

УДК 628.162.4:621.359.7

ЗАСТОСУВАННЯ СЛАБОКИСЛОТНОГО КАТІОНІТУ DOWEX MAC-3 ДЛЯ СТАБІЛІЗАЦІЙНОЇ ОБРОБКИ ВОДИ

І.М. Макаренко

Кандидат технічних наук, науковий співробітник*
Контактний тел.: 097- 963-70-39

О.В. Глушко

Кандидат технічних наук, старший викладач*
Контактний тел.: 099-791-11-89
E-mail: alyona_glushko@ukr.net

В.В. Рисухін

Директор
ТОВ «Технології природи»
вул.Московська, 4а, м. Алчевськ, 94204
Контактний тел.: (06442) 53-30-0
E-mail: vvr@vumk.com

В.П. Малін

Студент*
Контактний тел.: 096-162-74-90

*Кафедра екології та технології рослинних полімерів
Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут»
Пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

Приведено результати досліджень по стабілізаційній обробці води з допомогою слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3. Встановлено умови регенерації іоніту при використанні розчинів соляної кислоти, що забезпечують повне відновлення ємності іоніту

Ключові слова: іонний обмін, перміат, концентрат, регенерація

Приведены результаты исследований по стабилизационной очистке воды с помощью слабокислотного катионита Dowex MAC-3. Установлены условия регенерации ионита при использовании растворов соляной кислоты, которые обеспечивают полное восстановление емкости ионита

Ключевые слова: ионный обмен, пермиат, концентрат, регенерація

Results of researches on stabilization water purification by means of subacid cationite are given by Dowex MAC-3. Conditions of regeneration of an ionite are established when using solutions of hydrochloric acid which provide a complete recovery of capacity of an ionite

Keywords: ionic exchange, filtrate, concentrate, regeneration

1. Вступ

Сьогодні на Україні гостро стоїть проблема водозабезпечення як населення, так і промислових підприємств.

Понад 80% водних ресурсів України зосереджені в басейні Дніпра. В той же час найбільш густозаселені промислові регіони характеризуються низькою водністю.

Проте сьогодні головною проблемою є не стільки кількість водних запасів, як якість води. Згідно даних Мінекології лише в 5.3% контрольних створів всіх поверхневих водойм вода виявилась «доброї» якості, в 53.7% - «задовільної» якості. І лише дуже незначну кількість водойм можна віднести до тих, де воду можна використовувати як питну без підготовки.

Забруднення водних об'єктів – джерел питного водопостачання за відсутності високоефективних технологій водопідготовки при незадовільному стані водопроводів створює небезпеку для здоров'я населення в багатьох регіонах України.

Особливо складно вирішувати проблеми кондиціонування високомінералізованої води. Традиційні технології в даному випадку малоефективні. З іншої сторони на значній частині території України поверхневі водойми характеризуються підвищеною мінералізацією. Причиною цього є як природні фактори (Приазов'я, Північний Крим), так і антропогенні фактори – насамперед скид шахтних та промислових стічних вод.

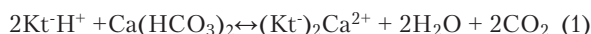
Слід відмітити, що шахтні води скидаються і після закриття шахт. При цьому крім мінеральних солей (в основному сульфатів, солей жорсткості) ці води можуть містити небезпечні домішки. Наприклад, шахтні води в м. Жовті Води містять домішки урану.

Тому використання баромембранних процесів для знесолення води є перспективним, а в окремих випадках – необхідним.

Однією із складних проблем нанофільтраційного та зворотньоосмотичного очищення води є її якісна підготовка перед подачею на мембранні фільтри. Поряд з ефективним освітленням і знебарвленням води гостро

стоїть проблема її стабілізації щодо осадовідкладень на мембранах, які, як правило, обумовлені карбонатною жорсткістю води. При демінералізації води з високою жорсткістю в передмембранному просторі концентрація солей жорсткості зростає пропорційно ступеню відбору перміату. Тому для підвищення виходу очищеної води необхідно застосовувати антискланти, дія яких обмежена, або знижувати жорсткість та лужність води.

Одним із перспективних напрямків стабілізаційної обробки води є її іонообмінне пом'якшення. При пропусканні води через слабокислотний катіоніт в кислій формі відбувається не лише її часткове пом'якшення, але й повне вилучення гідрокарбонат іонів (лужність знижується до нуля) за рахунок часткового підкислення.



де Kt⁺ – фрагмент катіоніту з функціональною групою.

Відомо, що слабокислотні катіоніти при високій обмінній ємності по катіонах кальцію та магнію досить легко регенеруються кислими розчинами [1,2] при незначному надлишку кислоти. Проте в технологіях іонообмінного пом'якшення та знесолоння води при підготовці її для водогрійних котлів слабокислотні катіоніти практично не використовують [3]. Обумовлено це тим, що при використанні катіонітів в кислій формі при високій постійній жорсткості їх застосування малоефективне [4], а при використанні іонітів в Na⁺ – формі їх регенерація розчинами хлориду натрію неможлива [1].

Проте для стабілізаційної обробки води використання слабокислотних іонітів, враховуючи високу ефективність їх кислотної регенерації, є досить перспективним.

Тому метою даної роботи було визначення ефективності катіоніту Dowex MAC-3 при стабілізаційній обробці води перед нанофільтраційним очищенням, вивчення процесів їх кислотної регенерації для визначення умов повного відновлення ємності катіоніту без використання надлишку кислоти з утворенням нейтральних розчинів.

2. Методи та результати досліджень

При виконанні досліджень використовували водопровідну воду (Ж=4.0-4.4 мгеку/дм³, Л=3.9-4.4 мгеку/дм³, [Cl⁻]=10-33 мг/дм³, [SO₄²⁻]=27-42 мг/дм³, рН=7.40-7.63), воду з Ісаківського водосховища (м. Алчевськ) (Ж=7.9 мгеку/дм³, Л=5.9 мгеку/дм³, [Ca²⁺]=3.5 мгеку/дм³, [Mg²⁺]=4.4 мгеку/дм³, [Cl⁻]=73 мг/дм³, [SO₄²⁻]=830 мг/дм³, рН=8.01), модельний розчин (Ж= 50 мгеку/дм³, Л= 3.2 мгеку/дм³, [Ca²⁺]=30 мгеку/дм³, [Mg²⁺]=20 мгеку/дм³, [NaCl]=10 г/дм³, [Na₂SO₄]=1.2 г/дм³), модельні розчини для переведення іоніту в Ca²⁺, Mg²⁺ форму (Ж=100-300 мгеку/дм³, [Ca²⁺]=50-150 мгеку/дм³, [Mg²⁺]=50-150 мгеку/дм³).

Катіоніт Dowex MAC-3 використовували в кислій та Na⁺ формі. Іоніт в кислу форму переводили розчинами

соляної кислоти з концентрацією 1-5 %, в Na⁺ форму кислий іоніт переводили 2 %-ним розчином луку.

Результати отримані при пом'якшенні водопровідної води приведені на рис.1. Насамперед необхідно відмітити високу ємність іоніту по іонах жорсткості. Для визначення повної обмінної ємності іоніту необхідно було пропустити 20 дм³ через 10 см³ іоніту. Ємність іоніту по іонах жорсткості при використанні його в кислій формі сягала 3.385 гекв/дм³, при використанні в Na⁺ формі – 4.541 гекв/дм³.

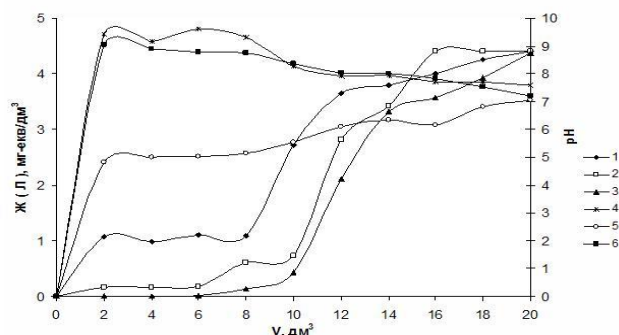


Рис. 1. Залежність жорсткості (1;2), лужності (3;4) та pH (5;6) водопровідної води (Ж=4.40 мгеку/дм³, Л= 4.40 мгеку/дм³, pH=7.20) при пропусканні через слабокислотний катіоніт Dowex MAC-3 (V_i=10 см³) в кислій (1;3;5) та сольовій (Na⁺) (2;4;6) формі від пропущеного об'єму води (ПОДЄ₁=3.385 гекв/дм³; ПОДЄ₂=4.541 гекв/дм³).

Особливістю даного іоніту є те, що в кислій формі він недостатньо ефективно видаляє іони жорсткості. В пом'якшеній воді залишкова жорсткість сягає близько 1 мгеку/дм³. Очевидно це обумовлено підкисленням розчину (рН знижується з 7.31 до 4.53-5.00), що призводить до переходу карбоксильних груп з дисоційованого до асоційованого стану. З іншої сторони, підкислення розчину призводить до витіснення з води гідрокарбонатів у вигляді СО₂. В перших 6 дм³ води лужність знижується до нуля. Очевидно, що така вода стабільна до відкладень карбонатів.

В Na⁺ формі іоніт ефективно сорбує іони жорсткості, але при цьому в воді утворюються гідрокарбонат натрію, що обумовлює підвищення рН середовища та відносно високі значення лужності, а значить низьку - стабільність до осадковідкладень.

Якщо врахувати те, що при баромембранному опрісненні води (зворотньому осмосі та нанофільтруванні) іони жорсткості добре затримуються мембраною, то, без сумніву, застосування катіоніту Dowex MAC-3 в кислій формі є доцільним при стабілізації води перед баромембранним очищенням. Це підтверджують результати, отримані при обробці води з Ісаківського водосховища на катіоніті Dowex MAC-3, з подальшим фільтруванням на нанофільтраційній установці (табл 1). Перміат після нанофільтраційної установки для вирівнювання рН та корегування вмісту іонів кальцію та магнію (це важливо при отриманні питної води) пропускали через катіоніт Dowex MAC-3 в Ca²⁺, Mg²⁺ формі. При катіонуванні воду пропускали через катіоніт в кислій формі до проскоку гідрокарбонат аніонів (лужності). Н⁺-катіоновану воду фільтрували

на нанофільтраційній установці при ступені відбору перміату 80%.

Залежність характеристик води з Ісаківського водосховища ($J=7.9$ мгеку/дм³, $L=5.9$ мгеку/дм³, $[Ca^{2+}]=3.5$ мгеку/дм³, $[Mg^{2+}]=4.4$ мгеку/дм³, $[Cl^-]=73$ мг/дм³, $[SO_4^{2-}]=830$ мг/дм³, $pH=8.01$) від стадії обробки.

| Характеристика води | Освітлена вода | Вода після Н-катионування | Вода після нанофільтрування | | Перміат після катіонного фільтру в Ca^{2+} , Mg^{2+} формі |
|---|----------------|---------------------------|-----------------------------|------------|--|
| | | | Перміат | Концентрат | |
| Жорсткість, мгеку/дм ³ (Ж) | 7.90 | 1.65 | 0.40 | 5.30 | 2.40 |
| Лужність, мгеку/дм ³ (Л) | 5.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 2.31 |
| Концентрація кальцію, мгеку/дм ³ | 3.50 | 0.40 | 0.15 | 1.10 | 1.00 |
| Концентрація магнію, мгеку/дм ³ | 4.40 | 1.25 | 0.25 | 4.20 | 1.30 |
| pH | 7.99 | 4.66 | 5.40 | 3.64 | 7.20 |

Як видно з таблиці, запропонований підхід до обробки води забезпечує не лише високу стабільність води щодо карбонатних відкладень, що видно по хімічному складу концентрату, але і забезпечує її високу якість після очищення. Застосування фільтру з катіонітом Dowex MAC-3 в Ca^{2+} , Mg^{2+} формі дозволяє коригувати рН перміату, його жорсткість та лужність. При цьому відбувається часткова регенерація іоніту (переведення в H^+ -форму) на 30-40%, що зменшує витрату кислоти при його регенерації. В разі необхідності отримувати пом'якшену воду при коригуванні рН (друга стадія катионування) можна використовувати іоніт в Na^+ -формі (рис. 2). При цьому, навіть без застосування нанофільтрування або зворотнього осмосу досягнуто повного зниження лужності води при глибокому її пом'якшенні. В даному випадку воду можна знесолювати зворотнім осмосом без утворення відкладень карбонату або сульфату кальцію.

Головною проблемою, яка може перешкоджати впровадженню процесу стабілізації води на слабкокислотному катіоніті в кислій формі є регенерація катіоніту кислотою та утилізація кислих розчинів. Тому були проведені детальні дослідження процесів регенерації іоніту розчинами соляної кислоти (рис. 3-5). Як видно з рисунків, катіоніт Dowex MAC-3 легко регенерується розчинами соляної кислоти з концентраціями від 1 до 5 %. При цьому ступінь регенерації досягає ~ 100% при всіх концентраціях кислоти. Просто при зниженні кислотності регенераційного розчину зростає питома витрата реагенту (відношення об'єму регенераційного розчину до об'єму іоніту, $q_p=V_p/V_i$) на обробку іоніту. Так повної регенерації іоніту при концентрації кислоти 1% досягнуто при $q_p=14$, для 2%-ї кислоти при $q_p=12$, для 3%-ї кислоти при $q_p=10$, для 5%-ї кислоти при $q_p=6$.

Іншим важливим аспектом є те, що значна частина відпрацьованих регенераційних розчинів мала нейтральне середовище. Для 1%-ї кислоти (рис. 3) нейтральні значення рН ($K=0.0$ мгеку/дм³) спостерігаються до $q_p=10$ при досягненні ступеню регенерації 87%. Для 2%-ї кислоти (рис. 4,5) кислотність регенераційного розчину дорівнює нулю до $q_p=8$ (ступінь регенерації 85%), для 3%-ї кислоти до $q_p=4$ (ступінь регенерації 63%), для 5%-ї кислоти до $q_p=3$ (ступінь регенерації 62%).

Виходячи з отриманих результатів, можна сказати, що при контролі кислотності регенераційних розчинів, в разі вибраного катіоніту, його регенерацію можна проводити із задовільною ефективністю з отриманням нейтральних регенераційних розчинів (суміш розчинів хлориду кальцію та хлориду магнію). Причому ефективність регенерації зростає із зниженням початкової кислотності регенераційного розчину. Обмеженням при цьому є зростання об'ємів регенераційних розчинів при зниженні їх концентрацій, що ускладнює їх утилізацію.

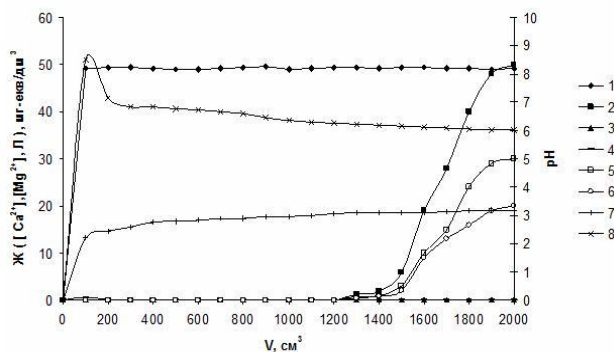


Рис.2. Залежність жорсткості (1;2), лужності (3;4), концентрації кальцію (5), магнію (6) та рН середовища (7;8) від об'єму розчину ($J=50$ мгеку/дм³; $[Ca^{2+}]=30$ мгеку/дм³; $[Mg^{2+}]=20$ мгеку/дм³; $L=3.2$ мгеку/дм³; $[NaCl]=10$ г/дм³, $[Na_2SO_4]=1.2$ г/дм³; $pH=7.8$) пропущеного послідовно через іоніт Dowex MAC-3 ($V_i=20$ см³) в кислій (1;3;7) та Na^+ (2;4;5;6;8) формі (ПОДЕ₂=3.957 геку/дм³; ПОДЕ₅=2.392 геку/дм³; ПОДЕ₆=1.565 геку/дм³).

Кращих результатів можна досягти при застосуванні дробної регенерації. При цьому, при регенерації катіоніту нейтральний відпрацьований регенераційний розчин направляється на утилізацію, а кислий розчин використовується повторно. Для повної регенерації іоніту використовується свіжий розчин кислоти, який після використання збирається і повторно застосовується для регенерації.

Ефективність підходу підтверджено експериментальними результатами, отриманими при використанні 3 та 5%-них розчинів соляної кислоти.

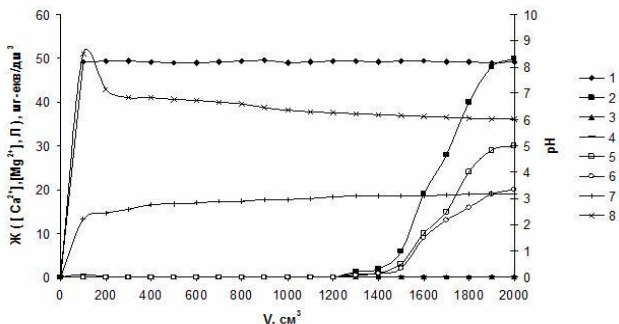


Рис.3. Зміна жорсткості (1), концентрації кальцію (2), магнію (3), кислотності (4), ступеню регенерації іоніту (5) від об'єму пропущеного розчину 1 %-ї соляної кислоти ($K=350$ мгекв/дм³) через іоніт Dowex MAC-3 ($V_i=20$ см³) в Ca²⁺, Mg²⁺ формі ($m_c(\text{Ca}^{2+})=44.5$ мгекв; $m_c(\text{Mg}^{2+})=45$ мгекв)

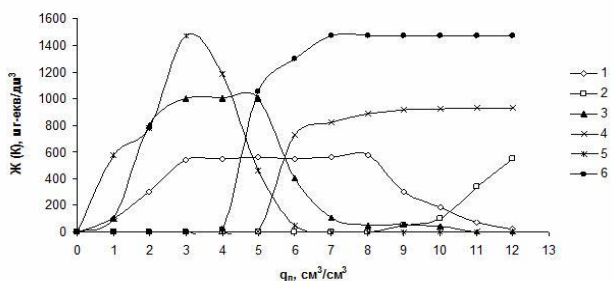


Рис.4. Вплив питомої витрати регенераційних розчинів соляної кислоти (q_n) з кислотністю 550 мгекв/дм³ (1;2), 928 мгекв/дм³ (3;4) та 1470 мгекв/дм³ (5;6) на вихідну жорсткість (1;3;5) та кислотність (2;4;6) при пропусканні їх через катіоніт Dowex MAC-3 в Ca²⁺, Mg²⁺ формі

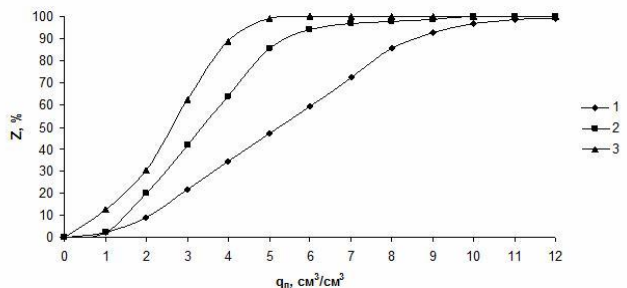


Рис.5. Залежність ступеню регенерації слабо кислотного катіоніту Dowex MAC-3 в Ca²⁺, Mg²⁺ формі від питомої витрати (q_n) розчинів соляної кислоти з кислотністю 550 мгекв/дм³ (1); 928 мгекв/дм³ (2) та 1470 мгекв/дм³ (3)

При використанні 3%-ї соляної кислоти (рис. 6,7) при першій регенерації використовували розчин кислоти ($q_n=10$), другу регенерацію іоніту після переведення його в Ca²⁺, Mg²⁺ форму проводили в 2 стадії. На першій стадії використовували відпрацьований регенераційний розчин з першої регенерації (останні 5 проб із кислотністю до 110 мгекв/дм³, $q_n=1-5$), на другій стадії використовували свіжий розчин кислоти ($q_n=6-10$). Так було проведено 4 регенерації з використанням в останніх трьох випадках відпрацьованих регенераційних розчинів.

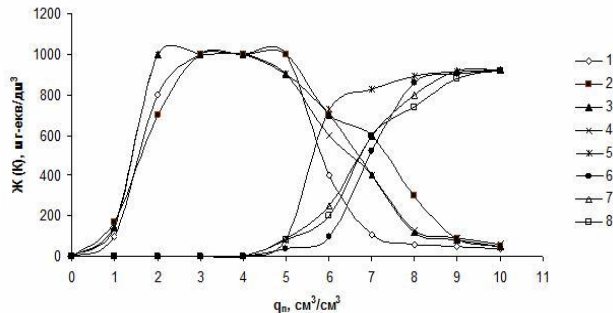


Рис.6 Залежність жорсткості (1; 2; 3;4) та кислотності (5; 6; 7; 8) регенераційних розчинів ($C_{\text{HCl}}=928$ мгекв/дм³) (1;5) (перший цикл регенерації), ($C_{\text{HCl}}=880$ мгекв/дм³, $Ж=120$ мгекв/дм³) (2;6) (другий цикл регенерації), ($C_{\text{HCl}}=870$ мгекв/дм³, $Ж=110$ мгекв/дм³) (3;7) (третій цикл регенерації), ($C_{\text{HCl}}=925$ мгекв/дм³, $Ж=110$ мгекв/дм³) (4;8) (четвертий цикл регенерації) від питомої витрати регенераційного розчину при повторному його використанні на першій стадії регенерації ($q_n=1-5$) (2;3;4;6;7;8) та соляної кислоти ($C_{\text{HCl}}=925$ мгекв/дм³) на другій стадії регенерації ($q_n=5-10$) при пропусканні через катіоніт Dowex MAC-3 в Ca²⁺, Mg²⁺ формі

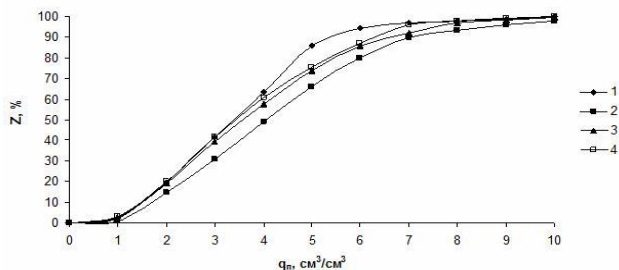


Рис. 7 Залежність ступеню регенерації катіоніту Dowex MAC-3 (1;2;3;4) від питомої витрати розчину соляної кислоти ($C_{\text{HCl}}=928$ мгекв/дм³) (1) (перший цикл регенерації) та питомої витрати повторно використовуваних регенераційних розчинів ($C_{\text{HCl}}=880$ мгекв/дм³, $Ж=120$ мгекв/дм³) (2) (другий цикл регенерації), ($C_{\text{HCl}}=870$ мгекв/дм³, $Ж=110$ мгекв/дм³) (3) (третій цикл регенерації), ($C_{\text{HCl}}=925$ мгекв/дм³, $Ж=110$ мгекв/дм³) (4) (четвертий цикл регенерації), на першій стадії регенерації ($q_n=1-5$) та соляної кислоти ($C_{\text{HCl}}=928$ мгекв/дм³) на другій стадії регенерації.

Як видно із рис. 6,7 в усіх випадках досягнуто практично повного відновлення ємності катіоніту. Гранична жорсткість нейтральних регенераційних розчинів ($q_n=1-4$) практично відповідала кислотності використаних регенераційних розчинів, або кислотності та жорсткості відпрацьованого регенераційного розчину. Кратність повторного використання регенераційних розчинів не впливає на ефективність регенерації. Низькі значення жорсткості в перших пробах ($q_n=1-2$) обумовлені розведенням регенераційних розчинів водою, що знаходиться в товщі іоніту на початку регенерації.

Подібні результати отримано і при повторному використанні кислих залишків при регенерації іоніту 5%-ною кислотою (рис. 8). В даному випадку питома

витрата регенераційного розчину, що забезпечує повне відновлення іоніту скоротилась до 8 об'ємів на 1 об'єм іоніту, а об'єм відпрацьованого нейтрального регенераційного розчину, який потрібно направляти на утилізацію, не перевищував трьох об'ємів іоніту.

вну регенерацію іоніту без застосування надлишку кислоти з отриманням нейтральних регенераційних розчинів, що суттєво спрощує процес їх утилізації.

3. Висновки

Показано, що ефективність стабілізаційної обробки води та її пом'якшення залежить від форми іоніту та лужності води. Іоніт в кислій формі забезпечує повне зниження карбонатної лужності води, проте ефективність пом'якшення (зниження жорсткості води) ніколи не перевищує її карбонатну лужність. Застосування іоніту в Na^+ формі призводить до підвищення рН середовища, практично не впливає на лужність води та забезпечує її ефективне пом'якшення.

Встановлено, що при застосуванні слабодисоційованих катіонітів в кислій формі (на прикладі Dowex MAC-3) на стадії попередньої обробки води можна досягти її повної стабільності до карбонатних відкладень в баромембранних процесах її очищення за рахунок часткового пом'якшення води та видалення гідрокарбонат-аніонів.

Вивчено процеси регенерації слабодисоційованого катіоніту розчинами соляної кислоти, показано, що в даних процесах можна досягти високої ефективності регенерації при отриманні нейтральних регенераційних розчинів. При проведенні дрібної регенерації з повторним використанням кислих відпрацьованих розчинів можна досягти повної регенерації іоніту без застосування надлишку кислоти з отриманням нейтральних регенераційних розчинів.

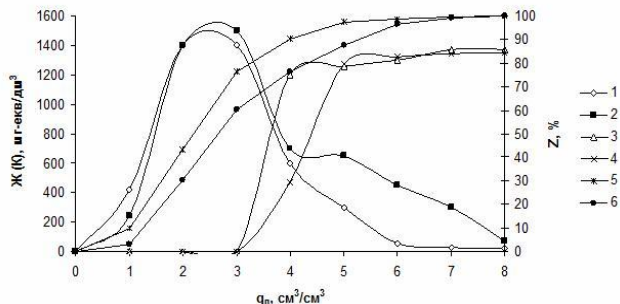


Рис.8 Залежність жорсткості (1,2), кислотності (3,4) розчинів соляної кислоти ($C_{HCl}=1370 \text{ мгекв}/\text{дм}^3$) та розчину ($C_{HCl}=1340 \text{ мгекв}/\text{дм}^3, Ж=110 \text{ мгекв}/\text{дм}^3$), ступеню регенерації катіоніту Dowex MAC-3 (5,6) від питомої витрати розчину соляної кислоти (1;3;5) та повторно використаного регенераційного розчину ($C_{HCl}=1340 \text{ мгекв}/\text{дм}^3, Ж=110 \text{ мгекв}/\text{дм}^3$) на першій стадії регенерації ($q_p=1-4$) та розчину соляної кислоти на другій стадії регенерації ($q_p=5-8$) (2;4;6)

На основі отриманих даних можна створити технологію регенерації слабодисоційованих катіонітів розчинами соляної кислоти, яка забезпечить по-

Література

1. Гомеля Н.Д., Шаблій Т.А., Носачева Ю.В. Кондиционирование воды для ресурсосберегающих систем водопользования // Экологические и ресурсосбережение.-2004.-№4.-С.55-58.
2. Шаблій Т.А., Макаренко И.Н., Голтвяницкая Е.В. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления // Энерготехнологии и ресурсосбережение.-2010.-№1.-С.53-58.
3. Беличенко Ю.П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. М.: Химия, 1990.-208с.
4. Оценка эффективности использования слабодисоційованного катіоніта Dowex MAC-3 в катіонном умягчении воды. /Е.В.Голтвяницкая, Т.А.Шаблій, Н.Д.Гомеля, С.С.Ставская // Вісник НТУУ «КПІ» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження».-2011.-№2(8)-С.87-92.