# Йонообменно и сорбционно кондициониране и обезцветяване чрез йонити и полимерни адсорбенти на води, подлежащи на мембранна деминерализация

Валентина Тодорова, Фатме Хасан, Станислава Павлова, Диляна Звездова

***Ion-exchange and sorption water conditioning and decolorization by means of synthetic polymer ion-exchange sorption materials prepared for membrane demineralization plant:*** *The origin of the physical structural characteristics of synthetic polymer adsorbents and ion-exchange resins are investigated. The possibilities to remove colloid humus organic matter and organic color substances from the water are researched. The effect of their physical structural characteristics on the colloid natural humus substances, iron and dyes removal is made clear. The regeneration procedures based on chemical treatment to complete polymer resins recovery in sense of water flux are applied.*

***Key words:*** *membrane processes, organic humus matter, iron, natural water softening, decarbonization, water decolorization*

## ВЪВЕДЕНИЕ

Технологичният комплекс от процеси за кондициониране на водите преди мембранната им деминерализация и/или обезцветявяне включва поредица от методи, прилагани с оглед постигане на определени, дефинирани качества за кондиционираната вода. При мембранна обработка, тя не трябва да съдържа механични, органични колоиди и/или багрилни вещества над допустимите стойности за съответния тип мембрани.Тя трябва да е омекотена и декарбонизирана, за да не се допуска малкоразтворими вещества (т.н.„scaling”) върху мембранната повърхност [1,2]. Задължително условие е общото желязо в предочистената вода да е не по-голямо от 50 μg/dm$^3$ [3,4].Често чрез мембранни методи могат да се обработват и води, съдържащи ниски концентрации от багрило. Така е когато, конвенционалните методи за извличане на багрилата са или икономически неизгодни и/или технически усложнени. Все още няма единствен обособен процес, осигуряващ обработката на водата, поради което много често се използва комбинация от различни икономически целесъобразни процеси за достигане на желаното качество на пречистената вода. Присъствието на катиони ($Ca^{2+}$;$Mg^{2+}$;$Fe^{2+}$) намалява степента на обезцветяване на разтворите. Това се обяснява с хелатообразуването между катионите и полимерните вериги, което намалява електростатичните взаимодействия между багрилото и адсорбента. Полимерните адсорбенти притежават: голям адсорбционен капацитет; селективност; възможности за регенерация и др.. Регенерацията им е важен фактор за ниски производствени себестойности, поради елуиране на багрилото и реизползваемост. В литературата са описани сорбционни и десорбционни процеси за багрила, регенерация на адсорбционни материали и реизползваемост. Регенерацията на наситен с багрило полимер при нековалентна адсорбция е чрез кисели разтвори. (Chatterjee S.,et al.,2005)[5] предлагат да се десорбира багрилото от гранулките чрез промяна в pH на разтвора. Авторите установяват,че адсорбентът се използват многократно. Десорбцията за киселинни багрила се увеличава чрез увеличаване на pH на елуанта. Констатирано е, че и биополимерът хитозан е реизползваем. Активният въглен (САС) е намерил голямо приложение в текстилни производства (Guibal E.,et al.,2003) [6], но той често е неселективен и със затруднена реизползваемост за багрилата, които отстранява. (HuZ.G.,et al.,2006) [7], публикуват, че адсорбираните багрила върху хитозанови наночастици са десорбируеми в алкални среди. (Trung T.S., et al., 2003) [8] установяват, че хитозан може да бъде регенериран чрез сярна киселина и е реизползваем 10 пъти. (Lima I.S., et al.2006) [9] публикуват, че обработеният чрез присъединителни реакции хитозан може да бъде регенериран чрез водни разтвори

на натриев хлорид без промени в pH. Това е защото, багрилото се отстранява чрез хемосорбция(Crini G, et al.,2008)[10]. След насищането си, полимерните адсорбционни материали са лесно регенерируеми чрез етанол като екстрахиращ реагент. (Guibal E.,2004)[11] отбелязва, че реизползваемостта на адсорбента е екологически позитивна. Кондиционирането на водата преди мембранната й деминерализация и обезцветявяне следва да е лесно, евтино и гарантиращо основните показатели за предочистена вода.

**ИЗЛОЖЕНИЕ**

Целта на настоящата разработка е изследване на възможността за кондициониране на природни или оцветени води чрез синтетични полимерни йонообменни и сорбционни смоли. С оглед изследване технологичните отнасяния на различни видове йонообменни смоли и сорбенти, зависещи от тяхната порьозност, среден размер на порите, специфична повърхност, те са предварително измервани. Проведени са експерименти в следните комбинации:

(1) силноосновен анионит, тип I Wofatit SBW (гелен тип) / силнокисел катионит Wofatit KPS (гелен тип-без истинска физическа порьозност);

(2) силноосновен анионит, тип I Duolite A 101 D (полиретикуларен, изопорьозен [12] ) / силнокисел катионит Wofatit KS-10 (полиретикуларен, хетеропорьозен – притежаващи истинска физическа порьозност);

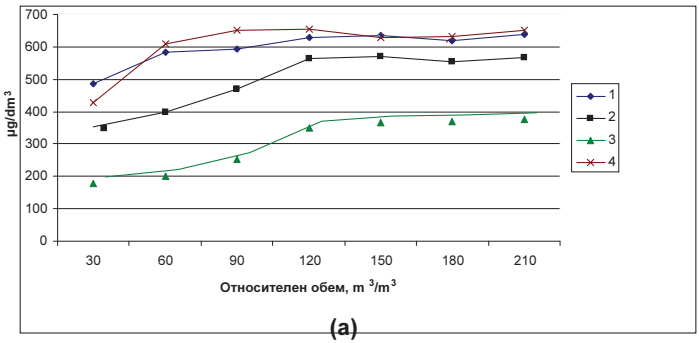
(3) слабоосновен анионит Wofatit AD 41 (полиретикуларен, хетеропорьозен) / силнокисел катионит Wofatit KS-10 (полиретикуларен, хетеропорьозен – притежаващи истинска физическа порьозност);

(4)полимерен адсорбент без функционални групи Amberlite XAD (полиретикуларен, хетеропорьозен) / силнокисел катионит Wofatit KS-10 (полиретикуларен, хетеропорьозен-притежаващи истинска физическа порьозност);

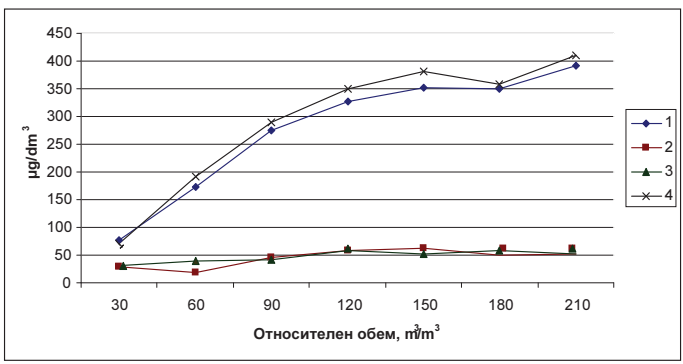
В следващата част от текста отделните комбинации ще бъдат отразявани като №1,2,3,4. Пълнежите в йонитните звена са предварително кондиционирани с цел елиминиране влиянието на евентуално наличие на онечиствания от желязо или непрореагирали остатъчни мономери от производствен характер. Йонообменният процес е проведен в лабораторни условия с йонообменни филтри с височина 0,8 m и диаметър 0,02 m заредени с по 100 $cm^3$ от съответните горепосочени йонообменни и сорбционни смоли. Последните са превърнати в съответната йонна форма чрез следните регенерационни процедури**:** за всички катионитови и анионитови звена от двойки № 1 и 2 – 10% разтвор на NaCl със специфичен разход CP = 200 $g/dm^3$ с добавка от 2 $g/dm^3$ NaOH при специфично натоварване CH = 4 $dm^3/ dm^3.h$; за анионитовите звена от № 3 и № 4 и за адсорбционното звено от № 4, заредено с полимерен адсорбент– 4% разтвор на NaOH със CP = 80 $g/ dm^3$ при специфично натоварване CH = 4 $dm^3/ dm^3.h$.

В четирите случая регенерацията е проведена конюгирано чрез последователно пропускане на регенерационния поток през анионитовото и катионитово звено.След това е обработвана вода със следните показатели: обща твърдост 3,2 $meq/dm^3$, обща алкалност 2,8 $meq/dm^3$, желязо (общо) 700 $\mu g/dm^3$. Това е природна вода с общо желязо, 100–150 $\mu g/dm^3$, и дозирано допълнително количество йонно разтворено желязо. За някои от експериментите в моделните водни разтвори е добавено баргилното вещество «congo red” с концентрация 50 $mg/dm^3$. През работния период е следено изменението на горепосочените показатели, даващо информация за качествата на получаваната вода, т.е. степента на омекотяване, декарбонизация, обезжелезяване и обезцветяване. На фиг.1(а) са представени експерименталните резултати относно показателя общо желязо в обработената вода само чрез трите анионита и адсорбента, а на фиг.1(в) – резултатите, за обработваната вода само през катионитните звена. При процесите на регенерация от особена важност е елуирането на сорбираното желязо и багрило, установено чрез концентрациите в елуатите след пропускането им през

обработвания слой. Въз основа на получените данни и тези за съдържанието в необработената вода, са определени степените на десорбция.

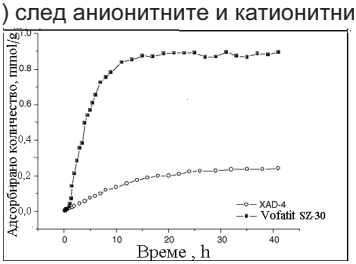



**(а)**




**(в)**

Фиг.1.Концентрация на желязо в обработената вода:(а)само след анионитните звена; (в) след анионитните и катионитните звена




Фиг.2.Резултати от статични"batch" експерименти за обезцветяване чрез адсорбция

Както се вижда от представените резултати, технологичните отнасяния на йонообменните смоли и синтетичен полимерен адсорбент се различават. Желязото в природните води се срещат в две различни форми: йонноразтворено и като колоидни формации, с хуминови и фулво киселини.Предполагаемият механизъм за отстраняването им е твърде комплициран. Желязото преминава от една форма в друга при процеса на самата обработка,поради изменението на pH. Изменящите се форми на желязото във води, обработвани чрез йонообменни или адсорбционни материали, влияят върху поведението на филтрационните пълнежи. Те имат различни размери на хидратираните частици и проникването им в йонообменната

или сорбционната гранула се изменя. Прието е,че механизма за задържане на железните съединения в гранулите е комбиниран (физическа адсорбция и хемосорбция с йоногенните групи на йонитите). Считаме, че и двата процеса протичат едновременно, изявени в по-голяма или по-малка степен в зависимост от вида на пълнежа във филтъра.

Чрез предходни наши изследвания [13] е установено, че анионитите в OH–форма и в Cl–форма достатъчно добре задържат колоидните формации на хуминовите киселини и желязо. Данните на фиг.1(а,в) показват, че основната част от желязото се задържа от катионитовите пълнежи. Концентрацията на желязо във водата след анионитите и сорбента е относително висока. Това е защото, обработваната вода съдържа предимно йонноразтворено желязо.Тази негова форма се задържа йонообменно от катионитите. Желязото в природната вода, е като колоидни формации с хуминовите киселини. Тази част от общото желязо във водата се задържа от анионитовия пълнеж.Това е поради свойството на йонообменните смоли да променят обема (размера) на порите си при преминаването си от една йонна форма в друга (т.н.„дишане” на йонита) При преминаване от несолева (съответно водородна или хидроксилна йонна форма) в солева, дистанциите между полимерните вериги обособяващи т.н. „псевдо порьозност”[14] се намаляват, т.е.псевдопорите се свиват. При това задържаните от адсорбционните центрове колоидни частици не могат в процеса на регенерация да се „промъкнат” обратно, напускайки адсорбционните центрове. Регенерацията е незадоволителна, което води да комулативно натрупване в полимерния скелет на силноосновните анионити, респ. технологично „отравяне”.Този негатив обуславя по-често подмяната им. При слабоосновните анионити, феноменът за необратимо задържане на колоидни формации от хумусни и железни компоненти не е така силно изявен. Това е много открояващо се качество за слабоосновните полиретикуларни [14] .Обяснява се с различните йоногенни групи, с наличието на истинска физическа порьозност и по-голямата гъстота на омрежването. Те имат по-голям процент омрежващ агент при получаването им. Фактически гелната субстанция, на множеството градивни микрогелни частици на полиретикуларната йонитна гранула [12] с истински физически пори е по-плътна.Това е защото тези градивни гелни частици са много гъсто омрежени и тяхната „псевдо порьозност” е с много по-малък размер на псевдопорите. Проникването на колоидни частици в тях е почти невъзможно. Адсорбираните частици остават в междуконтактните истински физически пори, които са по-големи. Невъзможно е комулативно натрупване на отравящите хумусножелезни колоидни формации. На основата на тази обстоятелственост, слабоосновните полиретикуларни анионити са подходящи за адсорбционно задържане на хумусно-железни колоидни онечиствания от обработваемите воднодисперсни системи. За протичащия адсорбционен процес на желязото от йонитните пълнежи и структурата им свидетелстват данните от фиг.1(а,в) и Табл.1. Най-добре изразена е сорбцията на багрило от Wofatit SZ-30, който е със среден радиус на преобладаващите пори r=13-15 nm (Фиг.2, Табл.1).

Таблица1.Структурно-порьозиметрични характеристики на използваните йонити и полимерен сорбент

| Наименование на йонита (сорбента) | Общ обем на порите, $cm^3/g$ | Специф. повърхност $m^2/g$ | Среден радиус на преобл. пори, nm |
|---|---|---|---|
| Wofatit KPS $_{с.к.}$. | - | - | - |
| Wofatit KS-10 $_{с.к.}$ | 0,338 | 24,7 | 10,2 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wofatit SBW $_{с.о.}$ | - | - | - |
| DuoliteA101D $_{с.о.}$ | 0,08 | 9,3 | 6,0 |
| Wofatit AD-41$_{сл.о}$ | 0,557 | 27,0 | 12,0 |
| AmberliteXAD4 | 0,570 | 64,5 | 4 – 6 |
| Wofatit Sz-30 $_{с.о}$ | 0,408 | 67,4 | 13-15 |

В по-малка степен това е изразено за Duolite A 101 D със среден радиус на преобладаващите пори r = 6 nm. Независимо, че Amberlite XAD-4 е с близък среден радиус на преобладаващите пори(r = 4–6 nm), обстоятелството,че той не притежава вградени йоногенни групи т.е. при него е изключен хемосорбционен процес, обяснява по-ниската степен на задържане на желязо и обезцветяване от този синтетичен полимерен адсорбент. За гелния анионит Wofatit SBW преобладаващ е хемосорбционен механизъм на задържане на желязото, тъй като той няма истински физически пори.Чрез приложената обработка, получаваната вода от трите двойки пълнежи е напълно омекотена до 210 относителни обеми и декарбонизирана (с остатъчна обща алкалност 0,1 meq/l) до 100 относителни обеми. С четвъртата дойка не се постига декарбонизация на водата поради използването на полимерния адсорбент Amberlite XAD–4, без функционални (йоногенни) групи. На Фиг.2 е показан резултат от експерименти при статични (“batch”) условия за обезцветяване на вода.

При процесите на регенерация на изследваните обекти с натриев хлорид регенерационните разтвори са алкализирани с оглед повишаване на pH на средата. Създават се условия за дисоциация на хумусните формации и багрилата в по-висока степен. При това се разрушават намиращите се в порите на анионитните гранули органо-железни колоидни формации.Те променят чувствително размерите си поради преминаването на хуминовите и фулво киселини,съдържащи и железни съединения, от колоидна в разтворима йонна форма. Независимо от промяната в размера на “псевдопорите” и порите (дишане), разтворимата йонна форма на природните органични хумусни и железни колоидни формации или багрила се елуират по-успешно при регенерационните технологични процедури.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените лабораторни експерименти и получените въз основа на тях резултати обосновават извода, че предложената технология за йонообменно и/или сорбционно третиране на води позволява едновременното им омекотяване, декарбонизация, обезжелезяване и обезцветяване. Установено е, че най-подходящи за тези цели са силноосновни полиретикуларни изопорьозен структурен тип анионити в комбинация със силнокисели полиретикуларни хетеропорьозен структурен тип катионити. Технологичната схема за хлорнатрий йониране на природни води с тези йонити гарантира изискваните качества за кондиционирани води, предназначени за мембранна деминерализация и / или обезсоляване и обезцветяване. Позитивна технологична алтернатива за отстраняване на хумусните примеси, с оглед по-добра реизползваемост е сорбционният пълнеж в анионитното звено да бъде слабоосновен полиретикуларен анионит, а за обезцветяване е силноосновен полиретикуларен анионит.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Daniels D. Power Eng., 2001,145, 5, 45-52.
[2] Hilson D., R. Lattomus, K. Kehrer. Power Eng., 2002, 106, 2, 59-62.
[3] Heimlich B. Wasser Abwasser Praxis, 1999, 5, 27-29.

[4] Lefebyre E., B. Legube. Water Research, 2004, 24, 5, 591-606.
[5] Chatterjee S, Chatterjee S, Chatterjee B., Das A.,Guha A. Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads, J. Colloid Interface. Sci., 2005, 288, 1, 30-35.
[6] Guibal E, McCarrick P, Tobin J.M.. Sep Sci Technol ,2003, 38, 3049–73.
[7] Hu Z.G, Zhang J, Chan W.L, Szeto Y.S, Polymer, 2006, 47, 583
[8] Trung T.S, Ng C.H, Stevens W.F. Biotechnol Lett., 2003, 25, 1185–90.
[9] Lima IS, Ribeiro ES, Airoldi C., Quim Nova, 2006, 29, 501–6.
[10] Crini G, Martel B, Torri G. Int J. Environ Pollut; 2008, 33, 1–4
[11] Guibal E. ,Sep Purif Technol, .2004, 38, 43–74
[12] Dobrevsky Iv., A.Zvezdov, Proced. of 23-th Int. Microsymp. ”Selective, Polymeric Sorbents, 1982, Prague, p. M 18-1÷ M 18-5
[13] Pavlova St., Iv. Dobrevsky, Acta hydroch. et hydrobiol., 1993, 21, 3, 173-176
[14] Kun A. and Kunin R., J. of Polym. Sci.,1968, A-1, 6, p.2689.

**За контакти:**
Доц. д-р Станислава Павлова, Катедра “Технология на водата, неор-ганичните вещества и силикати”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, тел.: 056/858 447, e-mail: stpavlova@mail.bg

**Докладът е рецензиран.**