СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ КАТИОНИТОВ В УСТАНОВКАХ УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ МАЛОЙ И СРЕДНЕЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ

Митченко Т. Е., Козлов П. В., Макарова Н. В., НПО "Экософт", Киев
Стендер П. В., НТТУУ "КПИ", Киев
Ермоленко И. С., СП "Химимпекс"
Резаненко В. А., Черкасский ОАО "Азот", Черкассы

Существенное ухудшение качества поверхностных и подземных вод, вызванное активным развитием водоемких отраслей промышленности и сельского хозяйства, и одновременное повышение требований к качеству питьевой воды, обусловленное заметным скачком в развитии инструментальных методов аналитической химии и научными достижениями в области биологии и биохимии, стимулируют развитие современных технологий водоподготовки. Одно из проявлений этого – возникновение и широкое распространение локальных водоподготовительных установок малой и средней производительности (от 0,1 до 10 м^3/ч), так называемых установок коттеджного или коммерческого типа. Чаще всего их действие основано на сорбционных процессах, направленных на решение главных проблем водоподготовки: удаления взвешенных частиц, умягчения, очистки от железа, марганца, сероводорода, органических соединений, нитратов и др.

Наиболее распространенные операции при доочистке воды украинских источников – умягчение, обезжелезивание и удаление органических соединений, для осуществления которых используют ионообменные материалы и, преимущественно, сильнокислотные катиониты в Na-форме и низкоосновные аниониты.

В бытовых условиях могут использоваться только высоконадежные и высокоэффективные установки, требующие простейшего обслуживания, позволяющие минимизировать количество отходов, компактные и дешевые.

К ионообменным материалам, предназначенным для использования в подобных установках, предъявляется ряд специфических требований:

- высокая чистота, соответствующая санитарным требованиям к продуктам, используемым при производстве питьевой воды;
- осмотическая стабильность не менее 95 %;
- повышенные кинетические характеристики;
- высокая способность к восстановлению сорбционных свойств при минимальном удельном расходе реагентов.

В рамках настоящей работы проведено сравнительное исследование физико-химических и эксплуатационных характеристик импортных и отечественных катионитов, потенциально пригодных к применению в локальных установках водоподготовки малой и средней производительности, а также выполнена оценка возможности замены импортных материалов на отечественные.

Объектами исследования служили образцы промышленно выпускаемых сильнокислотных катионитов: Dowex HCR-S, Dowex Marathon C (производства компании Dow Chemical), 001 x 7 Na FC (Китай), Purolite C 100, Purolite C 100E (компании Purolite, США), Lewatit S 1468, Lewatit S 1467 (компании Bayer, Германия), КУ-2-8 (ОАО "Азот", Украина), а также Эколайт СК (НПО "Экософт", Украина).

Все перечисленные катиониты – продукты синтеза стирола и ДВБ, имеют гелевую структуру, сульфокислотные функциональные группы и выпускаются в Na^+-форме, т. е. однотипны и аналогичны по физико-химическим свойствам. Импортные катиониты широко применяются в процессах очистки питьевой воды, в том числе в локальных установках малой и средней производительности. Катионит КУ-2-8 Na, в основном, применяется в электроэнергетике для подготовки котельной воды. Эколайт СК был разработан совместно с НПО "Экософт" и черкасским ОАО "Азот" специально для применения в локальных установках водоподготовки коммерческого типа с учетом сформулированных выше требований.

В настоящее время в Украине отсутствует стандартная методика для определения степени чистоты ионитов, поэтому была использована методика, разработанная в Лаборатории ионного обмена и адсорбции химико-технологического факультета НТУУ "КПИ".

Основные параметры, характеризующие степень чистоты катионитов – цветность, перманганат-

ная окисляемость и запах фильтрата (аликвоты дистиллированной воды, пропущенной через образец катионита в товарной форме в количестве 20 об/мин в течение 5 ч). Величина указанных параметров, по нашему мнению, коррелирует с содержанием в ионитах низкомолекулярных соединений, которые при контакте с водой могут вымываться из фазы ионита и ухудшать как органолептические, так и токсикологические свойства очищаемой воды. Одновременно определяли pH фильтрата для оценки степени конверсии и отмывки катионита в Na^+-форме.

Поскольку эксплуатация катионитов в локальных условиях, как правило, не предполагает их предварительной отмывки, испытаниям на степень чистоты подвергали товарные формы смол. В табл. 1 приведена характеристика фильтратов, полученных после контакта с товарными формами промышленно выпускаемых катионитов.

Анализ результатов показывает, что наиболее чистые из исследованных образцов – катиониты Dowex и Эколайт СК. Они характеризуются минимальным значением показателей, определяющих содержание примесей органики в катионите, и pH фильтрата ~ 7, что свидетельствует как о полноте перевода катионитов в Na^+-форму, так и о высокой степени их отмывки от щелочи. Для проведения дальнейших исследований были выбраны именно эти образцы, а также катионит КУ-2-8, как наиболее распространенный в Украине.

Определение физико-химических свойств ионитов проводилось в соответствии со стандартными методиками. Согласно результатам, приведенным в табл. 2, исследованные образцы характеризуются близкими физико-химическими свойствами, но в то же время обладают заметными отклонениями по всем показателям, что объясняется особенностями технологических процессов их производства и разным соотношением основных компонентов.

Для изучения эффективности различных ионитов в процессах умягчения воды использовали пилотную установку производительностью до 2 $м^3$/ч, с корпусом фильтра, заполненным 22 л катионита, диаметром 23 и высотой 90 см, с центральным дренажным устройством и управляющим клапаном, бак-солерастворитель, инжектор, дозирующее устройство для ввода раствора $CaCl_2$, насос, сборник, счетчик воды. Через установку пропускали модельный раствор, приготовленный на основе водопроводной воды г. Киев, содержащий 10 мг-экв/л солей (жесткость). Регенерацию осуществляли 8-10 % раствором NaCl.

В ходе проведения испытаний по исходным кривым сорбции кальция исследуемыми катионитами до проскоковой концентрации 0,5 мг-экв/л рассчитывали значение равновесной динамической обменной емкости (РДОЕ, мг-экв/мл ионита). Эту величину использовали как критерий при сравнении эффективности работы катионитов при различных параметрах эксплуатации. В качестве варьируемых параметров рассматривали линейную скорость пропускаемой воды ($V_{лин}$, $м^3/м^2 \cdot ч$) и приведенный расход регенерата NaCl (q1 – NaCl/г/л ионита и q2 – NaCl/мг-экв функциональных групп ионита). Для оценки степени восстановления сорбционных свойств катионитов после регенерации в зависимости от удельного расхода регенерата использовали значение величины

α = РДОЕ / ПСОЕ,

где РДОЕ – текущее значение равновесной динамической обменной емкости, мг-экв/мл, ПСОЕ – полная статическая обменная емкость, мг-экв/мл. Результаты испытаний приведены на рис. 1-4.

Анализ результатов, приведен-

Таблица 1. Характеристики фильтратов после контакта с образцами промышленно выпускаемых ионитов

Сорбент	Характеристики фильтрата				
	pH	Цветность, град.	Окисляемость, O_2 мг/л	Запах	
				19-20 °С	60 °С
Lewatit S 1468 (Na)	9,31	11,5	2,68	Слабый	-
Lewatit S 1467 (Na)	9,27	17,2	2,68	Отсутств.	Слабый
Dowex HCR-S (Na)	7,7	3,8	1,0	"	"
Dowex HCR-S/S (Na)	7,5	3,8	0,64	"	-
Dowex Marathon C (Na)	7,5	2,5	0,93	"	Отсутств.
001 x 7 Na FC	7,4	15,3	2,9	"	-
Purolite C 100E (Na)	6,07	222,9	34,0	"	Слабый
Purolite C 100 (Na)	3,89	242,0	95,3	Слабый	-
КУ-2-8 (Na) товарный	6,58	122,3	52,1	Сильный	-
Эколайт СК	7,2	4,5	1,0	Отсутств.	Слабый

Таблица 2. Характеристики фильтратов после контакта с образцами промышленно выпускаемых ионитов

Показатель	Марка катионита			
	Эколайт СК	КУ-2-8/Na (опытно-промышленная партия)	Dowex HCR-S/Na+	Dowex Marathon C/Na
Внешний вид зерен	Сферические от желтого до темно-коричневого цвета		Сферические прозрачные коричневого цвета	Сферические прозрачные светло-коричневого цвета
Гранулометрический состав размер зерна, мм объемная доля рабочей фракции, % эффективный размер зерен, мм коэффициент однородности	 0,315–1,25 ≥ 99,6 ≤ 0,59 ≤ 1,46	 0,315–1,25 ≥ 99,0 ≤ 0,55 ≤ 1,4	 0,315–1,0 ≥ 99,8 ≤ 0,5 ≤ 1,46	 0,315–1,0 ≥ 99,9 ≤ 0,55 ≤ 1,09
Массовая доля влаги, %	59,7	50,5	55,3	53,8
Удельный объем в H^+-форме, $см^3/г$	≤ 3,0	≤ 2,5	≤ 2,66	≤ 2,53
Полная статическая обменная емкость в H^+-форме, мг-экв/$см^3$	≥ 1,7	≥ 1,88	≥ 1,93	≥ 2,15
Полная статическая весовая обменная емкость в H^+-форме, мг-экв/г сухого ионита	≥ 5,1	≥ 4,7	≥ 5,13	≥ 5,44
Динамическая обменная емкость с заданным расходом реграствора, г-экв/$м^3$	≥ 516	≥ 503	≥ 525	≥ 534
Осмотическая стабильность, %	≥ 98,3	≥ 97,5	≥ 98,5	≥ 99,8

ных на рис. 1, показывает, что со снижением удельного расхода регенерата величина сорбции кальция снижается для всех исследованных образцов, но степень снижения различна. Так, при постоянной скорости пропускания воды 30 $м^3/м^2 \bullet ч$ максимальная сорбция наблюдается при всех режимах эксплуатации на катионите Dowex Marathon C. Однако, если при q1 = 520 г/л (q2>4) величина РДОЕ для этого катионита превышает РДОЕ для Эколайт СК на 22 % (что практически совпадает с превышением ПСОЕ – 21 %), то при q1 = 160 г/л (q2 = 1,5) превышение составляет 12,7 %, а при "голодной регенерации" (q1 = 100 г/л, q2 – 0,8-0,9) – 8%. При сравнении значения РДОЕ для Эколайт СК и Dowex HCR-S наблюдается еще более яркая картина – превышение ПСОЕ Dowex HCR-S по сравнению с Эколайт СК на 12 % и РДОЕ – на 10 % при q2 = 4, на 5 % – при q2 = 1,5, но при этом превышение РДОЕ Эколайт СК по сравнению с Dowex HCR-S при q2 = 0,8 – так же на 5 %.

Увеличение скорости приводит к снижению емкостных показателей для всех катионитов на 3-4 %, а для КУ-2-8 – на 10 %. Следует отметить, что Эколайт СК при высокоскоростных режимах с экономичными условиями регенерации демонстрирует емкостные показатели, мало отличающиеся от аналогичных показателей катионитов Dowex HCR-S и Dowex Marathon C. Это объясняется его высокой способностью к восстановлению емкостных свойств при указанных выше режимах регенерации (рис. 2).

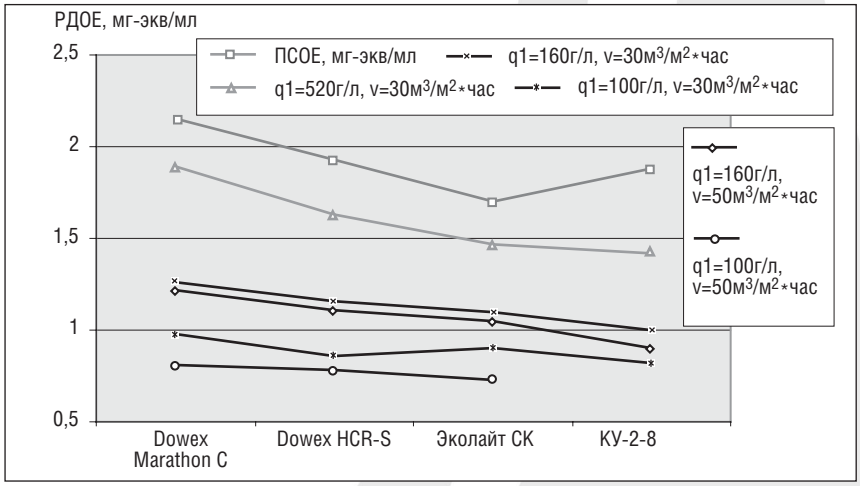


Рис. 1. Изменение равновесной динамической обменной емкости катионитов в зависимости от режима эксплуатации

На рис. 3 приведены значения эксплуатационных затрат для всех исследованных катионитов: минимальные эксплуатационные затраты наблюдаются при использовании режима "голодной регенерации" (q2 = 0,8-0,9). При этом наименьшее значение эксплуатационных затрат, как и при всех остальных режимах, наблюдается

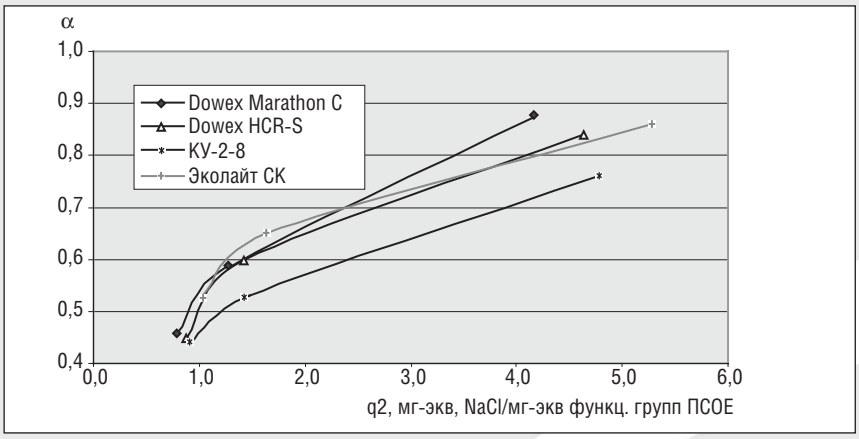
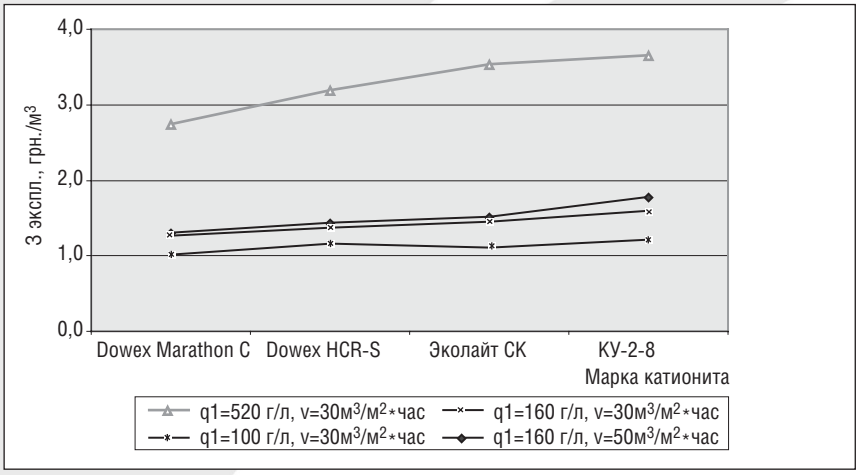
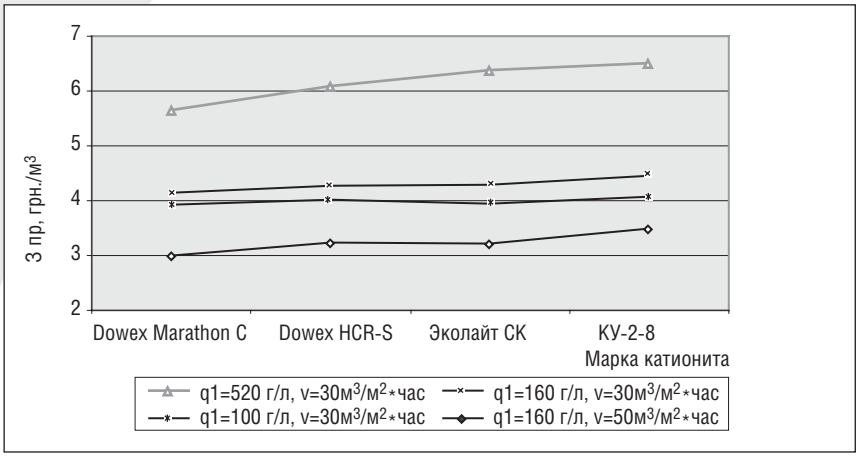


Рис. 2. Зависимость степени восстановления емкостных свойств катионитов (α) от удельного расхода регенеранта NaCl (q2)



Примечание: З экспл = Со х q1 х Ц / РДОЕ х 1000, где: Со – содержание ионов жесткости в исходной воде, мг-экв/л; q1 – удельный расход NaCl, г/л ионита; Ц – цена 1 кг NaCl

Рис. 3. Зависимость эксплуатационных затрат (З экспл.) от режима эксплуатации



Примечание: З пр = (З кап х 0,15/ Vгод + З экспл), грн/м³, где: З кап – капитальные затраты, грн., Vгод – объем воды, очищенной за год, м³, З экспл – эксплуатационные затраты, грн/м³

Рис. 4. Зависимость приведенных затрат (З пр.) от режима эксплуатации

при использовании катионита Dowex Marathon C. Однако разница между этим катионитом и следующим за ним Эколайт СК составляет лишь 10 %. В целом, снижение эксплуатационных затрат при использовании метода "голодной регенерации" наблюдается для всех катионитов: Эколайт СК, КУ-2-8 (23 %), Dowex Marathon C (20 %), Dowex HCR-S (16 %).

Применение высокоскоростного режима приводит к росту эксплуатационных затрат на 3 % для Dowex Marathon C, Dowex HCR-S, Эколайт СК и на 10 % – для КУ-2-8. В то же время применение высокоскоростного режима позволяет использовать более дешевые аппараты меньшего размера. Анализ данных о приведенных затратах (рис. 4) показывает возможность существенного снижения стоимости подготовки воды при использовании высокоскоростного режима за счет снижения капитальных затрат. Так, для Dowex Marathon C снижение приведенных затрат в этом случае составило ~ 28 %, а для Dowex HCR-S и Эколайт СК – 25 % для режима регенерации с q2 = 1,5.

Таким образом, результаты проведенных сравнительных исследований степени чистоты, физико-химических и эксплутационных свойств импортных и отечественных ионообменных материалов применительно к использованию в локальных установках малой и средней производительности показали, что оптимальными характеристиками отличаются катиониты производства компании Dow Chemical – Dowex Marathon C и Dowex HCR-S, а также катионит Эколайт СК, производимый НПО "Экософт". Последний практически не уступает по своим свойствам катиониту Dowex HCR-S, существенно превосходит катионит КУ-2-8 Na и может быть эффективно использован в локальных установках водоподготовки.