

С. П. Высоцкий, д-р техн. наук¹, Р. В. Рыжова²

1 – ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», г. Макеевка, 2 – Автомобильно-дорожный институт ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка

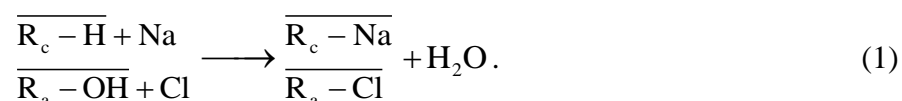
ИОНООБМЕННАЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В КАЧЕСТВЕ РЕГЕНЕРАНТА

Совместное применение слабокислотной ионообменной смолы в форме свободной кислоты и анионообменной смолы в форме гидрокарбоната позволяет обеспечить частично деминерализацию воды без использования кислот и щелочей. Особое преимущество этого процесса заключается в том, что для одновременной регенерации обеих смол используется угольная кислота. Как следствие, сточные воды содержат только то количество соли, которое было удалено в цикле обессоливания. В настоящей статье обсуждаются результаты испытаний процесса в случае деминерализации воды, используемой для питьевых целей.

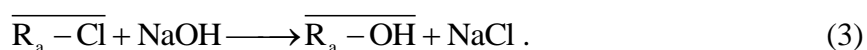
Ключевые слова: ионообменная смола, гидрокарбонат, деминерализация воды, регенерация смол, обессоливание воды, питьевая вода

Введение

При традиционной технологии деминерализации воды с помощью ионного обмена при удалении растворенных солей образуются молекулы воды по схеме:



После истощения смол они превращаются в свободную кислотную и основную формы с помощью, например, растворов соляной или серной кислоты и едкого натра.



Процесс регенерации эффективен, однако имеет два недостатка: потребляются только протоны и гидроксильные ионы, тогда как катионы удваивают количество соли в сточных водах. Кроме того, смолы с сильным электролитом требуют больших избыточных количеств химических веществ для регенерации [1, 2].

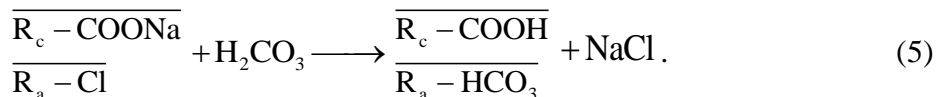
Были предприняты различные попытки преодолеть эти недостатки. В процессе DESAL поглощенные соли вытесняются углекислотой. Во время регенерации диоксидом углерода оксид используется для превращения анионита в гидрокарбонатную форму. Поскольку используются только слабоэлектролитные смолы, масса сбрасываемых солей получается лишь немного больше, чем теоретический минимум – 200 % массы солей [3, 4]. Любое дальнейшее уменьшение количества соли в сточных водах возможно только в том случае, если регенерат в цикле восстановления обменной емкости смол можно использовать для регенерации обеих типов ионитов. Эта концепция была реализована в процессе Sirotherm, который на стадии регенерации использует повышенную диссоциацию молекул воды при более высоких температурах [5, 6].

Обе основные идеи – обмен солей с использованием углекислоты, а также использование соединения продукта после регенерации объединены в процессе CARIX.

Деминерализация:



Регенерация:



При совместном применении слабокислотного катионита в форме свободной кислоты и анионита в форме гидрокарбоната поглощенные ионы солей вытесняются углекислотой. Как видно из уравнений (4, 5), сточные воды этапа регенерации содержат только то количество соли, которое было удалено в течение рабочего цикла. Направление обмена зависит от концентрации CO_2 . При низких концентрациях происходит удаление солей, тогда как при высоких концентрациях происходит восстановление (регенерация) ионита.

Как было показано в исследованиях, метод регенерации приводит только к частичному превращению смол в свободную кислотную и гидрокарбонатную формы. Как следствие, процесс допускает только частичную деминерализацию воды, необходимую, например, для очистки питьевой воды [7]. Обычно эффективное восстановление емкости катионообменных и анионообменных смол, происходящее на стадии регенерации, не происходит, поскольку оба обменных процесса не связаны стехиометрически. Кроме того, на производительность системы очистки воды может влиять соотношение объемов ионообменных смол. Таким образом, может быть реализовано удаление катионов или анионов. Это приводит к возможности адаптации процесса к индивидуальным задачам водоподготовки [8–11].

Целью исследования является определение возможности одновременного удаления из обрабатываемой воды катионов и анионов в смешанном слое ионообменных смол при использовании в качестве регенеранта компримированного углекислого газа.

Изложение основного материала исследований

Из уравнений (3, 4), которые описывают основной принцип процесса, можно сделать вывод, что непосредственный контакт между обеими смолами и общим раствором будет способствовать удалению солей, а также регенерации смол. В обоих случаях одновременный контакт между раствором и смолой поддерживает pH на благоприятных промежуточных значениях. Как следствие, ионообменные смолы можно использовать в смешанном слое, что представляет собой простейшее и наиболее эффективное техническое решение. Два компонента не должны быть разделены для регенерации как в обычных смешанных слоях (в фильтрах смешанного действия). Цикл обслуживания и регенерация могут быть реализованы в обычном противоточном режиме. Однако во время регенерации осаждение $CaCO_3$ и $CaSO_4$ может привести к агломерации материала смолы. Чтобы избежать какого-либо образования отложений, слой смолы должен перемешиваться или псевдооживаться во время регенерации.

Фундаментальные исследования эффективности регенерации показали, что в качестве катионита следует использовать метакриловую смолу. Анионообменная смола должна адсорбировать гидрокарбонат-ионы и должна диссоциировать при значениях pH около 7. Наилучшие результаты были получены с сильноосновными смолами типа II и с акриловыми смолами.

Исследования выполнены на полупромышленной установке с максимальной производительностью $72 \text{ дм}^3/\text{ч}$ и давлением CO_2 при регенерации до 10 бар. Смесь из 720 см^3 ионообменных материалов ионообменных смол загружена в фильтр с площадью поперечного сечения 12 см^2 и высотой слоя 0,6 м. Во время сервисного цикла исходная вода фильтруется сверху вниз.

На этапе противоточной регенерации исходная вода в эжекторе-смесителе непрерывно насыщается CO_2 , а затем прокачивается через слой смолы вместе с газообразным CO_2 , который обеспечивает псевдооживление материала смолы.

Чтобы поддерживать pH раствора для регенерации в благоприятных пределах для превращения анионита в гидрокарбонатную форму, в фильтр может подаваться суспензия CaCO_3 . Регенерант покидает фильтр через вентиляционное отверстие в верхней части, из которой неизрасходованный углекислый газ поступает обратно в промежуточный резервуар CO_2 .

Испытание работы установки выполнено на водопроводной воде, которая содержала $1,3 \text{ ммоль/дм}^3$ нитрата и $1,3 \text{ ммоль/дм}^3$ сульфата. Целью было снижение содержания нитратов до уровня ниже будущего стандарта для питьевой воды $0,8 \text{ ммоль/дм}^3$ ($= 50 \text{ мг/дм}^3$). В соответствии с желаемым удалением анионов смесь смол состояла из 166 см^3 метакрилового катионита Amberlite IRC 50 и 500 см^3 смолы II типа Lewatit M 600, что соответствует объемному соотношению V_k/V_a , равному $1/3$. Регенерацию осуществляли с использованием семи объемов исходной воды насыщенной CO_2 , объемом смеси ионитов при давлении CO_2 6 бар и с добавлением суспензии CaCO_3 . В рабочем цикле скорость фильтрации составляла 6 м/ч , что было признано оптимальной скоростью. На рисунке 1 показаны типичные кривые проскока нитратных и сульфат-ионов. Концентрация нитрата была снижена примерно до $0,5 \text{ ммоль/дм}^3$, а его проскок до уровня $0,8 \text{ ммоль/дм}^3$ был достигнут после пропускной способности 35 объемов слоя. Концентрация сульфата снижалась на 75–80 % благодаря более сильному сродству обменника к двухвалентным ионам. Как видно из представленных данных, качество получаемой воды не является постоянным. Для усреднения концентрации очищенная вода должна храниться и смешиваться в резервуаре. Концентрации ионов в фильтрате показаны в рабочем цикле как функция времени и производительности и показаны на рисунке 2.

Результаты показали, что выход воды составляет около 80 %. Это означает, что 20 % исходной воды используется для регенерации и промывки. Расход CO_2 находится в диапазоне $0,7\text{--}1 \text{ кг/м}^3$ очищенной воды продукта в зависимости от давления и количества добавленного CaCO_3 .

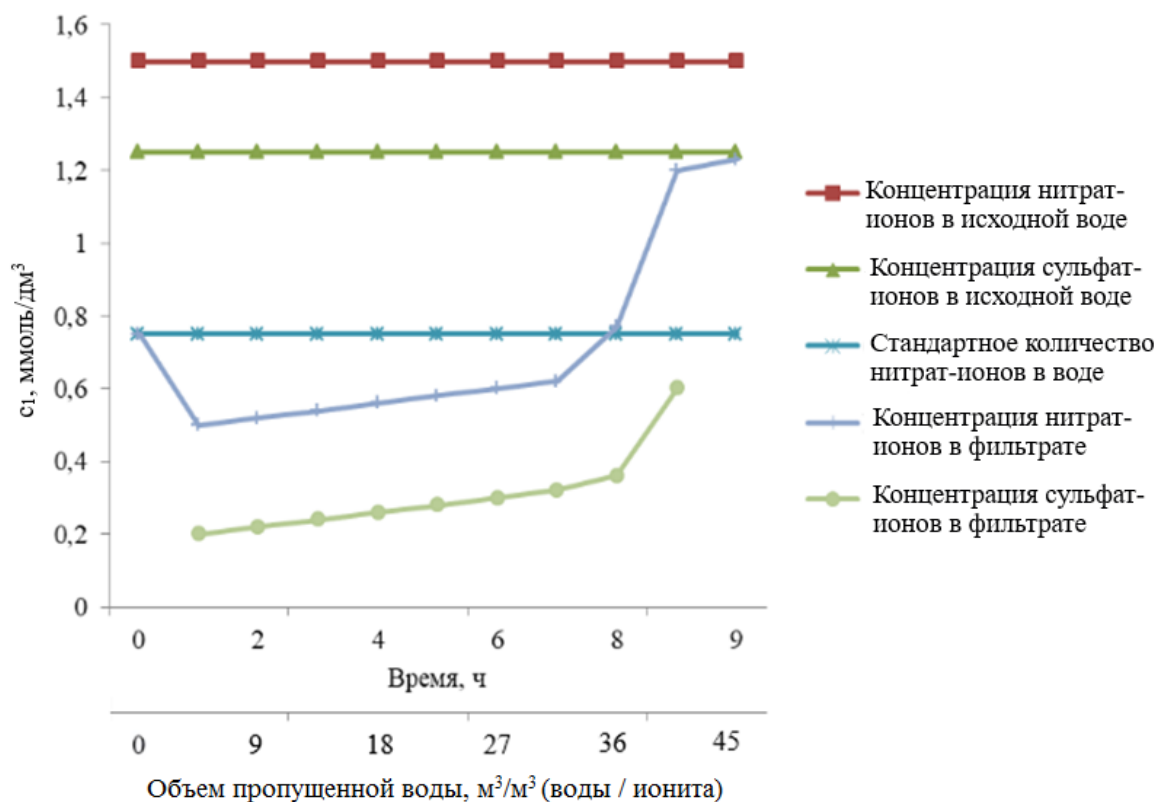


Рисунок 1 – Изменение концентраций нитратных и сульфат-ионов при обессоливании воды

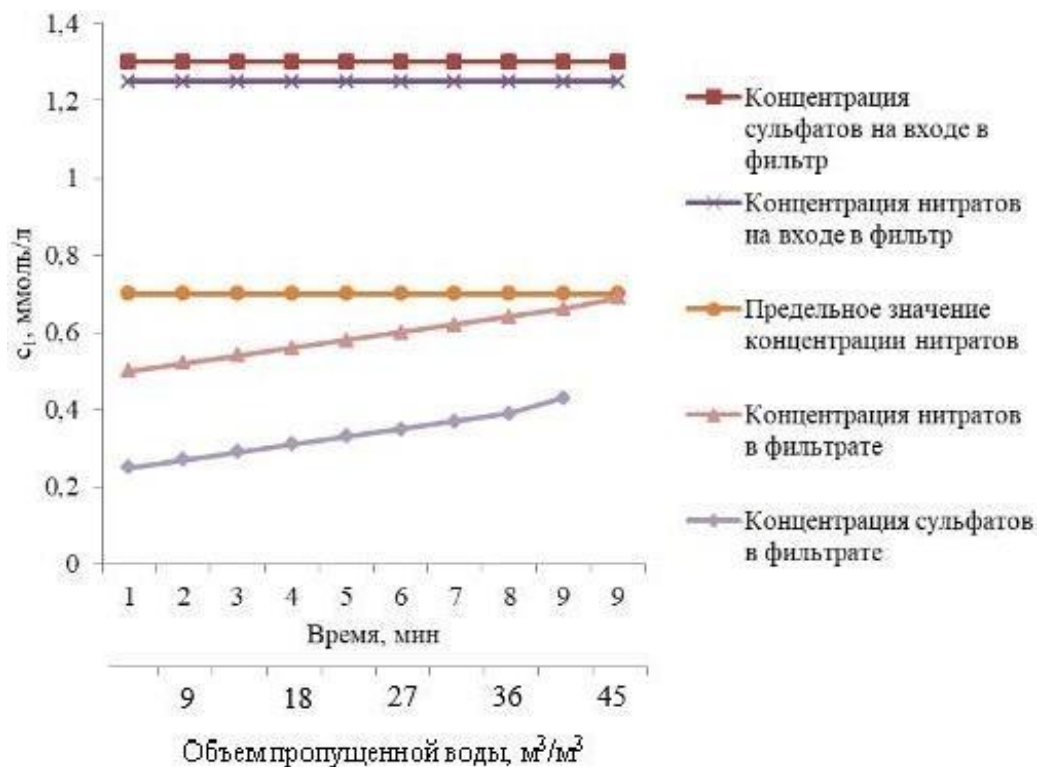


Рисунок 2 – Изменение концентраций нитратов и сульфатов в резервуаре, который поставляется продуктом вода (рисунок 1)

Во втором цикле испытаний процесс CARIX был применен для совместного удаления сульфатных и щелочноземельных металлов. В серии испытаний исходная вода содержала 2,6–3,1 ммоль/дм³ сульфата и 5,4–6,9 ммоль/дм³ кальция и магния. Поскольку целью было уменьшить как катионы, так и анионы, смесь ионитов состояла из 230 см³ Амберлит IRC 50 и 460 л леватит М 600, что соответствует объемному соотношению 1: 2.

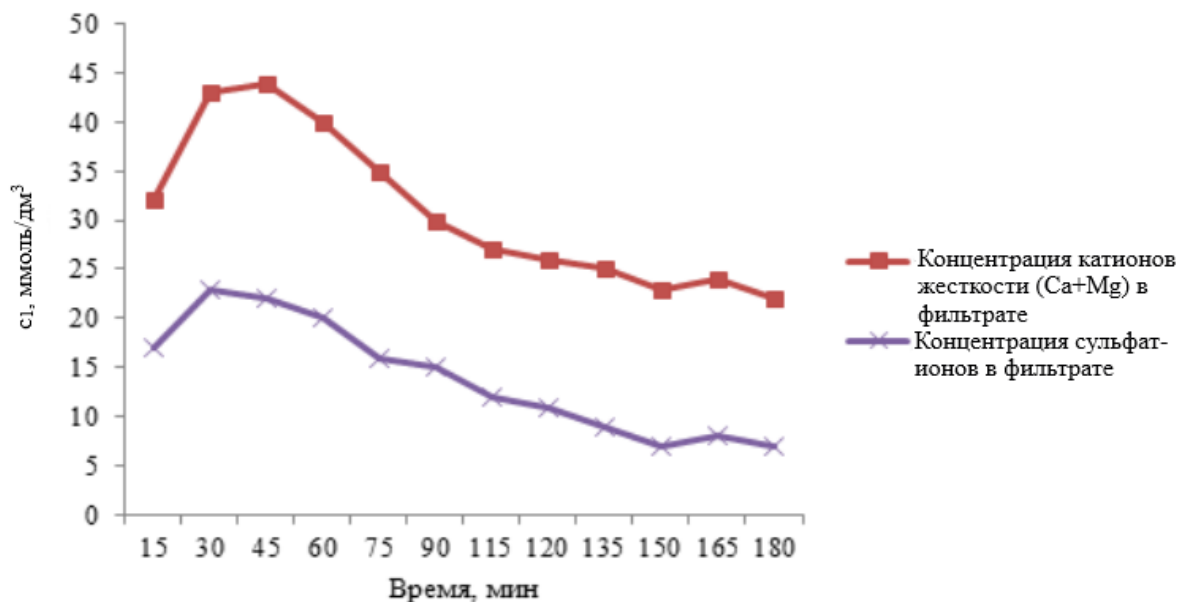


Рисунок 3 – Изменение концентраций ионов металлов щелочноземельных и сульфатных ионов в регенерационном растворе

На рисунке 3 показаны типичные кривые состава регенерационного раствора в одном из циклов регенерации. В начале цикла регенерации имеет место повышенная концентрация

сульфатов. Однако по мере перевода ионита в гидрокарбонатную форму концентрация сульфат-ионов уменьшается и приближается к концентрации исходной воды. Как следствие добавления карбоната кальция, концентрации кальция и магния хотя и повышаются, однако это не указывает на степень регенерации катионита. Изменение концентраций щелочноземельных ионов является следствием регенерации анионита: из-за сульфатно-гидрокарбонатного обмена рН слегка падает и твердый карбонат кальция растворяется. С уменьшением степени анионного обмена растворение CaCO_3 также уменьшается.

Кривые проскока последующей деминерализации изображены на рисунке 4, как функция времени и количества пропускаемой воды.

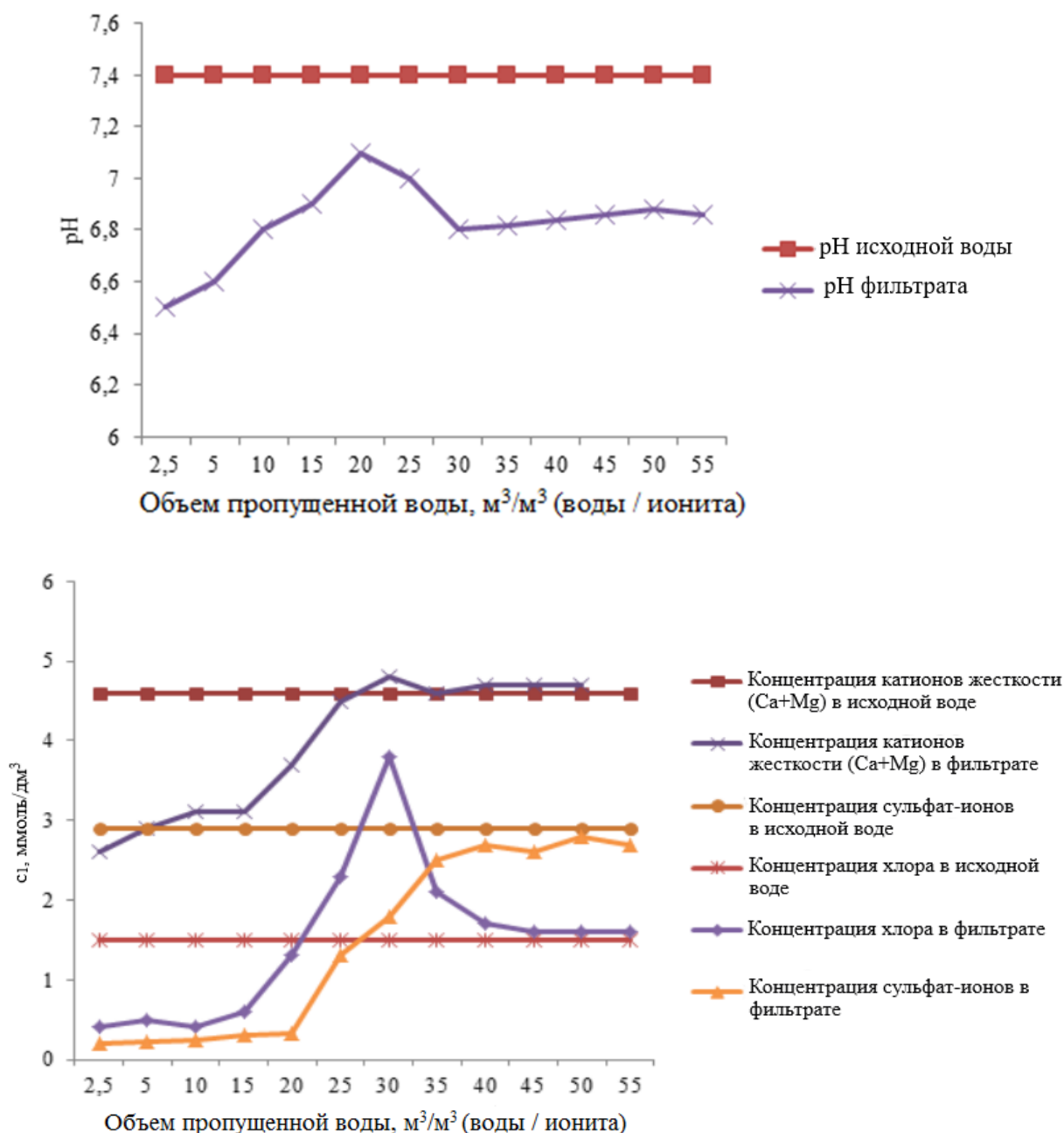


Рисунок 4 – Кривые проскока концентраций щелочноземельных ионов, сульфат и хлорид-иона в одном из экспериментов

Концентрации ионов сульфатов и жесткости достигают их содержания в исходной воде после пропуска через фильтр около 35 объемов слоя. В начале цикла хлорид-ионы также удаляются примерно до 75 %. Однако из-за более высокого сродства к сульфат-ионам хло-

рид-ионы вытесняются, и максимальные концентрации примерно вдвое превышают их содержание в исходной воде. Так как очищенная вода содержит избыток CO_2 , который в последующем удаляется в декарбонизаторе, рН фильтрата имеет кислую реакцию. В лабораторных испытаниях выход воды составлял около 85 %, а потребление CO_2 составляло от 0,6 до $1,5 \text{ кг/м}^3$ ~ очищенной воды.

Выполнено также испытание применения процесса на преимущественное снижение общей жесткости исходной воды, содержащей $5,0 \text{ ммоль/дм}^3$ кальция и магния. В соответствии с поставленной задачей соотношение объемов теплообменника $V_c: V_a$ было снова увеличено, и смесь состояла из 350 мл Amberlite IRC 50 и 350 мл Amberlite IRA 458. Поскольку необходимо было повысить эффективность регенерации катионита, CaCO_3 не добавляли, и таким образом рН поддерживали на минимальном уровне. На рисунке 5 показаны некоторые кривые проскока ионов, построенные как функции времени и количества пропускной воды.

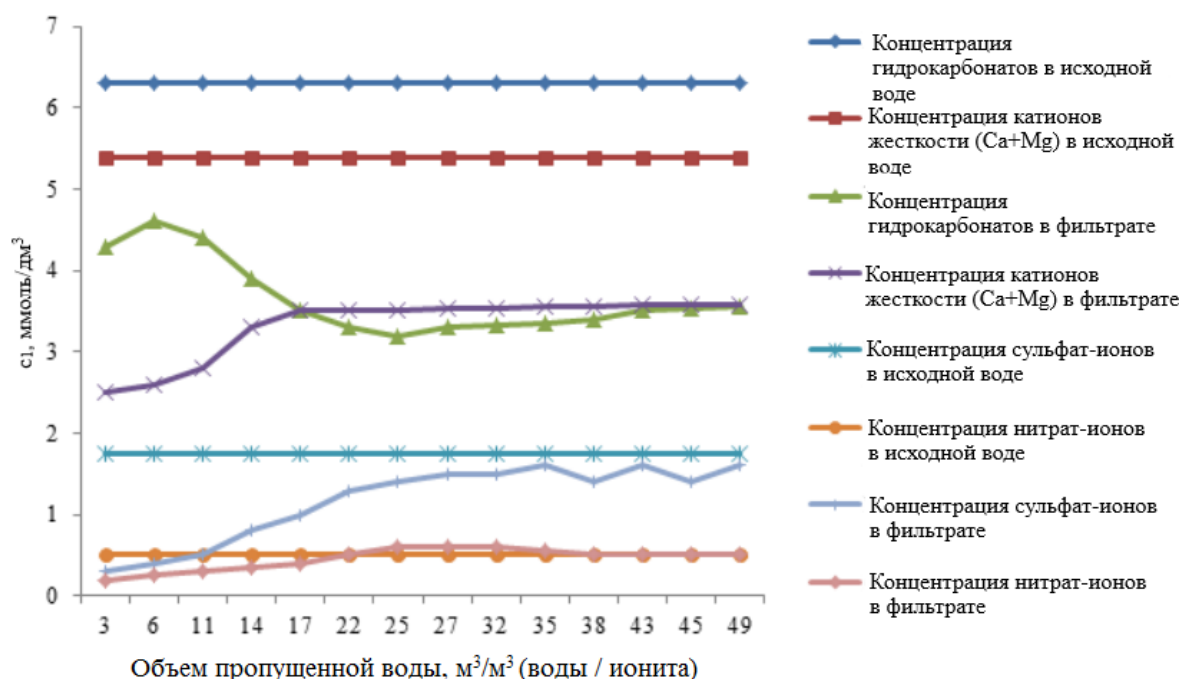


Рисунок 5 – Кривые проскока концентраций ионов щелочноземельных металлов, гидрокарбонатных, сульфатных и нитрат-ионов в одном из экспериментов

Первоначальная концентрация щелочноземельных металлов уменьшается примерно на 75 %. Однако она быстро увеличивается одновременно с увеличением концентрации сульфат-ионов в очищенной воде. После того, как концентрация сульфат-ионов достигла своего исходного значения, дальнейшее удаление нейтральных солей не происходит, процесс дальше идет как снижение концентрации гидрокарбонатов. В конце цикла жесткость все еще снижается примерно на 25 %. В течение всего цикла концентрация гидрокарбонат-ионов уменьшается примерно на 50 %. Выход воды в этих сериях испытаний составлял 80–85 %, а потребление CO_2 составляло около $0,75 \text{ кг/м}^3$ очищенной воды.

Результаты экспериментов показывают, что при максимальной пропускной способности фильтра обеспечивается степень удаления анионов – составляет 35–40 объемов слоя, и до 55 объемов слоя – для снижения содержания катионов щелочноземельных металлов. По сравнению с расходами, получаемыми при эксплуатации ионообменных смол, регенерируемых традиционным способом, эти значения являются относительно низкими. Плохая пропускная способность является следствием ограниченной эффективности углекислоты в качестве регенератора. Тем не менее, расчеты затрат на такую обработку питьевой воды показали, что CARIX обеспечивает экономическую частичную деминерализацию. На основании

результатов вышеописанных испытаний и цены на CO₂ в 100 долл. США за тонну, затраты на реагенты варьируют от 5 до 6,5 цент/м³ очищенной воды. Капитальные затраты могут быть оценены в диапазоне от 6,5 до 11 цент/м³, в зависимости от местных условий. Принимая во внимание небольшое количество солей в сточных водах, процесс CARIX предлагает конкурентные возможности для очистки соленой неочищенной воды, которая должна использоваться в качестве питьевой воды.

Выводы

Процесс CARIX, в котором используется слабокислотный катионит в сочетании с анионитом, обеспечивает эффективную деминерализацию воды, при использовании в качестве регенеранта углекислого газа. Испытания показали, что его можно применять для обработки питьевой воды, содержащей повышенные уровни жесткости, сульфат или нитрат-ионов, или их комбинации.

Процесс имеет некоторые особые преимущества.

1. Двуокись углерода, используемая для одновременной регенерации обеих смол, является экологически чистым химическим веществом.

2. Протоны, а также гидрокарбонат-ионы регенеранта расходуются одновременно. Таким образом, сточные воды при регенерации содержат только то количество соли, которое было удалено в рабочем цикле. Обычно это количество дополнительно уменьшается при осаждении карбоната и частично сульфата кальция.

3. На производительность фильтра может влиять подходящий выбор соотношения объемов ионообменных смол. Следовательно, удаление нейтральных солей может быть обеспечено без использования традиционных регенерантов: растворов кислот и щелочей.

4. Очищенная вода содержит избыток CO₂. Последующая очистка ее может быть реализована в декарбонизаторе.

5. В результате частичной деминерализации соотношение гидрокарбонатов и анионов минеральных кислот изменяется незначительно. Поэтому исключаются проблемы коррозии оборудования. Качество деминерализованной воды изменяется в процессе фильтроцикла. Поэтому очищенная вода должна храниться и смешиваться в резервуарах для усреднения ее качества.

Список литературы

1. Высоцкий, С. П. Обработка подпиточной воды для систем теплофикации и условия накипеобразования / С. П. Высоцкий, С. Е. Гулько // Очистка, кондиционирование и использование вод повышенной минерализации : монография. – Донецк : Каштан, 2014. – 316 с.
2. Филиппов, В. Н. Оборудование и технология очистки сточных вод, примеры расчета на ЭВМ / В. Н. Филиппов, А. П. Зиновьев, Г. И. Рязов. – Уфа : УГНТУ, 2003. – 299 с. – ISBN 5-7831-0536-8.
3. Высоцкий, С. П. Совершенствование технологий очистки воды / С. П. Высоцкий, А. В. Фаткулина, М. В. Коновальчик // Збірник наукових праць Луганського національного аграрного університету. Серія : Технічні науки. – 2006. – № 67(90). – С. 81–94.
4. Feuerstein, W. Feldversuche mit dem CARIX-Verfahren zur Verminderung von Nitrat, Sulfat und H⁻rte, Gas Wasserfach, Wasser Abwasser / W. Feuerstein, W. Hoell, W. Kretzschmar, K. Hagen. – Vol. 126. – 2011. – P. 343–349.
5. Hoell, W. Teilentsalzung mit En-Tcarbonisierung Durch ein Mischbett aus Schwach Saurem und Stark Basischem Austauschermaterial / W. Feuerstein, W. Hoell, B. Kiehling // Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Report 3407. – 1999. – P. 120.
6. Hoell, W. Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrenskonzepts zur Teilentsalzung von Wasser mit Ionenaustauschern unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Regenerierchemikalie / W. Hoell // Habilitation Thesis. – University of Karlsruhe, 2011. – P. 425.
7. Высоцкий, С. П. Проблемы выбора технологий обессоливания воды / С. П. Высоцкий, М. В. Коновальчик // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 2(100). – С. 29–35.
8. Hoell, W. Partial Demineralization by ion Exchange Using Carbon dioxide as Regenerant. Part 1 / W. Hoell, B. Kiehling // Desalination. – 2010. – P. 253–266.

9. Patent № 1062682. Deutsches Patentamt. Urkunde über die Eintragung des Zeichens «CAR-X». – 2010. – May 2. – P. 455.
10. Weiss, D. An ion-Exchange Process with Thermal Regeneration. Part I. The Place of a Demineralization Plant in an Overall System of Water Management in Arid Areas / D. Weiss. – Текст : электронный // J. Inst. Eng. Aust. – Vol. 37. – 2012. – P. 193–222. – URL: <https://publications.csiro.au/rpr/pub?list=BRO&pid=procite:97a2327e-0da2-4f9a-b3c2-d300b0022eff>.
11. Bolto, B. A. Sirotherm desalination. Ion exchange with a twist / B. A. Bolto // Chemtech. – May, 2012. – P. 303–307.

S. P. Vysotskiy¹, R. V. Ryzhova²

*1 – ГОУВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
г. Макеевка, 2 – Автомобильно-дорожный институт*

ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка

**Ионообменная деминерализация воды с применением диоксида углерода
в качестве регенеранта**

Рассмотрены особенности применения технологии деминерализации воды с использованием слабокислого катионита и полиакрилового анионита. Традиционная технология деминерализации с использованием в качестве реагента сильной кислоты и щелочи сопряжена с необходимостью применения отдельных загрузок ионитов в фильтрах. При эксплуатации указанной технологии в окружающие поверхностные водные источники сбрасывается количество засоленных стоков, масса солей в которых более чем в 2 раза превышает количество солей извлеченных из обрабатываемой воды.

Задачей исследования являлась возможность реализации технологии деминерализации в ионослое, состоящем из смеси веществ слабокислотного катионита и анионита. Для регенерации ионообменных смол использовался углекислый газ. При этом получаемые за счет гидролиза углекислого газа протоны и гидрокарбонат-ионы расходуются одновременно. Получаемые в процессе регенерации сточные воды содержат массу растворенных солей, эквивалентную количеству удаленному в процессе деминерализации. Учитывая то, что регенерационный раствор пересыщен по карбонату кальция, а в некоторых случаях и по сульфату кальция, то масса сбрасываемых солей меньше на количество указанных соединений, выпавших в осадок в емкости выдержки регенеранта.

Емкость поглощения ионообменного загрязнения при использовании смешанного слоя ионита существенно меньше по сравнению с применением традиционных технологий обессоливания. При этом емкости поглощения по анионам составляет 1,3 ммоль/дм³, а по катионам 1,3 ммоль/дм³. Для повышения эффективности регенерация анионита в регенерационный раствор дозируется измельченный карбонат кальция в количестве 50 г/дм³. Недостатком снижения обменной емкости поглощения компенсируется экологическими преимуществами в эксплуатационных условиях за счет сокращения сброса засоленных стоков и применения экологически чистого регенеранта – углекислого газа, а так же за счет сокращения капитальных затрат – уменьшения количества необходимых фильтров. Показано, что при использовании исследуемой технологии качество обработанной воды изменяется в процессе фильтроцикла. Для стабилизации качества очищенной воды необходимо применение емкости – усреднителя. Обессоленная вода насыщена углекислым газом, поэтому необходимо применение традиционной технологии ее декарбонизации.

ИОНООБМЕННАЯ СМОЛА, ГИДРОКАРБОНАТ, ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ, РЕГЕНЕРАЦИЯ СМОЛ, ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ, ПИТЬЕВАЯ ВОДА

S. P. Vysotskiy¹, R. V. Ryzhova²

1 – Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka,

2 – Automobile and Road Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka

Ion-exchange Water Demineralization Using Carbon Dioxide as a Regenerant

Peculiarities of applying water demineralization technology using subacid cationite and polyacrylic anionite are considered. The traditional technology of demineralization using strong acid and alkali as reagents is associated with the need to use separate loads of ion exchangers in filters. During this technology operation the amount of salted drain is discharged in the surrounding surface water sources, the mass of salts in which is more than 2 times the amount of salts extracted from the treated water.

The objective of the study was the possibility of implementing the demineralization technology of in the ion-containing layer consisting of a mixture of subacid cationite and anionite. Carbon dioxide was used to regenerate

ion-exchange resins. In this case, protons and bicarbonate ions obtained due to the hydrolysis of carbon dioxide are consumed simultaneously. The wastewater obtained during the regeneration process contains a mass of dissolved salts, equivalent to the amount removed during demineralization. Considering that the regeneration solution is supersaturated with calcium carbonate, and in some cases also with calcium sulfate, the mass of discharged salts is less by the amount of these compounds precipitated in the regenerant holding tank.

The absorption capacity of ion-exchange pollution when using a mixed layer of ion exchanger is significantly less compared to the use of traditional desalination technologies. In this case, the absorption capacity for anions is $1,3 \text{ mmol} / \text{dm}^3$, and for cations $1,3 \text{ mmol} / \text{dm}^3$. To increase the efficiency of anion regeneration, powdered calcium carbonate is dosed into the regeneration solution in an amount of $50 \text{ g} / \text{dm}^3$. The disadvantage of reducing the exchange capacity of absorption is compensated by environmental benefits in operating conditions by decreasing the discharge of salted drain and the use of the environmentally friendly regenerant – carbon dioxide, as well as by reducing capital costs – decreasing the number of necessary filters. It is shown that when using the investigated technology, the quality of the treated water changes during the filter cycle. To stabilize the quality of purified water, it is necessary to use a balancing tank. Desalted water is saturated with carbon dioxide, so it is necessary to use the traditional technology of its decarbonization.

ION-EXCHANGE RESIN, HYDROCARBONATE, WATER DEMINERALIZATION, RESIN REGENERATION, WATER DESALINATION, DRINKING WATER

Сведения об авторах:

С. П. Высоцкий

SPIN-код: 7497-0100
Scopus Author ID: 7004891012
ORCID ID: 0000-0002-2988-7245
Телефон: +38 (071) 391-35-97
Эл. почта: sp.vysotsky@gmail.com

Р. В. Рыжова

Телефон: +38 (071) 411-56-70
Эл. почта: rusya.ryzhova@gmail.com

Статья поступила 18.03.2020

© С. П. Высоцкий, Р. В. Рыжова, 2020

Рецензент: Т. С. Башевая, канд. техн. наук, доц., ГОУВПО «ДонНАСА»