

УДК 628.54

ДО ПИТАННЯ ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ЗНЕСОЛЕННЯ ТА ПОМ'ЯКШЕННЯ ЗАСОЛЕНИХ ПРОМИВНИХ ВОД ІОНООБМІННИХ ФІЛЬТРІВ

Шмандій В.М., д.т.н., проф., Яновська М.О., асп., Святенко А.І., к.т.н., доц.
Кременчуцький державний політехнічний університет
 39614, м. Кременчук, вул. Першотравнева, 20
 E-mail: ecol@polytech.poltava.ua

В данной статье рассмотрены вопросы утилизации промывных растворов ионообменных фильтров умягчения воды путём их регенерации раствором соды. Показана возможность реализации процесса регенерации вышеуказанных растворов и эффективность предложенной технологии.

Ключевые слова: катионит, утилизация, регенерация, производство активностей, химическое осаждение.

This article deals with problems of salvaging washing solutions of water softening ion exchangers by means of regenerating them with soda solution. The possibility of carrying out the process of the said solutions regeneration and efficiency of the offered technologies have been demonstrated.

Key words: cationic exchanger, salvaging, regeneration, activities product, chemical precipitation.

Вступ. У практиці глибокого пом'якшення води для технологічних та теплофікаційних потреб нормативними документами [1] рекомендовано застосовувати іонообмінний метод із застосуванням катіонітових фільтрів, що завантажені природними чи синтетичними катіонітами. Суттєвим недоліком зазначеного методу є утворення засолених промивних вод, концентрація хлористого натрію та кальцію в яких становить десятки грамів на літр. Скид таких стоків у відкриті водойми призводить до погіршення в них якості води, тому вирішення проблеми обробки та утилізації засолених промивних вод іонообмінних фільтрів є актуальним на теперішній час.

Аналіз попередніх досліджень. Стосовно промивних вод іонообмінних фільтрів як можливий варіант варто розглянути їх повторне використання. При цьому повністю уникається або суттєво зменшується забруднення водних об'єктів такими водами.

Дані щодо утилізації засолених стоків від регенерації іонообмінних фільтрів пом'якшення води наводяться в літературі [2], але конкретних рекомендацій стосовно технології та її допустимих параметрів і ефективності не наводиться.

Мета роботи. Обґрунтування доцільної технології утилізації засолених промивних вод іонообмінних фільтрів, її придатності та ефективності як шляху зниження антропогенного навантаження на водне середовище з урахуванням еколого-економічних аспектів охорони довкілля.

Матеріал і результати дослідження. Для вирішення зазначеної проблеми регенерацію промивних вод катіонітових фільтрів іонообмінного зниження кальцієвої жорсткості води нами пропонується здійснювати содовим методом за періодичною технологією. Як об'єкт дослідження прийнято промивні води від

одноступінчастого Na-катіонування із застосуванням іонообмінного фільтру потужністю 39 м³/год. Фільтр завантажений іонообмінною смолою КУ-2 на основі полістиролу, який здійснює зниження жорсткості з 10 до 0,05 г-екв/м³. Регенерація катіоніту здійснюється 5%-вим розчином хлориду натрію. За запропонованою технологією промивні води акумулюються в спеціальних накопичувачах з одночасним усередненням їх якісного складу. Після усереднення концентрацій забруднюючих речовин (солей кальцію та натрію) здійснюється хімічна реакція за рахунок додавання каустичної соди у розрахунковій кількості. В результаті утворюються пластівці малорозчинного карбонату кальцію, які в подальшому видаляються шляхом відстоювання у відстійниках. Після цього розчин хлориду натрію концентрується і використовується повторно для регенерації катіонітового фільтру.

На основі існуючих залежностей [2] було визначено технологічні параметри іонообмінного фільтра, що розглядається.

Об'єм катіоніту у фільтрі розраховано за формулою:

$$W_k = \frac{24qJ_3}{nE_{роб}^{Na}}, \quad (1)$$

де q – витрата води, яку пом'якшують, м³/год;

J_3 – загальна жорсткість води перед процесом, моль/м³;

n – кількість регенерацій кожного фільтра за добу;

$E_{роб}^{Na}$ – робоча обмінна ємність катіоніту, моль/м³.

Величина робочої обмінної здатності катіоніта завжди буде нижчою за його повну обмінну здатність, тому що деяка її частка витрачається на неминуче часткове пом'якшення води, яка подається на відмивання катіоніту після

регенерації. Крім того, величина $E_{роб}$ залежить від повноти використання об'єму катіоніта, висоти його шару й розміру зерен, складу й концентрації розчинених у воді солей.

При Na-катіонуванні величина робочої обмінної здатності катіоніта була визначена за формулою, запропонованою В. А. Клячко [2]:

$$nE_{роб}^{Na} = a_{Na} b_{Na} E_{повн} - 0,5 J_3 q_{num}, \quad (2)$$

де 0,5 – коефіцієнт, що враховує неповноту пом'якшення відмивочної води;

q_{num} — питома витрата відмивочної води;

a_{Na} — коефіцієнт ефективності регенерації, що враховує неповноту регенерації катіоніту; значення коефіцієнта a_{Na} визначене з табл. 1 залежно від питомої витрати повареної солі на регенерацію катіоніта Р у г на 1 г-екв робочої обмінної здатності;

b_{Na} - коефіцієнт зниження повної обмінної здатності.

Таблиця 1 –

Коефіцієнт ефективності регенерації катіоніта

Р, г	100	150	200	250	300	400
a_{Na}	0,62	0,74	0,81	0,86	0,9	0,91

Коефіцієнт b_{Na} було визначено залежно від відношення C_{Na}^2/J_3 (тут C_{Na} - концентрація натрію в пом'якшуваній воді у г-екв/м³, що дорівнює $C_{Na}=[Na+]/23$, де $[Na+]$ - концентрація натрію у похідній воді в г/м³; J_3 — загальна жорсткість пом'якшуваної води. Значення b_{Na} залежно від цього відношення надані в табл. 2.

Таблиця 2 –

Коефіцієнт зниження повної обмінної здатності

C_{Na}^2/J_3	0,01	0,5	1	2	3
β_{Na}	0,93	0,7	0,65	0,6	0,57

Величина повної обмінної здатності $E_{повн}$ є характерною для кожного типу катіоніта.

Таким чином:

$$E_{роб}^{Na} = 279,9 \text{ г-екв/м}^3; W_k = 16,72 \text{ м}^3.$$

Висота шару катіоніта Н повинна бути достатньою для запобігання просакування солей жорсткості у фільтрат до закінчення заданого, робочого циклу пом'якшення. Висота Н у стандартних (паралельно-потоківих) фільтрах першого ступеня змінюється від 2 до 2,5 м, а у фільтрах другого ступеня становить 1,5 м.

Таким чином, визначено необхідну площу фільтрування:

$$F = \frac{W_k}{H}, \quad (3)$$

$$F = 6,68 \text{ м}^2.$$

Регенерацію катіонітових фільтрів необхідно здійснювати технічною повареною сіллю. Витрату останньої Р, кг на одну регенерацію натрій-катіонітового фільтра першого ступеня визначено за формулою:

$$P = \frac{fHE_{роб}^{Na}a}{1000}, \quad (4)$$

де f — площа одного фільтра в м²;

H – висота шару катіоніта у фільтрі в м;

$E_{роб}^{Na}$ — робоча обмінна ємність катіоніта в г-екв/м³;

a – питома витрата солі на 1 г-екв робочої обмінної ємності катіоніта, прийнята 120-150 г/г-екв для фільтрів першого ступеню при двоступеневій схемі й 150- 200 г/г-екв при одноступеневій схемі.

Кількість катіонітових фільтрів першого ступеня слід приймати: робочих - не менше двох, резервних – один, з довідкових даних [1] було прийнято площу фільтра $f=3,1 \text{ м}^2$.

Таким чином: $P=325,38 \text{ кг}$.

Концентрацію регенераційного розчину при жорсткості пом'якшеної води до 0,2 мг-екв/л необхідно приймати 2-5%; при жорсткості пом'якшеної води менше 0,05 мг-екв/л слід передбачати ступеневу регенерацію: 2%-вим розчином у кількості 1,2 м³ розчину на 1 м³ катіоніта, потім – 7-10%-вим розчином. Швидкість фільтрування розчину солі через катіоніт необхідно приймати 3-5 м/год.

Швидкість фільтрування на катіонітових фільтрах при жорсткості пом'якшувальної води до 15 мг-екв/л рекомендується приймати не вище наступних величин:

жорсткість пом'якшувальної води в мг-екв/л	швидкість фільтрування в м/год
до 5.....	25
до 10.....	15
до 15.....	10

При цьому допускається короткочасне збільшення швидкості фільтрації на 10 м/год у порівнянні із зазначеним вище при вимиканні фільтрів на регенерацію або ремонт.

Тривалість фільтроциклу було визначено за формулою:

$$t = \frac{fHE_{роб}^{Na}}{qJ_3}; \quad (5)$$

$$\tau = 5,56 \text{ год.}$$

Утрату напору в напірних катіонітових фільтрах при фільтруванні визначено як суму втрат напору в комунікаціях фільтра, у дренажі й катіоніті. Загальну втрату напору прийнято з довідкових джерел [1], а саме – 5,5 м.

У відкритих катіонітових фільтрах шар води над катіонітом варто приймати 2,5-3 м і швидкість фільтрування не більше 15 м/год.

Відмивання катіоніта після регенерації повинно проводитись непом'якшеною водою доти, доки вміст хлоридів у фільтраті не стане приблизно рівним їх вмісту у відмивочній воді. Швидкість фільтрування води при відмиванні варто приймати рівною 8–10 м/год. Половину загальної кількості відмивочної води слід спускати у водостік, а другу половину направляти в баки для використання при розпушенні або для готування регенераційного розчину. Питому витрату води на відмивання варто приймати 4 – 5 м³ на 1 м³ катіоніта.

Інтенсивність подачі води для розпушення катіоніта прийнято 4 л/с·м² при крупності зерен катіоніта 0,5—1,1 мм, тривалість розпушення прийнято 15 хв.

Таким чином, витрата води на сплушування катіоніту у фільтрі площею 3,1 м² становить:

$$Q = \frac{ft \cdot cn \cdot I \cdot cn}{1000}; \quad (6)$$

$$Q = 11,16 \text{ м}^3.$$

Визначені параметри дозволили виконати подальші розрахунки та провести практичні дослідження.

Карбонат кальцію існує в трьох кристалічних формах: кальцит, аргонит та μ -карбонат кальцію. Кожен має свою розчинність за даних умов. Зважаючи на те, що майже завжди в технології обробки води утворюється кальцит, нами було розглянуто розчинність саме цієї речовини. Якщо карбонат кальцію додається у чисту воду, то лише незначна кількість іонів кальцію та карбонатних іонів переходить у розчин. Карбонат-іони гідролізуються у водному розчині спочатку з утворенням іонів HCO_3^- , а потім – з утворенням молекулярно розчиненого вуглекислого газу. Утворений таким чином слабколужний розчин містить іони HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , та Ca^{2+} разом з розчиненим CO_2 . У нашому випадку в розчині присутня суміш солей, тому їх кількість залежить не від добутку розчинності ($DP_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$), а від добутку активностей карбонату кальцію, що розраховується за формулою [3]:

$$DA_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (7)$$

Якщо:

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]; \quad (8)$$

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}], \quad (9)$$

де $f_{\text{Ca}^{2+}}, f_{\text{CO}_3^{2-}}$ – коефіцієнти активностей відповідних іонів;

$[\text{Ca}^{2+}], [\text{CO}_3^{2-}]$ – концентрації відповідних іонів в стічній воді;

то:

$$DA_{\text{CaCO}_3} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}],$$

$$DA_{\text{CaCO}_3} = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot DP_{\text{CaCO}_3}, \quad (10)$$

звідки:

$$DP = \frac{DA_{\text{CaCO}_3}}{f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}}. \quad (11)$$

З виразу (11) видно, що при вмісті у стічній воді значної кількості розчинених солей добуток розчинності, особливо багатовалентних іонів, збільшується (тому, що коефіцієнти активності значно менше одиниці); разом з тим збільшується і концентрація солі CaCO_3 .

Величина концентрації CaCO_3 визначається за формулою:

$$P_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{DP_{\text{CaCO}_3}}. \quad (12)$$

Коефіцієнт активності відповідного іону можна визначити за формулою:

$$\lg f = -0,5Z_i^2 \frac{\sqrt{m}}{1 + \sqrt{m}}, \quad (13)$$

де Z – валентність відповідного іона;

m – іонна сила розчину, що визначається за формулою:

$$m = 0,5 \sum_{i=1}^n (C_i Z_i^2). \quad (14)$$

Таким чином, з урахуванням того, що за нормальних умов загальна концентрація карбонатних іонів у розчині дорівнює концентрації кальцію, а саме $\approx 1 \cdot 10^{-4}$ г-екв/л, а концентрація іонів натрію дорівнює концентрації іонів хлору, а саме 0,85 г-екв/л, іонну силу розчину визначаємо за формулою (14): $m = 0,8504$.

Коефіцієнти активностей визначаємо за формулою (13): $\lg f = -0,959; f_{\text{Ca}^{2+}}, f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,11$.

Активності іонів визначаємо за формулами (8), (9): $a_{\text{Ca}^{2+}}, a_{\text{CO}_3^{2-}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$.

Добуток активностей визначаємо за формулою (7): $DA_{\text{CaCO}_3} = 1,21 \cdot 10^{-10}$.

Добуток розчинності визначаємо за формулою (11): $DP_{\text{CaCO}_3} = 1 \cdot 10^{-8}$.

Концентрацію солі в розчині визначаємо за формулою (12): $P_{\text{CaCO}_3} = 1 \cdot 10^{-4}$ г-екв/л.

Таким чином, можна зробити висновок, що при розчиненні карбонату кальцію у воді в розчин переходить зовсім незначна кількість його іонів, тому можна вважати, що CaCO_3 випадає в осад практично повністю.

З розрахунків технологічних параметрів іонообмінних фільтрів (за існуючою методикою [2]) визначено кількість хлориду натрію, необхідну для регенерації іонообмінного фільтру, що дорівнює 325,38 кг. Регенерація проводиться 5%-вим розчином солі, тому об'єм розчину солі становить:

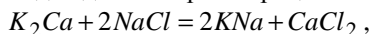
$$Q = \frac{M}{C}, \quad (15)$$

де M – маса солі у розчині, г;

C – концентрація солі у розчині, г/л.

$$Q = 6,5 \text{ м}^3.$$

З урахуванням того, що кінцева (залишкова) жорсткість води після пом'якшення J_k дорівнює 0,05 г-екв/м³, а значить кількість хлориду кальцію в промивному розчині після регенерації складає 9,95 г-екв/м³, або 240,87 кг, з рівняння, яке характеризує процес регенерації іонообмінного фільтру, визначена фактична кількість хлориду натрію, необхідна для його регенерації:



де K – катіоніт (іонообмінна смола КУ-2).

Таким чином, фактична кількість солі, необхідна для регенерації іонообмінного фільтру пом'якшення води становить 253,71 кг.

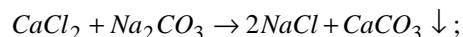
Невикористана на регенерацію сіль залишається в промивному розчині в кількості, що після регенерації дорівнює 71,67 кг.

Таким чином, промивний розчин після регенерації іонообмінного катіонітового фільтра має наступний сольовий склад: хлориду натрію

71,67 кг, концентрацією 11,03 г/л та хлориду кальцію 240,87 кг, концентрацією 37,06 г/л.

Основними показниками ефективності запропонованої технології є питома витрата каустичної соди на утворення пластівців карбонату кальцію та залишкова концентрація іонів кальція в регенованій промивній воді.

Необхідну концентрацію соди для регенерації цього розчину, що дорівнює 35,31 г/л, та концентрацію карбонату кальцію в розчині після додавання соди, що складає 33,34 г/л, визначено з рівняння:



Карбонат кальцію є практично нерозчинною речовиною [4], тому можна вважати, що він практично повністю переходить в осад.

Характеристика розчинів, що утворюються і використовуються в запропонованій технології регенерації, представлена в таблиці 3.

**Таблиця 3 –
Характеристика розчинів, що утворюються та використовуються в технології регенерації промивних вод іонообмінних фільтрів пом'якшення води**

№ п/п	Розчин, що використовується	Іони, присутні в розчині	Значення, г/л
1	Регенераційний розчин іонообмінного катіонітового фільтра	Na ⁺ Cl ⁻	19,68 30,38
2	Відпрацьований розчин після регенерації іонообмінного катіонітового фільтра	Na ⁺ Cl ⁻ Ca ²⁺	4,34 30,4 13,35
3	Розчин для регенерації промивних вод іонообмінного катіонітового фільтра	Na ⁺ Cl ⁻ Ca ²⁺ CO ₃ ²⁻	19,62 30,34 13,37 19,99
4	Розчин для зворотнього використання після видалення осаду CaCO ₃	Na ⁺ Cl ⁻	19,64 30,32

З урахуванням теоретичних розрахунків було проведено експериментальні дослідження.

Як промивний розчин катіонітового фільтру було використано модельний розчин хлоридів натрію і кальцію, концентрація яких дорівнювала 11,03 г/л та 37,06 г/л відповідно. Цей розчин змішали з розчином соди концентрацією 35,31 г/л з метою проведення його регенерації. В результаті експерименту встановлено, що маса карбонату кальцію, який перейшов у осад, дорівнює 33,34 г, а концентрація хлориду натрію в розчині дорівнює 49,96 г/л, що складає 99,8% від необхідної концентрації регенераційного розчину катіонітового фільтру, який розглядається. Це означає, що для повторного використання розчин хлориду натрію необхідно концентрувати лише на 0,2%, тим самим значно зменшуючи витрату солі, відповідно до поставлених технологічних вимог.

Крім того, уникається забруднення водних об'єктів засоленими промивними водами іонообмінних фільтрів за рахунок їх повторного використання у технологічному процесі.

Висновки. Проведені розрахунки та експериментальні дослідження показали, що запропонована технологія утилізації промивних вод катіонообмінних фільтрів шляхом їх регенерації та повторного використання в технологічному процесі, є цілком придатною для застосування і ефективною з екологічної точки зору за рахунок зменшення негативного впливу на навколишнє середовище.

БІБЛІОГРАФІЧНІ ДАНІ

1. СНиП 11-31-74/ Под ред. Г.А. Жигачева. – М.: Стройиздат, 1976. – 680 с.
2. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод/ Під ред. А.К. Запольського. – К.: Вища школа, 2001. – 512 с.
3. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 207 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1979. – 720 с.

Стаття надійшла 25.01.2007 р.
Рекомендовано до друку к.т.н., доц.
Бахарєвим В.С.