УДК 621.182

Т.Є. Мітченко, П.В. Козлов,
Н.В. Макарова, П.В. Стендер

ВИБІР ОПТИМАЛЬНОГО КАТІОНІТУ ДЛЯ ЛОКАЛЬНИХ УСТАНОВОК NA-КАТІОНУВАННЯ ВОДИ

Вступ

Істотне погіршення якості поверхневих і підземних вод, викликане активним розвитком водомістких галузей промисловості і сільського господарства, а також одночасне підвищення вимог до якості питної води, зумовлене помітним стрибком у розвитку інструментальних методів аналітичної хімії і наукових досягнень у галузі біології і біохімії, привели до поштовху в розвитку сучасних технологій водопідготовки. Одним із проявів цього є поява і значне поширення класу локальних водопідготовчих установок невеликої продуктивності, так званих установок котеджного або комерційного типу. Найчастіше ці установки призначені для реалізації сорбційних процесів, спрямованих на вирішення основних проблем водопідготовки: видалення завислих частинок, зм'якшення, очищення від феруму, мангану, сірководню, органічних сполук, нітратів та ін.

Загалом установки водопідготовки складаються з кількох вузлів. Залежно від складу води конкретного джерела водозабору, як правило, використовується кілька операцій, необхідних для доочищення води, деякі з них можуть бути сполучені. Найпоширенішим завданням водопідготовки для джерел України є зм'якшення води різного призначення [1]: підготовка води глибокого зм'якшення із залишковою жорсткістю до 0,02 мг-екв/дм^3 для парових котлів високого тиску, підготовка зм'якшеної води із залишковою жорсткістю до 0,1 мг-екв/дм^3 для водогрійних котлів низького тиску і підготовка води для побутових потреб із жорсткістю на рівні 0,5 мг-екв/дм^3. Для здійснення цього процесу здебільшого використовуються сильнокислотні катіоніти в Na-формі.

Із врахуванням особливостей експлуатації локальних установок до них висуваються дещо інші вимоги, ніж до стандартних установок, які використовуються в промисловості. Основними вимогами до локальних установок є: високі надійність і ефективність, простота в обслуговуванні, мінімізація кількості відходів, компактність і низькі затрати при експлуатації [2]. Характерною ознакою таких установок є їх малий розмір. Так, висота шару іоніту не перевищує 0,8 м, а його діаметр — 0,25–0,30 м. Продуктивність локальних установок, як правило, становить 2–3 м^3/год. З цього випливає необхідність пропускання води з великою лінійною швидкістю — до 50 м^3/(м^2·год). На сьогодні для інженерних розрахунків локальних установок і умов їх експлуатації використовують дані, одержані з досвіду експлуатації промислових установок, а саме: мінімальна швидкість пропускання води — 20 м^3/(м^2·год), витрати NaCl на регенерацію — 160 г NaCl/дм^3 іоніту, висота шару іоніту — не менше 1,5 м [1].

Іонообмінні матеріали, які призначені для використання в подібних установках, мають задовольняти ряд специфічних вимог: висока чистота повинна відповідати санітарним умовам виробництва питної води, високій динамічній обмінній ємності, підвищеним кінетичним характеристикам, високій здатності до відновлення сорбційних властивостей при мінімальній питомій витраті реагентів для регенерації [3].

Зараз перелік катіонітів, що використовуються в установках зм'якшення води малої і середньої продуктивності, надзвичайно широкий і нараховує десятки найменувань, а також виробників, починаючи від відомих світових компаній — виробників іонітів із США і Європи ("Dow Chemical", "Rohm and Haas" (R&H), "Lanxess"), і закінчуючи виробниками з Південно-східної Азії. В Україні сильнокислотні катіоніти випускаються Черкаським ВАТ "Азот". Основним споживачем цього підприємства є великі котельні. Однак нещодавно разом із Київським НВО "Екософт" розроблено новий катіоніт (Еколайт СК), що випускається в дослідно-промисловому масштабі і орієнтований на установки малої та середньої продуктивності.

Постановка задачі

Мета даної статті — на основі результатів порівняльних досліджень фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик імпортних і вітчизняних сильнокислотних катіонітів вибрати найбільш ефективні матеріали для зм'якшення води в локальних установках малої і середньої продуктивності та визначити оптимальні умови їх експлуатації.

Об'єкти дослідження і критерії порівняння

Як об'єкти дослідження розглядали зразки сильнокислотних катіонітів, що виробляються в промисловому масштабі: Dowex HCR-S, Dowex Marathon C (компанія "Dow Chemical", США), 001x7 Na FC (Китай), Purolite C 100, Purolite C 100E (компанія "Purolite", США), Lewatit S 1468, Lewatit S 1467 (компанія "Lanxess", Німеччина), КУ-2-8, КУ-2-8 ч.с. (Черкаський ВАТ "Азот", Україна), Еколайт СК (НВО "Екософт", Україна).

Як критерії для порівняння різних зразків катіонітів використовували:

• для оцінки ступеня чистоти — характеристики фільтрату, отриманого після контакту з товарними формами іонітів (згідно з методикою, розробленою в Лабораторії іонного обміну і адсорбції ХТФ НТУУ "КПІ");

• для оцінки фізико-хімічних властивостей — стандартні показники якості [4];

• для оцінки ефективності використання катіонітів у процесах зм'якшення води — значення рівноважної динамічної об'ємної ємності (г-екв/дм^3), а також зведених витрат NaCl при різних умовах експлуатації (β, кг NaCl/г-екв іонів жорсткості у воді):

$$\beta = \frac{m_{\text{пит}}^{\text{NaCl}}}{\text{РДОЄ} \cdot 1000},$$

де $m_{\text{пит}}^{\text{NaCl}}$ — питома маса хлориду натрію на регенерацію 1 дм^3 іоніту, г NaCl/дм^3; РДОЄ — рівноважна динамічна обмінна ємність іоніту, г-екв/дм^3.

Результати досліджень та їх обговорення

Оцінка ступеня чистоти. Як параметри, що характеризують ступінь чистоти катіонітів, використовували: pH, кольоровість, перманганатну окиснюваність і запах при температурі 20 і 60 °C (293 і 333 K) фільтрату — дистильованої води, пропущеної через зразок катіоніту в товарній формі в кількості 20 об'ємів/об'єм протягом 5 год. У табл. 1 наведені характеристики фільтратів, отриманих після контакту з товарними формами катіонітів, що випускаються в промислових об'ємах.

Аналіз результатів показав, що найчистішими з числа досліджених зразків є катіоніти марки Dowex, а також КУ-2-8 ч. с. і Еколайт СК, які характеризуються мінімальними значеннями показників, що визначають вміст органічних домішок у катіоніті, та pH фільтрату, близьким до 7, що свідчить про повноту переведення катіонітів у Na^+-форму. Саме катіоніти Dowex Marathon C, Dowex HCR-S, КУ-2-8 ч.с. і Еколайт СК і були вибрані для проведення подальших досліджень.

Оцінка фізико-хімічних властивостей. Визначення фізико-хімічних властивостей іонітів проводилося згідно зі стандартними методиками [4, 5]. Результати наведені в табл. 2.

Порівняння фізико-хімічних показників катіонітів Dowex Marathon C, Dowex HCR-S, КУ-2-8 ч. с. і Еколайт СК показало, що всі наведені смоли мають високі ємнісні та осмотич-

***Таблиця* 1.** Характеристики фільтратів після контакту із зразками товарних форм іонітів

Найменування катіоніту	Характеристики фільтрату				
	pH	Кольоровість, град	Окиснюваність, мгO_2/дм^3	Запах при	
				20 °C (293 K)	60 °C (333 K)
Lewatit S 1468 (Na)	9,31	11,5	2,68	Слабкий	–
Lewatit S 1467 (Na)	9,27	17,2	2,68	Відсутній	Слабкий
Dowex HCR-S (Na)	7,7	3,8	1,0	”	”
Dowex Marathon C (Na)	7,5	2,5	0,93	”	Відсутній
001x7 Na FC	7,4	15,3	2,9	”	–
Purolite C 100E (Na)	6,07	222,9	34,0	”	Слабкий
Purolite C 100 (Na)	3,89	242	95,3	Слабкий	–
КУ-2-8 (Na) товарний	6,58	122,3	52,1	Сильний	–
КУ-2-8 ч.с.	6,52	5,5	1,1	Слабкий	–
Еколайт СК	7,2	4,5	1,0	Відсутній	Слабкий

***Таблиця* 2.** Порівняння фізико-хімічних показників гелевих сильнокислотних катіонітів

Показник	Еколайт СК (дослідно-промислова партія)	КУ-2-8 /Na	Dowex HCR-S /Na^+	Dowex Marathon C /Na
	Зерна сферичні від жовтого до темнобрунатних кольорів		Зерна сферичні прозорі брунатного кольору	Зерна сферичні прозорі світло-брунатного кольору
Гранулометричний склад:				
розмір зерна, мм	0,315–1,25	0,315–1,25	0,315–1,0	0,315–1,0
об'ємна частка робочої фракції, %	99,6	99,0	99,8	99,9
ефективний розмір зерен, мм	0,59	0,55	0,54	0,55
коефіцієнт однорідності	1,46	1,4	1,46	1,09
Масова частка вологи, %	59,7	50,5	55,3	53,8
Питомий об'єм у H^+-формі, $см^3/г$	3,0	2,5	2,66	2,53
Повна статична обмінна ємність у H^+-формі, г-екв/$дм^3$	1,7	1,88	1,93	2,15
Повна статична вагова обмінна ємність у H^+-формі, мг-екв/г сухого іоніту	5,1	4,7	5,13	5,44
Динамічна обмінна ємність із заданою витратою регенераційного розчину, г-екв/$м^3$	516	503	525	534
Осмотична стабільність, %	98,3	97,5	98,5	99,8

ні характеристики і є гідними конкурентами. Однак варто відзначити, що на загальному тлі виділяється катіоніт Dowex Marathon C – у нього найменший коефіцієнт однорідності (1,09), а це свідчить про те, що смола Dowex Marathon C має однорідний гранулометричний склад, найвищу осмотичну стабільність (99,8%) і значно більшу повну статичну обмінну ємність (2,15г-екв/$дм^3$) порівняно з іншими катіонітами.

Оцінка ефективності використання катіонітів у процесах пом'якшення води. Для визначення ефективності використання катіонітів у процесах зм'якшення води зазначені вище катіоніти піддавалися динамічним дослідженням на пілотній установці продуктивністю до 2 $м^3$/год, що вміщувала в себе корпус фільтра діаметром 0,23 м і висотою 0,9 м з центральним дренажним пристроєм і керуючим клапаном, заповненим 22 $дм^3$ катіоніту, бак-солерозчинник, інжектор, дозуючий пристрій для введення розчину $CaCl_2$, насос, збірник робочого розчину та лічильник води. Через установку пропускали робочий розчин, який готувався на основі водопровідної води м. Києва. Склад робочого розчину наведений у табл. 3.

Регенерацію катіонітів проводили 6%-ним розчином хлориду натрію в прямоточному режимі.

У ході проведення випробувань одержували вихідні криві сорбції кальцію катіонітами до проскокової концентрації (C_p) 0,5–0,6 мг-екв/$дм^3$ (рис. 1) і розраховували значення рівноважної динамічної обмінної ємності (РДОЄ, г-екв/$дм^3$ іоніту) (рис. 2,*а*). Це значення використовували як критерій для порівняння ефективності роботи катіонітів при різних параметрах експлуатації.

***Таблиця* 3.** Основні характеристики робочого розчину

Показник	Значення показника
pH	7,0
Загальна жорсткість, мг-екв/$дм^3$	10±0,5
Загальний ферум, мг/$дм^3$	0,3±0,03
Окиснюваність, мг O_2/$дм^3$	5±0,5

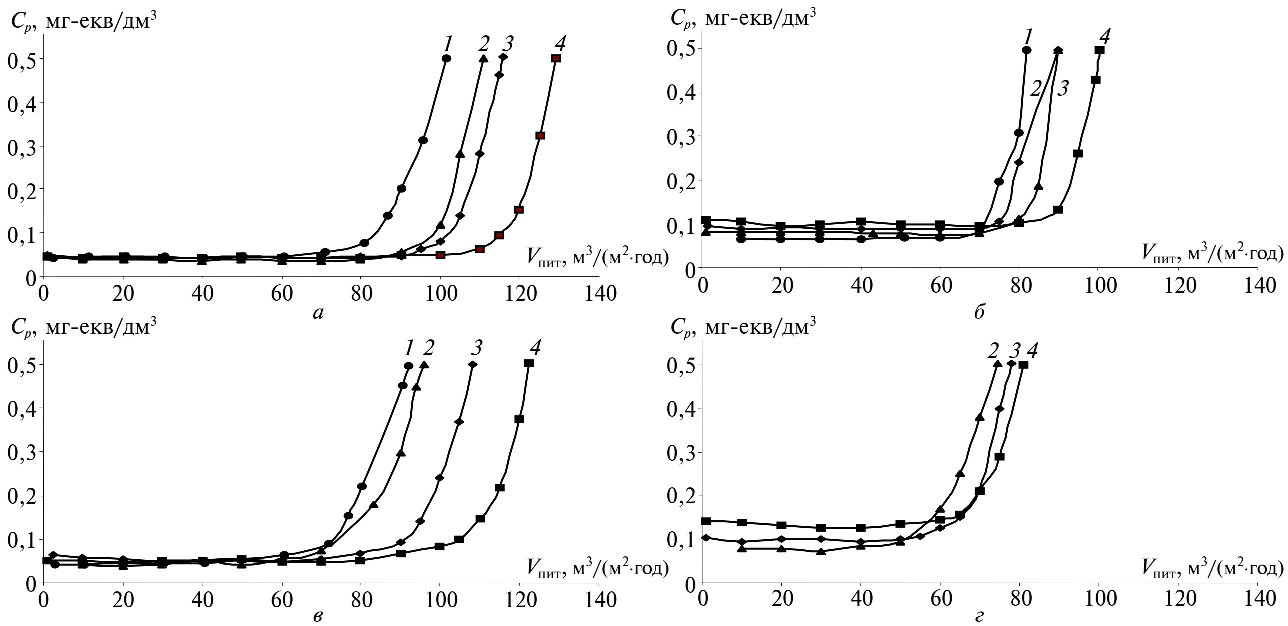

Рис. 1. Вихідні криві сорбції кальцію катіонітами КУ-2-8 ч.с. (*1*), Еколайт СК (*2*), Dowex HCR-S (*3*), Dowex Marathon C (*4*) при швидкості 30 м^3/(м^2·год) (*а*, *б*) і 50 м^3/(м^2·год) (*в*, *г*) та питомій витраті NaCl: 100 г/дм^3 катіоніту (*б*, *г*) і 160 г/дм^3 катіоніту (*а*, *в*)

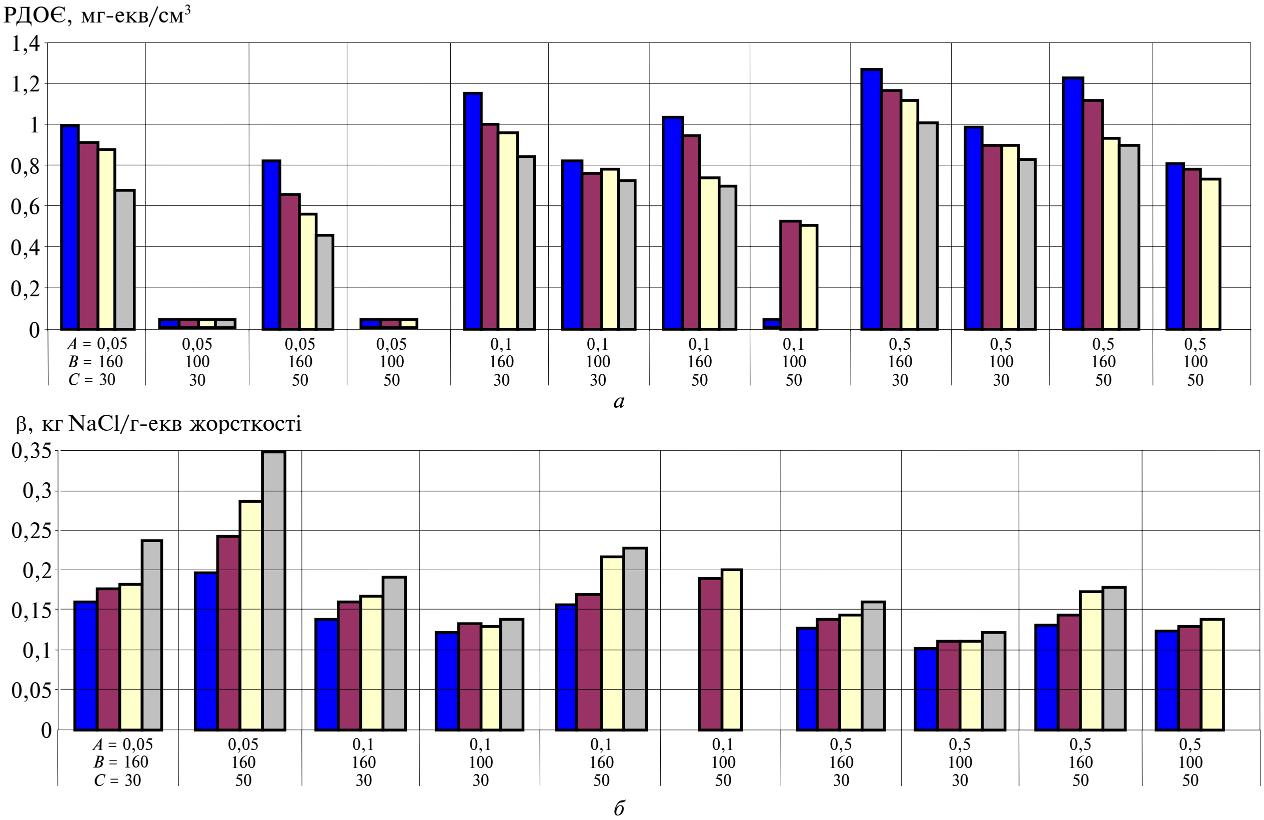

Рис. 2. Залежність рівноважної динамічної обмінної ємності (РДОЄ) (*а*) та зведеної витрати NaCl (кг) на видалення 1 г-екв іонів жорсткості води (β) (*б*) від режиму ведення процесу: ■ – Dowex Marathon C; ■ – Dowex HCR-S; □ – Еколайт СК; ■ – КУ-2-8 ч.с.; *A* – залишкова концентрація іонів жорсткості, мг-екв/дм^3; *B* – питома витрата хлориду натрію, г/дм^3 іоніту; *C* – лінійна швидкість пропускання води, м^3/(м^2·год)

Як параметри для варіювання розглядали лінійну швидкість пропускання води (30 і 50м^3/(м^2·год)) і питому витрату регенераційної речовини NaCl (160 і 100 г NaCl/дм^3 катіоніту).

Для оцінки ступеня відновлення сорбційних властивостей катіонітів при регенерації залежно від питомої витрати регенеранта використовували рівноважну динамічну обмінну ємність (рис. 2,*б*).

Висновки

Результати проведених порівняльних досліджень ступеня чистоти, фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик різних іонообмінних матеріалів показали, що оптимальними характеристиками з ряду досліджених вирізняється катіоніт Dowex Marathon C, який можна рекомендувати для застосування в стандартних локальних установках Na-катіонування з прямоточною регенерацією при таких умовах:

1) для глибокого зм'якшення води до 0,05 мг-екв/дм^3: швидкість пропускання води – 30м^3/(м^2·год), витрата NaCl – 160г/дм^3 катіоніту;

2) для зм'якшення води до 0,1 мг-екв/дм^3: швидкість пропускання води – 30 м^3/(м^2·год), витрата NaCl – 100 г/дм^3 катіоніту;

3) для зм'якшення води до 0,5 мг-екв/дм^3: швидкість пропускання води – 30 м^3/(м^2·год), витрата NaCl – 100 г /дм^3 катіоніту.

Зм'якшення води до рівня 0,02 мг-екв/дм^3 не було досягнуто в умовах жодного з проведених експериментів. При наведених умовах зведені витрати NaCl (β) мінімальні і становлять у першому випадку – 0,16, у другому – 0,12 і в третьому 0,1 кг NaCl/г-екв іонів жорсткості, що нижче аналогічних значень для катіоніту КУ-2-8 на 33, 14 і 20%, відповідно. Підвищення лінійної швидкості пропускання води до 50 м^3/(м^2·год) призводить в усіх випадках до збільшення питомих витрат NaCl.

Подальша оптимізація процесу Na-катіонування на локальних установках можлива і буде проводитись із врахуванням інформації щодо впливу режиму регенерації та розміру капітальних витрат на економічні показники процесу.

Т.Е. Митченко, П.В. Козлов, Н.В. Макарова, П.В. Стендер

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО КАТИОНИТА ДЛЯ ЛОКАЛЬНЫХ УСТАНОВОК Na-КАТИОНИРОВАНИЯ ВОДЫ

Проведено сравнение образцов выпускаемых промышленностью сильнокислотных катионитов в Na-форме по критериям степени чистоты, физико-химических свойств и эффективности использования в процессах умягчения воды. Проведены сравнения эксплуатационных затрат ведения процесса Na-катионирования в прямоточном режиме регенерации при различном расходе NaCl и скорости пропускания воды. Установлено, что для работы в локальных установках умягчения воды малой и средней производительности оптимальным является сильнокислотный катионит Dowex Marathon C.

T.Ye. Mitchenko, P.V. Kozlov, N.V. Makarova, P.V. Stender

THE CHOICE OF THE OPTIMAL CATION EXCHANGER FOR LOCAL WATER SODIUM CYCLE INSTALLATIONS

According to the following criteria: purity degree, physical and chemical properties, the comparison of samples of industrial strongly acidic cation exchangers in Na-form is made in this paper to substantiate their efficiency in water softening processes. Furthermore, we compare production costs of sodium cycling process in the course of concurrent regeneration with different consumption of NaCl and speeds of water passing. Overall, we discover that the strongly acidic cation exchanger Dowex Marathon C can be effectively applied in the local water softening installations of low and medium productivity.

1. *Лифшиц О.В.* Справочник по водоподготовке котельных установок. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1976. – 288 с.
2. *Рябчиков Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 301 с.
3. *Водоподготовка*: Справочник / Под ред. С.Е. Беликова. – М.: Аква-Терм, 2007. – 240 с.
4. *ГОСТ 20298–74.* Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. Введено 01.03.1990 г.
5. *Практикум* по ионному обмену: Учеб. пос. / В.Ф. Селеменев, Г.В. Славинская, В.Ю. Хохлов и др. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004. – 160 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
28 листопада 2007 року