РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ РЕГЕНЕРАЦИИ АНИОНИТОВ

Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук

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

Статья посвящена изучению процессов регенерации анионитов. Представлены результаты эффективности регенерации ионита в хлоридной, сульфатной и смешанной хлоридно-сульфатной формах растворами щелочи и соды. Показано, что эффективность процесса при концентрациях щелочи 4–10% и соды 5–20% мало зависит от концентрации реагента, а больше зависит от скорости фильтрования и удельного расхода его раствора. При больших расходах регенерационных растворов можно достичь полного восстановления обменной емкости ионита.

Ключевые слова: аниониты, десорбция, регенерация, регенерационные растворы, степень регенерации, сульфаты, хлориды.

Поступила в редакцию: 22.05.2018.

Введение. Процессы сорбции анионов из кислых растворов на анионитах изучены хорошо и широко применяются в процессах обессоливания воды. Сорбция анионов из нейтральных растворов на анионитах в основной форме изучена мало. Поэтому в работах [1, 2] были исследованы процессы сорбции хлоридов и сульфатов на анионите АВ-17-8 в OH^- и CO_3^{2-} формах. Емкость анионита по хлоридам достигает ~ 850 мг-экв/дм³ для анионита в OH^- форме и 1331 для анионита в CO_3^{2-} форме. Величина рН раствора повышается до 10,0–12,5. Щелочность раствора поднимается до 31 мг-экв/дм³ [1].

Более высокую емкость по хлоридам ионита в CO_3^{2-} форме можно объяснить тем, что в ряду хлорид, гидроксид и карбонат анионов ионит имеет наименьшую селективность по карбонатам.

В работах [1–3] изучена эффективность выделения сульфатов из нейтральных растворов на анионите АВ-17-8 в OH^- и CO_3^{2-} формах. В данном случае анионит обеспечивает эффективное выделение сульфатов. При этом полная обменная динамическая емкость (ПОДЕ) возрастает до 1400–1500 мг-экв/дм³. Как и при сорбции хлоридов в данном случае по мере сорбции сульфатов рН раствора и его щелочность растут.

Особенностью процесса сорбции хлоридов и сульфатов из нейтральных растворов является то, что щелочность раствора возрастает пропорционально

снижению концентрации анионов. Учитывая то, что при сорбции хлорид и сульфат анионов из водных растворов на анионите происходит подщелачивание воды, данный процесс использовали для умягчения природных, сточных вод и модельных растворов при одновременном удалении из воды хлоридов и сульфатов [3–5].

Проведенные исследования показали, что при низкой щелочности воды при очистке её на анионите в OH^- форме из раствора удаляются только ионы Mg^{2+} за счет гидролиза, а содержание ионов Ca^{2+} и щелочность обработанной воды остаются достаточно высокими. В этом случае эффективность процесса возрастает при использовании анионита в карбонатной форме.

При использовании ионита в OH^- форме при умягчении воды, содержащей хлориды, ионы кальция, магния происходит не только эффективная очистка воды от хлоридов, но и эффективное её умягчение. При использовании ионита в CO_3^{2-} форме степень умягчения воды достигает 67–93% при низких концентрациях хлоридов. Величина рН раствора снижается до 8,3–9,7 [3, 4].

При использовании анионита в CO_3^{2-} форме при очистке воды, содержащей сульфаты было достигнуто снижение жесткости с 7,5 до 1,9 мг-экв/дм³, при остаточной концентрации сульфатов 39,0 мг/дм³, тогда как для анионита в OH^- форме при снижении жесткости до

1,9 мг-экв/дм³ остаточное содержание сульфатов составило 167 мг/дм³ [3, 4].

В обоих случаях емкость ионита по сульфатам была достаточно высокой и достигала 1300 мг-экв/дм³. Большая эффективность ионита в карбонатной форме при умягчении воды объясняется тем, что при переходе карбонатов из ионита в воду они лучше связывают ионы кальция, чем гидроксид анионы. Однако, при использовании ионита в ОН⁻ форме вследствие высоких значений pH происходит полный гидролиз ионов магния, что приводит к удалению магния из воды. Поэтому выбор формы ионита при умягчении воды определяется соотношением в ней ионов кальция и магния.

Процессы ионообменной очистки невозможны без эффективной регенерации ионитов. Известно, что регенерация анионитов щелочью происходит значительно эффективнее, чем содой [6]. Однако, учитывая высокую емкость анионита по хлоридам и сульфатам в карбонатной форме были проведены исследования по регенерации анионита как растворами щелочи, так и растворами соды.

Целью работы было изучение эффективности регенерации ионита в хлоридной, сульфатной и смешанной хлоридно-сульфатной формах растворами щелочи и соды.

Для достижения данной цели была поставлена задача изучить влияние концентрации реагентов, скорости фильтрования и удельного расхода растворов щелочи и соды на эффективность восстановления емкости анионита.

Результаты исследований. Для регенерации ионита от ионов хлора и сульфат-анионов использовали 4, 6 и 10% растворы NaOH, а также 5, 10, 15, 20% растворы Na₂CO₃. Для этого через ионит объемом (V_i) 20 см³ в Cl⁻ и SO₄²⁻ формах пропускали растворы щелочи или соды. Скорость фильтрования – 0,42–1,06 м/ч. В случае регенерации анионита в Cl⁻ форме раствором NaOH отбирали пробы объемом 20 см³, при регенерации растворами Na₂CO₃ – по 40 см³. В отобранных пробах определяли содержание десорбированных хлоридов и щелочность [7].

Результаты десорбции хлоридов щелочью (4, 6, 10%) приведены на рис. 1–3.

Рис. 1. Выходные кривые десорбции хлоридов из анионита АВ-17-8 (V_i=20 см³) в Cl⁻ форме при пропускании раствора NaOH (концентрация 4%; 6%; 10%), скорость фильтрования 1,06 м/ч

Во всех случаях была достигнута полная регенерации ионита. Со снижением концентрации удельный расход

(q_{уд}) щелочного раствора увеличивается. Так, при степени десорбции 99% удельный расход при использовании 4%-й

щелочи составил – 20, 6 и 10%-й щелочи – $17 \text{ см}^3/\text{см}^3$. При удельном расходе $10 \text{ см}^3/\text{см}^3$ степень десорбции в случае 4%-го раствора NaOH составила 86%, 6%-го раствора – 94%, 10%-го раствора – 85% (рис. 2). Как видно из приведенных данных увеличивать концентрацию щелочи при регенерации ионита от хлоридов нецелесообразно.

Существенно увеличить эффективность регенерации анионита АВ-17-8 в Cl^- форме можно путем регулирования расхода регенерационного раствора. Так

при снижении скорости фильтрования с 1,06 до 0,42 м/ч существенно возрастает степень регенерации ионита при снижении объема регенерационного раствора. Полная регенерация ионита при скорости фильтрования 0,42 м/ч (рис. 3) достигнута при расходе раствора щелочи 10 см^3 на см^3 ионита, что в два раза меньше, чем при использовании 4%-го раствора щелочи при скорости 1,06 м/ч.

Мало зависит эффективность регенерации ионита в Cl^- форме и от концентрации Na_2CO_3 (рис. 4).

Рис. 2. Зависимость степени регенерации анионита АВ-17-8 в Cl^- -форме ($V_i=20 \text{ см}^3$) от пропущенного объема раствора NaOH (концентрация 4 %; 6 %; 10 %), скорость фильтрования 1,06 м/ч

Рис. 3. Зависимость выходной концентрации хлоридов и степени регенерации от удельного расхода пропущенного через анионит АВ-17-8 ($V_i=20 \text{ см}^3$) раствора 4% NaOH (скорость фильтрования 0,42 м/ч)

Рис. 4. Зависимость степени регенерации анионита АВ-17-8 в СГ форме ($V_i=20$ см³) от пропущенного объема раствора Na₂CO₃ (концентрация Na₂CO₃: 5%; 10%; 15%; 20%) (скорость фильтрования 1,06 м/ч)

В целом, эффективность регенерации ионита в хлоридной форме Na₂CO₃ почти такая же, как и при использовании щелочи. Однако, при этом расход растворов и их концентрации существенно выше, чем при использовании NaOH.

Также достаточно эффективно десорбируются при использовании щелочи и соды сульфаты. В случае регенерации анионита в SO₄²⁻ форме раствором NaOH и Na₂CO₃ отбирали пробы по 40 см³. В отобранных пробах определяли остаточное содержание сульфатов и щелочность (Щ) [7], а также рассчитывали степень десорбции (Z), исходя из известной мас-

сы сорбированных ($M_{\text{сорб.}}$) и рассчитанной массы десорбированных ($M_{\text{десорб.}}$) сульфат-ионов. В данном случае эффективность десорбции растет с увеличением концентрации NaOH (табл. 1–3). Как видно из табл. 1, 2, в случае использования 4% и 6%-го раствора NaOH концентрации сульфатов в первых пяти пробах практически одинаковы. При этом практически 77% сульфатов десорбируются при удельном расходе регенерационного раствора 10 см³/см³. При использовании 10%-го раствора щелочи при $q_{\text{уд}}=10$ см³/см³ степень десорбции достигает 94% (табл. 3).

Таблица 1. Зависимость концентрации сульфатов от $q_{\text{уд}}$ регенерационного раствора (4% NaOH) через анионит АВ-17-8 в SO₄²⁻ форме ($V_i=20$ см³) ($M_{\text{сорб. SO}_4^{2-}}=1631$ мг) (скорость фильтрования 1,06 м/ч)

$V, \text{ см}^3$	$q_{\text{уд}}, \text{ см}^3/\text{см}^3$	Щ, мг-экв/дм ³	$[\text{SO}_4^{2-}], \text{ мг-экв/дм}^3$	$M_{\text{десорб. SO}_4^{2-}}, \text{ мг}$	Z, %
40	2	370	317,22	609,07	37,34
80	4	740	151,48	290,84	55,18
120	6	800	116,07	222,85	68,84
160	8	800	44,76	85,93	74,11
200	10	800	21,20	40,70	76,60
240	12	800	19,65	37,73	78,92
280	14	800	11,41	21,91	80,26
320	16	840	9,22	17,70	81,34
360	18	880	6,71	12,88	82,13
400	20	880	0,00	0,00	83,00
Итого:				1339,60	

Таблица 2. Зависимость концентрации сульфатов от $q_{уд}$ регенерационного раствора (6% NaOH) через анионит АВ-17-8 в SO_4^{2-} форме ($V_i=20\text{ см}^3$) ($M_{сорб. SO_4^{2-}}=1739\text{ мг}$) (скорость фильтрования 1,06 м/ч)

$V, \text{ см}^3$	$q_{уд}, \text{ см}^3/\text{см}^3$	Щ, мг-экв/дм ³	$[SO_4^{2-}], \text{ мг-экв/дм}^3$	$M_{десорб. SO_4^{2-}}, \text{ мг}$	Z, %
40	2	480	323,12	620,40	35,68
80	4	840	206,56	396,60	58,48
120	6	1020	98,36	188,86	69,34
160	8	1040	44,26	84,99	74,23
200	10	1060	34,13	65,53	78,00
240	12	1120	32,46	62,32	81,58
280	14	1308	31,87	61,19	85,10
320	16	1320	30,79	59,11	88,50
360	18	1480	27,84	53,45	91,57
400	20	1600	22,62	43,44	94,07
440	22	1600	17,91	34,39	96,05
480	24	1600	20,20	38,79	98,28
520	26	1600	14,75	28,33	99,91
560	28	1600	0,56	1,08	100,00
Итого:				1738,47	

Таблица 3. Зависимость концентрации сульфатов от $q_{уд}$ регенерационного раствора (10% NaOH) через анионит АВ-17-8 в SO_4^{2-} форме ($V_i=20\text{ см}^3$) ($M_{сорб. SO_4^{2-}}=1386\text{ мг}$) (скорость фильтрования 1,06 м/ч)

$V, \text{ см}^3$	$q_{уд}, \text{ см}^3/\text{см}^3$	Щ, мг-экв/дм ³	$[SO_4^{2-}], \text{ мг-экв/дм}^3$	$M_{десорб. SO_4^{2-}}, \text{ мг}$	Z, %
40	2	1000	344,27	661,00	47,69
80	4	1360	196,73	377,71	74,94
120	6	1440	73,77	141,64	85,16
160	8	1480	39,35	75,54	90,61
200	10	1520	27,15	52,12	94,37
240	12	1560	19,67	37,77	97,10
280	14	1680	6,94	13,33	98,06
320	16	1800	6,89	13,22	99,02
360	18	2000	6,72	12,90	100,00
Итого:				1385,00	

Результаты регенерации ионита в SO_4^{2-} форме содой (5, 10, 15, 20%) достаточно высокие, как и при использовании щелочи (рис. 5).

Рис. 5. Зависимость степени регенерации анионита АВ-17-8 в SO_4^{2-} форме ($V_i=20\text{ см}^3$) от пропущенного объема раствора Na_2CO_3 (концентрация Na_2CO_3 : 5%; 10%; 15%; 20%)

Также эффективно проходят процессы регенерации как растворами NaOH, так и Na_2CO_3 анионита в смешанной хлоридно-сульфатной форме (рис. 6, 7).

Из приведенных результатов видно, что анионит АВ-17-8 достаточно эффективно регенерируется в хлоридной, сульфатной и смешанной хлоридно-

сульфатной формах растворами щелочи и соды. 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. Лучшим способом переработки является электролиз элюатов с использованием ионообменных мембран с получением из солевых растворов кислоты и щелочи [8].

Рис. 6. Зависимость концентрации сульфатов и хлоридов от объема пропущенного раствора Na_2CO_3 через анионит в SO_4^{2-} , Cl^- форме ($V_i=50 \text{ cm}^3$)

Рис. 7. Зависимость концентрации сульфатов и хлоридов от объема пропущенного раствора NaOH через анионит в SO_4^{2-} , Cl^- формах ($V_i=50 \text{ cm}^3$)

Заключение. В работе определена эффективность регенерации ионита в Cl^- и SO_4^{2-} формах растворами щелочи и соды. Показано, что эффективность процесса при концентрациях щелочи 4–10% и соды 5–20% мало зависит от концентрации реагента, а больше зависит от скорости фильтрования и удельного расхода его раствора. При больших расходах регенерационных растворов можно достичь полного восстановления обменной емкости ионита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из воды // *Збірник наукових праць СХУАЕтаП*. 2010. Т. 3, № 35. С. 129–136.
2. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из шахтных вод // *Збірник наукових праць СХУАЕтаП*. 2012. Т. 1, № 41. С. 138–143.
3. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Снижение уровня минерализации в водооборотных системах АЭС //

Вісник НТУУ «КПІ» «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2011. Т. 2, № 8. С. 97–102.

4. Кучерик Г.В., Омельчук Ю.А., Гомеля Н.Д. Исследование процессов умягчения при деминерализации шахтных вод на анионите АВ-17-8 // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2013. Т. 2/11, № 62. С. 35–38.

5. *Спосіб очищення шахтних вод* : пат. 77575 Україна. № u 2012 07393 / Кучерик Г.В. [та ін.]; заявл. 18.06.2012; опубл. 25.02.2013. 4 с.

6. *Способ умягчения природной воды*: пат. 2441847 Российская Федерация. № 2010125734/05C02F1/461 / О.П. Шинкевич, Е.О. Шинкевич, Ю.М. Демидова; заявл. 23.06.10; опубл. 23.06.10.

7. Кагановский Л.А., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. Киев: Наукова думка, 1980. Т. 1. 680 с.

8. Писарска Б., Дылевски Р. Анализ условий получения H_2SO_4 и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза // *Ж. прикл. химии*. 2005. 78, № 8. С. 1311–1316.

DEVELOPMENT OF EFFICIENT PROCESSES OF REGENERATION OF ANIONITES

G.V. Kucherik, Yu.A. Omelchuk

Federal State Educational Institution of Higher Education «Sevastopol State University»,
Russian Federation, Sevastopol, Universitetskaya St., 33

The article is devoted to the study of regeneration processes of anionites. The results of the regeneration efficiency of ionite in chloride, sulfate and mixed chloride-sulfate form with solutions of alkali and soda are presented. It is shown that the efficiency of the process at alkali concentrations of 4–10% and 5–20% soda depends little on the concentration of the reagent, but it depends more on the rate of filtration and the specific consumption of its solution. It is shown that the efficiency of the process at alkali concentrations of 4–10% and soda concentrations of 5–20% depends little on the concentration of the reagent, but depends more on the rate of filtration and the specific consumption of its solution. At high flow rates of regenerating solutions, it is possible to achieve complete recovery of the exchange capacity of the ionite.

Keywords: anionite, desorption, regeneration, regenerating solutions, regeneration rate, sulfates, chlorides.