

ГРАБІТЧЕНКО В. М., асп.; ТРУС І. М., асист.; ГОМЕЛЯ М. Д., д.т.н., проф.
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

РОЗДІЛЕННЯ СУЛЬФАТІВ І НІТРАТІВ ПІД ЧАС ІОНООБМІННОГО ЗНЕСОЛЕННЯ ВОДИ

Вивчено іонообмінне розділення сульфатів і нітратів, розроблено методи їх вилучення з води у вигляді продуктів, придатних для подальшого використання. Показано, що розділення на аніоніті АВ-17-8 є ефективним за концентрацій сульфатів і нітратів до 800 і 100 мг/дм³, відповідно. Визначено умови регенерації аніоніту в сульфатній і нітратній формі.

Ключові слова: іонний обмін, іоніт, сульфати, нітрати, знесолення.

© Грабітченко В. М., Трус І. М., Гомеля М. Д., 2014.

Постановка проблеми. Проблеми засолення природних і стічних вод все більше загострюються із зростанням антропогенного впливу. Захистити водойми від забруднення мінеральними розчинними речовинами значно складніше, ніж отримати знесолону воду. Останню задачу вирішують будь-яким відомим методом. Проте їхнє застосування супроводжуються утворенням концентрованих розчинів солей або плавів, утилізація яких є складною задачею. Тому майже всі технологічні процеси знесолення призводять до забруднення водойм розчинними мінеральними солями. Захистити водойми можна, лише застосовуючи комплексні технології, що передбачають повне перероблення одержаних відходів.

Аналіз попередніх досліджень. Відоме очищення сульфатвмісних концентратів електродіалізом, яке дозволяє отримати знесолений концентрат, луг, сірчану кислоту й гіпохлорид натрію [1]. Але за наявності в таких розчинах нітратів в анодній камері буде утворюватися суміш сірчаної та азотної кислот.

Метою статті є розроблення методів вилучення з концентрованих розчинів сульфатів і нітратів у вигляді продуктів, придатних для подальшого використання.

Виклад основного матеріалу. Для іонообмінного розділення сульфатів і нітратів, сорбційного вилучення нітратів використовували аніоніт АВ-17-8, відповідно, у NO₃⁻, а також OH⁻ і CO₃²⁻-формах. Для регенерації аніоніту використовували, відповідно, розчин нітрату натрію, а також розчини луку та аміаку, соди та поташу. Сульфатний розчин обробляли нітратом кальцію, вилучаючи з нього сульфати кальцію. Фільтрат використовували повторно для регенерації аніоніту. Розчини, що утворюються після десорбування нітратів (аміаку, луку, соди й поташу) можна використовувати у виробництві рідких добрив [2].

Витрата розчинів під час сорбції становила 10...15 см³/хв (швидкість фільтрування – 2,12...3,18 м/год), регенерації – 1...5 см³/хв (швидкість фільтрування – 0,212...1,060 м/год). Обсяг проб – 100...1000 і 20 см³, відповідно. У пробах під час сорбції сульфатів визначали вміст сульфатів і нітратів. Під час сорбції нітратів на аніоніті в OH⁻ і CO₃²⁻-формах – уміст нітратів, лужність, жорсткість і рівень рН. Під час регенерації іоніту розчином нітрату натрію – контролювали вміст сульфатів, основними реагентами – лужність розчину та вміст нітратів. Обмінну динамічну й повну обмінну динамічну ємність, ступінь регенерації іоніту розраховували за методиками, наведеними в працях [2, 3].

Оскільки вміст сульфатів у шахтних водах може становити 400...800 мг/дм³, тоді як вміст нітратів в природних водах – 100...200, а концентратах баромембранного опріснення води – до 1500 мг/дм³, використовували модельні розчини на основі водопровідної води (м. Київ) із вмістом сульфатів і нітратів 800...1500 і 100...1000 мг/дм³, відповідно.

На першому етапі досліджували ефективність розділення сульфатів і нітратів на аніоніті АВ-17-8. Щоб у воду не потрапили інші іони, окрім нітратів, аніоніт використовували в NO₃⁻-формі. Попри двозарядність, за селективністю йонного обміну сульфат-аніон є близьким до однозарядних нітрат-аніонів [2]. Але за вмісту сульфатів 800 мг/дм³ у присутності нітратів (рис. 1), ємність аніоніту за сульфатами до проскоку становила 917 мг-екв/дм³, а повна обмінна ємність за цих концентрацій досягала 1744 мг-екв/дм³ (табл. 1).

Із зростанням вмісту нітратів у воді селективність аніоніту за сульфатами зменшується.

Ефективність розділення сульфатів і нітратів зменшується зі зростанням їхнього вмісту у воді (рис. 2, табл. 1). Проте за вмісту сульфатів і нітратів не вище 800 і 100 мг/дм³, відповідно, вона є достатньою для одержання індивідуальних речовин або продуктів, придатних для використання.

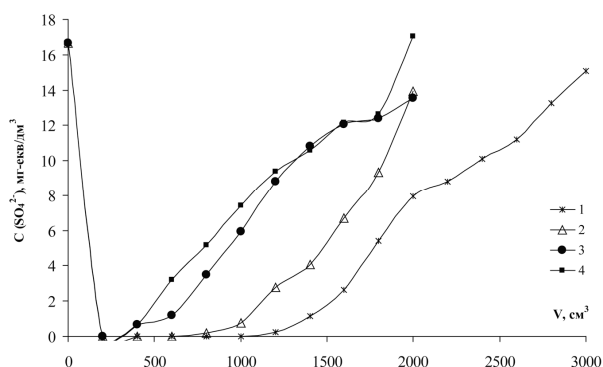


Рис. 1 – Криві сорбції сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в NO_3^- формі за концентрації нітратів у вихідному розчині ($[\text{SO}_4^{2-}] = 800 \text{ мг/дм}^3$): 1 – 0, 2 – 100, 3 – 500, 4 – 1000 мг/дм^3

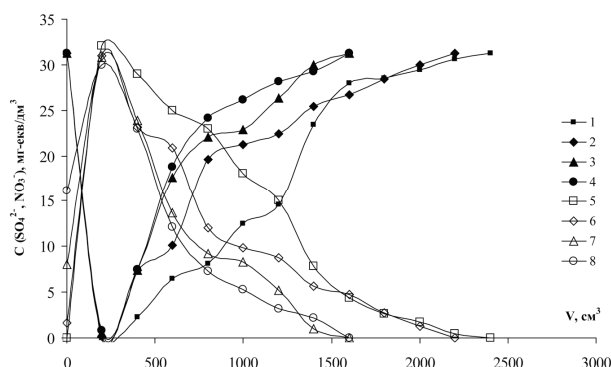


Рис. 2 – Криві сорбції сульфатів (1–4) і нітратів (5–8) на аніоніті АВ-17-8 у NO_3^- формі за вмісту нітратів у розчинах із $[\text{SO}_4^{2-}] = 1500 \text{ мг/дм}^3$: 1, 5 – 0; 2, 6 – 1,61; 3, 7 – 8,06; 4, 8 – 16,13 мг-екв/дм^3

Таблиця 1 – Залежність обмінної ємності аніоніту АВ-17-8 до проскоку (ОДЄП) та його повної обмінної ємності (ПОДЄ) за сульфатами від складу розчину

Показник	Обмінна ємність за SO_4^{2-} , мг-екв/дм^3 , за вмісту сульфатів, мг/дм^3							
	800				1500			
	і концентрації нітратів, мг/дм^3							
	0	100	500	1000	0	100	500	1000
ОДЄП	917	500	167	83	313	250	–	–
ПОДЄ	1744	1289	1019	891	1594	1156	918	839

Під час регенерації іоніту в SO_4^{2-} -формі розчином нітрату натрію (10 %), ступінь десорбції сульфат-аніонів із аніоніту АВ-17-8 у змішаній сульфатно-нітратній формі становить 76...96 % (рис. 3). При цьому, обробляючи об'єднані перші п'ять проб регенераційного розчину розчином нітрату кальцію, отримали осад сульфату кальцію. При цьому ступінь вилучення сульфатів становив 89...96 % (табл. 2). Освітлені відстоюванням і фільтруванням, очищені від сульфатів розчини використовували для повторної регенерації іоніту. Ступінь регенерації перевищив 92 %, а ємність іоніту за сульфат-аніонами досягла 1700 мг-екв/дм^3 . Таким чином, сульфати у вигляді гіпсу можна вилучати з води, застосовуючи аніоніт АВ-17-8 у NO_3^- -формі.

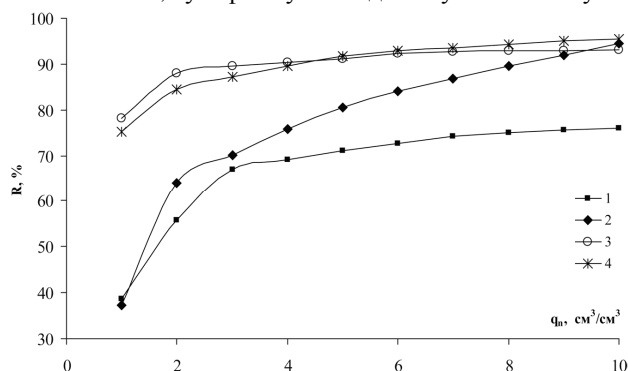


Рис. 3 – Залежність ступеня десорбції сульфат-аніонів із аніоніту від питомої витрати регенераційного розчину за ПОДЄ: 1 – 1559; 2 – 1156; 3 – 905; 4 – 839 мг-екв/дм^3

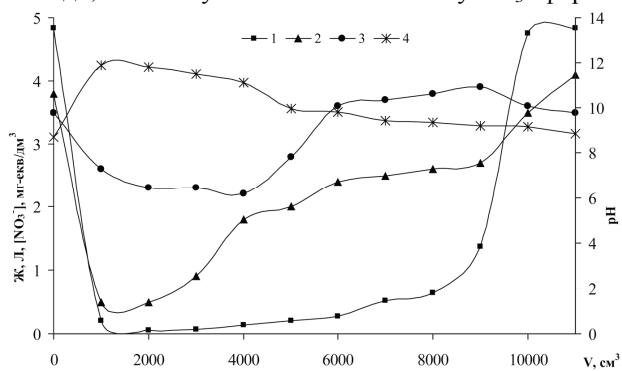


Рис. 4 – Залежність вмісту нітратів (1), жорсткості (2), лужності (3), pH (4) від об'єму розчину, пропущеного крізь аніоніт

Для вилучення з води нітратів у присутності йонів жорсткості використовували аніоніт АВ-17-8 в OH^- і CO_3^{2-} -формах. У цьому випадку вода підлужнюється завдяки переходу йонів OH^- і CO_3^{2-} у розчин [4, 5] і відбувається її пом'якшення за схемою: $\text{MgX}_2 + 2\text{OH}^- = \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{X}^-$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{OH}^- = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{HCO}_3^-$, $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

Таблиця 2 – Залежність залишкової концентрації йонів кальцію та сульфат-аніонів під час оброблення регенераційних розчинів нітрату натрію (10 % за NaNO_3), що містять сульфати

Уміст SO_4^{2-} , мг-екв/дм^3	Витрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, мг-екв/дм^3	Залишкова концентрація, мг-екв/дм^3		Ступінь вилучення сульфатів, %
		SO_4^{2-}	Ca^{2+}	
244,0	244,0	27,5	30,2	88,7
244,0	366,0	18,3	142,1	92,5
244,0	488,0	15,2	263,3	93,8
244,0	537,0	14,5	309,5	94,1
244,0	610,0	11,1	378,7	95,5

383,0	383,0	38,5	36,4	89,9
383,0	460,0	27,4	102,0	92,8
383,0	575,0	22,2	214,3	94,2
383,0	689,0	18,3	254,5	95,2
383,0	766,0	15,4	290,4	96,0

У цьому випадку ($J = 3,8$ мг-екв/дм³, $L = 3,5$ мг-екв/дм³, $[NO_3^-] = 300$ мг/дм³, $pH = 8,69$), застосовуючи 20 см³ аніоніту в OH^- -формі ($OC = 1935$ мг-екв/дм³, $ПОДС = 1939$ мг-екв/дм³), пом'якшено 11 дм³ води (рис. 4). При цьому отримано 3 дм³ води із залишковою жорсткістю менше 1 мг-екв/дм³, 5 дм³ – до 2; 9 дм³ – до 3 мг-екв/дм³. Лужність води майже не змінювалася. Майже повністю очищеними від нітратів були 9 дм³ води. За цих умов обмінна ємність іоніту за нітратами досягала 1900 мг-екв/дм³. При цьому, після пропускання води крізь аніоніт проби відстоювали 2 год, фільтрували та аналізували.

Схожі результати одержано за використання аніоніту в CO_3^{2-} -формі ($[NO_3^-] = 300$ мг/дм³, $J = 3,8$ мг-екв/дм³, $L = 3,5$ мг-екв/дм³; $OC (NO_3^-) = 1814$ мг-екв/дм³, $ПОДС = 1903$ мг-екв/дм³). Його ємність за нітратами становила 180...1900 мг-екв/дм³. Дещо гірше відбувалося пом'якшення води, хоча рівень pH при цьому не перевищував 9, тоді як у попередньому випадку досягав 11,88 (рис. 4, 5). З іншого боку, пом'якшення було неефективним саме через невисокий pH. При цьому внаслідок зростання вмісту карбонатів, що переходили в розчин під час сорбції нітратів, зростала лужність води.

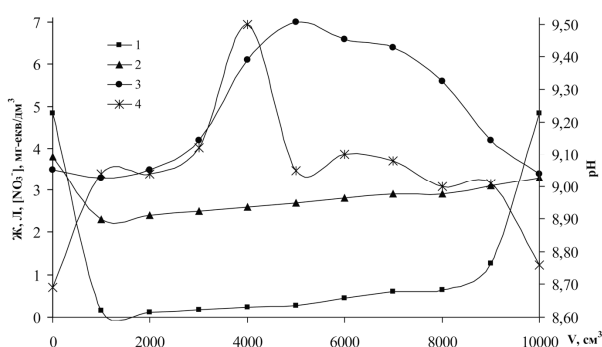


Рис. 5 – Вплив витрати розчину, пропущеного крізь іоніт в CO_3^{2-} -формі, на зміну концентрації нітратів (1), жорсткості (2), лужності (3), pH (4)

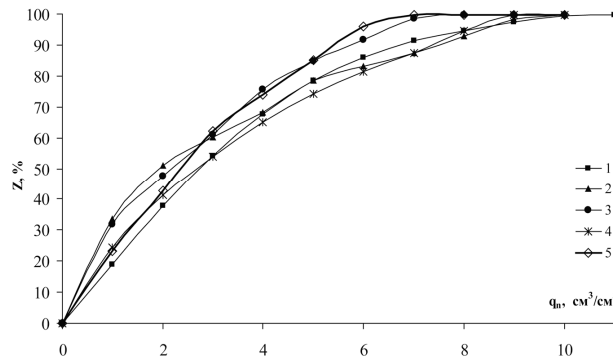


Рис. 6 – Залежність ступеня десорбції нітратів із аніоніту в NO_3^- -формі від питомої витрати регенераційного розчину: 1 – 5 % NH_4OH ; 2 – 1Н $NaOH$; 3 – 1Н Na_2CO_3 ; 4 – 1Н K_2CO_3 ; 5 – 1,5Н K_2CO_3

Якщо порівняти сорбцію хлоридів і сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в основній формі [4, 5] і сорбцію нітратів, то нітрата сорбуються краще, аніж хлориди, і за ОДСП кращі, аніж сульфати.

Важливим аспектом є регенерація аніоніту основними реагентами (рис. 6). Для регенерації аніоніту в NO_3^- -формі використовували розчин аміаку (5 %), 1Н розчин $NaOH$ і Na_2CO_3 , 1Н і 1,5Н розчин K_2CO_3 . Аміак та карбонат калію використовували з урахуванням перспективи переробки відпрацьованих регенераційних розчинів у мінеральні добрива.

Висновки. Іонообмінне розділення сульфатів і нітратів на аніоніті АВ-17-8 у NO_3^- -формі є ефективним за вмісту сульфатів і нітратів до 800 і 100 мг/дм³, відповідно.

Для ефективного десорбування сульфатів з аніоніту слід застосовувати розчин нітрату натрію (10 %). Після висадження з відпрацьованого елюату сульфатів у вигляді сульфату кальцію, цей розчин є придатним для повторної регенерації.

Установлено, що аніоніт у OH^- -формі забезпечує глибоке пом'якшення води за її незначного підлужування. Аніоніт в CO_3^{2-} -формі ефективно сорбує нітрата за низької ефективності пом'якшення води.

Аніоніт АВ-17-8 ефективно регенерувати з переведенням в OH^- і CO_3^{2-} -форми, використовуючи розчини аміаку (5 %), луку, соди й поташу.

За двостадійного аніонування розчинів, що містять сульфати й нітрата, з води можна вилучити сульфати у вигляді сульфату кальцію й нітрата у вигляді нітрату натрію, калію чи амонію, придатні для виробництва мінеральних добрив.

Список використаної літератури

1. Кучерик Г. В. Використання електродіалізу для вилучення хлоридів та сульфатів з лужних регенераційних розчинів / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2012. – Т. 1. – № 13. – С. 68-73.
2. Гомеля М. Д. Оцінка ефективності аніонітів в маловідходних процесах очищення води від нітратів / М. Д. Гомеля, О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХП». – 2012. – № 1. – С. 84-90.
3. Шаблій Т. А. Оценка влияния магнетита на эффективность реагентного умягчения воды / Т. А. Шаблій, Е. В. Голтвяницкая, Н. Д. Гомеля // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 3. – С. 49-54.

4. *Кучерик Г. В.* Іонообмінне вилучення сульфатів та хлоридів з шахтних вод / *Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля* // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2012. – Т. 1. – № 41. – С. 138-143.
Кучерик Г. В. Дослідження процесів пом'якшення при демінералізації шахтних вод на аніоніті АВ-17-8 / *Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля* // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2/11. – № 62. – С. 35-38.