

УДК 542.87:621.359.7

І.М. Трус, аспірант**І.М. Макаренко**, канд. техн. наук**Т.О. Шаблій**, д-р техн. наук

НТУУ «КПІ», м. Київ, Україна

ОПРІСНЕННЯ ШАХТНИХ ВОД З ВИСОКОЮ ЖОРСТКІСТЮ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ

И.Н. Трус, аспирант**И.Н. Макаренко**, канд. техн. наук**Т.А. Шаблій**, д-р техн. наук

НТУУ «КПИ», г. Киев, Украина

ОПРЕСНЕНИЕ ШАХТНЫХ ВОД С ВЫСОКОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Inna Trus, PhD student**Iryna Makarenko**, PhD in Technical Sciences**Tetiana Shabliy**, Doctor of Technical Sciences

NTUU «KPI», Kyiv, Ukraine

DESALINATION OF MINE WATER WITH HIGH HARDNESS WHILE USING ELECTRODIALYSIS

Визначено вплив умов електролізу на ефективність знесолення та пом'якшення води. Вивчено вплив додавання магнезиту в робочий розчин на ефективність пом'якшення води у процесі електролізу і встановлено, що 54 % надлишок магнезиту від стехіометричної кількості сприяє підвищенню ступеню знесолення води. Проведені дослідження показали, що в діапазоні концентрацій лугу в катоді від 150 до 1000 мг-екв/дм³ ефективність пом'якшення води та вилучення із неї сульфатів і хлоридів практично не змінюється.

Ключові слова: електродіаліз, мінералізація, анод, катод, концентрат, мембрана, опріснення води.

Определено влияние условий электролиза на эффективность обессоливания и умягчения воды. Изучено влияние добавления магнезита в рабочий раствор на эффективность смягчения воды в процессе электролиза и установлено, что 54 % избыток магнезита от стехиометрического количества способствует повышению степени обессоливания воды. Проведенные исследования показали, что в диапазоне концентраций щелочи в катоде от 150 до 1000 мг-экв/дм³ эффективность умягчения воды и удаления из нее сульфатов и хлоридов практически не меняется.

Ключевые слова: электродиализ, минерализация, анод, катод, концентрат, мембрана, опреснение воды.

In this work the influence of electrolysis conditions on the efficiency of desalination and water softener is studied. Studied the effect of the magnesite addition in the working solution on the efficiency of the water softening process during electrolysis and found that 54% excess of magnesite from stoichiometry amounts improves the degree of water desalting. Studies have shown that the range of alkali concentrations in catholyte from 150 to 1000 mg-ekv/dm³, efficiency of water softening and removal of sulfates and chlorides practically does not change.

Key words: electrodiagnosis, mineralization, anode, cathode, concentrate, membrane, desalination.

Вступ. На сьогодні при демінералізації шахтних вод поряд з реагентними методами, які рекомендується застосовувати при вилученні з води сульфатів [1; 2], баромембранними та іонообмінними процесами [3; 4] широко використовуються методи електродіалізу [5–8]. Здебільшого процеси електродіалізу проводять у розчинах, які очищені від іонів жорсткості, або концентрація яких у цих розчинах невисока [9; 10]. За наявності у воді іонів жорсткості у високих концентраціях застосовують електролізери з двома аніонними мембранами [11].

Метою цієї роботи було вивчення процесів електролізу шахтних вод з високою жорсткістю у трикамерному електролізері з двома аніонними мембранами, визначення впливу умов електролізу на ефективність пом'якшення та знесолення води.

Методика експерименту. Як водне середовище, яке знесолювали електродіалізом, використовували стічні води із шахт «Кремінна» ($[Cl^-] = 653,2$ мг/дм³, $[SO_4^{2-}] = 1000,0$ мг/дм³, Ж = 36,5 мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 20,5$ мг-екв/дм³, Л = 7,2 мг-екв/дм³, рН = 8,94) та «Інгульська» ($[Cl^-] = 331$ мг/дм³, $[SO_4^{2-}] = 775$ мг/дм³, Ж = 18 мг-екв/дм³, $[Ca^{2+}] = 11,2$ мг-екв/дм³, Л = 4,5 мг-екв/дм³, рН = 8,0).

За аналогією з роботою [7] в цій роботі для запобігання міграції іонів жорсткості в катодну область зі сторони катода розмістили аніонну мембрану МА-41. Зі сторони анода також розмістили аніонну мембрану МА-41. У просторі між мембранами ($V=0,2 \text{ дм}^3$) розміщали робочий розчин. Анодну область заповнювали 0,05 Н розчином сірчаної кислоти, катодну – 0,150, 0,283 та 1,000 Н розчинами лугу. Катод – пластина з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. Анод – титанова пластина, покрита оксидом рутенію. Площа електродів $S_K = S_A = 0,20 \text{ дм}^2$. Електроліз проводили при силі струму 0,1–0,2 А при напрузі 15–30 В.

При проведенні електролізу через однакові проміжки часу контролювали лужність у катодній та робочій зоні, вміст хлоридів, сульфатів, кальцію, жорсткість у робочій зоні, концентрацію хлоридів та сульфатів в анодній області. Робочий розчин перед аналізом очищали від осаду фільтруванням на паперовому фільтрі «синя стрічка».

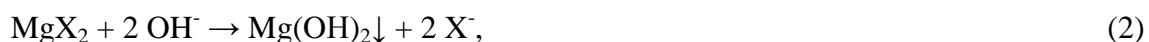
Вихід за струмом розраховували як відношення реальної кількості видалених з розчину хлоридів та сульфатів до теоретично розрахованої за законом Фарадея [6].

Результати досліджень та їх обговорення. Для ефективного пом'якшення шахтних вод у робочі розчини додавали різні кількості магнезиту. Ця речовина дозволяє ефективно переводити в нерозчинний стан іони кальцію.

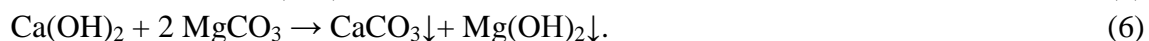
Загалом хімізм процесів, що реалізується в цьому електролізері, можна описати реакціями. У катодній області відбувається утворення водню із підлужненням середовища:



Надлишок негативно заряджених аніонів у катодній області знижується за рахунок міграції гідроксид аніонів у робочу зону (середню камеру електролізера), де відбувається пом'якшення води:



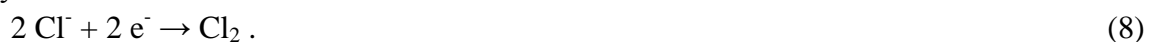
де X^- – однозарядний аніон;



В анодній області відбувається накопичення сульфатів та хлоридів, які проходять через аніонну мембрану з робочого розчину. При цьому при електролізі води виділяється кисень та утворюються протони, що в цілому призводить до накопичення кислоти в анодній області:



Головним чином утворюється суміш сірчаної та соляної кислот. Вміст соляної кислоти незначний, тому що більша частина хлоридів виділяється у вигляді активного хлору:



Про перебіг цих процесів можна судити за результатами, наведеними на рис. 1–4.

Як видно з рис. 1, за час електролізу концентрація сульфатів у стічній воді шахти «Кремінна» знижується до 350–380 мг/дм³, хлоридів до 125–135 мг/дм³. При цьому ефективність очищення води від хлоридів та сульфатів практично не залежить від концентрації лугу в анодній області. В такому випадку концентрації лугу в катодній області змінювали від 150 до 1000 мг-екв/дм³. У роботі [11] було чітко показано, що підвищення лужності католіту з 10 до 100 мг-екв/дм³ суттєво сприяє підвищенню ефективності демінералізації води в подібному електролізері.

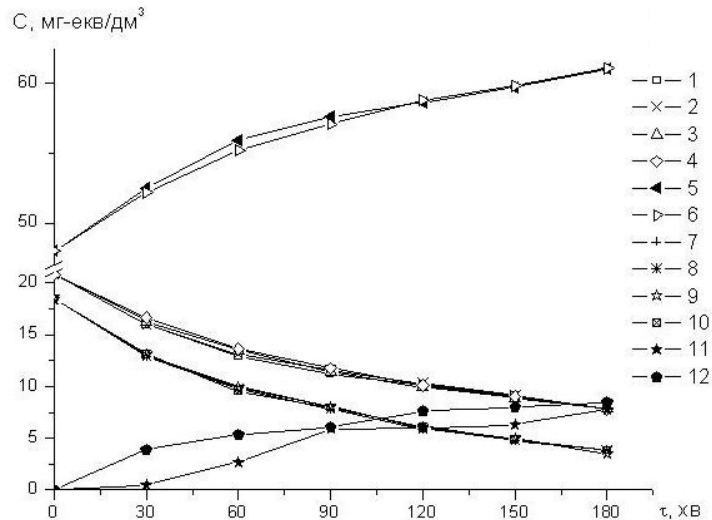


Рис. 1. Залежність концентрації сульфатів (1-6), хлоридів (7-12) у робочій зоні (1-4; 7-10) та в анодній області (5; 6; 11; 12) трикамерного електролізера з двома аніонними мембранами МА-41 від часу електролізу стічної води шахти «Кремінна» при дозі магнезиту $16,0 \text{ мг-екв/дм}^3$ та концентрації луку в катодній області $0,15\text{Н}$ (1; 5; 7; 11); $0,25\text{Н}$ (2; 8); $0,50\text{Н}$ (3; 9); $1,00\text{Н}$ (4; 6; 10; 12) ($I = 0,2 \text{ А}$, $U = 20 \text{ В}$, $j = 1,0 \text{ А/дм}^2$) при концентрації сірчаної кислоти в анодній області $0,048 \text{ г-екв/дм}^3$

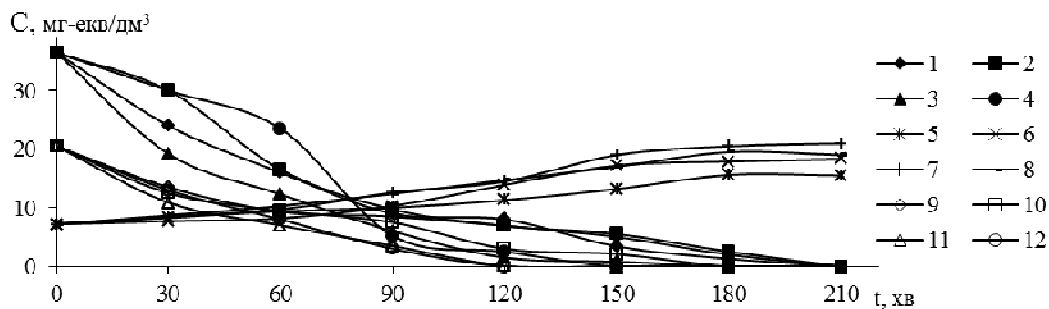


Рис. 2. Вплив часу електролізу стічної води шахти «Кремінна» у трикамерному електролізері (дві аніонні мембрани МА-41, $I = 0,2 \text{ А}$, $U = 20 \text{ В}$, $j = 1,0 \text{ А/дм}^2$) на її залишкову жорсткість (1-4), лужність (5-8) та вміст у ній іонів кальцію (9-12) при лужності католіту $0,15\text{Н}$ (1; 5; 9); $0,25\text{Н}$ (2; 6; 10); $0,50\text{Н}$ (3; 7; 11); $1,00\text{Н}$ (4; 8; 12) при кислотності аноліту $0,048 \text{ г-екв/дм}^3$, при дозі магнезиту $13,3 \text{ мг-екв/дм}^3$

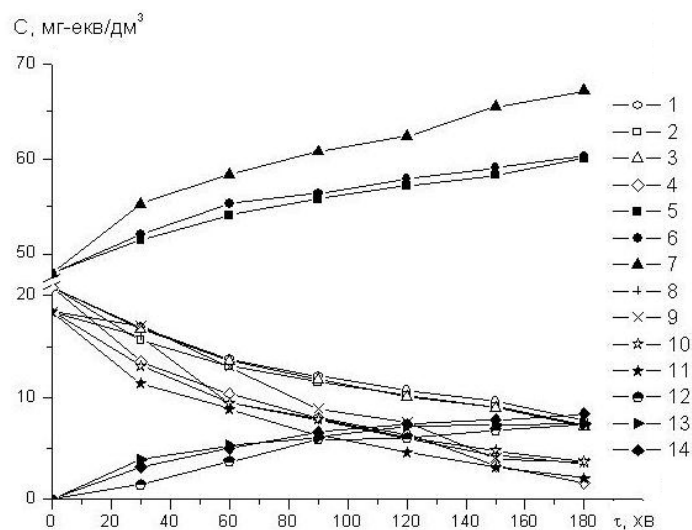


Рис. 3. Залежність концентрації сульфатів (1-7) та хлоридів (8-14) у робочій зоні (1-4; 8-11) та в анодній області (5-7; 12-14) трикамерного електролізера з двома аніонними мембранами МА-41 від часу електролізу стічної води шахти «Кремінна» при лужності католіту $1,0 \text{ Н}$, при дозі магнезиту $13,6 \text{ мг-екв/дм}^3$ (1; 5; 8; 12); $14,4 \text{ мг-екв/дм}^3$ (2; 9); $16,0 \text{ мг-екв/дм}^3$ (3; 6; 10; 13); $20,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ (4; 7; 11; 14) при кислотності аноліту $0,048 \text{ г-екв/дм}^3$

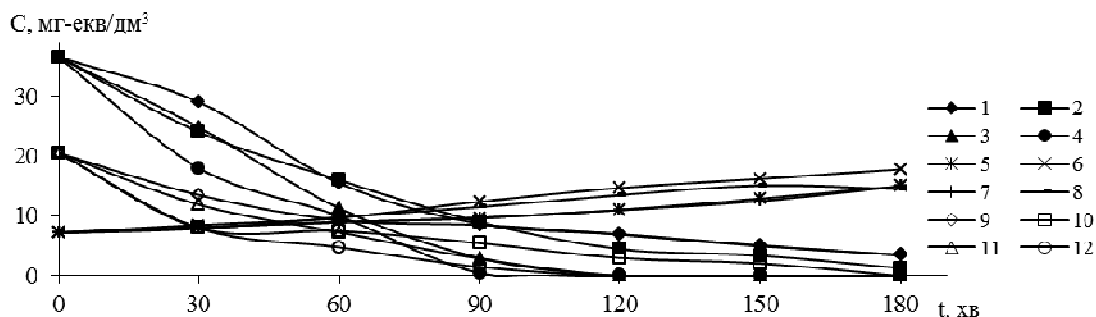


Рис. 4. Вплив часу електролізу стічної води шахти «Кремінна» у трикамерному електролізері (дві аніонні мембрани МА-41, $I = 0,2$ А, $U = 20$ В, $j = 1,0$ А/дм²) на її залишкову жорсткість (1-4), лужність (5-8) та концентрацію іонів кальцію (8-12) при лужності католіту 1,0 Н та дозі магнезиту мг-екв/дм³: 13,6 мг-екв/дм³ (1; 5; 9); 14,4 мг-екв/дм³ (2; 6; 10); 16,0 мг-екв/дм³ (3; 7; 11); 20,5 мг-екв/дм³ (4; 8; 12)

Досить ефективно проходило пом'якшення води. Як видно з рис. 2, за 3 години жорсткість води знижується до 0,0–2,5 мг-екв/дм³. Практично повністю з води видаляються іони кальцію. Доза магнезиту в цьому випадку дорівнює 13,3 мг-екв/дм³, що відповідає різниці між концентрацією кальцію у воді та лужністю розчину. Саме така кількість гідроксиду кальцію повинна утворитись у процесі електролізу за реакцією (5).

При визначенні впливу магнезиту на процеси знесолення стічної води шахти «Кремінна» (рис. 3, 4) було встановлено, що при використанні магнезиту в кількості 13,3–16,0 мг-екв/дм³ (100–120 % від розрахованої кількості) результати з очищення води від хлоридів та сульфатів, а також ефективність пом'якшення води практично не змінюються. Лише при дозі магнезиту 20,5 мг-екв/дм³, що відповідає загальному вмісту кальцію у воді, суттєво зростає ефективність очищення води від сульфатів та хлоридів (залишкові концентрації яких відповідно становлять 70–78 та 70–80 мг/дм³). Зростає ефективність пом'якшення води.

Це пов'язано в першу чергу з тим, що магнезит зв'язує гідроксид аніони за реакціями (2) та (5), тому ці іони не створюють конкуренцію хлоридам та сульфатам при дифузії через аніонну мембрану в анодну область. Це також сприяє підвищенню виходу за струмом при знесоленні води (рис. 5).

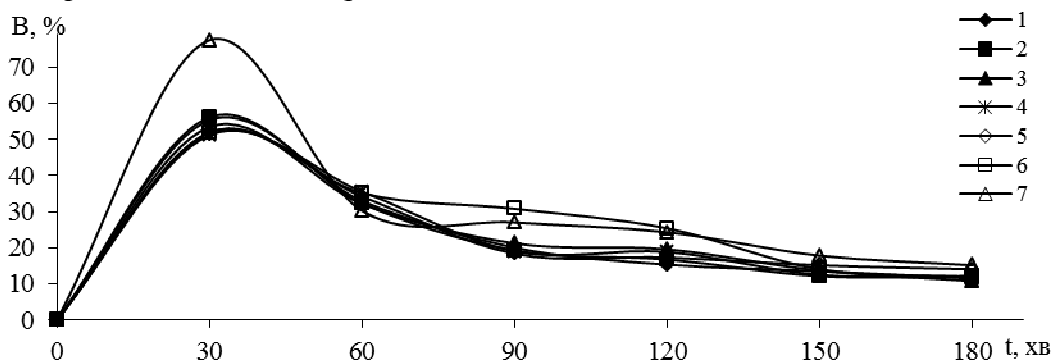


Рис. 5. Залежність виходу за струмом при електродіалізованому вилученні хлоридів та сульфатів (1-8) із стічної води шахти «Кремінна» у трикамерному електролізері (мембрана МА-41) від часу електролізу при концентрації луку в катодній області: 0,15 Н (1); 0,25 Н (2); 0,50 Н (3); 1,0 Н (4-7) при дозі магнезиту мг-екв/дм³ (5); 14,4 мг-екв/дм³ (6); 16,0 мг-екв/дм³ (1-4), 20,5 мг-екв/дм³ (7)

Проте наявність магнезиту в робочому розчині не дозволяє повністю уникнути зростання лужності у ньому (рис. 2, 4). Так, при мінімальній дозі магнезиту лужність у воді зростає з 7 до 15–21 мг-екв/дм³. Приріст лужності тим більший, чим вища лужність католіту. При підвищенні дози магнезиту при лужності католіту 1000 мг-екв/дм³ залишкова лужність опрісненої стічної води знижується з 17,8 до 14,5 відповідно при дозах магнезиту 14,4 та 20,5 мг-екв/дм³.

Слід зазначити, що на зміну концентрації сульфатів та хлоридів в анодній області (рис. 1, 3) не впливає ані лужність католіту, ані доза магnezиту. Зміна концентрації сульфатів в аноліті визначається лише дифузцією сульфатів через аніонну мембрану. Приріст концентрації хлоридів залежить від їх дифузії через аніонну мембрану з робочого розчину в аноліт та від процесу окислення хлоридів до активного хлору. В усіх випадках залишковий вміст хлоридів в аноліті коливається від 250 до 350 мг/дм³.

Ефективним було застосування цього електролізеру і для знесолення стічної води шахти Інгульська (рис. 6).

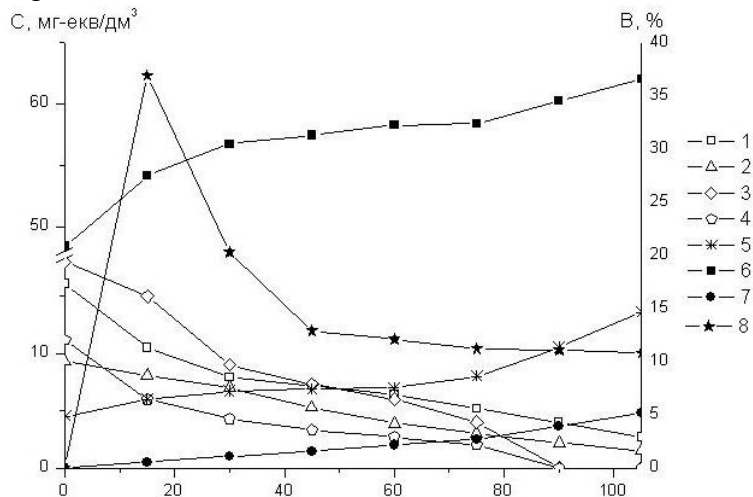


Рис. 6. Вплив часу електролізу стічної води шахти «Інгульська» у трикамерному електролізері (дві аніонні мембрани МА-41, $I = 0,2 \text{ A}$, $U = 30 \text{ V}$, $j = 1,0 \text{ A/дм}^2$) на залишковий вміст сульфатів (1, 6), хлоридів (2, 7), жорсткість (3), кальцій (4), лужність (5), вихід за струмом (8) в робочій зоні (1-5) та в анодній області (6, 7) при лужності католіту $1,0 \text{ Н}$ та дозі магnezиту $6,7 \text{ мг-екв/дм}^3$

У цьому випадку за півтори години електролізу було досягнуто повного пом'якшення води, залишковий вміст хлоридів становив 53 мг/дм^3 , сульфатів 127 мг/дм^3 при лужності $13,6 \text{ мг-екв/дм}^3$. Вміст хлоридів в анодній області сягав 170 мг/дм^3 .

Висновки

1. Вивчено процеси демінералізації шахтних вод з високою жорсткістю в трикамерних електролізерах з двома аніонними мембранам, визначено ефективність знесолення та пом'якшення води від параметрів процесу електролізу.

2. Встановлено, що в діапазоні концентрацій луку в католіті від 150 до 1000 мг-екв/дм³ лужність розчину в катодній області не впливає на ефективність пом'якшення води та вилучення із неї сульфатів і хлоридів.

3. Показано, що при додаванні магnezиту в робочий розчин ефективність пом'якшення води у процесі електролізу є досить високою при незначному зростанні її лужності. Збільшення дози магnezиту на 20 % від стехіометричної кількості не впливає на ефективність очищення води. При надлишку магnezиту 54 % від стехіометричної кількості відмічено підвищення ступеню знесолення води.

Список використаних джерел

1. Трус І. М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом'якшенні / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 6/10 (60). – С. 13–17.

2. Гомеля Н. Д. Очистка воды от сульфатов известкованием при добавлении реагентов, содержащих алюминий / Н. Д. Гомеля, И. Н. Трус, Ю. В. Носачева // Химия и технология воды. – 2014. – № 2. – С. 129–137.

3. Кучерик Г. В. Исследование процессов умягчения при деминерализации шахтных вод на анионите АВ-17-8 / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/11(62). – С. 35–38.

4. *Застосування* слабокислотного катіоніту Dowex MAC-3 для стабілізаційної обробки води / І. М. Макаренко, О. В. Глушко, В. В. Рисухін, В. П. Малін // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 3/6(57). – С. 16–20.

5. *Писарска Б.* Анализ условий получения H_2SO_4 и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза / Б. Писарска, Р. Дилевски // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 8. – С. 1311–1316.

6. *Шаблій Т. О.* Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів / Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, Є. М. Панов // Экология и промышленность. – 2010. – № 2. – С. 33–38.

7. *Шаблій Т. О.* Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та луку / Т. О. Шаблій, В. В. Іванюк, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1 (II). – С. 67–71.

8. *Видалення та розділення* хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води / О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, С. С. Ставська // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1. – С. 40–44.

9. *Чхенадзе Н. В.* К определению допустимой величины кальциевой жесткости при электролизе минерализованных вод с одновременным концентрированием / Н. В. Чхенадзе, Ц. С. Курцхалия // GEN: Geogr. Eng. News. – 2004. – № 4. – С. 118–122.

10. *Кучерик Г. В.* Електрохімічне вилучення хлоридів із природних вод і лужних регенераційних розчинів / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, М. Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. – 2011. – Т. 2, № 38. – С. 189–196.

11. *Шаблій Т. О.* Створення нових реагентів і технологій для захисту вододім від забруднення промисловими стоками : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : спец. 21.06.01 «Екологічна безпека» / Т. О. Шаблій. – К., 2014. – 39 с.