АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД КРЫМА ДЛЯ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ РЕГИОНА

Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук

Севастопольский государственный университет
РФ, г. Севастополь, ул. Университетская, 33
E-mail: Galina_kucherik@mail.ru

Статья посвящена изучению процессов ионообменного умягчения и обессоливания воды для водоциркуляционных теплообменных систем, переработки образующихся элюатов. Определена зависимость параметров очищенной на анионите воды от ее солевого состава, жесткости, формы использованного анионита. Установлено, что эффективность умягчения воды возрастает при достижении эквивалентных соотношений в растворе между ионами жесткости и анионами сильных кислот при высокой карбонатной щелочности воды. Изучены процессы регенерации анионита растворами щелочи и соды. Разработана принципиальная технологическая схема очистки вод с повышенной минерализацией от хлоридов и сульфатов с одновременным умягчением воды.

Ключевые слова: деминерализация, ионный обмен, умягчение, регенерационные растворы, сульфаты, хлориды, электродиализ, электролизер.

Введение. Крымский полуостров в силу природных и географических особенностей всегда был одним из самых малообеспеченных водными ресурсами регионов России. Большую часть равнинного Крыма обеспечивают водой артезианские скважины. Однако сложности в водоснабжении предприятий региона связаны не только с количеством, но и с качеством воды. В большинстве случаев подземные воды Крыма являются сильноминерализованными. В ходе исследований было выявлено, что в воде из скважин содержатся большие концентрации минеральных солей – сульфатов, хлоридов, а также магния и кальция [1]. Известно, что высокий уровень минерализации приводит к существенному ухудшению качества водооборотных систем, к стимулированию коррозионных процессов, которые сопровождаются высоким уровнем загрязнения сточных вод и разрушению трубопроводов теплообменников. Поэтому такие воды требуют дополнительной подготовки перед использованием.

Проблема выделения из воды минеральных солей является достаточно сложной. Существующие методы обессоливания, такие как обратный осмос, электродиализ и ионный обмен характеризуются образованием значительных объемов жидких отходов. В случае мембранных процессов – это концентраты с

содержанием солей на уровне -5 г/дм^3 , а в случае ионного обмена – это кислые, щелочные и нейтральные растворы, с содержанием солей до 100 г/дм^3 [2]. Как правило, эти жидкие отходы вопреки существующим требованиям сбрасываются в природные водоемы, что приводит к их засолению. Поэтому проблема выделения минеральных солей из воды является актуальной как при хозяйственно-питьевом водоснабжении, так и в водопользовании на промышленном предприятиях и электростанциях.

В значительной степени эту проблему можно решить при создании малоотходной технологии выделения из воды хлоридов и сульфатов, а также ионов жесткости.

Традиционно для стабилизационной обработки воды в целях предотвращения солеотложения используют различные стабилизационные добавки – антикаланты на основе полифосфатов или фосфонатов [3, 4], реагентное умягчение воды [5] и натрий-катионное умягчение воды [6]. Недостатками этих методов является то, что антикаланты эффективны лишь при значениях карбонатного индекса ниже $37 \text{ (мг-экв/дм}^3)^2$. В подземных водах данный показатель значительно выше. При реагентном и натрий катионном умягчении вод из них удаляются катионы кальция и магния, но концентрация сульфатов и хлоридов остается

ся высокой, что обуславливает высокую коррозионную активность воды к металлам.

Современный подход к решению проблемы уменьшения жесткости и солевого содержания основан на том, что при ионообменной деминерализации воды на первой стадии используют катионит в кислой форме – для выделения катионов, а на второй стадии на анионите в основной форме связываются образовавшиеся в воде кислоты [7–9].

К недостаткам метода [7] следует отнести то, что при использовании катионита в аммонийной форме в очищенной воде накапливаются ионы аммония, кроме того, при данном подходе необходимо регенерировать катионит и анионит, что приводит к образованию значительных объемов регенерационных растворов, которые необходимо утилизировать.

Целью работы было изучение возможности применения высокоминерализованных вод для оборотного водоснабжения предприятий.

Для достижения цели была поставлена следующие задачи:

- изучить процессы умягчения воды при её ионообменной деминерализации на анионитах в основной форме;
- определить влияние солевого состава воды на процессы умягчения и деминерализации с использованием ионообменных смол;
- предложить комплексную технологию деминерализации воды при её умягчении.

Результаты исследований. Для решения поставленной задачи использовали ионообменную очистку воды от сульфатов и хлоридов на анионите в основной форме, с одновременным умягчением воды за счет её подщелачивания при выделении анионов.

При этом при использовании высокоосновного анионита на первой стадии происходит связывание хлорид и сульфат анионов с одновременным подщелачиванием среды:

При наличии в воде солей жесткости происходит её умягчение:

Подобные процессы протекают и при использовании анионита в карбонатной форме:

При реализации данного подхода к деминерализации воды существенно сокращаются расходы реагентов и объемы отработанных растворов.

Анализ подземных источников Крыма позволяет характеризовать воду как высокоминерализованную, очень жесткую воду. Исследования проводили, используя воду подземных источников скважин «Крымского содового завода», которая имела следующие характеристики:

общая жесткость, мг–экв/дм ³	29
кальций, мг–экв/дм ³	13
магний, мг–экв/дм ³	16
щелочность, мг–экв/дм ³	6
сульфаты, мг/дм ³	1200
хлориды, мг/дм ³	620

При проведении сорбции использовали анионит АВ-17-8 (объемом 20 см³) в OH⁻ и CO₃²⁻-форме. В качестве ионообменной колонки использовали колонку диаметром 2 см, заполненную ионитом АВ-17-8. С помощью прокладки она соединена с делительной воронкой. Колонка в нижней части содержит отвод, который соединен резиновой трубкой с винтовым зажимом для регулирования скорости фильтрования. В процессе сорбции отбирали пробы по 200 мл и определяли остаточное количество хлоридов, сульфатов, щелочность, ионы жесткости. Результаты исследования приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость остаточного содержания сульфатов, хлоридов, щелочности, pH, жесткости, ионов кальция и магния от пропущенного через анионит АВ-17-8 в OH⁻ -форме (V₁= 20 см³) от объема артезианской воды

V, см ³	Ш _{общ} , мг-экв/дм ³	pH	Ж, мг-экв/дм ³	[Ca ²⁺], мг-экв/дм ³	[Mg ²⁺], мг-экв/дм ³	[Cl ⁻], мг/дм ³	[SO ₄ ²⁻], мг/дм ³
нач	5,8	8,88	29,0	13,00	16,00	620,37	1203,87
200	11,8	12,29	1,0	0,85	0,15	35,45	0,00
400	16,8	12,18	1,0	0,85	0,15	35,45	26,36
600	4,5	10,87	1,0	0,85	0,15	283,60	317,22
800	4,5	8,67	23,0	10,00	13,00	620,37	676,63
1000	4,5	8,75	26,0	10,00	16,00	620,37	702,99
1200	4,5	8,60	26,0	10,00	16,00	620,37	729,35
1400	4,5	8,52	26,0	10,00	16,00	620,37	747,80
1600	4,5	8,66	26,0	10,00	16,00	620,37	861,16
1800	4,5	8,50	26,0	10,00	16,00	620,37	966,61
2000	4,5	8,54	28,0	12,00	16,00	620,37	1001,76
2200	4,5	8,49	28,0	12,00	16,00	620,37	1097,54
2400	4,5	8,46	28,5	12,50	16,00	620,37	1142,36
2600	4,5	8,30	29,0	13,00	16,00	620,37	1203,87
2800	4,5	8,30	29,0	13,00	16,00	620,37	1203,87
						ОЕ=424 мг-экв/дм ³	ОЕ=1287 мг-экв/дм ³

При этом в первых двух пробах удалось снизить жесткость в 400 мл воды до 1 мг-экв/дм³ при снижении концентрации сульфатов до 26 мг/дм³, хлоридов – до 35 мг/дм³. Щелочность раствора составила 16 мг-экв/дм³.

Особенностью подземных вод Крыма является высокая минерализация, обусловленная наличием хлоридов и сульфатов, эквивалентное количество которых значительно превышает жесткость воды. Поэтому при сорбции хлоридов и сульфатов в раствор переходит значительно большее количество гидрооксид-анионов, чем необходимо для умягчения воды. При этом щелочность обработанной воды и pH достигают высоких значений.

Очевидно, что при смешивании обработанной воды с исходной водой можно существенно увеличить объем очищенной воды при вполне удовлетворительных результатах по умягчению и деминерализации воды.

Исследование эффективности процесса умягчения и деминерализации при смешивании исходной и очищенной воды проводили, принимая за проскок сле-

дующие условия: жесткость – менее 1 мг-экв/дм³, содержание сульфат-ионов – менее 10 мг/дм³. Этим условиям удовлетворяет первая отобранная проба.

Количество добавляемой исходной воды рассчитывали по формуле:

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot k \cdot ([SO_4^{2-}] + [Cl^-] - Ж)}{Ж},$$

где V₁ – объем обработанной на ионите воды, м³; V₂ – объем исходной воды, смешиваемой с обработанной водой, м³; k – коэффициент, учитывающий подачу обработанной воды (0,8; 0,9; 1,0); [SO₄²⁻] – концентрация сульфат-ионов, мг-экв/дм³; [Cl⁻] – концентрация хлорид-ионов, мг-экв/дм³; Ж – жесткость воды, мг-экв/дм³.

Таким образом, на 200 см³ обработанной воды добавляли от 72 до 90 см³.

Как видно из табл. 2, в результате проведенного эксперимента получили воду со щелочностью 6,0 мг-экв/дм³, жесткостью до 3,10 мг-экв/дм³ при содержании хлоридов 190–246, сульфатов 319–380 мг/дм³.

Таблица 2. Зависимость остаточного содержания сульфатов, хлоридов, щелочности, pH, жесткости, ионов кальция и магния в пробах, пропущенных через анионит АВ-17-8 в OH⁻ -форме от добавленного объема артезианской воды

	k=1,0	k=0,9	k=0,8
pH	9,86	9,95	9,90
Щ _{общ} , МГ-ЭКВ/ДМ ³	6,00	6,00	6,00
Щ _{свобод} , МГ-ЭКВ/ДМ ³	2,50	2,50	2,50
Ж, МГ-ЭКВ/ДМ ³	4,10	3,80	3,10
[Ca ²⁺], МГ-ЭКВ/ДМ ³	0,40	0,30	0,25
[Mg ²⁺], МГ-ЭКВ/ДМ ³	3,70	3,50	2,85
[Cl ⁻], МГ/ДМ ³	246,00	200,00	190,00
[SO ₄ ²⁻], МГ/ДМ ³	380,00	361,00	319,00

Такую воду можно использовать в промышленных водооборотных системах либо сбрасывать в водоемы без нарушения экологических нормативов. При этом объем очищенной воды можно увеличить на 50–70% при тех же расходах реагентов на регенерацию ионита. Следует отметить, что при использовании ионита в карбонатной форме подоб-

ные результаты не были получены (табл. 3). В этих случаях pH воды не поднимается выше 9,5–10,3, что недостаточно для гидролиза ионов магния. При этом недостаточно эффективной была очистка воды от хлоридов и сульфатов.

Таблица 3. Зависимость остаточного содержания сульфатов, хлоридов, щелочности, pH, жесткости, ионов кальция и магния от пропущенного объема артезианской воды через анионит АВ-17-8 в CO₃²⁻ -форме (V_г=20 см³)

V, см ³	Щ _{общ} , МГ-ЭКВ/ДМ ³	pH	Ж, МГ-ЭКВ/ДМ ³	[Ca ²⁺], МГ-ЭКВ/ДМ ³	[Mg ²⁺], МГ-ЭКВ/ДМ ³	[Cl ⁻], МГ/ДМ ³	[SO ₄ ²⁻], МГ/ДМ ³
нач	5,0	8,88	29,00	13,0	16,00	638,10	1208,33
200	14,5	9,57	14,00	1,0	13,00	319,05	0,00
400	16,0	9,64	17,00	1,4	15,60	319,05	3,33
600	16,0	9,55	17,00	1,4	15,60	319,05	12,95
800	16,0	9,37	17,00	1,4	15,60	407,67	14,06
1000	9,5	8,80	18,75	2,8	15,95	531,75	87,71
1200	5,5	8,41	26,5	10,5	16,00	620,37	180,98
1400	5,0	8,30	29,00	13,0	16,00	638,10	368,75
1600	5,0	8,30	29,00	13,0	16,00	638,10	550,83
1800	5,0	8,30	29,00	13,0	16,00	638,10	685,00
2000	5,0	8,30	29,00	13,0	16,00	638,10	750,42
2200	5,0	8,30	29,00	13,0	16,00	638,10	1086,66
2400	5,0	8,30	29,00	13,0	16,00	638,10	1208,33
						ПОДЕ=369 МГ-ЭКВ/ДМ ³	ПОДЕ=1988 МГ-ЭКВ/ ДМ ³

Процессы ионообменной очистки невозможны без эффективной регенерации ионитов.

Изучение процессов восстановления емкости ионита в смешанной Cl⁻; SO₄²⁻ -форме раствором щелочи показало, что эффективность процесса регенерации при концентрациях щелочи 4–10% зави-

сит от скорости фильтрования и удельного расхода его раствора. При повышении концентрации растворов объемы регенерационных растворов уменьшаются. При больших расходах регенерационных растворов можно достичь полного восстановления обменной емкости ионита [10].

Таким образом, анионит АВ-17-8 достаточно эффективно регенерируется раствором щелочи. При этом минимальные из использованных концентраций достаточны для восстановления емкости ионита.

При создании малоотходных технологий очистки воды очень важно и сложно решить проблему утилизации элюатов, которые образуются при очистке воды. В случае ионного обмена – это переработка регенерационных растворов. Одним из перспективных подходов при утилизации регенерационных растворов является их электролиз с получением кислот и щелочей.

Электролиз концентрированных стоков, содержащих смесь хлоридов и сульфатов, сопровождается либо получением смеси серной и соляной кислот, либо получением серной кислоты с примесью соляной кислоты и активного хлора, который частично остается в рас-

творе серной кислоты, а частично выделяется в виде газообразного продукта [11].

Проведенные исследования дают возможность предложить возможность применить комплексную технологию деминерализации и умягчения воды для подготовки воды для водооборотных систем предприятий Крыма. Суть технологии сводится к выделению хлоридов и сульфатов на ионообменном фильтре, заполненном анионитом в основной форме. При сорбции хлоридов и сульфатов происходит подщелачивание воды, при этом гидрокарбонаты кальция превращаются в нерастворимые карбонаты, ионы магния превращаются в нерастворимый гидроксид магния. Осадок выделяется в осветлителе со взвешенным слоем осадка. Принципиальная технологическая схема деминерализации воды представлена на рис. 1.

Рис. 1. Принципиальная технологическая схема деминерализации воды: 1 – резервуар с исходной водой; 2; 8; 11; 16; 19; 21 – насосы; 3; 4; 12; 13; 17; 18 – вентили; 5 – резервуар раствора щелочи; 6 – блок анионообменных фильтров (АВ-17-8); 7 – резервуар отработанного регенерационного раствора; 9 – осветлитель со взвешенным слоем осадка; 10 – резервуар умягченной воды; 14 – блок механических фильтров; 15 – резервуар осветленной воды; 20 – четырехкамерный электролизер; 22 – источник постоянного тока; 23 – резервуар с кислотами; 24 – шламохранилище; 25 – фильтр-пресс; I – подача природной, шахтной или сточной воды; II, III – подача воды потребителю; IV – кислоты на использование или переработку; V – фильтрат в канализацию; VI – осадок на захоронение

Согласно представленной схеме умягченная вода, очищенная от сульфатов собирается в резервуаре (10). В случае, когда содержание хлоридов или сульфатов либо эквивалентное суммарное содержание хлоридов и сульфатов

превышает содержание ионов жесткости, в воде происходит значительное возрастание щелочности обработанной на ионите (6) воды. Поэтому байпасом из резервуара исходной воды (1) часть исходной воды напрямую направляется в

осветлитель (9). Здесь происходит умягчение исходной воды за счет повышения щелочности обработанной на анионите воды. В целом это позволяет снизить жесткость воды с 10–30 мг-экв/дм³ до 2–3 мг-экв/дм³. Содержание хлоридов от сотен и тысяч мг/дм³ снижается до 100–400 мг/дм³, что вполне допустимо для использования воды в водооборотных системах охлаждения. Кроме того, в случае отсутствия потребителя умягченной воды очищенные сточные воды можно сбрасывать в канализацию. Это позволяет снизить уровень минерализации в поверхностных водоемах, куда сбрасываются сточные воды. Учитывая дефицит водных ресурсов в регионе, вода может быть использована предприятиями – потенциальными потребителями умягченной воды. Помимо этого, водопотребителями могут быть предприятия коммунальных служб, обеспечивающие население горячей водой и теплом. В зависимости от требований, предъявляемых к умягченной воде, она может быть использована без дополнительного осветления (II) или осветляться на механических фильтрах (14). Вода после промывания фильтров направляется в осветлитель (9).

Чтобы не увеличивать сопротивление фильтрованию при засорении анионообменного фильтра взвешенными веществами вода в анионообменный фильтр (6) исходная поступает снизу вверх.

Промывку фильтра (6) от взвешенных веществ производят при его всплывании с интенсивной подачей воды снизу вверх. Промывную воду после промывки фильтра (6) подают в резервуар (1). При этом используется несколько резервуаров. Воду возвращают в резервуар, работающий в режиме отстаивания без забора воды. Осадок при отстаивании исходной и промывной воды накапливается в конической части резервуара (1), откуда подается в шламохранилище, а после обезвоживания на фильтр-прессе направляется на захоронение. Осветленная вода из резервуара (1) подается на очистку или промывку и всплывание анионообменных фильтров перед регенерацией.

Регенерацию анионообменного фильтра проводят раствором щелочи

концентрацией 4% [10]. Отработанный регенерационный раствор, содержащий кроме избытка щелочи хлорид и сульфат натрия, направляется в четырехкамерный электролизер (20), в котором катодное пространство отделено катионной мембраной МК-40. Камера, через которую проходит отработанный регенерационный раствор, ограничена со стороны катода катионной мембраной МК-40, со стороны анода – анионной мембраной МА-41. Далее размещена камера накопления раствора кислот, которая отделена со стороны катода анионной мембраной МА-41, со стороны анода – катионной мембраной МК-40. Анодная область соответственно отделена катионной мембраной МК-40. Представленная оригинальная конструкция позволяет предотвратить попадание хлоридов в анодную область, которая заполнена слабым раствором серной кислоты, концентрация которой остается неизменной в процессе электролиза. В данном электролизере накопление щелочи происходит в катодной области (первой камере). Согласно данным [11] концентрация щелочи может достигать 4–6%.

Отработанный регенерационный раствор поступает во вторую камеру, расположенную рядом с катодной зоной. В третьей камере происходит накопление кислот за счет диффузии анионов из второй (рабочей) камеры и диффузии протонов из анодной (четвертой) камеры. Концентрация кислоты в третьей камере может достигать 5–10%. Смесь кислот целесообразно использовать для кислотной регенерации катионитов на установках глубокого деионизирования воды, а также для промывки оборудования, травления деталей. Отработанный регенерационный раствор после очистки в электролизере (20) целесообразно подавать в резервуар (1). Щелочь в данной технологии подается только для восполнения потерь при рециркуляции растворов. Данная технология обеспечивает рациональное использование растворов при умягчении воды. Кроме экономии щелочных реагентов предложенная технология позволяет решить проблему очистки минерализованных вод от хлоридов и сульфатов.

Заключение. В результате проведенных исследований было установлено, что при сорбции хлоридов и сульфатов на анионите АВ-17-8 в основной форме происходит увеличение щелочности воды, что в присутствии ионов жесткости обеспечивает ее эффективное умягчение. Показано, что при наличии в растворах хлоридов и сульфатов в больших эквивалентных количествах по сравнению с ионами жесткости, происходит подщелачивание воды, что можно использовать для умягчения дополнительных объемов воды.

Обосновано применение комплексной технологии деминерализации и умягчения воды, основанной на очистке подземных вод с повышенным содержанием сульфатов и хлоридов и высокой жесткостью для подготовки воды для водооборотных систем промышленных предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Минеральные ресурсы Крыма и прилегающей акватории Черного и Азовского морей* / П.И. Дякович, В.Д. Иванова, Н.Н. Капинос [и др.] / под ред. В.Г. Ена: атлас, приложение к науч.-практ. сб. Вопросы развития Крыма. Симферополь: Таврия-Плюс, 2001. 80 с.
2. *Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод* / А.К. Запольський [та ін.]: підручник. К.: Лібра, 2000. 552 с.
3. *Monofluorophosphate for calcium carbonate scale control and iron and manganese stabilization*: пат. 5182028 США. № 07/676,625 / Boffardi Behrett P., Shelondy Ann M.; заявл. 28.03.91; опубл. 26.01.93. 5 с.
4. *Verhinderung und Auflosung von Kalkablagerungen in Wasserkreislaufen* // *Galvanotechnik*. 2003. Т. 94, №12. С. 311.
5. *Способ* и устройство для умягчения воды. Освітлювач для зм'якшення води: пат. 70457 Україна. № 2003098687 / Є.М. Косцов [та ін.]; заявл. 24.09.2003; опубл. 15.10.2004.
6. *Способ* умягчения воды: а.с. 1638125 СССР. № 4623061 / А.А. Яковлев, В.С. Петин, Н.Д. Нохрина; заявл. 20.12.1988; опубл. 30.03.91. 2 с.
7. *Способ* обессоливания воды: пат. 2072325 Рос. Федерация. № 4940643/26 / А.В. Мамченко [и др.]; заявл. 03.06.1991; опубл. 27.01.97. 5 с.
8. *Обессаливание* воды ионитами / А.В. Мамченко [и др.] // *Химия и технология воды*. 1989. Т. 11, № 11. С. 990–1011.
9. *Малоотходная* технологическая схема обессаливания воды / М.Ф. Джалилов [и др.] // *Химия и технология воды*. 1992. Т. 14, № 2. С. 140–147.
10. *Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д.* Ионнообменное выделение хлоридов и сульфатов из воды // *Збірник наукових праць СНУАЕтаП*. 2010. Т. 3, № 35. С. 129–136.
11. *Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д.* Использование электролиза для выделения хлоридов и сульфатов из щелочных регенерационных растворов // *Екологічна безпека*. 2012. Т. 1, № 13. С. 68–73.

ANALYSIS OF POSSIBILITIES OF UNDEGROUND WATER APPLICATION OF CRIMEA OR RECYCLING WATER SUPPLY OF ENTERPRISES OF THE REGION

G.V. Kucherik, Yu.A. Omelchuk

Sevastopol State University, Russian Federation, Sevastopol, Universitetskaya St., 33

Thesis is devoted to the study of ion exchange softening and demineralization of water for water circulated heat exchange systems, processing and disposal of the resulting eluates. Determined dependency of the parameters of water treated by the anion on its salt content, hardness, shape used anion exchange. Shown that the efficiency of the water softening, its purification from chlorides and sulphates increases when there is an equivalent ratio between the ions in solution and stiffness anions of strong acids at high carbonate alkalinity. Determined the effective ratio of the purified by the anion solution to the initial one for reduction of the salinity and hardness of mine water to acceptable values. Developed basic flow diagram of purification of water with high salinity from the chlorides and sulphates with simultaneous softening of water.

Keywords: demineralization, ion exchange, softening, regenerant solution, sulfates, chlorides, electrodiagnosis, electrolytic cell.