

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

на правах рукопису

ПИЛИПЕНКО ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

**БІКАРБОНАТ-ІОНУВАННЯ В МАЛОВІДХІДНИХ
ТЕХНОЛОГІЯХ КОНДИЦІОНУВАННЯ ТА ЗНЕСОЛЕННЯ
ВОДИ**

02.00.23 - Охорона навколишнього середовища та
раціональне використання природних ресурсів

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

Київ -1996



00760171 (M)

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у відділі іонного обміну Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної Академії Наук України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук,
Мамченко О.В.

Офіційні оппоненти:

доктор хімічних наук,
Бобоніч Ф.М.

доктор технічних наук,
Пономарьов М.І .

Провідна організація:

Інститут сорбції та проблем
ендоекології НАН України

Захист дисертації відбудеться 17 квітня 1996р. о 10⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01. 55. 01 Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України за адресою: 252142, Київ, бул. Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України

Автореферат розіслано 15 березня 1996р.

Вчений секретар

спеціалізованої ради,
доктор хімічних наук,
професор

В.Ю.Третинник

В.Ю.Третинник

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Іонообмінні технології знесолення води і коректування її мінерального складу знайшли застосування в багатьох галузях промисловості і побутового водопостачання. Однак, при використанні традиційних технологічних схем знесолення води, вилучення одного еквіваленту солей супроводжується скидами у водойми 3-4 еквівалентів електролітів. Один з напрямків захисту навколишнього середовища від скидів солей зі стоками є створення маловідхідних ресурсозберігаючих технологій знесолення води, що забезпечують зменшення витрат реагентів на регенерацію іонообмінних фільтрів і зниження споживання знесоленої води на власні потреби водопідготовчих установок.

Скидання солевих стоків пов'язане з підвищенням мінералізації вод поверхневих водоймищ. У Донбасі відмічені випадки, коли технологія, яка розрахована для знесолення води середньої мінералізації, ставала непридатною для знесолення води джерела, в яке скидалися солені стоки. Таким чином, створювані маловідхідні технології знесолення води повинні бути придатні не тільки для видалення солей з середньомінералізованих вод, але й для обробки вод з підвищеним солевмістом.

Крім того, підвищення мінералізації поверхневих водоймищ, а також, наявність в них, в результаті господарської діяльності, нітратів, потребує створення нових підходів до вирішення задачі отримання якісної питної води.

Аналіз стану проблеми показав, що одним з напрямків створення маловідхідних технологій знесолення води і поліпшення якості питної води є застосування методу бікарбонат-(карбонат-) іонування.

Метою дослідження є з'ясування основних факторів, що впливають на ефективність сорбції аніонів сильних кислот бікарбонат-(карбонат-) формами сильноосновних аніонітів типу I з різними структурними характеристиками; дослідження необмінної сорбції сильних електролітів слабодисоційованими формами аніонітів в рівноважних та нерівноважних умовах; обґрунтування нових технічних рішень, спрямованих на зменшення питомих витрат реагентів і води на власні нужди іонообмінних установок при знесоленні і зміні мінерального складу води іонами; створення нових ресурсозберігаючих схем знесолення води, включаючих стадію бікарбонат-(карбонат-) іонування.

Для досягнення мети дослідження необхідно вирішити такі завдання:

дослідити процес бікарбонат-(карбонат-) іонування вод з підвищеним вмістом хлоридів і сульфатів за допомогою сильноосновних аніонітів з різними структурними характеристиками;

обґрунтувати напрямки зниження питомих витрат бікарбонат-(карбонат-) - вміщуючих агентів при регенерації таких іонітів;

визначити умови використання вітчизняних аніонітів для видалення нітратів з вод хлоридно-сульфатного класу;

обґрунтувати спосіб зниження питомих витрат лужних реагентів на регенерацію слабоосновних аніонітів;

вивчити рівноважну необхідну сорбцію електролітів і динаміку їх десорбції з слабоосновних аніонітів.

Наукова новизна роботи визначається наступними результатами:

визначені фактори впливу на глибину усунення аніонів сильних кислот з вод хлоридно-сульфатного класу при обробці їх сильноосновними аніонітами з різними структурними й ємкісними характеристиками в режимі бікарбонат-(карбонат-) іонування;

вперше досліджені умови денітрифікації вод з підвищеним загальним вмістом аніонів сильних кислот з використанням вітчизняних сильноосновних аніонітів типу I. Виявлено значний вплив залишку нітрат-форми сорбентів в відрегенованому аніоніті на глибину видалення нітратів;

на основі результатів дослідження процесу регенерації сильноосновних аніонітів у нітрат-формі і змішаній хлорид-сульфат-нітрат-формі запропонований метод розрахунку залишку нітрат-форми у шарі відрегенованого сорбенту;

виявлений ефект виключення електролітів з гелевої фази слабоосновних аніонітів та обґрунтована модель цього явища, яка оснований на уявленнях про зміну властивостей води, гідратуючої необхідно сорбований електроліт і матрицю іоніта. Доведено придатність моделі квазігомогенної будови зерна для розрахунків масопереносу необхідно сорбованих електролітів в гранулах пористих слабоосновних іонітів.

Практична значимість одержаних результатів полягає в наступному:

знайдені умови проведення процесу бікарбонат-(карбонат-) іонування вод хлоридно-сульфатного класу з мінімальними витратами реагентів. Розроблений спосіб регенерації сильноосновних аніонітів, спрямований на скорочення питомих витрат бікарбонату натрію;

обгрунтовані ресурсозберігаючі технологічні схеми знесолення води, що включають стадію бікарбонат-(карбонат-) іонування;

запропонований безвідхідний спосіб знесолення води методом $\text{NH}_4^+ \text{-HCO}_3^-$ іонування, який дозволяє скоротити витрати регенераційного агенту до значення меншого, ніж стехіометричне;

розроблена конструкція і обгрунтовано режим експлуатації побутового водоочисника з іонітною загрузкою, який забезпечує отримання питної води, що відповідає показникам ДОСТ;

відпрацьована і впроваджена технологія регенерації слабоосновних аніонітів при близьких до стехіометричних витратах реагента, яка забезпечує утилізацію відпрацьованих регенераційних розчинів сильноосновних іонітів;

на основі теорії динаміки десорбції необхідно сорбованих електролітів з щільного шару макропористого аніоніту в рамках моделі квазігомогенної будови зерна сорбенту отримані дані, що дозволяють оптимізувати процес відмивки ОН-фільтрів першого ступеня знесолюючих установок.

Робота виконувалась у рамках науково-дослідницьких робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. Думанського НАН України згідно рішення бюро ВХХТ НАН України від 18 жовтня 1994 р., протокол №7 "Розробка концепції створення ресурсозберігаючих технологічних схем знесолення та кондиціонування води на підприємствах теплоенергетики та інших галузей промисловості" (№ держ. реєстрації 0195U011333); постанови ДКНТ України №12 від 04.05.92 р. "Розробка безстічних технологій часткового та повного знесолення води іонітами" (№ держ. реєстрації UA10110493P); рішення Комісії Президії Ради Міністрів УРСР з питань науково-техничного прогресу по програмі "Питна вода", протокол №85 від 24.04.91 "Обгрунтувати спосіб зниження концентрації сульфатів, хлоридів і нітратів в питній воді із використанням побутового водоочисника з іонітною загрузкою" (№ 0193U018583).

На захист винесені такі положення.

модель необхідної сорбції сильних електролітів слабодисоціюючими формами аніонітів;

висновки про лімітуючу стадію десорбції необхідно сорбованих електролітів з щільного шару макропористого слабоосновного аніоніту;

метод розрахунку кількості нітрат-форми в відрегенерованому іоніті;

спосіб регенерації сильноосновних аніонітів зі скороченими питомими витратами бікарбонату натрію;

ресурсозберегаючі технології знесолення води і регенерації аніонітів.

Апробація досліджень. Матеріали досліджень були викладені на Всесоюзній нараді "Розробка і впровадження перспективних фізико-хімічних методів очистки стічних вод." (Черкаси, 1989 р.), науковій конференції Інституту колоїдної хімії і хімії води (1990 р.), 13 Республіканській науково-технічній конференції "Хімія і технологія води" (Київ, 1991 р.), Міжнародній нараді "Нові (нетрадиційні) технології водоподготовки на ТЕС". (1995 р.)

Публікації. По матеріалах досліджень опубліковано 3 статті і тези 1 доповіді.

Структура дисертаційної роботи. Дисертація включає вступ, п'ять розділів, висновки, список літературних джерел, що цитуються (176 н.), додаток. Робота виконана на 167 сторінках друкованого тексту, вміщує 33 малюнки і 24 таблиці.

Особистий внесок дисертанта. Мета і завдання роботи сформульовані при безпосередній участі автора. Експериментальні дослідження, їх аналіз, обґрунтування основних наукових положень дисертації, що висвітлюють її наукову новизну і практичну значимість і виносяться на захист, виконані особисто автором.

З М І С Т Р О Б О Т И

СУЧАСНИЙ СТАН ТЕХНОЛОГІЇ HCO_3^- (CO_3^{2-}) ІОНУВАННЯ ВОДИ.

Іонообмінна обробка води на станціях водопідготовки може вирішувати дві задачі - часткове або глибоке знесолення води і коректування її мінерального складу, наприклад пом'якшення води та зміну її аніонного складу.

Застосування традиційної технології знесолення води іонами, яка базується на використанні H-OH -іонування економічно виправдано для вод з солевмістом до 1 кг/м^3 . Аналіз літератури показав, що включення стадії бікарбонат-(карбонат-) іонування в технології знесолення води може розширити область їх використання (наприклад, DESAL-процес дозволяє реалізувати знесолення високомінералізованих вод з сухим залишком більше ніж $2,5 \text{ кг/м}^3$) і робить можливим організацію процесу регенерації сорбентів з питомими витратами реагентів нижче за стехіометрію, наприклад, при використанні солей вугільної кислоти, як регенераційних агентів.

При коректуванні мінерального складу води бікарбонат-(карбонат-) іонування використовується для трансформації постійної твердості у тимчасову

і усунення аніонів сильних кислот, в тому числі - нітратів. На відміну від інших методів денітрифікації води іонами - HCO_3^- - (CO_3^-) -іонування води дозволяє кондиціонувати воду з підвищеною мінералізацією, що є актуальним для багатьох регіонів України.

Обмін хлоридів, сульфатів і нітратів на гідрокарбонат-(карбонат-) іони може здійснюватись з використанням як слабоосновних, так і високоосновних аніонітів, причому регенерація останніх іде в одну стадію. Однак, для організації маловідхідних ресурсозберігаючих процесів знесолення води необхідно визначити напрямки скорочення питомих витрат бікарбонат-(карбонат-) вміщуючих реагентів на регенерацію сильноосновних іонітів.

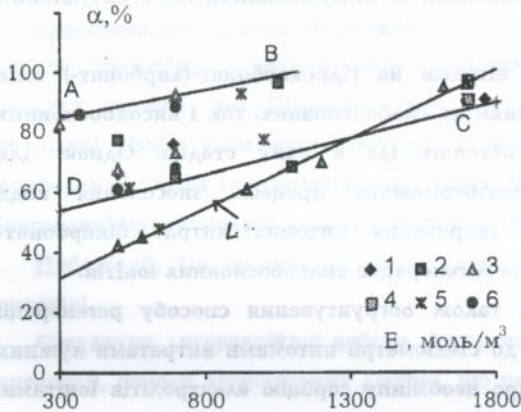
Для рішення цих завдань, а також обґрунтування способу регенерації слабоосновних іонітів близькими до стехіометрії питомими витратами лужних реагентів необхідна інформація про необхідну сорбцію електролітів іонами. Аналіз літератури показав, що експериментальні дані, які стосуються необхідної сорбції електролітів сильнодисоційованими іонами задовільно інтерпретуються в рамках існуючих теорій необхідної сорбції. Для слабодисоційованих форм іонітів експериментальні дані про необхідну сорбцію сильних електролітів в рівноважних умовах суперечні. Нерівноважна сорбція електролітів слабкодисоціюючими сорбентами в рамках існуючих теоретичних моделей не вивчалась.

На основі аналізу літератури окреслено коло завдань, рішення яких дозволить використати бікарбонат-(карбонат-) іонування в маловідхідних ресурсозберігаючих технологіях знесолення води і коректування її мінерального складу.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ БІКАРБОНАТ-(КАРБОНАТ-) ІОНУВАННЯ ДЛЯ ВОД З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ АНІОНІВ СІЛЬНИХ КИСЛОТ.

Трансформація води хлоридно-сульфатного класу в воду бікарбонатного класу з застосуванням сильноосновних іонітів дозволяє одержувати з некондиційної води воду питної якості і використовувати у процесі знесолення води слабокислотні катіоніти, які регенеруються стехіометричною кількістю кислоти. Для виявлення основних факторів, впливаючих на цей процес досліджена динаміка сорбції хлорид- і сульфат- іонів з модельних розчинів з підвищеним вмістом аніонів сильних кислот бікарбонат-(карбонат-) формами сильноосновного аніоніта АВ-17-8 і його хімічних аналогів АВ-17-2П і САВ 990,

макропориста структура яких дозволяє вилучати не тільки аніони сильних кислот, але й природні органічні сполуки.



Мал. 1. Залежність ступеню вилучення аніонів сильних кислот (α) з фільтрату від значення обмінної ємності аніонітів АВ-17-8, АВ-17-2П і САВ 990 (E). ABCD - область бікарбонат-(карбонат)-іонування розчинів с молярною концентрацією 20-25 моль/дм³; 1,2,3 - вилучення хлорид-іонів, 4,5,6 - вилучення сульфат-іонів іонами АВ-17-8, АВ-17-2П, САВ 990, відповідно; L - бікарбонат-іонування хлорид-вміщуючих розчинів з молярною концентрацією 10 ммоль/дм³ з застосуванням аніоніту АВ-17-8.

і витісняються в процесі очищення води, і вхідної концентрації аніонів сильних кислот на величину α .

Другою важливою характеристикою процесу бікарбонат-(карбонат)-іонування води хлоридно-сульфатного класу є ступінь використання обмінної ємності (β), зниження якої у випадку неповної регенерації сорбентів досягає 20-23%. Величина питомого об'єму обробленої за фільтроцикл води ($V_{\text{фит}}$) з цими характеристиками і відновленою у процесі регенерації обмінною ємністю сорбентів (E) і вихідною концентрацією аніону у розчині (C_0) зв'язана співвідношенням:

$$V_{\text{фит}} = (\beta \times E) / (\alpha \times C_0) \quad (1)$$

Таким чином, поліпшення характеристик процесу бікарбонат-(карбонат)-іонування можливо при організації процесу регенерації сорбентів в режимі, що дозволяє досягати більших величин відновлюваної обмінної ємності аніонітів і раціонального використання цієї ємності.

На основі одержаних експериментальних даних доведена можливість бікарбонат-(карбонат) іонування вод хлоридно-сульфатного класу з підвищеним вмістом аніонів сильних кислот, при неповному відновленні обмінної ємності сорбентів. Глибина вилучення аніонів сильних кислот з модельних розчинів

(α) корелює зі значенням обмінної ємності сорбентів, відновленої в процесі їх регенерації. Така кореляція відбиває вплив структурних характеристик сорбентів, заряду іонів, що поглинаються

Дослідження процесу регенерації сильноосновних іонообмінників в хлорид- і сульфат- формах розчинами бікарбонату і карбонату натрію. Для визначення ефективності регенерації іонітів АВ-17-8, АВ-17-2П, САВ 990, насичених аніонами сильних кислот, вивчалась обробка сорбентів розчинами з молярними концентраціями еквівалентів бікарбонат- і карбонат- іонів $0,25-1,0$ моль/дм³. Аналіз одержаних залежностей ступеню регенерації сорбентів ($E/E_{повн.}$) від питомих витрат реагентів показав, що на ефективність регенерації іонітів впливає величина повної ємкості сорбентів ($E_{повн.}$), структурні характеристики іонітів, тип регенеруючого агента і концентрація регенераційного розчину. Вплив останнього фактору пов'язаний з концентраційно-валентним ефектом. Така інформація дає можливість визначити область застосування сорбентів різної структури і шляхи підвищення ефективності регенерації за рахунок зміни концентрації регенераційних розчинів і типу регенераційного агента.

Дослідження процесу усунення нітратів з питної води.

Одержані експериментальні дані свідчать про можливість глибокого усунення нітрат-іонів в процесі бікарбонат-іонування води з використанням вітчизняних сильноосновних аніонітів АВ-17-8 і АВ-17-2П. Наприклад, ступінь усунення нітратів з розчину з молярною концентрацією іонів 5 ммоль/дм³ в процесі його бікарбонат-іонування складає не менше ніж 95% у випадку повністю відрегенованих сорбентів.

Однак, на глибину денітрифікації впливають такі фактори, як значення робочої обмінної ємкості відрегенованих аніонітів і загальний солеміст оброблюваних вод. На аніонітах з малим ступенем відновлення обмінної ємкості по бікарбонат-іонах (440 і 470 моль/дм³ для АВ-17-8 і АВ-17-2П, відповідно), ступінь видалення нітратів з фільтрату знижується до 70% . При денітрифікації вод хлоридно-сульфатного класу зниження загального солемісту розчину в $2,3$ рази, за рахунок зменшення концентрації хлоридів і сульфатів, веде до зростання ступеню усунення нітрат-іонів з 90% до $98-99\%$.

Важливим фактором, обумовлюючим якість денітрифікації вод хлоридно-сульфатного класу є залишкова частка нітрат-форми в шарі відрегенованого сорбенту: чим вона вища, тим менша ступінь видалення нітратів з питної води.

Область раціонального застосування бікарбонат-іонування в процесі денітрифікації вод з підвищеною кількістю аніонів сильних кислот в питному водопостачанні залежить від величини обмінної ємкості сорбентів по бікарбонат-іонах і повноти витіснення нітрат-іонів з шару іоніта. Встановлено,

що частка нітрат-форми від повної обмінної ємкості відрегенованих іонітів не повинна перевищувати 2-3%, тому що при більших значеннях цієї величини спостерігається різке збільшення кількості нітрат-іонів у фільтраті.

Метод розрахунку залишкової долі нітрат-форми сорбенту в іонітах.

Виходячи з припущення, що витіснення NO_3^- іону з шару іоніту на останніх етапах регенерації не залежить від процесу витіснення інших іонів, одержано співвідношення для визначення залишкової частки нітрат-форми в відрегенованому іонітному фільтрі (X_{NO_3}) при заданих питомих витратах реагенту на регенерацію змішаної форми іонообмінника ($P_{см}$):

$$X_{NO_3} = X_{NO_3} [1 - (1/E_{повн.}) / (K_{NO_3} / (E_{см} P_{см} + 1/ E_{повн.}))] \quad (2)$$

де, X_{NO_3} - вихідна частка нітрат-форми в сорбенті; $E_{повн.}$ - повна обмінна ємкість іоніта, моль/м³; K_{NO_3} - константа, що характеризує регенеруємість нітрат-форми іоніта; $E_{см}$ - обмінна ємкість відрегенованої змішаної форми іоніта при даних питомих витратах реагенту, моль/м³.

Таблиця 1.

Залишкова частка нітрат-форми сорбента в відрегенованому іоніті.

Питомі витрати реагента, моль на моль вит. іонів	Робоча обмінна ємкість іоніта, моль/м ³	Залишкова частка нітрат-іонів, %	
		Експериментальні значення	Розраховані значення
1,2	620	8,52	8,85
1,4	950	7,89	7,92
1,6	1088	7,51	7,38
1,8	1200	7,14	6,9
2,0	1300	6,76	6,46
2,68	1570	5,26	5,23
3,63	1690	4,1	4,23

Для випадку, коли частка нітрат-форми в іоніті АВ-17-8, насиченому аніонами сильних кислот, була 10,4%, розраховали значення залишкової кількості нітрат-форми за рівнянням (2) при регенерації іоніту АВ-17-8 розчином бікарбонату натрію з молярною концентрацією 0,7 моль/дм³ і порівняли обчисленні та експериментальні величини залишкової частки нітрат-форми.

Одержані дані (таб.1) свідчать про задовільну збіжність розрахованих і експериментальних величин.

Шляхи зниження витрат бікарбонату натрію при бікарбонат-іонуванні нітрат-вміщуючих вод. Для практично повного витіснення нітрат-іонів з іоніту в процесі його регенерації і досягнення за рахунок цього значної глибини видалення нітратів з мінералізованих вод, запропонований спосіб регенерації

сильноосновних сорбентів, де спочатку іоніт переводять в сульфат-форму, а потім - здійснюють його регенерацію бікарбонат-вміщуючим розчином.

Переведення змішаної хлоридно-сульфатно-нітратної форми сорбента переважно в сульфатну форму можливо не тільки при обробці іоніта сульфат-вміщуючим розчином, але й у випадку денітрифікації сульфат вміщуючих вод за рахунок додаткового пропускання води крізь відпрацьований фільтр.

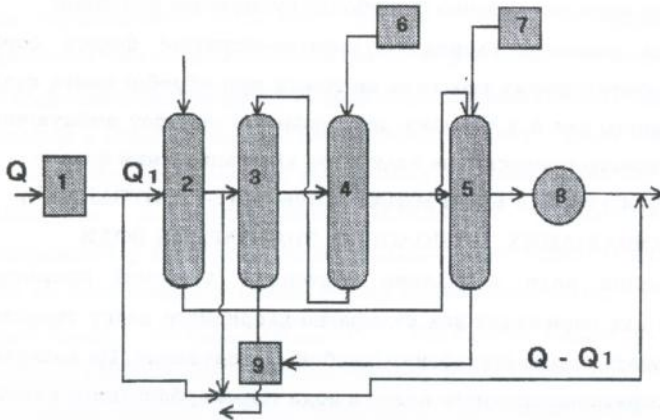
ЗАСТОСУВАННЯ БІКАРБОНАТ-(КАРБОНАТ-) ІОНУВАННЯ В МАЛОВІДХІДНИХ ТЕХНОЛОГІЯХ ЗНЕСОЛЕННЯ ВОДИ

Для отримання води з заданим значенням лужності пропонується використовувати для опріснення вод сульфатно-хлоридного класу технологічні схеми, що включають стадію бікарбонат-(карбонат-) іонування. Це дозволяє перевести води сульфатно-хлоридного класу в води гідрокарбонатного класу і дає можливість організації процесу регенерації іонообмінних фільтрів при знижених витратах реагентів.

Одна з запропонованих схем представлена на малюнку 2.

При фільтруванні води крізь аніонообмінник у бікарбонат-формі (2) частина аніонів сильних кислот обмінюється на бікарбонат-іони. Це дає можливість у стандартній схемі знесолення води застосувати ступінчато-протитічні Н-катіонітові фільтри (3,4), предвключений корпус яких загрузжений слабокислотним катіонообмінником (3). Головний корпус Н-катіонітового фільтра загрузжений сульфокатіонітом (4). У роботі розглянуті умови експлуатації іонообмінних фільтрів, при яких досягається висока якість знесоленої води при зміні її вихідного солевмісту в широких межах (0,3-1,5кг/м³). Регенерація аніонітового фільтра (5), завантаженого слабоосновним іонітом може бути здійснена стехіометричною кількістю лужного реагенту, причому як такий реагент можливо використовувати відпрацьовані регенераційні розчини фільтрів бікарбонат-(карбонат-) іонування води.

Запропонована технологія з предвключеним фільтром в бікарбонат-(карбонат-) формі може забезпечити скорочення питомих витрат реагентів в 1,5-2 рази порівняно з традиційною технологією. Однак, для реалізації такої можливості необхідно відпрацювати заходи, які спрямовані на зменшення витрат лужного агента на регенерацію сильноосновного іоніта, для того щоб надлишок реагента повністю утилізувався при регенерації слабоосновного сорбенту.



Мал. 2. Принципова схема опріснення води з предвключеним іонітовим фільтром в HCO_3^- - формі.

1-освітлювач; 2 - HCO_3^- - іонітовий фільтр; 3 - слабокислотний катіонітовий фільтр в Н-формі; 4 - Н-катіонітовий фільтр з сульфокатіонітом; 5 - слабоосновний фільтр в OH^- або в HCO_3^- - формі; 6 - ємкість для кислоти; 7 - ємкість для лугу; 8 - декарбонізатор знесоленої води; 9 - ємкість для нейтралізації відпрацьованих регенераційних розчинів.

Дослідження процесу порційної регенерації хлорид- і сульфат- форм сильноосновного аніоніта АВ-17-8 розчинами бікарбонату натрію виявило, що скорочення фактичних питомих витрат бікарбонат-вміщуючого реагента при такому способі регенерації сильноосновного сорбента не відбувається. Однак, проведення спільної регенерації фільтрів, завантажених сильноосновним і слабоосновним аніонітами при пропусканні розчинів спочатку крізь сильноосновний, а потім слабоосновний іоніти, дозволяє досягнути стехіометричних витрат лужного агенту.

При окремій регенерації фільтрів з аніонітною загрузкою скорочення витрат лугу на регенерацію слабоосновного аніоніту до значень, наближених до стехіометрії, можливо при використанні гнучко-спарених аніонітових фільтрів (таб.2), або використанні порційної схеми регенерації слабоосновного іонообмінника. При цьому, відведений на регенерацію аніонообмінний фільтр спочатку обробляють лужним розчином попередньої регенерації, а потім розчином свіжого лугу, витрати якого дорівнюють робочій обмінній ємкості іонообмінника, завантаженого в апарат. Кислу й нейтральну частини

Таблиця 2.

Технологічні показники ОН-іонування води в потічних, ступінчато- протитічних і гнучко- спарених фільтрах при регенерації іонітів розчинами гідроксиду натрія.

Тип фільтра	Іоніт	Кислотність	Робоча	Питомі	Питомі
		Н-іонованої води, моль/м ³	обміна ємкість іоніта, моль/м ³ іоніту	витрати лугу, моль на моль пог- линнутих іонів	витрати води на відмивку іоніта, м ³ /моль
Потічний - потічний Ступінчато- протитічний	АН-31	3 - 6	900 - 1000	1,4 - 1,6	8
	АН-22	7 - 12	900 - 1000	1,4 - 1,6	5
	АН-31	3 - 6	1300 - 1600	1,0	5
Ступінчато- протитічний	АН-31 (в предвкл.) АВ-17 (в головному)	3 - 6	1000 - 1100	1,0	7
Гнучко - спарений	АН-31	3 - 6	1800 - 1200	1,0	4
Гнучко - спарений	АН-22	7 - 12	1400 - 1500	1,0	3

відпрацьованого регенераційного розчину відкидають, а лужну частину розчину й відмивочної води використовують при регенерації наступного фільтру. Концентрація лугу в такому розчині визначається питомими витратами води на відмивку іоніта і заданою кількістю лугу в оборотньому розчині, яка повинна забезпечувати повне відновлення ємкості слабоосновних іонітів.

Об'єм відмивочних вод слабоосновного аніонообмінника визначається гідродинамічними умовами процесу відмивки, структурою аніоніта, і для його визначення потрібні додаткові дослідження рівноважної і нерівноважної необхідної сорбції електролітів, які можуть використовуватися як регенераційні агенти.

$\text{NH}_4^+ - \text{HCO}_3^-$ - іонування вод хлоридно-сульфатного класу.

Використання легких речовин, як регенеруючих агентів іонітів, дозволяє знизити витрати регенерантів до величин значно менших стехіометричних. До таких речовин відносяться солі бікарбонату і карбонату амонію, властивість яких розкладатися при підвищенні температури може використовуватися для

організації технології знесолення води з циркуляцією регенераційного агента в замкнутому контурі: регенерація іонітів - іонування води.

Використання бікарбонату (або карбонату) амонію в технологічній схемі знесолення води ґрунтується на реакції:



Вихідна вода фільтрується послідовно крізь катіонообмінник в амонійній формі й аніонообмінник в бікарбонат-формі. Іонована вода поступає в дегазатор, де бікарбонат амонію відділяється від води. Конденсат випару дегазатора, вміщуючий бікарбонат амонію, використовується для регенерації іонітних фільтрів.

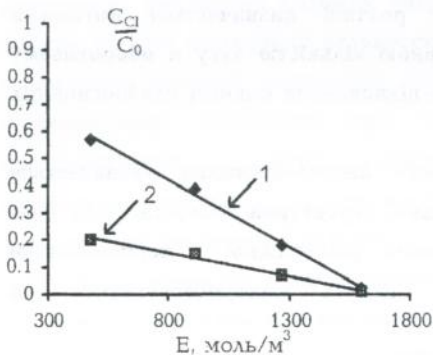
Для обґрунтування раціонального режиму HCO_3^- - іонування води по такій схемі досліджена ефективність регенерації сильноосновного іоніту АВ-17-8, відпрацьованого в процесі поглинання аніонів сильних кислот, бікарбонатом амонію і визначено, як впливає повнота відновлення робочої обмінної ємності аніоніта й організація процесу регенерації шару сорбента на склад фільтрату.

При відновленні обмінної ємності аніоніта використовували розчини бікарбонату амонію з молярними концентраціями 0,25 і 1,0 моль/дм³. Операцію регенерації здійснювали в двох режимах: паралельнотічному і протитічному відносно потоку оброблюваної води, що пропускали згори вниз. В умовах протитічного режиму регенерації, шар іоніта був у псевдозрідженому стані.

Ступінь розширення шару становила 25±5%.

Результати дослідження процесу регенерації аніоніта в хлор- і сульфат-формах розчинами бікарбонату амонію погоджуються з результатами отриманими раніше для бікарбонату натрію.

Ступінь поглинання аніонів сильних кислот (хлоридів і сульфатів) аніонітом АВ-17-8 у бікарбонат-формі визначається глибиною і способом організації процесу регенерації іоніта. На малюнку 3 показані залежності середньої відносної концентрації



Мал. 3. Залежність концентрації хлор-іонів у фільтраті від відновленої обмінної ємності аніоніта АВ-17-8, відрегенерованого у паралельнотічному (1) і протитічному (2) режимах відносно потоку фільтрату розчинами бікарбонату натрію

хлоридів в фільтраті від значення відновленої обмінної ємності сорбента при паралельнотічному і протитічному режимах регенерації. Залежності мають лінійний характер і дозволяють визначити якість одержуваного фільтрату при будь якій ступені регенерації іонообмінного фільтра. У випадку протитічної регенерації аніоніта якість фільтрату значно поліпшується, і навіть при малих значеннях відновленої обмінної ємності (530 моль/м^3) ступінь вилучення хлоридів іонообмінником складає 80%.

Здійснені дослідження дозволяють підібрати режим регенерації сильноосновного аніоніта в стандартних паралельнотічних фільтрах розчинами бікарбонату амонію, який забезпечує відповідну якість фільтрату в залежності від складу оброблюваної води, як при паралельнотічній, так і протитічній організації процесу.

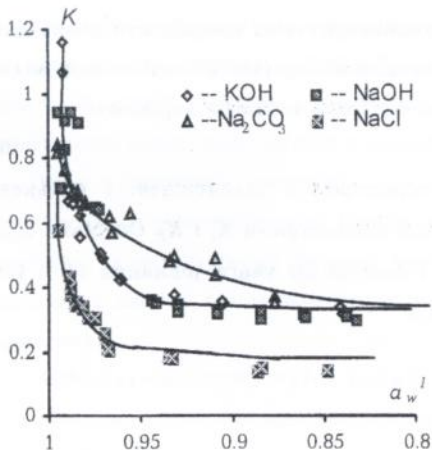
НЕОБМІННА СОРБЦІЯ ЕЛЕКТРОЛІТІВ СЛАБОДИСОЦІЮЮЧИМИ АНІОНІТАМИ

Рівноважна необмінна сорбція електролітів слабоосновним іонітом гелевої структури АН-22-8.

На відміну від сильнодисоціюючих форм іонів, необмінна сорбція електролітів в умовах практично повної відсутності дисоціації іоногенних груп мало вивчена, а існуючі дані протилежні і не дозволяють відповісти на питання про наявність ефекту виключення електролітів з гелевої фази сорбенту. В

зв'язку з цим досліджена необмінна сорбція гідроксидів калію і натрію, карбонату натрію і хлориду натрію гелевим слабоосновним аніонітом АН-22-8 у формі вільної основи. Рівноважну сорбцію електролітів вивчали по методиці з розділенням фаз.

На основі ізоTERM необмінної сорбції електролітів аніонітом АН-22 побудовані залежності коефіцієнтів розподілу електролітів (K) від активності розчинника (води) у зовнішньому розчині (a_w^I) (мал. 4). Аналіз залежностей показує, що у



Мал. 4. Залежність коефіцієнта розподілу електролітів (K) від активності води у зовнішньому розчині (a_w^I).

всіх досліджених системах зі зростанням рівноважної концентрації електролітів спостерігається ефект їх виключення з гелевої фази іоніта. Відмінність між одержаними залежностями K від a_w^I пояснюється у випадку необхідної сорбції карбонату натрію подвоєним зарядом і розміром CO_3^{2-} -іону, а у випадку сорбції хлориду натрію - наявністю груп сорбента в сольовій формі, частка яких не перевищує 2% від повної обмінної ємкості аніоніта по аніонах сильних кислот.

На основі аналізу залежностей коефіцієнта розподілу електролітів між зовнішнім розчином і фазою сорбента від активності води у зовнішньому розчині запропонована модель необхідної сорбції електролітів слабодисоціюючими формами іонітів. Припустим, що в гелевій фазі іоніта присутні кластери води, гідратуючі матрицю сорбента. Нехай ϵ критична концентрація електролітів у кластері m_k^σ , при підвищенні якої орієнтуюча дія іонів електролітів на молекули води веде до зміни взаємодії між водою і матрицею сорбента, яке супроводжується різким зменшенням значення K (мал.4). Оскільки кластери води можуть мати різний розмір, величина m_k^σ для різних кластерів може відрізнятися, але в відносно вузьких межах. При значеннях m_1^σ у кластері меншим за m_k^σ справедливо рівняння:

$$m_1^\sigma / m^I = K_1, \quad (4)$$

При величині m_2^σ у кластері більшим за m_k^σ рівняння має вигляд:

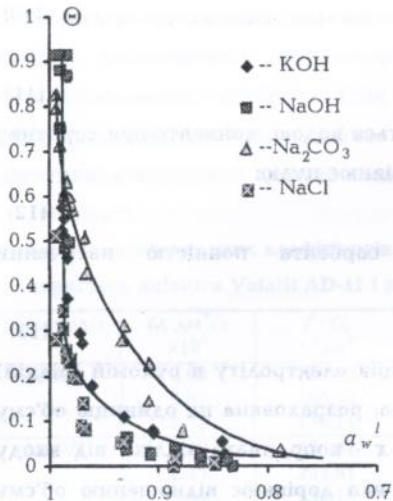
$$m_2^\sigma / m^I = K_2 \quad (5)$$

У рівняннях (3), (4) значення K_1 і K_2 характеризують коефіцієнти розподілу в кластерах з підвищеною і низькою розчинною здатністю сорбованої води. Молярна концентрація електроліту в зерні сорбента в цілому дорівнює:

$$m^\sigma = m_1^\sigma \times n_{1w}^\sigma / n_w^\sigma + m_2^\sigma \times n_{2w}^\sigma / n_w^\sigma, \quad (6)$$

де, n_{1w}^σ і n_{2w}^σ - число молів води в кластерах з підвищеною і низькою розчинною здатністю, які характеризуються параметрами K_1 і K_2 . Оскільки $n_{1w}^\sigma + n_{2w}^\sigma = n_w^\sigma$, позначаючи $n_{1w}^\sigma / n_w^\sigma$ як ϑ і беручи до уваги рівняння (4) і (5), співвідношення (6) можна подати у вигляді:

$$m^\sigma / m^I = K_1 \times \vartheta + K_2 \times (1-\vartheta), \quad (7)$$



Мал. 5. Залежність функції розподілу розчинника між двома видами кластерів, гідратуючих матрицю іоніта (3), від активності води у зовнішньому розчині (a_w).

монотонний характер, що вказує на зміну структури кластерів в широкому інтервалі зміни активності води в зовнішньому розчині.

Динаміка десорбції необмінно поглинутих електролітів в щільному шарі макропористого аніоніта Vofatit AD-41. Порівняння ізотерм необмінної сорбції електролітів (гідроксидів натрію, калію, амонію та азотної кислоти) макропористим іонітом Vofatit AD-41 і іонітом з гелевою структурою АН-22-8 дає можливість зробити висновок, що більша частина електролітів після регенерації іоніта знаходиться в макропорах сорбента.

Тому динаміку десорбції головної частини необмінно поглинутого електроліту з макропористих іонітів можна описати теоретичною моделлю, яка допускає квазігомогенну будову зерна. Система рівнянь теоретичної моделі динаміки сорбції в щільному шарі матеріалу включає рівняння балансу маси сорбтиву:

$$V(\partial C/\partial x) + \varepsilon (\partial C/\partial \tau) + (1 - \varepsilon) \times (\partial a/\partial \tau) = 0, \quad (8)$$

рівняння дифузії сорбтиву всередині пористої частинки:

$$\partial a/\partial \tau = D \nabla^2 a,$$

рівняння зовнішньої масопередачі:

Згідно розглянутої моделі, функція ζ визначає розподіл води між двома видами кластерів. Залежності ζ від a_w для досліджених систем зображені на малюнку 5. Одержані дані показують, що луги й хлорид натрію мають однакову здатність до дегідратації матриці слабоосновного іоніта, і що наявність дисоційованих груп не впливає на взаємодію електроліта з матрицею сорбента. Однак, такий висновок може бути правомірним, коли дисоційована тільки невелика частка іоногенних груп сорбента.

Залежність ζ від a_w при необмінному поглинанні карбонату натрію вільноосновною формою іоніта має

$$\partial a / \partial \tau = \beta(C - C'), \quad (10)$$

рівняння ізотерми сорбції:

$$a = \varphi(C), \quad (11)$$

Оскільки десорбція електроліту здійснюється водою, концентрація сорбтиву при вході в шар аніоніта в будь який час дорівнює нулю:

$$(0, \tau) = 0, \quad (12)$$

На початок відмивки іоніта шар сорбента повністю насичений електролітом:

$$a(x, 0) = a_0 \quad (13)$$

у співвідношеннях (8)-(13): C - концентрація електроліту в рухомій (рідкій) фазі; a - величина питомої сорбції електроліта, розрахована на одиницю об'єму зерен іоніта; V - лінійна швидкість; τ - час; x - координата відліку від входу елюента в шар іоніта; ε - порізність шару, яка дорівнює відношенню об'єму міжзернових порожнин до об'єму шару; D - ефективний коефіцієнт дифузії електроліта в гранулі іоніта; β - кінетичний коефіцієнт зовнішньої масовіддачі; C' - величина концентрації сорбтиву на зовнішній поверхні частинки; a_0 - величина сорбції, рівноважна до концентрації електроліта в міжзерновому просторі шару до початку відмивки сорбента.

Для лінійної ізотерми сорбції, яка відповідає експериментальним даним для необхідної сорбції електролітів макропористим аніонітом, є аналітичне асимптотичне рішення задачі:

$$C/C_0 = 0, \mathcal{A} [1 - \operatorname{erf} \xi], \quad (14)$$

де,

$$\xi = \frac{C_0 Q \tau / a_0 m_3 - C_0 E W / a_0 m_3 - 1}{\mathcal{A} R C_0 Q / 15 D a_0 m_3 + Q \rho / \beta m_3} \sqrt{t}; \quad (15)$$

C_0 - концентрація розчину електроліта в міжзерновому просторі до початку процесу десорбції, моль/дм³; m_3 - маса іоніта в щільному шарі сорбента, кг; Q - об'ємні витрати води в процесі відмивки іоніта, дм³/с; W - об'єм іоніта у щільному шарі, дм³; R - радіус зерен іоніта, м; ρ - відносна густина іоніта, яка дорівнює відношенню маси іоніта до об'єму його зерен, кг/дм³.

Адекватність теоретичної моделі дійсному процесу підтверджується експериментальними залежностями ξ від $Q\tau$, які лінійні в інтервалі значень $-1 < \xi < 1$ для всіх вивчених систем.

Аналіз одержаних залежностей дозволив визначити лімітуючу стадію процесу масопереносу при десорбції необмінно поглинутих електролітів: в умовах відмивки сорбента (при лінійних швидкостях процесу 2-15 м/г) десорбцію електролітів визначає масоперенос в зерні аніоніта. Визначені ефективні коефіцієнти дифузії електролітів (D) (таб.3).

Таблиця 3.

Величини ефективних коефіцієнтів дифузії електролітів з щільного шару макропористого аніоніта Vofatit AD-41 і коефіцієнтів звивистості зерна сорбента.

Електроліт	$Q, \text{дм}^3/\text{г}$ $\times 10^4$	$t'/Q,$ $\text{г}/\text{дм}^3$	$D, \text{м}^2/\text{с}$ $\times 10^{10}$	$D', \text{м}^2/\text{с}$ $\times 10^{10}$	K
KOH	2,69	167,63	7,12	26,82	1,48
	5,81	166,42	7,16		
	8,72	159,11	7,46		
NaOH	1,92	326,31	3,48	17,50	1,61
	2,45	294,61	3,39		
	5,49	235,76	4,89		
NH ₄ OH	1,148	298,48	2,307		
	2,754	301,18	2,076		
	5,676	260,15	3,516		
HNO ₃	2,71	23,99	15,79		
	6,12	20,52	18,46		
	8,07	21,54	17,59		

Порівняння цих параметрів зі значенням коефіцієнтів дифузії гідроксидів натрію і калію у зовнішньому розчині (D') дозволило визначити коефіцієнт звивистості пор (k) іоніта. Таким чином, доведена можливість апіорних розрахунків стадії відмивки макропористих іонітів від регенеруючих агентів по мінімальній емпіричній інформації.

ВИСНОВКИ

1. Дослідження процесу бікарбонат-(карбонат-) іонування вод хлоридно-сульфатного класу сильноосновними аніонітами з різними структурними характеристиками виявило, що якість фільтрату визначається іонним складом вхідної води, способом організації регенерації іоніта, його структурними характеристиками і часткою ємкості сорбенту, що відновлюється при регенерації.

2. Доведена можливість денітрифікації вод хлоридно-сульфатного класу з використанням сильноосновних аніонітів вітчизняного виробництва в бікарбонат-формі. Встановлено, що збільшення частки нітрат-форми в відрегенованому сорбенті призводить до зростання залишкової концентрації

нітратів в фільтраті. Запропонований спосіб регенерації сильноосновних аніонітів, спрямований на зменшення кількості нітрат-форми в шарі відрегенованого сорбента, підвищення обмінної ємкості іоніта і скорочення питомих витрат реагента, та розроблений спосіб розрахунку характеристик стадії регенерації сорбентів.

3. Знайдений шлях зниження витрат лужних реагентів на регенерацію сильноосновних аніонообмінників за рахунок використання відпрацьованих регенераційних розчинів сильноосновного аніоніта для регенерації слабоосновного сорбента. Результативність запропонованої організації процесу (досягнення стехіометричних витрат реагента) доведена підсумками дослідно-промислових випробувань і впровадженням технічного рішення. Виявлено, що застосування порційної схеми регенерації при регенерації тільки сильноосновного іоніта не дає позитивного ефекту.

4. Запропоновані технологічні схеми опріснення й знесолення води, що включають стадію її бікарбонат-(карбонат-) іонування. Це дозволяє одержувати питну воду яка відповідає нормам ДОСТ і знизити питомі витрати реагентів на регенерацію іонітових фільтрів до значень, близьких до стехіометричних або набагато менших за стехіометрію (спосіб $\text{NH}_4^+ - \text{HCO}_3^-$ -іонування).

5. Встановлено, що необхідна сорбція сильних електролітів слабоосновними аніонітами в формі вільної основи супроводжується ефектом виключення електролітів з гелевої фази іоніта, який принципово відрізняється від аналогічного явища для сильнодисоціюючих форм іонітів. Запропонована модель явища.

6. Доведено правомірність застосування моделі квазігомогенної будови зерна макропористих іонітів для розрахунків стадії відмивки сорбентів від регенеруючого агента по мінімальній емпіричній інформації. Встановлено, що при лінійних швидкостях фільтрування води, які застосовуються в промисловості, десорбцію електролітів з щільного шару іоніта визначає масоперенос в макропорах зерна сорбентів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ НАУКОВИХ РОБІТ

1. Новоженюк М.С., Пилипенко І.В., Мамченко А.В. и др. Динамика сорбции необменно поглощенных электролитов в плотном слое макропористого ионита // Химия и технология воды. -1990. 12 , №5. С.447-452.

2. Мамченко А.В., Пилипенко И.В. Необменная сорбция гидроксидов натрия и калия слабоосновным ионитом // Химия и технология воды. -1993. 15, №5. С.323-329.

3. Пилипенко И.В., Мамченко А.В. Бикарбонат-ионирование вод хлоридно-сульфатного класса // Химия и технология воды. -1994. 16, №4. С.459-464.

4. Мамченко А.В., Новоженюк М.С., Пилипенко И.В. Принципы создания безотходных технологий умягчения и обессоливания воды ионитами//Тез. докл. Всесоюзного совещания "Разработка и внедрение перспективных физико-химических методов очистки сточных вод."-Черкассы,1989, -с.8

Пилипенко Ирина Владимировна

Бикарбонат-ионирование в малоотходных технологиях обессоливания и кондиционирования воды

На соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.23 - охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов, Киевский институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины,1996

Защита диссертация, содержащая результаты экспериментов и их интерпретацию, описание технических решений направленных на сокращение удельного расхода регенерационных агентов на регенерацию ионитов в технологиях обессоливания и кондиционирования минерального состава воды.

Исследована сорбция анионов сильных кислот (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) сильноосновными анионитами АВ-17-8, АВ-17-2П, САВ 990 в бикарбонат-(карбонат-) форме. Обнаружена корреляционная зависимость глубины извлечения хлоридов и сульфатов из обрабатываемой воды от степени восстановления обменной емкости анионитов. Определены условия удаления нитрат-ионов из минерализованных вод.

Изучена необменная сорбция сильных электролитов NaOH , KOH , Na_2CO_3 и NaCl из водных растворов ОН-формой слабодиссоциирующего ионообменника АН-22-8. В результате исследования необменной равновесной сорбции сильных электролитов анионитами в форме свободного основания разработана модель для интерпретации явления исключения электролитов из гелевой фазы ионита в зависимости от равновесной концентрации раствора. Доказано, что

десорбция электролитов из пористых ионитов типа Vofatit AD 41 определяется диффузией сорбтива в макропорах сорбента.

Полученные результаты стали основой для разработки ионообменных технологий очистки воды и создания бытового водоочистителя для удаления неорганических ионов и органических соединений.

сорбция, необменное равновесие, деминерализация

Pilipenko Irina Vladimirovna

Bicarbonate - ionization at the technologies of water demineralization and desalination

Seek for Phi. D. degree (The environmental relevance and the rational using of nature resource), Kiev's Institute of the Colloidal and Water Chemistry of Ukrainian National Academy of Science, 1996

The scientific work containing the results of a measurements and their interpretation, description of technical decisions to reduce of quantity of agents for regeneration at the technologies of water demineralization and desalination is defended.

It was investigated the sorption of strong acids' anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) by the strong base anion-exchange resins AB-17-8, AB-17-2П, CAB 990 type at the bicarbonate-(carbonate-) form. Correlation between the depth of chlorides and sulfates extraction from the treated water and the degree reduction of resins capacity in regeneration was founded. The conditions of nitrate-ions are removed from salt water was considered.

The non-exchange sorption of water-dissolved NaOH, KOH, Na_2CO_3 and NaCl by OH-form of low-basic anion exchanger AH-22-8 was studied. In the result of the investigation of Donnan equilibrium of the strong electrolytes at the weak base resin was worked out the model for interpretation of expulsion electrolytes from matrix in dependents on the rise of the equilibrium solution concentration. It was proved that desorption of electrolytes from medium of resins Vofatit AD 41 type is defined by diffusion in the macropores of sorbent.

The obtained results have become a basis for working out a few ion-exchange technologies of water purification and creation a filter to removal inorganic ions and organic compounds from drinking water.

Sorption, Donnan equilibrium, desalination

AB 34.366

AB 34.366