зоні, утворення розчину лугу в катодній області та розчину кислоти – в анодній.

Середній вихід за струмом кислоти при щільноті струму 6,62 А/дм² досягає 57,9 %, при щільноті струму 3,97 А/дм² – 55,2 %. Це відповідає відомим даним [5]. Вихід лугу за струмом відповідно складає 18,2 та 17,3 %. Очевидно, що таке значне зниження виходу за струмом лугу (у порівнянні з кислотою) пов'язане з високою кислотністю робочого розчину. При цьому значна кількість струму йде на відновлення водню на катоді, а через високу концентрацію водню знижується трансмембранне перенесення іонів натрію в катодну область. Кислотність в робочій області у даному випадку знижується до 4–10 мг-екв/дм³.

У випадку використання двокамерного електролізера із катіонною мембраною МК-40 робочий розчин розміщується в анодній області. При цьому мігрують лише катіони натрію та протони із анодної області в катодну. Останній процес є небажаним.

При заміні трикамерного електролізера на двокамерний (рис. 3) вихід кислоти за струмом знижується до 13 %, лугу – до 13,4 %. У цілому, перевагою даного процесу є те, що в результаті електролізу отримуються лише розчини кислоти та лугу, а у випадку трикамерного електролізера наявний робочий розчин, для повного знесолення якого потрібно затратити значну кількість електроенергії. Недоліком процесу є суттєве зниження виходу кислоти за струмом – з 55 % до 13 %, при цьому вихід лугу за струмом знижується з 17 % до 13 %. Все це є свідченням того, що дифузія катіонів натрію через катіонну мембрану при кислотності розчину близько 500 мг-екв/дм³ мало змінюється в умовах подальшого підвищення кислотності до 1000 мг-екв/дм³.

Одним із варіантів підвищення виходу лугу за струмом при електролізі кислих регенераційних розчинів є їх попередня нейтралізація лугом або відпрацьованими лужними розчинами. Тому в подальших дослідженнях як модельний був використаний розчин сульфату натрію. Про ефективність електролізу нейтральних розчинів сульфату натрію можна судити з табл. 1.

При застосуванні нейтральних розчинів порівняно з кислими суттєво зростає вихід лугу за струмом, вихід кислоти дещо знижується, особливо з підвищенням кислотності в анодній області (табл. 1).

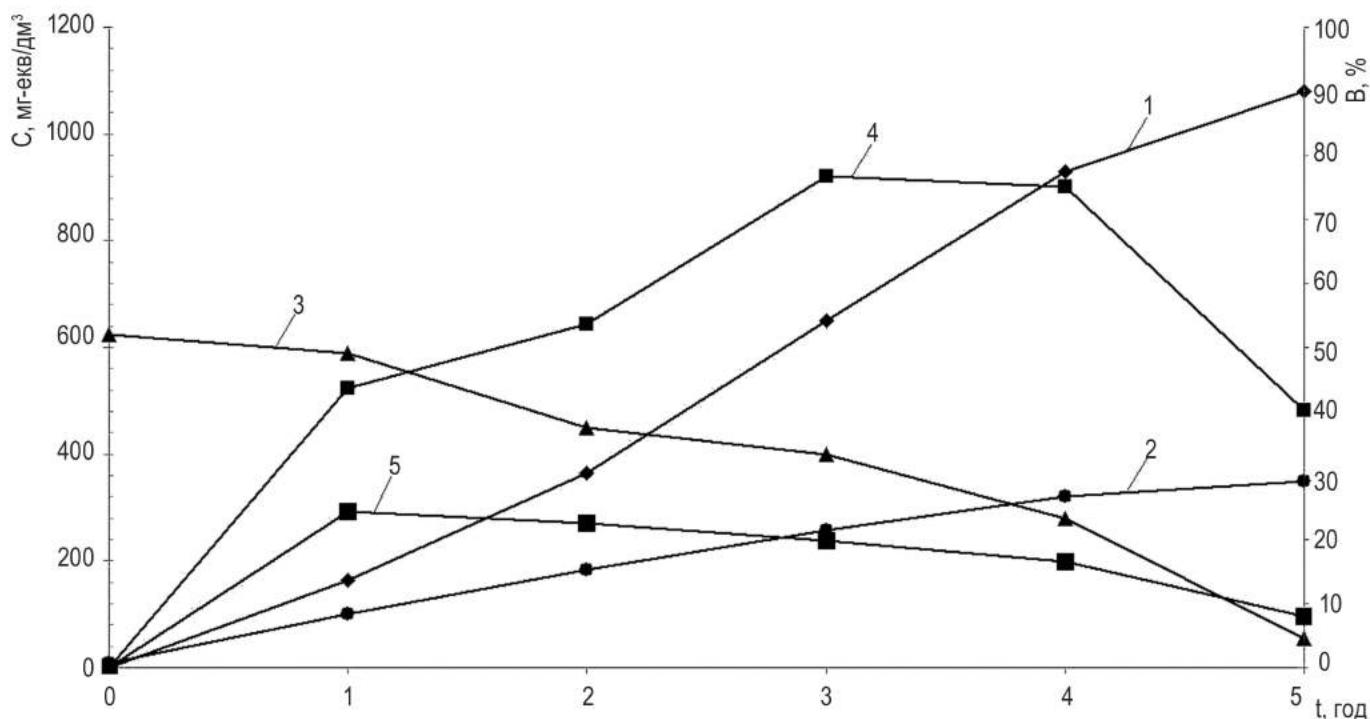


Рисунок 1 – Залежність кислотності, лужності та виходу за струмом від часу електролізу розчину сульфату натрію ($324 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$) та сірчаної кислоти ($625 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$) в трикамерному електролізери (катіонна мембрана МК-40; аніонна мембрана АВ-17-8) при щільноті струму $6,62 \text{ А}/\text{дм}^2$ ($\text{ВК}_c = 57,9 \%$; $\text{ВЛ}_c = 18,2 \%$):

1 – кислотність в анодній області, 2 – лужність в катодній області, 3 – кислотність в робочій зоні,
4 – вихід за струмом кислоти (ВК), 5 – вихід за струмом лугу (ВЛ)

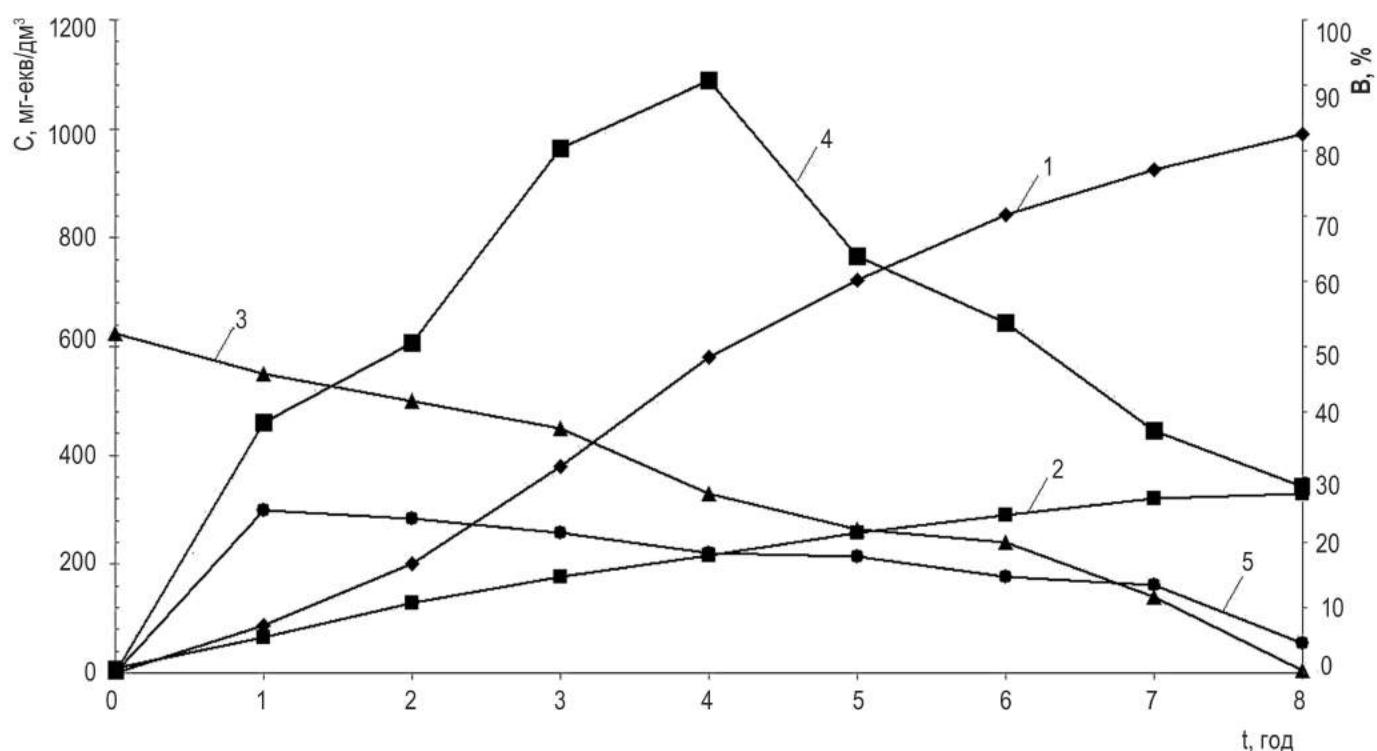


Рисунок 2 – Залежність кислотності, лужності та виходу за струмом від часу електролізу розчину сульфату натрію ($324 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$) та сірчаної кислоти ($590 \text{ мг-екв}/\text{дм}^3$) в трикамерному електролізери (катіонна мембрана МК-40; аніонна мембрана АВ-17-8) при щільноті струму $3,97 \text{ А}/\text{дм}^2$ ($\text{ВК}_c = 55,2 \%$; $\text{ВЛ}_c = 17,3 \%$):

1 – кислотність в анодній області, 2 – лужність в катодній області, 3 – кислотність в робочій зоні, 4 – вихід за струмом кислоти (ВК),
5 – вихід за струмом лугу (ВЛ)

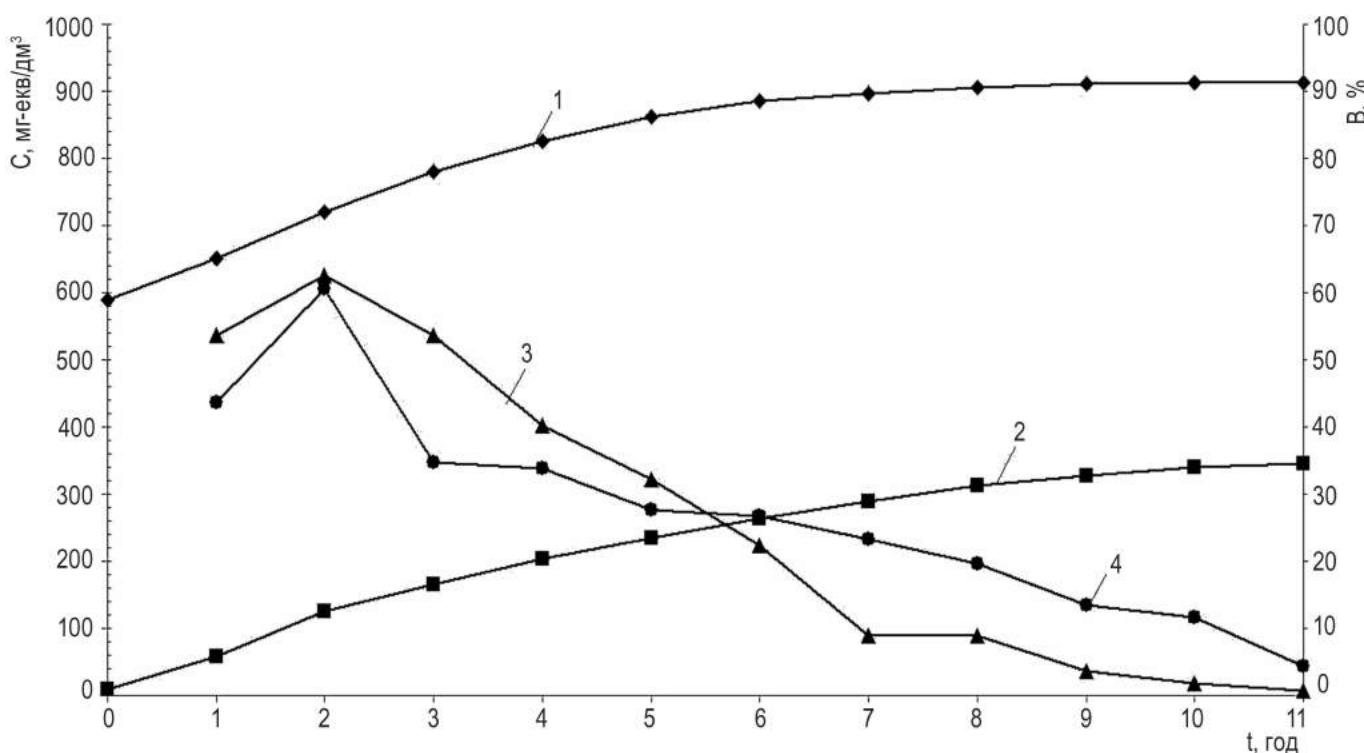


Рисунок 3 – Залежність кислотності, лужності та виходу за струмом від часу електролізу розчину сульфату натрію (324 мг-екв/дм³) та сірчаної кислоти (590 мг-екв/дм³) в двокамерному електролізера (катіонна мембрана МК-40) при щільноті струму 3,97 А/дм² (ВК_с = 13,0 %; ВЛ_с = 13,4 %)

1 – кислотність в анодній області, 2 – лужність в катодній області, 3 – вихід за струмом кислоти (ВК), 4 – вихід за струмом лугу (ВЛ)

Таблиця 1 – Залежність кислотності (лужності) анодного, катодного та робочого розчинів від часу електролізу розчину сульфату натрію (С = 32 г/дм³), щільноті струму та типу електролізера

Час електролізу, t, год	Кількість камер	I, А/дм ²	Мембрана		Катодна зона		Анодна зона		Робоча зона, K, мг-екв/дм ³	
			Катіонна	Аніонна	L, мг-екв/дм ³	B, %	K, мг-екв/дм ³	B, %	I	II
									I	II
3,5	3	3,97	МК-40	AB-17-8	1	437	55,6	1	426	54,2
4,0	3	3,97			437	828	43,6	426	715	32,4
3,5	3	3,97			828	1096	34,2	715	987	34,7
4,5	3	3,97			1096	1448	34,9	987	1301	31,2
4,0	3	3,97			1448	1751	33,8	1301	1571	30,1
5,0*	3	6,62			9	1012	53,6	1	824	44,1
6,0	2	3,97	–	–	9	346	25,7	1	468	34,7
7,0	2	3,97	МК-40	–	9	400	24,9	1	446	28,4

I – перед електролізом;

II – після електролізу;

* – концентрація Na_2SO_4 – 150 г/дм³.

При проведенні процесів у двокамерних електролізерах – розміщення робочого розчину в катодній зоні (мембрана МК-40) – відмічено зниження виходу за струмом кислоти – на 26 %, лугу – на 30 %. При розміщенні робочого розчину в анодній області (мембрана АВ-17-8) знижується виход за струмом кислоти – на 20 %, лугу – на 29 %.

При електролізі концентрованого розчину сульфату натрію у трикамерному електролізера протягом трьох годин концентрація лугу в катодній області досягала 1012 мг-екв/дм³, а концентрація кислоти – лише 824 мг-екв/дм³ (при цьому кислотність в робочій зоні досягала 586 мг-екв/дм³). Це засвідчує, що гідроксил-аніони краще дифундуєть через мембрани АВ-17-8 у присутності



ті сульфат-аніонів, так само як протони – через катіонну мембрну МК-40 в присутності катіонів натрію. Підтвердженням вищезазначеного є те, що, незалежно від pH робочого розчину, через певний час електролізу в робочій зоні трикамерного електролізера завжди відбувається підкислення розчину.

При повторному використанні кислих розчинів в анодній зоні та лужних розчинів в катодній зоні (табл. 1) після кількох послідовних процесів можна досягти кислотності в анодній області на рівні 1500 мг-екв/дм³ (концентрація кислоти – 7,5 %) та лужності в катодній області на рівні 1750 мг-екв/дм³ (концентрація лугу – 7,0 %). Тобто при проведенні електролізу можна отримати розчини кислоти та лугу, які придатні для повторного використання при регенерації іонітів.

Значну проблему при електролізі регенераційних розчинів створюють іони жорсткості. За їх наявності в сірчанокислих регенераційних розчинах процес електролізу в трикамерних електролізерах дуже сповільнюється за рахунок блокування даними катіонами катіоно-обмінної мембрани при їх гідролізі з утворенням осадів. Тому електроліз кислого розчину, що містить іони магнію (рис. 4), слід проводити у двокамерному електролізери, розмістивши робочий розчин у катодній області (мембрана АВ-17-8). Процес електролізу триває 17 годин.

При цьому в анодній області досягається кислотність на рівні 1484 мг-екв/дм³ (вихід кислоти за струмом – 39 %).

Суттєвого підвищення лужності в катодній області не вдається досягти через те, що іони магнію після гідролізу випадають в осад у вигляді гідроксиду магнію. Виходячи з цього, із розчинів, що містять іони жорсткості, можна виділяти кислоту з одночасним отриманням осаду гідроксиду магнію та сусpenзії гідроксиду кальцію.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень доведено, що при електролізі кислих розчинів у трикамерних електролізерах вихід лугу за струмом знижується за рахунок надлишку протонів у робочому розчині та їх конкуренції іонам натрію при трансмембральному перенесенні. При електролізі нейтральних розчинів унаслідок крашої дифузії гідроксиланіонів через аніонну мембрну (у порівнянні із дифузією протонів через катіонну мембрну) відбувається підкислення робочого розчину та зниження виходу за струмом кислоти. Тому нейтралізація регенераційних розчинів перед електролізом недоцільна. У цілому при проведенні електролізу кислих та нейтральних розчинів отримано в анодній області кислоту (до 7,5 %) та в катодній області – лугу (до 7 %). Ефективність процесів знижується при переході від трикамерних до двокамерних електролізерів через те, що при розміщенні робочого розчину в анодній області протони створюють

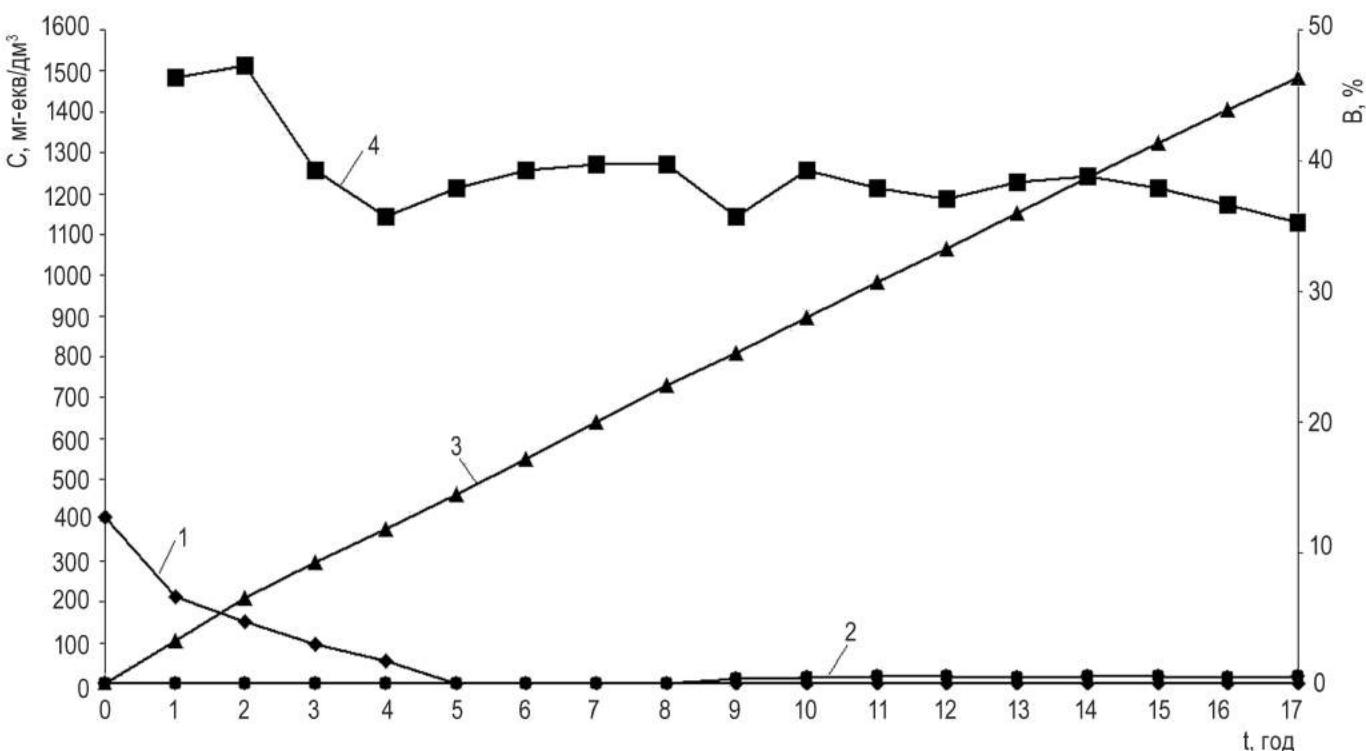


Рисунок 4 – Залежність кислотності, лужності та виходу кислоти за струмом від часу електролізу розчину сірчаної кислоти (408 мг-екв/дм³), сульфату магнію (667 мг-екв/дм³) та сульфату натрію (363 мг-екв/дм³) в двокамерному електролізери (мембрана АВ-17-8) при щільноті струму 3,97 А/дм² (ВК_с = 39,0 %):

1 – кислотність в катодній області, 2 – лужність в катодній області, 3 – кислотність в анодній області, 4 – вихід кислоти за струмом (ВК)

конкуренцію катіонам при трансмембранному перенесенні через катіонну мембрану; при розміщенні робочого розчину в катодній області гідроксил-аніони конкурують з сульфат-аніонами при дифузії через аніонну мембрану.

Застосування двокамерних електролізерів доцільне при електролізі регенераційних розчинів, що містять іони магнію. У даному випадку внаслідок зв'язування гідроксил-аніонів іонами магнію в катодній зоні при висадженні гідроксилу магнію їх негативний вплив на трансмембранне перенесення сульфат-іонів знижується, що дозволяє отримувати сірчану кислоту з виходом кислоти за струмом на рівні 39 % при досягненні кислотності 1500 мг-екв/дм³.

Таким чином, із наведених результатів видно, що при застосуванні електродіалізу можна ефективно вирішувати проблему переробки нейтральних та кислих регенераційних сульфатних розчинів, які містять однозарядні катіони та катіони жорсткості, з отриманням лугу та кислоти у концентраціях, що придатні для повторного використання.

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

- Черкасов, С. Электроионизация воды: теория и практика применения / С. Черкасов // Энергослужба предприятия. – 2005. – № 4. – С. 21–26.

Приведены результаты исследований электрохимической переработки отработанных регенерационных растворов в двух- и трехкамерных электропризерах. Показано, что при переработке кислых растворов в присутствии ионов жесткости выход по току существенно уменьшается. Наиболее высокие выходы по току продуктов электролиза [кислоты и щелочи] можно достичь при использовании трехкамерных электролизеров. Рекомендовано повторное использование кислых и щелочных растворов, образующихся в процессе электролиза.

- Чхеидзе, Н.В. К определению допустимой величины кальциевой жесткости при электродиализе минерализованных вод с одновременным концентрированием / Н.В. Чхеидзе, Ц.С. Курцхалиа // GEN: Georg. Eng. News. – 2004. – № 4. – С. 118–122.
- Заявка 1314699 ЕПВ, МПК⁷ C 02 F 1/481. Electrolyzed water production apparatus / Yamaguchi Hiroki, Kamitani Yoshinori HOSHIZAKI DENKI K.K. – № 01127942.9; Заявл. 23.11.2001; опубл. 28.05.2003. – 10 с. : ил.
- Заявка 2867694 Франция, МПК⁷ B 01 D 61/50, C 02 F 1/469. Compartiment et cellule d' electrodialyse, procede de montage d'un electrodialyseur et electrodialyseur / Botte Luc, SOLVAYSA Beige. – № 0402701; заявл. 16 03.2004; опубл 23.09.2005. – 18 с. : ил.
- Писарска, Б., Дылевски, Р. Анализ условий получения H₂SO₄ и NaOH из растворов сульфата натрия методом электродиализа // Ж. прикл. химии. – 2005. – 78, № 8. – С. 1311–1316.
- Гомеля, М.Д. Розробка маловідходної іонообмінної технології пом'якшення води / М.Д. Гомеля, Т.О. Шаблій // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2000. – № 1. – С. 56–64.
- Андряиш, С.В. Регенерация катионита КУ-2-8 при создании малоотходных технологий умягчения и обессоливания воды / С.В. Андрияиш, И.Н. Гомеля, Т.А. Шаблій // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 2. – С. 34–39.

Поступила в редакцию 18.02.2010

The results of research on the electrochemical treatment of spent regenerative solutions in the two-and three-chamber electrolyzer are given. It is shown that current efficiency is significantly reduced during the acidic solutions treatment in the presence of the ions of water hardness. The highest current efficiency for the products of electrolysis (acid and alkali) can be achieved when using three-chamber electrolyzers. Reuse of acid and alkaline solutions generated from electrolysis is recommended.