

Йонообменно кондициониране на природни води при използване на комбинирани схеми

Благовеста Мидюрова, Мария Димова-Тодорова, Валентин Ненов

Ion exchange conditioning of natural waters using combined schemes: The possibilities for application of ion exchange for softening of natural waters has been studied. The experiments were carried out using natural waters from Strandja mountain – drilling water (near the town Sredets) and river water (river Mladejka, near the village Mladejko). A combination of the weak acid cation exchangers (RH-form) and the strong acid cation exchangers (RNa-form) for the softening of the waters was studied. The results of the experiments show that the total hardness the treated waters is $0.02 - 0.03 \text{ meq/dm}^3$ and $\text{Ca}^{2+} - 0.01 - 0.02 \text{ meq/dm}^3$. It was also found that the useful capacities are $1.7 - 2.0 \text{ eq/dm}^3$ and $1.4 - 1.7 \text{ eq/dm}^3$ for the weak acid cation exchangers and the strong acid cation exchangers respectively. The option applied can be used for treatment of natural waters in medium and small size water make up installations.

Key words: Natural water, Softening, Total hardness, Cation exchange.

ВЪВЕДЕНИЕ

Водата, използвана като топлоносител или работна среда в промишлената практика, трябва да притежава качества, удовлетворяващи конкретните изисквания на различните потребители. Тези качества могат да бъдат постигнати чрез съответна обработка на водите – кондиционирането им. Йонообменът е един от основните технологични процеси, които се използват за тази цел. Той се осъществява с различни видове йонообменни материали (йонити, йонообменни мембрани, йонообменни влакна и др.) [1-3, 7]

Възможностите за технологично приложение на йонообменните смоли във водоподготовката са твърде широки и са свързани както със свойствата и отнасянията на йонитите, така и с реализирането на висока производителност на йонитните инсталации, просто апаратурно оформление на процеса, висока надеждност на пречистването при променливи условия, обезпечаване на желаното качество на третираните води, реализиране на затворени цикли за водопотребление. Тези преимущества отговарят на изискванията за опазване (охрана) на природната среда.

В съвременните технологии за кондициониране на природни води в някои случаи се прилагат само силноелектролитни йонити (силнокисели катионити и силноосновни анионити), а в други - комбинации от силноелектролитни йонити и слабоелектролитни йонити (слабокисели катионити и слабоосновни анионити) [8].

Обект на настоящата работа е изследване възможността за кондициониране на природни води с висока обща твърдост при използване на комбинирани схеми, включващи различни търговски марки силнокисели и слабокисели катионити.

МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Изследвани са възможностите за омекотяване на 2 проби природни води:

Проба 1- сондажна вода (Странджа планина, при гр. Средец);

Проба 2- речна вода (р. Младежка, Странджа планина, при с. Младежко)

На изходните проби води са определяни следните показатели: обща твърдост, концентрация на Ca^{2+} и Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . По време на филтrocиклите е определяна общата твърдост, концентрацията на Ca^{2+} и киселинност по метилоранж (респ. алкалност по метилоранж) [4,9].

Експериментите са проведени в динамични условия със следните търговски марки йонити:

Wofatit KPS (силнокисел катионит) и Wofatit CA -20 (слабокисел катионит), продукти на фирма Bayer, Germany;

Dowex C-600 (силнокисел катионит) и Dowex CCR-2 (слабокисел катионит), продукти на фирма Dow Chemical, USA.

Използвани са следните комбинации йонити:

Wofatit CA-20 (RH) - Wofatit KPS (RNa)

Dowex CCR-2 (RH) - Dowex C-600 ((RNa)

Йонообменните колонки с $d = 22 \text{ mm}$ се зареждат с 200 cm^3 набъбнал във вода йонит. Изследваните води се пропускат през йонитния слой със специфично натоварване (CH) $15 \text{ dm}^3/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$. На третираните води са определяни показателите обща твърдост, концентрация на Ca^{2+} , киселинност (алкалност) по метилоранж.

Йонитите се регенерират съответно с 2 относителни обема 5% HCl (относителен разход 70 g/l йонит) и 10%-ен NaCl (относителен разход 300 g/l йонит) при специфично натоварване $5 \text{ dm}^3/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$ и се промиват с 4-6 относителни обема дестилирана вода при $\text{CH} = 15 \text{ dm}^3/\text{dm}^3 \cdot \text{h}$. [5,6].

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените експериментални резултати са представени в таблици 1 и 2 и на фигури 1-3.

От данните в таблица 1 следва, че изследваните проби води се характеризират със сравнително висока твърдост - тя е 8.5 и 9.1 meq/dm^3 . Концентрацията на Ca^{2+} е 5.2 meq/dm^3 и 4.7 meq/dm^3 и е по-висока от тази на Mg^{2+} - 3.3 meq/dm^3 и 4.4 meq/dm^3 (т.е. водите са калциево-магнезиеви хидрогенкарбонатни).

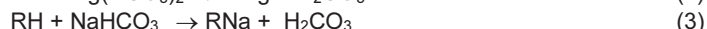
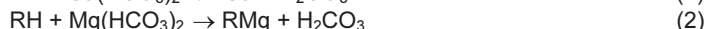
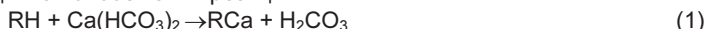
Таблица 1

Показатели, характеризиращи химичния състав на изследваните природни води

Показател	Проба 1	Проба 2
Обща твърдост meq/dm^3	8.50	9.10
Ca^{2+} , meq/dm^3	5.20	4.70
Mg^{2+} , meq/dm^3	3.30	4.40
HCO_3^- , meq/dm^3	7.90	6.50
Cl^- , meq/dm^3	1.10	1.30
SO_4^{2-} , meq/dm^3	1.20	1.40

Имайки предвид химичния състав на водите са проведени експерименти за йонообменно омекотяване при използване на комбинирана схема $\text{RH} \rightarrow \text{RNa}$, включваща последователно свързани слабокисели катионити (H – форма) и силнокисели катионити (Na – форма).

Трябва да отбележим, че H – катионирането със слабокисели катионити в H – форма, като първи етап на обработка, се предлага поради обстоятелството, че изследваните води имат висока концентрация на HCO_3^- (таблица 1) и е възможно протичането на следните йонообменни реакции:

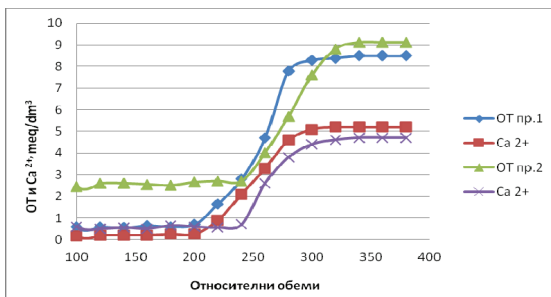


Възможността за осъществяване само на тези йонообменни реакции със соли на слабите киселини, съдържащи се в изследваните води обаче изисква и включването в схемата на силнокисели катионити, за получаване на омекотена вода с необходимите качества, удовлетворяващи потребителите.

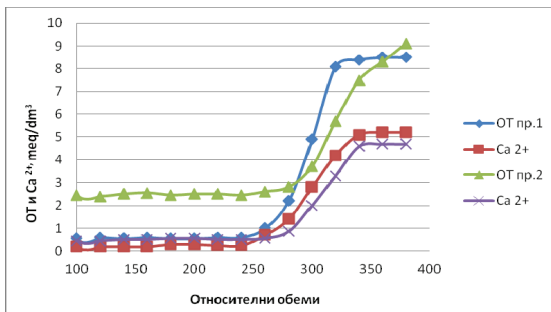
На фигури 1 и 2 са дадени получените резултати след третиране на водите със слабокиселите катионити в H – форма. От данните следва, че при H – катионирането, до 220 – 260 относителни обема, стойностите на показателя обща

твърдост на обработената вода за проби 1 и 2 са съответно $0.50 - 0.60 \text{ meq/dm}^3$ и $2.40 - 2.60 \text{ meq/dm}^3$ (остатъчна концентрация на Ca^{2+} - $0.15 - 0.20 \text{ meq/dm}^3$ и $0.40 - 0.60 \text{ meq/dm}^3$). При това работната обменна способност на катионитите (до тези относителни обеми) е $1.7 - 1.8 \text{ eq/dm}^3$ за Wofatit CA-20 и $1.8 - 2.0 \text{ eq/dm}^3$ за Dowex CCR-2. Пълно изтощаване на йонообменните смоли се постига след около 340 – 360 относителни обема третирана вода.

Установено е, че по време на работния период киселинността по метилоранж на обработената вода е $0.20 - 0.30 \text{ meq/dm}^3$, след което започва да се появява алкалност по метилоранж.



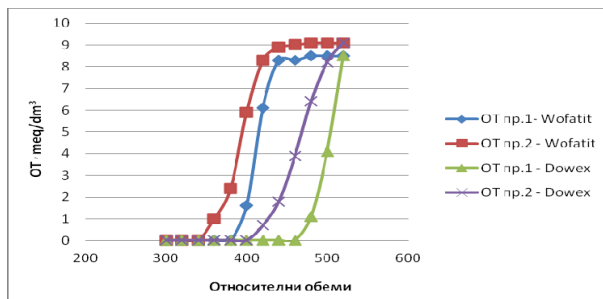
Фиг.1. Изменение на някои показатели на обработените води при третиране със слабокиселия катионит Wofatit CA – 20 (RH)



Фиг.2. Изменение на някои показатели на обработените води при третиране със слабокиселия катионит Dowex CCR-2 (RH)

Използването на слабокисели катионити има определени предимства за практиката – те имат висока работна обменна способност (реализират дълги работни филтроцикли), възможна е лесна и икономична регенерация – регенерират се с близки до стехиометричните разходи реагенти (респ. отделят се по-малки количества отпадащи регенерационни разтвори) [5-7,10].

Експерименталните резултати при последващо третиране на водите с Na – форми на силнокиселите катионити са представени на фигура 3. От данните следва, че е възможно получаване на омекотена вода с остатъчна обща твърдост 0.02 meq/dm^3 до 400 – 480 относителни обеми обработена вода – за проба 1 и до 360 – 420 относителни обеми – за проба 2. При това работната обменна способност на силнокиселите катионити е $1.4 - 1.7 \text{ eq/dm}^3$.



Фиг.3. Изменение на показателя обща твърдост на омекотените природни води при използване на комбинациите: Wofatit CA-20 (RH) - Wofatit KPS (RNa) и Dowex CCR-2 (RH) - Dowex C-600 ((RNa)

При този вариант на омекотяване на водата е необходимо включването на декарбонизатор преди RNa – филтрите - за отстраняване на CO_2 (H_2CO_3).

Имайки предвид обстоятелството, че в практиката е възможно и приложението на йонния обмен за омекотяване на води за малки консуматори (при модулни инсталации за кондициониране на води), то е изследвана и възможността за практическо осъществяване на процеса, чрез самостоятелно третиране само със силнокисели катионити в Na – форма.

Таблица 2

Изменение на някои показатели на обработените води при използване на силнокиселите катионити Wofatit KPS (Na - форма) и Dowex C-600 (Na - форма)

Отн. обем и	Wofatit KPS ((RNa))				Dowex C-600 ((RNa))			
	Проба 1		Проба 2		Проба 1		Проба 2	
	OT, meq/dm ³	Ca ²⁺ , meq/dm ³	OT, meq/dm ³	Ca ²⁺ , meq/dm ³	OT, meq/dm ³	Ca ²⁺ , meq/dm ³	OT, meq/dm ³	Ca ²⁺ , meq/dm ³
100	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
120	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01
140	0.02	0.01	0.20	0.10	0.02	0.01	0.02	0.01
160	0.30	0.10	1.30	0.30	0.02	0.01	1.30	0.25
180	4.10	1.20	5.50	1.50	0.05	0.02	5.40	1.30
200	8.00	4.70	8.80	4.40	7.00	3.70	8.50	4.20
220	8.50	5.20	9.10	4.70	8.50	5.20	9.10	4.70
240	8.50	5.20	9.10	4.70	8.50	5.20	9.10	4.70

Установено е, че при използване на Na – форма на силнокиселите катионити (таблица 2) до 140—180-ия относителен обем остатъчната обща твърдост на водата е 0.02 meq/dm³, а на Ca²⁺ - 0.01 meq/dm³. При това работната обменна способност на изследваните катионити е 1.4 – 1.7 eq/dm³.

Получените резултати за йонообменно омекотяване на природните води могат да бъдат използвани в практиката от различни потребители, в зависимост от конкретните условия, възможности и изисквания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Експерименталните резултати при използване на предложения вариант за йонообменно омекотяване на природните води позволяват да се направят следните изводи:

При изследване на възможността за йонообменно омекотяване на природни води - сондажна вода (Странджа пл., при гр.Средец) и речна вода - р.Младежка (Странджа пл., при с.Младежко) с висока обща твърдост (8.5 и 9.1 meq/dm^3), при използване на комбинирани схеми на третиране $\text{RH} \rightarrow \text{RNa}$, включващи последователно свързани слабокисели катионити (H – форма) и силнокисели катионити (Na - форма) е възможно получаване на омекотена вода с остатъчна обща твърдост 0.02 meq/dm^3 (до $400 - 480$ относителни обеми – за проба 1 и $360 - 420$ относителни обема – за проба 2).

Работната обменна способност на изследваните слабокисели катионити е $1.7 - 2.0 \text{ eq/dm}^3$, а на силнокиселите катионити – $1.4 - 1.7 \text{ eq/dm}^3$;

Използването на слабокисели катионити за кондициониране на изследваните природни води дава възможност за реализиране на дълги работни филтроцикли, за регенерация с близки до стехиометричните разходи реагенти, което води до намаляване на количеството на отделящите се отпадъчни продукти в околната среда.

Получените резултати могат да бъдат използвани от различни потребители на омекотена вода, в зависимост от изискванията, конкретните условия и възможности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Apell J. N., T.H.Boyer, Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness, Water Research, 2010, 44, 2419 – 2430
- [2] Coca M., S.Mato, G.Gonzales,M.Angel Uroefia, M.Teresa Garsia-Cubero, Use of week cation exchange resin Lewatit S 8528 as alternative to strong ion exchange resins for calcium salt removal, Journal of Food Engineering, 2010, vol.97, 569 - 573
- [3] Comstock S.E.,T.Boyer, Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness, Chemical Engineering Jurnal, 2014, 241, 366 – 375
- [4] MERK, The testing of water, Darmstadt, 2003.
- [5] Product information of the Bayer Company, Wofatit Ion Exchange Resins, Germany, 1991
- [6] Product information of the Dow Chemical Co., Dow Ion Exchange Resins, USA, 2004.
- [7] Добревски И., Технология на водата ч.1, Техника, София, 1982, 355с.
- [8] Йовчев М., Водоподготовка и воднохимичен режим на топлоенергийни инсталации, Техника, София, 1986, 277с.
- [9] Пршибил Р., Комплексометрия, Техника, София, 1980, 320с.
- [10] Либинсон С., Физико – химическите свойства карбоксилните катионитов, Наука, Москва, 1969, 112с.

За контакти:

Инж. Благовеста Мидюрова, докторант към Катедра “Технология на водата, неорганичните вещества и силикатите” и техник – химия към Катедра “ЕООС”, Университет “Проф.д-р Ас. Златаров”, тел.: 0888784893, e-mail: blagi77@abv.bg

Доц. д-р Мария Димова, Катедра “Екология и опазване на околната среда”, Университет “Проф.д-р Ас. Златаров”, тел.: 0889695269, e-mail: mdimova@btu.bg

Проф. д-р Валентин Ненов, Катедра “Технология на водата, неорганичните вещества и силикати”, Университет “Проф.д-р Ас.Златаров”, Бургас тел.: 0887698169, e-mail: vnenov@btu.bg