

УДК 628.16

DOI: 10.17277/voprosy.2022.04.pp.007-013

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРОВ Na-КАТИОНИТОВЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ГИДРОСФЕРУ

Л. Ю. Александрова

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет», Санкт-Петербург, Россия

Ключевые слова: гидроксид кальция; карбонат бария; остаточная жесткость; регенерационный раствор; сульфат натрия; умягчение воды; хлорид кальция; хлорид магния; Na-катионитовый фильтр.

Аннотация: Предложена принципиальная технологическая схема рециклинга отработанных регенерационных растворов Na-катионитовых фильтров, основанная на совмещении реагентного и термического методов извлечения солей жесткости из растворов. Исследовано осаждение катионов жесткости из модельного раствора, содержащего хлориды кальция, магния и натрия, при различной норме введения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, на первой стадии и добавлении Na_2SO_4 на сумму ионов жесткости на второй. Показано, что введение карбоната бария позволяет практически полностью извлечь соли жесткости из раствора.

Введение

В различных отраслях промышленности (красильно-отделочных процессах текстильной промышленности, пищевой отрасли, целлюлозно-бумажной, химической, фармацевтической промышленности, теплоэнергетики) в технологических процессах применяется умягченная вода. Под обессоливанием (одна из последних стадий водоподготовки) подразумевается процесс извлечения из осветленной воды катионов кальция

Александрова Любовь Юрьевна – преподаватель кафедры процессов и аппаратов химической технологии, e-mail: risce-cargicorn@inbox.ru, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет», Санкт-Петербург, Россия.

и магния. В зависимости от производства устанавливаются нормативы по показателю жесткости используемой воды, например, для текстильной промышленности – не более 1 мг-экв/дм³, а в теплоэнергетике – еще более жесткие требования – остаточное содержание ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ не должно превышать 0,005 мг-экв/дм³ [1].

На стадии водоподготовки для умягчения и обессоливания воды одним из основных методов, применяемых в промышленности, является ионный обмен с применением различных ионообменных смол (КУ-2-8, КУ-23, S 100 (Lewatit) и т.п.) [2 – 5]. В промышленности для регенерации катионитов используют 6–10%-ные растворы хлорида натрия. В настоящее время методы обессоливания, в основе которых лежит ионообменный механизм, приводят к неизбежным периодическим сбросам растворов извлеченных ионов солей в совокупности с регенерационными, а также промывными водами. В результате чего такие стоки, характеризующиеся высоким содержанием хлоридов кальция, магния и натрия, на большинстве предприятий сбрасываются напрямую в природные источники. Концентрация хлоридов в отработанных регенерационных растворах хлорида натрия существенно превышает ПДК для сточных вод, направляемых в водоемы (ПДК_{Cl⁻} = 350 мг/дм³), показатель остаточной жесткости достигает 500 мг-экв/л, что отрицательно влияет на свойства водных экосистем. Регенерационные растворы катионитовых фильтров по данному показателю относят к классу сточных вод. Во избежание негативного воздействия на состояние водных объектов, стоки частично разбавляют исходной водой. Однако таким путем не удастся избежать постепенного засоления водоемов.

Проанализировав литературные источники, можно сделать вывод, что одним из приоритетных направлений является восстановление отработанных регенерационных растворов (**ОРР**) хлорида натрия, обуславливающее безотходность или малоотходность технологического процесса. Известен опыт применения для этих целей электродиализа, как в совокупности с реагентным методом, так и без него [6, 7]. Данный способ не получил широкого применения в промышленности из-за ряда существенных недостатков: высокие значения по плотности тока ввиду высокого содержания приводят к прожогам мембран и прокладок при неравномерной работе ячеек, а также к большим утечкам тока. Необходимо отметить, что отрицательными моментами использования электродиализа являются образование в мембранах нерастворимых соединений, повышенные омические потери, значительная поляризация мембран. Все вышеперечисленные недостатки данного способа приводят к увеличению затрат электроэнергии. По технико-экономическим показателям предложенные ранее методы восстановления растворов Na-катионитовых фильтров не используются в промышленности.

Цель работы – разработка технологии восстановления регенерационных растворов хлорида натрия с возможностью повторного их применения для Na-катионитовых фильтров.

Экспериментальная часть

Объект исследования – модельный раствор, содержащий 400 мг-экв/л кальция, 98 мг-экв/л магния; солесодержание и соотношение количества Ca/Mg максимально приближены к реальным показателям остаточной жесткости $J_{ост}$ в отработанных регенерационных растворах Na-катионитовых фильтров.

Метод исследования заключался в обработке 50 мл модельного раствора, соответствующего регенерационным растворам катионитового фильтра, гидроксидом кальция и кристаллическим Na_2SO_4 при постоянном перемешивании и нагревании до 95 °С. Осаждение солей жесткости проводилось в присутствии NaCl (6, 8, 10 %). Проводили фильтрацию горячей суспензии с использованием стеклянного фильтра Шотта (ПОР 100). В фильтрат дозировали $BaCO_3$ (Ж:Т = 50:1) для снижения остаточной жесткости раствора и перемешивали в течение 30 минут. Для интенсификации образования твердой фазы осуществляли электронагрев или обработку суспензии СВЧ-излучением (до вскипания). В качестве источника СВЧ-излучения использовали СВЧ-генератор с частотой 2450 ± 50 МГц.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по влиянию концентрации NaCl на показатель остаточной жесткости регенерации модельного раствора при последовательной подаче: $Ca(OH)_2$ (100 – 130 % от стехиометрии на Mg^{2+}), Na_2SO_4 (100 % от стехиометрии на $\sum(Ca^{2+} \text{ и } Mg^{2+})$) и $BaCO_3$ (Ж:Т=50:1) представлены в табл. 1.

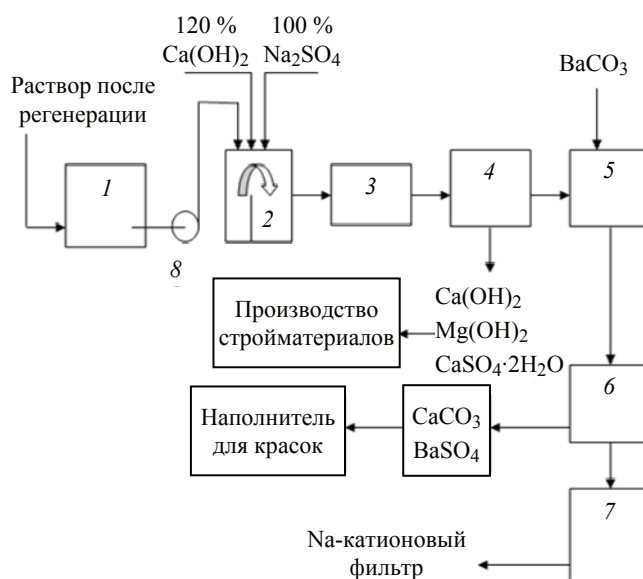
Проанализировав полученные результаты по известково-сульфатному методу умягчения, можно сделать вывод, что увеличение нормы вводимого $Ca(OH)_2$ от 100 до 120 % от стехиометрии на Mg, при последующем введении стехиометрического количества Na_2SO_4 на $\sum(Ca^{2+} \text{ и } Mg^{2+})$ приводит к значительному снижению остаточной жесткости на второй стадии. Дальнейшее повышение нормы $Ca(OH)_2$ оказалось нецелесообразным, так как остаточная жесткость в растворе на второй стадии стала увеличиваться, что может быть вызвано эффектом всаливания при добавлении избыточного количества одноименных ионов. Необходимо отметить, что при содержании в растворе 8 % хлорида натрия (1368 мг-экв/л) наблюдается некоторое снижение остаточной жесткости в растворе, но результаты также показывают, что двухстадийного реагентного умягчения недостаточно и содержание ионов кальция и магния варьируется от 57,7 до 92,4 мг-экв/л в зависимости от концентрации поваренной соли в растворе. Доумягчение избытком карбоната бария позволяет практически полностью извлечь ионы жесткости из раствора. Лучшие результаты получены при нагреве суспензии на третьей стадии при помощи СВЧ-генератора (агрегация происходила быстрее и более полно).

В целях снижения или предотвращения сброса хлоридов и возможности осуществления рециклинга ОРР предлагается схема известково-сульфатного метода регенерации отработанных регенерационных растворов Na-катионитового фильтра (рис. 1).

Таблица 1

**Данные по остаточной жесткости при различной норме
реагента-осадителя от стехиометрии на Mg^{2+}**

Содержание в растворе, мг-экв/л			3 стадия ($BaCO_3$, Ж:Т = 50:1)	
			Ж _{ост} , мг-экв/л	
NaCl	$Mg^{2+} + Ca^{2+}$ после 1 стадии	$Mg^{2+} + Ca^{2+}$ после 2 стадии	Перемешивание 30 мин	СВЧ 800 Вт
100 %				
1026	471,4	105,8	38,5	13,5
1368	457,9	96,2	42,3	13,5
1709	461,8	100,1	48,1	34,6
110 %				
1026	467,5	67,3	38,5	9,6
1368	448,3	57,7	19,2	9,6
1709	467,5	78,0	53,9	28,9
120 %				
1026	529,1	77,0	19,2	0
1368	529,1	63,5	3,8	0
1709	519,5	73,1	9,6	3,8
130 %				
1026	496,4	92,4	25,0	3,8
1368	467,5	63,5	9,6	0
1709	457,9	73,1	19,2	0



**Рис. 1. Принципиальная технологическая схема известково-сульфатного метода
регенерации ОРР Na-катионитовых фильтров:**

1, 7 – усреднители; 2 – реактор-смеситель; 3 – теплообменник; 4, 6 – барабанные вакуум-фильтры; 5 – генератор СВЧ (380V); 8 – насос

Отработанный регенерационный раствор из Na-катионитового фильтра направляется в усреднитель 1 для выравнивания концентрации хлоридов кальция, магния и натрия. После чего раствор из усреднителя 1 подается насосом 8 в реактор-смеситель 2, в который с определенной последовательностью дозируется расчетное количество реагентов-осадителей. В реактор-смеситель при перемешивании поочередно вводится гидроксид кальция в количестве 120 % от стехиометрии в расчете на Mg^{2+} , сульфат натрия в количестве 100 % от стехиометрии в расчете на сумму солей жесткости.

Образовавшуюся суспензию гидроксидов кальция, магния и гипса нагревают до температуры 95 °С в теплообменном аппарате 3 для улучшения агрегации твердой фазы. Далее проводится фильтрование с использованием барабанного вакуум-фильтра 4. Осадок, состоящий из гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, гидроксида магния $Mg(OH)_2$ и гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, можно направить на продажу для производства стройматериалов в качестве связующих. Фильтрат из фильтра 4 направляют на доумягчение дозированием расчетного количества $CaCO_3$ на остаточную жесткость в растворе, процесс ионного обмена предлагается интенсифицировать с помощью генератора СВЧ 5. После чего полученная суспензия направляется на фильтрование в барабанный вакуум-фильтр 6. Осадок, состоящий из карбоната кальция $CaCO_3$ и сульфата бария $BaSO_4$, можно использовать в качестве наполнителя для красок, так как он обладает высокой степенью белизны. Фильтрат направляют в усреднитель 7 для выравнивания концентрации потока. Из усреднителя 7 раствор с остаточной жесткостью не более 10 мг-экв/л после корректировки содержания хлорида натрия можно направлять на регенерацию Na-катионитового фильтра.

Заключение

В работе рассмотрен способ трехстадийного реагентного восстановления ОРР Na-катионитовых фильтров. Выявлены следующие преимущества: благодаря доумягчению карбонатом бария, удается практически полностью извлечь соли жесткости из раствора, в качестве реагента-осадителя ионов магния применяется гашеная известь, заменяя привычный едкий натр. Положительная сторона использования гидроксида кальция состоит в том, что он вводится и осаждает только Mg^{2+} , тогда как гидроксид натрия осаждает при этом и ионы кальция тоже, а ионы магния остаются в растворе, которые достаточно сложно извлечь, так как неизвестно, сколько конкретно переходит в твердую фазу. Предложенная технологическая схема по очистке регенерационных растворов хлорида натрия и их повторного применения для Na-катионитовых фильтров позволяет снизить антропогенную нагрузку на водные экосистемы, так как исключает

ет сброс растворов хлорида натрия в водоемы и сточные воды предприятий. Возможность применения получаемых осадков в результате очистки растворов в производстве строительных материалов и лакокрасочной промышленности делает технологию умягчения ОРР малоотходной, а также ресурсосберегающей, так как посредством использования рецикла растворов сокращаются расходы свежего хлорида натрия.

Список литературы

1. Фрог, Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
2. Кокотов, Ю. А. Иониты и ионный обмен / Ю. А. Кокотов. – Л. : Химия, 1980. – 152 с.
3. Громогласов, А. А. Водоподготовка. Процессы и аппараты / А. А. Громогласов, А. С. Копылов, Н. П. Субботина [и др.]. – М. : Атомиздат, 1977. – 352 с.
4. Рябчиков, Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б. Е. Рябчиков. – М. : ДеЛи принт, 2004. – 328 с.
5. Амосова, Э. Г. Опыт применения противоточного натрий-катионирования в промышленной котельной / Э. Г. Амосова, П. И. Долгополов, Р. И. Гутникова // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – № 2. – С. 48.
6. Пилат, Б. В. Основы электродиализа / Б. В. Пилат. – М. : Авваллон, 2004. – 448 с.
7. Кремневская, Е. А. Мембранная технология обессоливания воды / Е. А. Кремневская. – М. : Энергоатомиздат, 1994. – 160 с.

References

1. Frog B.N., Levchenko A.P. *Vodopodgotovka* [Water treatment], Moscow: Izdatel'stvo MGU, 1996, 680 p. (In Russ.)
2. Kokotov Yu.A. *Ionity i ionnyy obmen* [Ionites and ion exchange], Leningrad: Khimiya, 1980, 152 p. (In Russ.)
3. Gromoglasov A.A., Kopylov A.S., Subbotina N.P., Mamet V.A., Pil'shchikov A.P. *Vodopodgotovka. Protsessy i apparaty* [Water treatment. Processes and Apparatuses], Moscow: Atomizdat, 1977, 352 p. (In Russ.)
4. Ryabchikov B.Ye. *Sovremennyye metody podgotovki vody dlya promyshlennogo i bytovogo ispol'zovaniya* [Modern methods of water treatment for industrial and domestic use], Moscow: DeLi print, 2004, 328 p. (In Russ.)
5. Amosova E.G., Dolgoplov P.I., Gutnikova R.I. [Experience in the use of countercurrent sodium cationization in an industrial boiler house], *Energoberezheniye i vodopodgotovka* [Energy saving and water treatment], 2003, no. 2, p. 48. (In Russ.)
6. Pilat B.V. *Osnovy elektrodializa* [Fundamentals of electrodiagnosis], Moscow: Avvallon, 2004, 448 p. (In Russ.)
7. Kremnevskaya Ye.A. *Membrannaya tekhnologiya obessolivaniya vody* [Membrane technology of water desalination], Moscow: Energoatomizdat, 1994, 160 p. (In Russ.)

Na-Cationite Filters to Reduce Anthropogenic Impact on the Hydrosphere

L. Yu. Aleksandrova

*St. Petersburg State Chemical Pharmaceutical University,
St. Petersburg, Russia*

Keywords: calcium hydroxide; barium carbonate; residual hardness; regeneration solution; sodium sulfate; water softening; calcium chloride; magnesium chloride; Na-cationite filter.

Abstract: A basic process scheme for recycling spent regeneration solutions of Na-cationite filters is proposed; it is based on the combination of reagent and thermal methods for extracting hardness salts from solutions. The precipitation of hardness cations from a model solution containing calcium, magnesium and sodium chlorides at different rates of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ introduction at the first stage and the addition of Na_2SO_4 for the amount of hardness ions at the second stage was studied. It is shown that the introduction of barium carbonate makes it possible to almost completely extract hardness salts from the solution.

© Л. Ю. Александрова, 2022