

УДК 628.162.4; 621.359.7

ВИДАЛЕННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ ХЛОРИДІВ І СУЛЬФАТІВ ПРИ ІОНООБМІННОМУ ЗНЕСОЛЕННІ ВОДИ

О.В. Голтвяницька

Аспірант*

Контактний тел.: 093-765-38-37

E-mail: milleniya@mail.ru

Т.О. Шаблій

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел. (044) 236-60-83

E-mail: tania1@voliacable.com

М.Д. Гомеля

Доктор технічних наук, професор, завідуючий

кафедрою*

Контактний тел. (044) 236-60-83

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

С.С. Ставська

Доктор біологічних наук, професор,

*Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України «КПІ»

Пр. Перемоги, 37, корп. №4, м. Київ, Україна, 03056

Контактний тел. (044) 236-60-83

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

Приведено результати досліджень іонообмінного вилучення хлоридів і сульфатів на аніоніті DOWEX Marathon. Встановлено умови ефективності десорбції даних аніонів. Показано, що при електролізі регенератів можна отримати луг, сірчану кислоту та активний хлор

Ключові слова: іонний обмін, знесолення води, електроліз

Приведены результаты исследований ионообменного извлечения хлоридов и сульфатов на анионите DOWEX Marathon. Установлены условия эффективности десорбции данных анионов. Показано, что при электролизе регенератов возможно получить щелочь, серную кислоту и активный хлор

Ключевые слова: ионный обмен, обессоливание воды, электролиз

It is shown the results of studies of ion-exchange extraction of chlorides and sulfates on the anion exchanger DOWEX Marathon. Determined the conditions of the effectiveness of desorption of this anions. It is shown that by the electrolysis of regenerates is possible to obtain an alkali, sulfuric acid and the active chlorine

Keywords: ion exchange, water desalination, electrolysis

Вступ

Не дивлячись на широке використання іонного обміну в процесах пом'якшення та знесолення води, доволі поширене використання баромембранних методів кондиціонування мінералізованих вод та електродіалізу [1; 2; 3; 4], на сьогодні практично залишається невирішеною проблема глибокої переробки регенераційних розчинів в іонному обміні та концентратів в мембранних процесах очищення води. При існуючих технологіях знесолення води відпрацьовані розчини з підвищеним солемістом скидаються у природні водойми або на шламосховища. В іншому випадку засолені стоки тим чи іншим шляхом потрапляють у ґрунтові та підземні води, або у поверхневі водойми. Саме скидом промислових стічних вод та високо мінералізованих шахтних вод пояснюється постійне зростання солемісту у водоймах в промислових регіонах східної, південної та центральної України.

Тому проблема демінералізації природних та стічних вод, переробка відпрацьованих розчинів із високим солемістом є актуальною проблемою.

Процеси переробки регенераційних розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів добре вивчені [5; 6]. Метою даної роботи було вивчення процесів іонообмінного вилучення хлоридів та сульфатів з води іонообмінним методом, визначення ефективності регенерації аніоніту в залежності від концентрації розчину лугу; розробка ефективного методу розділення хлоридів та сульфатів, що присутні в регенераційному розчині; отримання методом електродіалізу розчинів лугу, сірчаної кислоти та активного хлору.

Методи та результати досліджень

Відомо, що аніоніти для вилучення з води хлоридів та сульфатів в іонообмінному знесоленні води застосовують після проходження води через катіоніт в кислий

формі. В такому випадку на аніоніт в основній формі поступає вода, що містить соляну, сірчану кислоти, або їх суміш. Тому для сорбції на аніоніті були використані розчини соляної кислоти ($\text{CHCl}=240$ мг-екв/дм³), сірчаної кислоти ($\text{CH}_2\text{SO}_4=192$ мг-екв/дм³), розчини, що містили суміш соляної ($\text{C}_{\text{HCl}}=110$ мг-екв/дм³) та сірчаної ($\text{CH}_2\text{SO}_4=100$ мг-екв/дм³) кислот. Для регенерації аніоніту використовували розчини лугу концентрацією 2; 3 та 4 %.

Як іоніт використовували низькоосновний аніоніт DOWEX Marathon в основній формі. Об'єм іоніту 30 см³. Процес сорбції та регенерації проводили в динамічних умовах. Витрата розчину при сорбції становила 10-15 см³/хв., при регенерації – 1-2 см³/хв.

Для переробки відпрацьованих регенераційних розчинів використовували трикамерний електролізер з катіонною мембраною МК-40, аніонною мембраною МА-41. Катод – нержавіюча сталь 12Х18Н10Т, анод – титан покритий оксидом рутенію. Газ із анодної області пропускали через 20 %-й розчин сульфату натрію для уловлювання вільного хлору. Щільність струму 4,17 А/дм².

При проведенні електролізу в якості модельного використовували розчин з концентрацією хлориду натрію 189 мг-екв/дм³, сульфату натрію – 360 мг-екв/дм³. Під час проведення процесу щогодини контролювали лужність в катодній області, кислотність або лужність, вміст хлоридів та сульфатів в робочій зоні (в модельному розчині), кислотність, вміст хлоридів, сульфатів та вільного хлору в анодній зоні та концентрацію сульфату натрію в склянці для уловлювання хлору. Кількість поглинутого хлору визначали за зниженням концентрації сульфату натрію в порівнянні з попереднім вимірюванням.

Вихід за струмом розраховували як відношення кількості реально перенесеної через мембрану речовини до теоретично розрахованої [6]. Вихід по хлору рахували як відношення реально виділеного хлору до теоретично розрахованої кількості.

Традиційно сульфати та хлориди видаляються з води при її знесоленні в процесах підготовки води для котлів та парогенераторів. На сьогодні актуальною є проблема вилучення хлоридів та сульфатів і при підготовці води для водооборотних систем охолодження, так як високий вміст аніонів в циркуляційній воді спричиняє підвищення її корозійної активності; а води, що використовуються для підживлення водоциркуляційних систем, часто характеризуються високим вмістом сульфатів та хлоридів.

При іонообмінному знесоленні води після проходження через катіоніт в кислій формі відбувається заміна катіонів металів на протони, тому на аніонування поступає вода, що містить кислоти. Частіше за все в природних водах присутні хлориди та сульфати. Тому вода, що поступає на аніообмінні фільтри, містить соляну та сірчану кислоти. Дані кислоти видаляються на низькоосновному аніоніті в основній формі.

В даній роботі для вилучення хлоридів та сульфатів використовували низько основний аніоніт DOWEX Marathon.

Про сорбційну здатність даного іоніту можна судити по результатах, приведених на рис. 1.

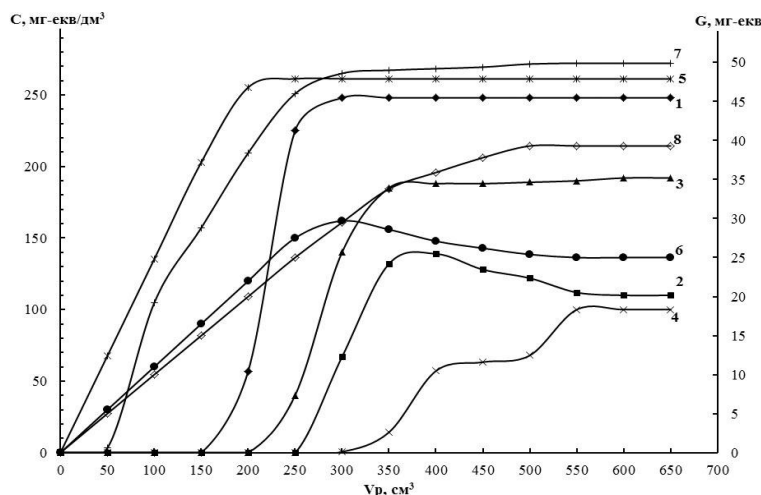


Рис. 1. Залежність концентрації хлоридів (1; 2), сульфатів (3; 4), кількості сорбованих хлоридів (GCl^-) (5; 6) та сульфатів (GSO_4^{2-}) (7; 8) від об'єму пропущеного розчину соляної кислоти ($\text{CHCl}=240$ мг-екв/дм³) (1; 5), сірчаної кислоти ($\text{CH}_2\text{SO}_4=192$ мг-екв/дм³) (3; 7), суміші соляної та сірчаної кислот ($\text{CHCl}=110$ мг-екв/дм³, $\text{CH}_2\text{SO}_4=100$ мг-екв/дм³) (2; 4; 6; 8) через низькоосновний аніоніт DOWEX Maraton в основній формі ($V_i=30$ см³)

Як видно з рисунку, даний іоніт при сорбції хлоридів та сульфатів з чистих розчинів має обмінну ємність по хлоридах майже таку ж, як і по сульфатах (1600 та 1660 г-екв/дм³). Проте при сорбції даних аніонів із розчину, що містив суміш хлоридів та сульфатів, сорбція сульфатів проходила ефективніше, ніж хлоридів ($\text{ПОДЕSO}_4^{2-}=1310$ г-екв/дм³, $\text{ПОДЕCl}^- = 832$ г-екв/дм³) не дивлячись на дещо вищу концентрацію хлоридів у модельному розчині. Очевидно це пов'язано з вищою селективністю іоніту по двозарядних аніонах, в порівнянні з однозарядними. Крім того, в даному випадку загальна обмінна ємність іоніту по хлоридах і сульфатах сягає ~ 2140 г-екв/дм³, що суттєво вище, як по окремих аніонах при їх сорбції з індивідуальних розчинів. Пояснити це можна підвищенням загальної концентрації іонів в процесі сорбції.

Те, що селективність іоніту вища по сульфатах видно із кривих (2) та (6). На кривій (2) відмічено підвищення концентрації хлоридів вище 110 мг-екв/дм³ (початкової концентрації в модельному розчині), що очевидно обумовлено витісненням сорбованих хлоридів із іоніту сульфатами. Це видно і по кривій (6), де відмічено зростання кількості сорбованих хлоридів до 29,7 мг-екв, а потім зниження показника за рахунок десорбції хлоридів до 25 мг-екв.

Не дивлячись на те, що для іоніту характерна певна відмінність селективності іоніту по хлоридах і сульфатах, проте вона недостатня, щоб ефективно розділяти хлориди та сульфати в процесі сорбції.

Слід відмітити, що низькоосновний аніоніт DOWEX Marathon легко регенерується розчинами лугу (рис. 2; 3) з концентрацією від 2 % до 4 %.

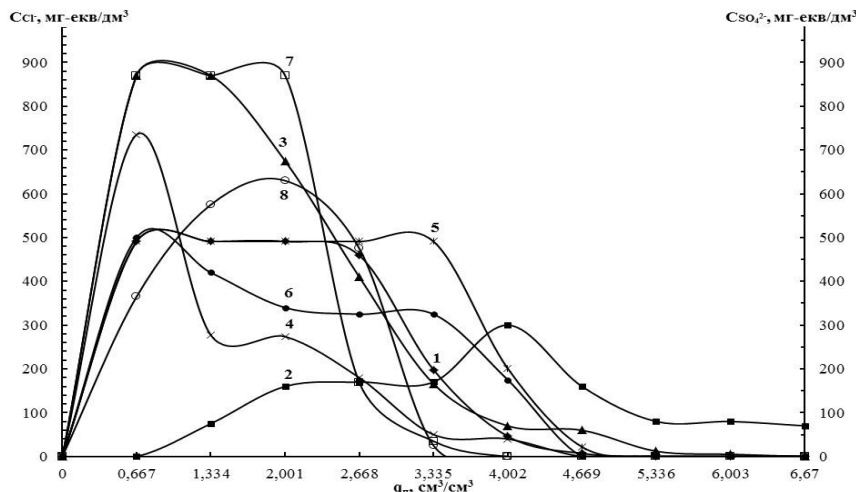


Рис. 2. Вплив питомої витрати розчину лугу (q_n) концентрацією 2 % (1; 2; 3; 4); 3,4 % (5; 6); 4 % (7; 8) на концентрацію хлоридів (1; 3; 5; 7) та сульфатів (2; 4; 6; 8) в регенераційному розчині при обробці низькоосновного аніоніту DOWEX Marathon в Cl⁻-формі (1; 5), SO₄²⁻-формі (2; 6) та змішаній Cl⁻, SO₄²⁻-формі (3; 4; 7; 8) ($V_i=30 \text{ cm}^3$).

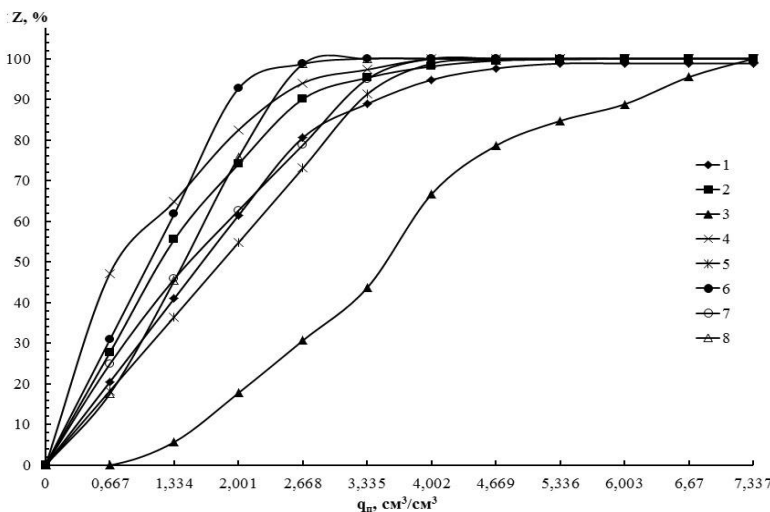


Рис. 3. Залежність ступеню регенерації низькоосновного аніоніту DOWEX Marathon в Cl⁻-формі (1; 2), SO₄²⁻-формі (3; 4) та змішаній Cl⁻, SO₄²⁻-формі (5; 6; 7; 8) ($V_i=30 \text{ cm}^3$) по іонах Cl⁻ (1; 2; 5; 7), SO₄²⁻ (3; 4; 6; 8) від питомої витрати розчину лугу (q_n) концентрацією 2 % (1; 3; 5; 6); 3,4 % (2; 4) та 4 % (7; 8).

Практично у всіх випадках досягнуто повного відновлення ємності іоніту. Ефективність регенерації зростає із підвищенням концентрації лугу. Це характерно як для аніоніту в Cl⁻ чи SO₄²⁻-формі, так і для іоніту в змішаній Cl⁻, SO₄²⁻-формі. При цьому хлориди на 80,6 % десорбуються з іоніту при практично повній нейтралізації лугу в регенераційному розчині за рахунок їх десорбції. За таких умов десорбція сульфатів досягла 91,3 %. Це дає можливість регенерації аніоніту без значного надлишку лугу в регенераційному розчині.

Надлишок лугу взагалі непотрібен, якщо регенерацію проводити в два етапи. На першому етапі ви-

користувати розчин лугу, який був використаний для повного вимивання хлоридів і сульфатів із аніоніту, на другому етапі використовувати свіжий розчин лугу для остаточної регенерації аніоніту.

Як видно із рис. 4, при повторному використанні розчину лугу, який містить певні кількості хлоридів і сульфатів, що вимились із попередньо від регенованого іоніту при обробці розчином лугу, було досягнуто високої ефективності десорбції як хлоридів, так і сульфатів. Ступінь десорбції сягала 95-100 %. При цьому при ступеню десорбції сульфатів 77,7 % та хлоридів 94,4 % регенераційний розчин мав нейтральне середовище.

Таким чином, при використанні низькоосновного аніоніту DOWEX Marathon можна ефективно вилучати хлориди і сульфати з води, при цьому іоніт можна регенерувати при мінімальному надлишку лугу. Проте проблема розділення хлоридів та сульфатів залишається невирішеною, що значно ускладнює переробку відпрацьованих регенераційних розчинів. Отримання сірчаної кислоти та лугу [7], або соляної кислоти та лугу [8] методом електродіалізу на сьогодні не є складною проблемою. Із суміші хлоридів та сульфатів натрію можна отримувати луг та суміш соляної та сірчаної кислот. Але застосування суміші кислот малоперспективне. Можна реагентним методом відділяти сульфати з води [9], а соляну кислоту виділяти електролізом. Але при цьому утворюється значна кількість твердих відходів – гідроксо-сульфоалюмінату кальцію. Тому цікаво було провести електроліз розчину, що містить хлорид та сульфат натрію в трикамерному електролізері. В робочій камері, відділену від катодної області катіонної мембраною МК-40, а від анодної області аніонною мембраною МА-41, розміщували модельний розчин. При електролізі в катодній камері відбувалось накопичення лугу, а в анодній камері спочатку накопичувались соляна і сірчана кислоти. З часом хлориди окислювались до активного хлору, який відводився в склянку з сульфідом натрію. По зміні концентрації сульфату натрію можна судити про кількість видаленого активного хлору.

В даному досліді було важливо визначити наскільки ефективно розділяються при електролізі хлор та сірчана кислота.

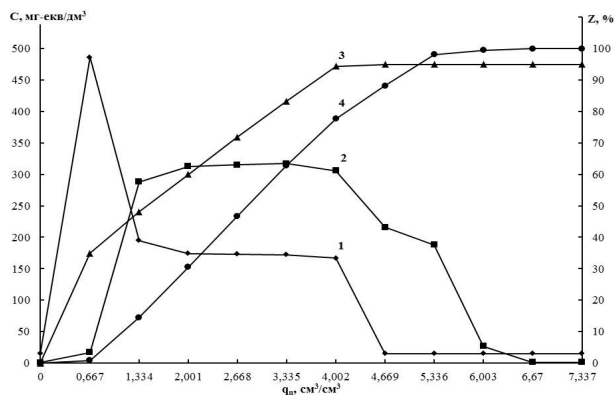


Рис. 4. Вплив питомої витрати регенераційного розчину (q_n) ($C_{NaOH}=471$ мг-екв/дм³, $CCl=15$ мг-екв/дм³, $CSO_4^{2-}=0,82$ мг-екв/дм³) при повторному використанні на концентрацію хлоридів (1), сульфатів (2), ступінь десорбції хлоридів (3) та сульфатів (4) із низькоосновного аніоніту DOWEX Marathon в змішаній Cl^- та SO_4^{2-} -формі ($V_r=30$ см³).

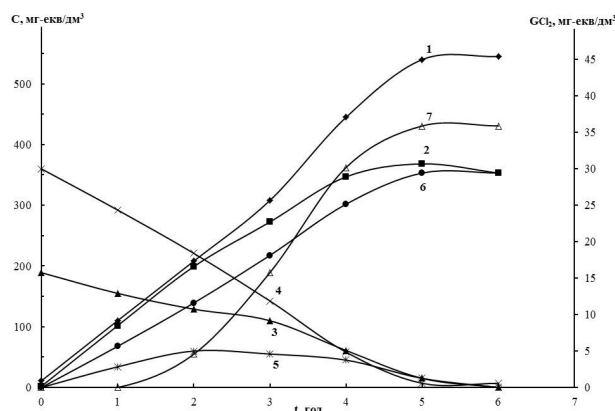


Рис. 5. Залежність лужності в катодній області (1), кислотності в анодній області (2), залишкової концентрації хлоридів (3) та сульфатів (4) в середній камері, концентрації хлоридів (5) та сульфатів (6) в анодній камері та кількості активного хлору (7) від часу електролізу модельного розчину ($C_{NaCl}=189$ мг-екв/дм³, $C_{Na_2SO_4}=360$ мг-екв/дм³) при щільності струму $4,17$ А/дм² в трикамерному електролізері (катіонна мембрана МК-40, аніонна мембрана МА-41).

Як видно з рис. 5, процес електролізу пройшов досить ефективно. Концентрація сульфатів в робочій зоні за 6 годин знизилась до $6,8$ мг-екв/дм³, хлоридів – до нуля. Лужність в катодній області виросла до 545 мг-екв/дм³, кислотність в анодній області виросла до 353 мг-екв/дм³ – пропорційно вмісту сульфатів в модельному розчині. При цьому протягом перших 2х годин відбувалось накопичення хлоридів (соляної кислоти) в анодній області. За дві години кислотність досягла 199 мг-екв/дм³, за 3 години – 272 мг-екв/дм³. В подальшому в анодній області спостерігалось зменшення концентрації хлоридів за рахунок окислення до активного хлору і видалення останнього, хоча кислотність зростала за рахунок збільшення концентрації сірчаної кислоти. Основна маса хлоридів видалилась із анодної зони протягом 3-ї,

4-ї та 5-ї години. Вихід активного хлору (рис. 6) сягав $99,3$ %. Вихід луку за струмом протягом перших 4-х годин сягав 100 %, і лише на 6-й годині знизився до 40 %. Вихід сірчаної кислоти за струмом протягом 5-ти годин сягав $52,8-80,5$ %, соляної кислоти – $19,5-47,2$ %, в сумі – $99-100$ %, і лише на 6-й годині падав до нуля, як по HCl , так і по H_2SO_4 .

Таким чином, при проведенні електролізу відпрацьованих регенераційних розчинів, що містять сульфати і хлориди, в трикамерному електролізері отримано розчини луку та сірчаної кислоти. Хлор виділяється у вигляді газу. Його можна поглинати лугом або суспензією вапна з отриманням гіпохлориту натрію або кальцію, який в подальшому можна використовувати для знезараження води.

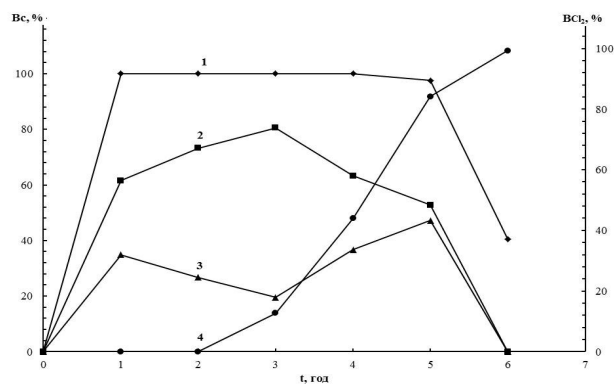


Рис. 6. Залежність виходу за струмом луку (1), сірчаної кислоти (2), соляної кислоти (3) та виходу активного хлору (4) від часу електролізу модельного розчину ($C_{NaCl}=189$ мг-екв/дм³, $C_{Na_2SO_4}=360$ мг-екв/дм³) при щільності струму $4,17$ А/дм² в трикамерному електролізері (катіонна мембрана МК-40, аніонна мембрана МА-41).

Висновки

1. Вивчено процеси сорбції та десорбції хлоридів та сульфатів на низькоосновному аніоніті DOWEX Marathon. Показано, що ємність іоніту по даних аніонах при сорбції їх на аніоніті в основній формі сягає $\sim 1600-2100$ г-екв/дм³ в залежності від концентрації кислого розчину.
2. Показано, що аніоніт DOWEX Marathon має вищу селективність по сульфатах в порівнянні з хлоридами при сорбції із кислих розчинів, що містять суміш даних аніонів. Хоча різниця в селективності недостатня для розділення хлоридів і сульфатів в процесі сорбції.
3. Встановлено, що хлориди та сульфати легко десорбуються із аніоніту DOWEX Marathon при обробці його розчинами луку з концентрацією 2-4 %. При цьому при застосуванні двох-ступеневої регенерації можна досягти повного відновлення ємності аніоніту при утворенні нейтральних відпрацьованих регенераційних розчинів.

4. Показано, що при проведенні електролізу відпрацьованого регенераційного розчину, що містить сульфати та хлориди, в трикамерному електролізері з катіонною мембраною МК-40 та аніонною мембраною МА-41 можна отримати розчини лугу та сірчаної кислоти і активний хлор.

Література

1. Амосова Э.Г. Применение карбоксильных катионитов и органопоглощающих анионитов в технологии подготовки воды в котельных / Э.Г. Амосова, П.И. Долгополов // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – № 1. – С. 25–28.
2. Митченко Т.Е. Сравнительная оценка эффективности действия катионитов в установках умягчения воды малой и средней производительности / Т.Е. Митченко, П.В. Козлов, Н.В. Макарова, П.В. Стендер, И.С. Ермоленко, В.А. Резаненко // Вода и водоочистные технологии. – 2005. – № 1. – С. 33–36.
3. Черкасов С. Электродеионизация воды: теория и практика применения / С. Черкасов // Энергослужба предприятия. – 2005. – № 1. – С. 21–26.
4. Гончарук В.В. Наука о воде. – Киев: Наук. думка. – 2010. – 512 с.
5. Андрияш С.В. Регенерация катионита КУ-2-8 при создании малоотходной технологии умягчения и обессоливания воды / С.В. Андрияш, И.Н. Гомеля, Т.А. Шаблій // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – № 2. – С. 34–39.
6. Шаблій Т.О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів / Т.О. Шаблій, М.Д. Гомеля, Є.М. Панов // Екологія і промисловість. – 2010. – № 2. – С. 33–38.
7. Писарска Б. Анализ условий получения H_2SO_4 и $NaOH$ из растворов сульфата натрия методом электролиза / Б. Писарска, Р. Дилевски // Ж. прикл. химии. – 2005. – Т.78. – № 8. – С. 1311–1316.
8. Шаблій Т.О. Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та лугу / Т.О. Шаблій, В.В. Іванюк, М.Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2011. – № 1 (11). – С. 67–71.
9. Сальникова Е.О. Выбор осадителя при очистке сточных вод от сульфата кальция / Е.О. Сальникова, О.Т. Передерий // Цветные металлы. – 1983. – № 12. – С. 22–24.