

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ УМЯГЧЕНИЯ ПРИ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ШАХТНЫХ ВОД НА АНИОНИТЕ АВ-17-8

Г. В. Кучерик
 Преподаватель*

E-mail: galina_kucherik@mail.ru

Ю. А. Омельчук

Кандидат химических наук,
 доцент, руководитель института

Институт экологической и информационной безопасности**

E-mail: julja.omelchuk@rambler.ru

Н. Д. Гомеля

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: gomelya@users.ntu-kpi.kiev.ua

*Кафедра Радиоэкологии и экологической безопасности

**Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности

ул. Курчатова, 7, г. Севастополь, Украина, 99033

В роботі приведені результати досліджень пом'якшення шахтних вод з одночасним вилученням аніонів – хлоридів та сульфатів. Задача вирішується тим, що іони жорсткості видаляються з води за рахунок утворення та висадження нерозчинних гідроксиду магнію та карбонату кальцію при підлужненні води на аніоніті без використання в процесі пом'якшення води катіонообмінних фільтрів та основних реагентів

Ключові слова: демінералізація шахтних вод, іонообмінне очищення, пом'якшення води, сульфати, хлориди

В работе приведены результаты исследований по умягчению шахтных вод с одновременным извлечением анионов – хлоридов и сульфатов. Задача решается тем, что ионы жесткости удаляются из воды за счет образования и осаждения нерастворимых гидроксида магния и карбоната кальция при подщелачивании воды на анионите без использования в процессе умягчения катионообменных фильтров и основных реагентов

Ключевые слова: деминерализация шахтных вод, ионообменная очистка, сульфаты, умягчение воды, хлориды

1. Введение

Украина по водным ресурсам из расчета объема водных запасов на душу населения или на единицу площади территории относится к государствам с ограниченными водными ресурсами. Однако, главные проблемы в водоснабжении населения и предприятий Украины связаны не столько с количеством, сколько с качеством природной воды и неравномерным её распределением.

Наибольшие объемы воды потребляются в Восточном и Южном регионах, где сосредоточено основное количество промышленных предприятий. В то же время в этих регионах, за исключением Днепропетровской, Херсонской и Николаевской областей отсутствуют мощные источники водоснабжения. Более того, в данных регионах поверхностные водоёмы и подземные воды характеризуются высоким уровнем минерализации воды, которая превышает допустимые значения в полтора а то и более раз. Главной причиной засоления природных вод является сброс сточных вод предприятий, электростанций, сброс шахтных вод. На сегодня сложилась такая ситуация, что большая часть населения Украины потребляет некачественную питьевую воду, а на востоке и юге Украины в системах централизованного водоснабжения подается вода с недопустимо высокими уровнями жесткости и минерализации.

Умягчение и обессоливание воды являются необходимыми этапами и в процессах водоподготовки для нужд промышленности и энергетики [1]. Поэтому проблема очистки воды от минеральных солей и солей жесткости является весьма актуальной.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Традиционно для стабилизационной обработки воды в целях предотвращения солеотложения используют различные стабилизационные добавки-антикислоты на основе полифосфатов или фосфонатов [2, 3], реагентное умягчение воды [4] и натрий-катионное умягчение воды [5]. Недостатками этих методов является то, что антискваланты эффективны лишь при значениях карбонатного индекса ниже 37 (мг-экв/дм³)². В шахтных водах данный показатель значительно выше. При реагентном и натрий катионном умягчении шахтных вод из них удаляются катионы кальция и магния, но концентрация сульфатов и хлоридов остается высокой, что обуславливает высокую коррозионную активность воды к металлам.

Современный подход к решению проблемы уменьшения жесткости и соледержания основан на том, что при ионообменной деминерализации воды на первой стадии используют катионит в кислой форме - для выделения катионов, а на второй стадии на анионите в

основной форме связываются образовавшиеся в воде кислоты [6, 7, 8].

К недостаткам метода [6] следует отнести то, что при использовании катионита в аммонийной форме в очищенной воде накапливаются ионы аммония, кроме того, при данном подходе необходимо регенерировать катионит и анионит, что приводит к образованию значительных объемов регенерационных растворов, которые необходимо утилизировать.

В работе [9] дано описание Сагix-процесса частичного обессоливания воды ионитами, при котором фильтрующая загрузка состоит из смеси слабодиссоциирующего катионита и анионита средней силы, которая регенерируется газообразным углекислым газом. Процесс особенно эффективен для умягчения и денитрификации питьевой воды. Для регенерации ионообменных фильтров смешанного действия рекомендуется использовать углекислый газ вместо традиционных реагентов [10].

К другим методам, которые позволяют интенсифицировать процесс умягчения воды, относят процессы, в которых в воду вносят затравочные материалы, такие как предварительно сформированные зерна CaCO_3 [11-12], CaSO_4 [12, 13], кристаллы аргонита [14], кристаллы кварца [11], кристаллы граната (силикаты, которые содержат железо, магний, алюминий) [11], песок [15].

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы было умягчение шахтных вод с одновременным извлечением анионов – хлоридов и сульфатов.

Шахтные воды, помимо ионов жесткости содержат сульфаты в концентрациях до 900 мг/дм^3 ($\sim 18 \text{ мг-экв/дм}^3$), хлориды до 350 мг/дм^3 ($\sim 10 \text{ мг-экв/дм}^3$). Жесткость воды при этом составляет $\sim 16 \text{ мг-экв/дм}^3$. Поэтому при умягчении воды целесообразно на первом этапе пропускать её через анионит в основной форме (OH^-), что обеспечит извлечение хлоридов и сульфатов с одновременным подщелачиванием воды за счет перехода в раствор OH^- анионов. При подщелачивании воды ионы магния гидролизуются и отделяются в виде осадка $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а ионы кальция осаждаются в виде карбонатов. Карбонаты кальция образуются из гидрокарбонатов при подщелачивании среды. Анионит регенерируется щелочью [16], содой или известью. При этом расход основных реагентов близок к их расходу при реагентом умягчении воды. Однако, в данном случае из воды извлекаются не только ионы жесткости, но и хлориды и сульфаты.

В работе решались следующие задачи: изучение процессов сорбции хлорид и сульфат анионов на анионите АВ-17-8 в OH^- форме, определение емкости ионита; исследование процесса умягчения воды при выделении хлоридов и сульфатов с помощью анионита АВ-17-8 в OH^- форме, определение эффективного соотношения объема очищенного через анионит раствора к исходному для снижения уровня минерализации и жесткости шахтных вод до допустимых значений.

4. Экспериментальные данные и их обработка

В качестве рабочего раствора использовали модельный раствор шахтной воды со следующими характеристиками: жесткость – $17,5 \text{ мг-экв/дм}^3$; щелочность – $4,5 \text{ мг-экв/дм}^3$; содержание ионов Ca^{2+} – $5,5 \text{ мг-экв/дм}^3$; Mg^{2+} – 12 мг-экв/дм^3 ; Cl^- – 300 мг/дм^3 ; SO_4^{2-} – 800 мг/дм^3 .

Раствор фильтровали через анионит АВ-17-8 в OH^- форме объемом $V=20 \text{ см}^3$, со скоростью $15 \text{ см}^3/\text{мин}$, отбирали пробы по 200 см^3 . При этом из воды извлекались сульфаты и хлориды, а рН воды повышалось за счет перехода в воду OH^- ионов. При высоких значениях рН при отстаивании воды происходит гидролиз ионов магния, переход гидрокарбонатов в карбонаты, образование карбоната кальция и его осаждение с гидроксидом магния. После осветления воды отстаиванием и фильтрованием в ней определяли содержание сульфатов, хлоридов, жесткость, щелочность, концентрацию кальция и магния. Оценить очистку воды данным способом можно по результатам, приведенным в табл.1.

Емкость ионита по хлоридам достигла 344 мг-экв/дм^3 , сульфатам – 1369 мг-экв/дм^3 , суммарная по хлоридам и сульфатам – 1713 мг-экв/дм^3 . При использовании ионита в объеме 20 см^3 удалось снизить жесткость в 800 см^3 воды до $0,1 \text{ мг-экв/дм}^3$ при снижении концентрации сульфатов до $32,95 \text{ мг/дм}^3$, хлоридов – до $48,74 \text{ мг/дм}^3$. При этом достаточно высокой остается щелочность первых четырех проб: рН превышает 11. Это можно использовать для снижения жесткости исходной воды, смешивая в определенных соотношениях исходную и очищенную на анионите воду до проскока воды сульфатов. За проскок были приняты следующие условия: жесткость – менее 1 мг-экв/дм^3 , содержание сульфат-ионов – менее 10 мг/дм^3 . Таким образом, пропущенным до проскока раствором считали первые 400 см^3 , профильтрованные через ионит. Очищенная вода имела следующий состав: щелочность общая – 8 мг-экв/дм^3 , жесткость – $0,1 \text{ мг-экв/дм}^3$, $\text{C}[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ мг-экв/дм}^3$, $\text{C}[\text{Mg}^{2+}] = 0 \text{ мг-экв/дм}^3$, $\text{C}[\text{Cl}^-] = 35,45 \text{ мг/дм}^3$, $\text{C}[\text{SO}_4^{2-}] = 10 \text{ мг/дм}^3$.

Для определения необходимого объема добавляемой исходной воды, использовали формулу (1):

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot k \cdot ([\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-] - \text{Ж}_{\text{нач}})}{\text{Ж}_{\text{нач}}}, \quad (1)$$

где V_1 – объем очищенной воды, см^3 ;

V_2 – рассчитанный добавляемый объем исходной воды, см^3 ;

$\text{Ж}_{\text{нач}}$ – жесткость исходной воды, мг-экв/дм^3 ;

$[\text{SO}_4^{2-}, \text{Cl}^-]$ – содержание сульфатов и хлоридов в исходной воде, мг-экв/дм^3 ;

k – коэффициент, принимаемый 1; 0,9; 0,8.

Таким образом, на 100 см^3 очищенной пробы, при $k=1$ необходимо добавить 47 см^3 исходного раствора, содержащего сульфатов – $16,6 \text{ мг-экв/дм}^3$, хлоридов – $5,46 \text{ мг-экв/дм}^3$, $\text{Ж}=17 \text{ мг-экв/дм}^3$, при $k=0,9$ – 42 см^3 , при $k=0,8$ – 37 см^3 . Пробы нагревали до $40 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 30 мин., отстаивали, фильтровали и анализировали на остаточное содержание Cl^- , SO_4^{2-} , щелочность, жесткость, $\text{C}[\text{Ca}^{2+}]$, $\text{C}[\text{Mg}^{2+}]$, измеряли

pH. Результаты проведенного эксперимента приведены в табл. 2.

Во всех трех случаях общая щелочность воды составила 4,0 мг-экв/дм³. При этом жесткость в первом случае (k=1) достигла 3,5, втором (k=0,9) – 3,1, третьем (k=0,8) – 2,8 мг-экв/дм³. Остаточное содержание хлоридов – 131-159 мг/дм³, сульфатов – 230–280 мг/дм³.

Таблица 1

Зависимость остаточного содержания SO₄²⁻, Cl⁻, щелочности (Щ), pH, жесткости (Ж), Ca²⁺, Mg²⁺ от пропущенного объема модельного раствора через анионит АВ-17-8 (объем 20 см³) в OH⁻ форме

V, см ³	Щ, мг-экв/дм ³	pH	Ж, мг-экв/дм ³	C[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	C[Mg ²⁺], мг-экв/дм ³	C[Cl ⁻], мг/дм ³	C[SO ₄ ²⁻], мг/дм ³
нач	4,5	8,12	17,0	5,5	11,5	319,05	792,62
200	8,0	11,22	0,1	0,1	0,0	35,45	8,79
400	8,0	11,80	0,1	0,1	0,0	35,45	13,18
600	7,5	11,33	0,1	0,1	0,0	53,17	39,54
800	6,0	11,14	0,1	0,1	0,0	70,90	70,30
1000	4,5	9,82	5,4	0,4	5,0	265,87	242,53
1200	4,5	9,47	12,0	0,6	11,4	230,42	359,40
1400	4,5	9,20	12,3	1,0	11,3	319,05	386,64
1600	4,5	9,12	12,6	1,1	11,5	319,05	417,40
1800	4,5	8,85	13,1	1,7	11,4	319,05	421,79
2000	4,5	8,94	13,3	1,8	11,5	319,05	439,37
2200	4,5	8,87	13,9	2,4	11,5	319,05	471,00
2400	4,5	8,95	14,3	2,8	11,5	319,05	518,45
2600	4,5	8,50	14,5	3,0	11,5	319,05	562,39
2800	4,5	8,50	15,5	4,0	11,5	319,05	623,90
3000	4,5	8,50	16,0	4,5	11,5	319,05	746,92
3200	4,5	8,50	16,5	5,0	11,5	319,05	792,62
3400	4,5	8,50	17,0	5,5	11,5	319,05	792,62

Таблица 2

Зависимость остаточного содержания SO₄²⁻, Cl⁻, щелочности (Щ), pH, жесткости (Ж), Ca²⁺, Mg²⁺ в пробах, пропущенных до проскока через анионит АВ-17-8 в OH⁻ форме от объема добавленного исходного модельного раствора

Показатель	Значение коэффициента k		
	k=1,0	k=0,9	k=0,8
pH	9,00	9,16	9,00
Щ, мг-экв/дм ³	4,00	4,00	4,00
Ж, мг-экв/дм ³	3,50	3,10	2,80
C[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	0,30	0,25	0,15
C[Mg ²⁺], мг-экв/дм ³	3,20	2,85	2,65
C[Cl ⁻], мг/дм ³	159,00	141,00	131,00
C[SO ₄ ²⁻], мг/дм ³	280,00	255,00	230,00

Умягчение воды не решает задачи обеспечения данных систем качественной водой, так как хлориды и сульфаты резко повышают коррозионную активность воды. Снижения же их суммарных концентраций ниже 500 мг/дм³ вполне достаточно, для того чтобы воду использовать в системах охлаждения и для других потребностей.

5. Выводы

1. Изучены процессы сорбции хлорид и сульфат анионов на анионите АВ-17-8 в OH⁻ форме.

2. Определена емкость ионита по хлоридам (344 мг-экв/дм³), сульфатам (1369 мг-экв/дм³) и суммарная емкость ионита по хлоридам и сульфатам (1713 мг-экв/дм³).

Показано, что при сорбции хлоридов и сульфатов на анионите АВ-17-8 в основной форме, происходит увеличение щелочности воды, что в присутствии ионов жесткости обеспечивает её эффективное умягчение.

Определено эффективное соотношение очищенного раствора к исходному для снижения уровня минерализации и жесткости шахтных вод до допустимых значений.

Литература

- Гончарук, В.В. Экологические аспекты современных технологий охраны воды [Текст] / В.В. Гончарук. – К.: Наукова думка, 2005. – 399 с.
- Monofluorophosphate for calcium carbonate scale control and iron and manganese stabilization [Текст]: пат. 5182028 США: МКИ⁵ CO2F5/08 / Boffardi Behrett P., Shelondy Ann M.; патентообладатель Calgon Corporation. – №07/676,625; заявл. 28.03.91; опубл. 26.01.93. – 5с.
- Verhinderung und Auflosung von Kalkablagerungen in Wasserkreislaufen [Текст] // Galvanotechnik. – 2003. – Т. 94, № 12. – С. 311.
- Способ и устройство для умягчения воды. Освітлювач для зм'якшення води [Текст]: пат. 70457 Україна: МПК7 CO2F1/52, BO1D21/00/ Косцов Е.М., Чапля М. О., Муха В. І., Музикіна З. С., Гуданець В. І., Скобелкін Г. І., Єрак В. М., Васильєв І.М.; патентообладатель Закр. акціонер. товариство «Енергосталь». – № 2003098687; заявл. 24.09.2003; опубл. 15.10.2004.
- А.с. 1638125 СССР, МКИ⁵ CO2F1/42. Способ умягчения воды [Текст] / Яковлев А.А., Петин В.С., Нохрина Н.Д. (СССР). – 4623061; заявл. 20.12.1988; опубл. 30.03.91. – 2 с.
- Способ обессоливания воды [Текст]: пат. 2072325 Рос. Федерация: МПК⁶ CO2F1/42, BO1J49/00/ Мамченко А.В.; Якимова Т.И.; Новоженюк М.С.; Сур С.В.; Пилипенко И.В.; Кравец Е.Д.; Жеребилов Е.И.; заявитель и патентообладатель Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского. – № 4940643/26; заявл. 03.06.1991; опубл. 27.01.97. – 5 с.
- Мамченко, А.В. Обессаливание воды ионами [Текст] / А.В. Мамченко, Т.И. Якимова, В.Г. Кривдик и др. // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, №11.–С. 990–1011.

8. Джалилов, М.Ф. Малоотходная технологическая схема обессаливания воды [Текст] / М.Ф. Джалилов, А.М. Кулиев, Э.А. Сафиев и др. // Химия и технология воды. – 1992. – Т.14, №2. – С. 140–147.
9. Dorher Wolf, G. Carix Teilentsalzung von Trinkwasser mit Ionenaustauschern [Текст] / G. Dorher Wolf // Getranke.–Ind. – 1989. – 43, №10. –Р. 26–28.
10. Hagen, K. CO₂ statl chemikalien [Текст] / K. Hagen, V. Mayer // Umweltmagazin. – 1990. – 19, №8. – Р. 96–97.
11. Water softening process [Текст]: пат. 5152904 США: МКИ⁵С 02 F 1/52/ Kedem Ora, Ben Dror Jonothan; патентообладатель Yeda research and development Co. Ltd, Sor-van radiation Ltd. – №642207; заявл. 16.01.91; опубл. 06.10.92. – 11 с.
12. Dirken, P. J. Innoedvan eutmaterial op waterontharding in korrelreactoren, cen kristallografische benadering van kiemvorming tn kristallisatie [Текст] / P. J. Dirken, E. T. Baars, A. Graveland, C. F. Wocusdregt // Tijdschr. watervoorz. en afvalwater be handel. – 1995. - №16. – Р. 497– 502.
13. А. с. 1175878 СССР, МКИ С 02 F 5/00. Способ удаления сульфата кальция из воды [Текст] / Будека Ю. Ф. (СССР). – 5721439/29; заявл. 8.05.84; опубл. 30.08.85, Бюл. №32. – 2 с.
14. Lasar, B. The carbonate system in hypersaline solutions: alkalinity and CaCO₃ solubility of evaporated [Текст] / B. Lasar, A. Starinsky, A. Katz et at. // Limnol. and Oceanogr. – 1983. – №5. – Р. 978–986.
15. Van Dijn, J. C. Water treatment without waste material – fundamentals and state of the art of pellet softening [Текст] / J. C. Van Dijn, D.A. Wilms // Aqua. – 1991. - №5. – Р. 263–280.
16. Кучерик, Г.В. Ионнообменное выделение хлоридов и сульфатов из воды [Текст] / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2010. – Т. 3, № 35. – С. 129–136.

В даній роботі експериментальним шляхом було досліджено вміст оксидів в димових газах, що утворюються в процесі випалу заготовок. Для зменшення кількості СО була запропонована установка для конверсії моно оксиду вуглецю, яка дозволяє винести процес допалу за межі камер, після чого повернути газо-повітряний потік в наступну по ходу руху потоку камеру для продовження випалу

Ключові слова: газо-повітряний потік, моно оксид вуглецю, теплообмінник-утилізатор, конверсія, газоаналізатор, пересипка, склепіння, тепловий регламент печі

В данной работе экспериментальным путем было исследовано содержание оксидов в дымовых газах, образующихся в процессе обжига заготовок. Для уменьшения количества СО была предложена установка для конверсии моно оксида углерода, которая позволяет вынести процесс дожига за пределы камер, после чего вернуть газо-воздушный поток в следующую по ходу движения потока камеру для продолжения обжига

Ключевые слова: газо-воздушный поток, моно оксид углерода, теплообменник-утилизатор, конверсия, газоанализатор, пересыпки, свод, тепловой регламент печи

УДК 621.365.32

ЗНИЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ СО ЗА РАХУНОК УСТАНОВКИ КОНВЕРСІЇ МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ

А. Я. Карвацький

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: ixf@ntu-kpi.kiev.ua

І. Л. Шилович

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: shil@rst.kiev.ua

Л. В. Крутоус*

E-mail: lydka_krutous@mail.ru

С. В. Кутузов

Генеральний директор

ПАТ «Укрграфіт»

вул. Північне шосе, 20, м. Запоріжжя, Україна, 69600

E-mail: director@ukrgrafit.com.ua

*Кафедра хімічного, полімерного

та силікатного машинобудування

Київський національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 39, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

В процесі випалу графітових заготовок утворюється значна кількість газоподібних компонентів,

серед яких найбільш екологічно шкідливі – моно оксид вуглецю (СО) і діоксид сірки (SO₂). Основне джерело їх утворення – матеріали теплоізоляційної шихти і пересипки, в складі яких містяться вуглецеві матеріали,