

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ NA-CL-ИОНИРОВАНИЯ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОД

Джавадова Х.А. Email: Djavadova1137@scientifictext.ru

Джавадова Хадиджа Адиль кызы - кандидат технических наук, доцент,  
кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет,  
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджанская Республика

**Аннотация:** обоснована эффективность технологии совместного Na-Cl-ионирования минерализованных вод исследуемого диапазона на смеси анионита АН-31 и катионита КУ-2. Выявлены условия регенерации, исключая выпадение отложения солей в загрузке фильтра. В области минерализованных вод с содержанием 3-12 г/л, получены уравнения регрессии для определения обменной емкости указанной смеси ионитов по  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $HCO_3^-$  в зависимости от условий сорбции и регенерации, а также доли загрузки КУ-2.

**Ключевые слова:** ионирование, накипеобразование, параллельноточный, глубокое умягчение, электродиализ, фильтр, проскок, слабоосновной анионит.

## INVESTIGATION OF NA-CL-IONIZING PROCESSES OF MINERALIZED WATERS

Djavadova Kh.A.

Djavadova Khadidga Adil qizi - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,  
DEPARTMENT OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY AND INDUSTRIAL ECOLOGY,  
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY,

AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND TECHNOLOGY, BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

**Abstract:** efficiency of the technology of mineralized waters joint Na-Cl-ionizing of the investigated range has been grounded on AN-31 anionite and KU-2 cationite mixture. Regeneration conditions excluding loss of salts deposits in the filter media have been revealed. In the region of saline waters with a salt content of 3-12 gr/l, regression equations were obtained to determine the exchange capacity of this ion mixture to  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $HCO_3^-$  depending on the conditions of sorption and regeneration, as well as the loading proportion of KU-2.

**Keywords:** ionizing, scale formation, parallel, accurate, deep softening, electrodiagnosis, filter, overshoot, weakly basic anionite.

УДК 546.212.628

Традиционная область применения технологии Na-Cl ионирования - подготовка добавочной воды парогенераторов среднего и низкого давления, а также подготовка подпиточной воды теплосети из пресных (слабоминерализованных) вод. Основной задачей технологии является предотвращение карбонатного накипеобразования. Известно что, Na-Cl-ионирование особенно предпочтительно для воды с низким содержанием, и в тех случаях, когда стоит проблема сброса сточных вод [1].

Настоящая статья посвящена исследованию процессов Na-Cl-ионирования для предотвращения сульфатных отложений при термическом и мембранном опреснении минерализованных вод.

Так как Na-Cl-ионирования достигается удаление катионов  $Ca^{2+}$  так и  $SO_4^{2-}$ , а условием предотвращения сульфатных отложений является:

$$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f^2 < IP_{CaSO_4}$$

На предлагаемом способе появляется возможность допустить более высокие остаточные концентрации указанных ионов [2]. Основное достоинство данного решения проблемы заключается в том, что отпадает необходимость в глубоком удалении ионов. Отсюда следует важный практический вывод о возможности реализации технологии Na-Cl-ионирования на базе фильтров параллельноточной конструкции. В практике водоподготовки эти фильтры более надежны и просты в эксплуатации нежели фильтры противоточной конструкции.

К недостаткам технологии Na-Cl-ионирования обычно относят более высокие капитальные затраты. Поскольку вместе одного фильтра придется устанавливать два фильтра (глубокое умягчение Na-катионированием или глубокая десульфатизация Cl-анионированием). Однако этот недостаток технологии Na-Cl-ионирования в значительной степени устраняется при осуществлении процесса в одном фильтре в смешанном слое ионита, состоящем из анионита любой основности и сильнокислотного катионита. Это предложение было впервые реализовано авторами [3] при разработке технологии предочистки обратноосмотических и электродиализных аппаратов.

Исходя в целом из положительных результатов, полученных несколькими авторами при работе на смешанном слое ионитов, нами было принято решение о проведении опытов по Na-Cl-ионированию широкого класса минерализованных вод, а также на смешанном слое ионитов КУ-2 и АН-31.

Экспериментальные исследования проводились на смеси анионита АН-31 и катионита КУ-2 при общем объеме загрузки 1,6 л на стадии предварительных исследований и 0,4 л – на стадии разработки экспериментально-статической модели. При объеме загрузки ионитовой смеси 1,6 л высота слоя составляла 1,8 м. Необходимость проведения опытов при такой высоте объяснялась желанием изучить вопросы опасности выпадения гипса и карбоната кальция в толще ионита на стадии регенерации.

В качестве регенерационного раствора использовались 3-13%-ные растворы Na-Cl, а также подкисленные растворы Na-Cl. В опытах удельный расход варьировался в интервале 60-320 кг/м<sup>3</sup>. Скорость фильтрования регенерационного раствора принималась равной 10м/ч, скорость фильтрования исходной воды варьировалась в области 5-15м/ч.

Экспериментальная проверка возможности совместного Na-Cl-ионирования была выполнена на солоноватых водах. Соотношение ионитов было принято 1:1. Состав минерализованной воды (мгэкв/л):

$$C_{Ca^{2+}} = C_{Mg^{2+}} = 9, C_{Na^{1+}} = 110, C_{Cl^{-1}} = 100, C_{SO_4^{2-}} = 10, C_{HCO_3^{-1}} = 8.$$

Удельный расход соли в этих опытах принимался равным 200 кг/м<sup>3</sup>. Анализ полученных данных показывает, что смесь ионитов обеспечивает достаточно глубокое умягчение и количество сульфат-ионов не превышает 1 мг-экв/л. Сравнительно высокой остается концентрация бикарбонат-ионов, проскок по иону  $HCO_3^-$  значительно опережает проскоки по другим улавливаемым ионам. Наблюдаемая крутизна зависимости остаточного содержания сульфат-ионов и ионов жесткости от количества фильтрата свидетельствует о формировании достаточно узких фронтов ионообмена даже в условиях смешанного слоя ионитов.

В таблице 1 приводятся результаты опытов, в которых исследовалось влияние удельного расхода соли на технологические показатели процесса ионирования.

Таблица 1. Влияние удельного расхода соли на показатели ионирования

Показатели	Удельный расход соли				
	60	120	180	240	300
$E_{SO_4}$ , г-экв/м <sup>3</sup>	140	220	260	280	300
$SO_4^{ocm}$ , г-экв/м <sup>3</sup>	3	1,9	1,2	0,8	0,5
$E_{ж}$ , г-экв/м <sup>3</sup>	200	330	420	450	480
$ж^{ocm}$ , мг-экв/м <sup>3</sup>	5	3,0	2,2	1,7	1,4
$E_{Ca}$ , г-экв/м <sup>3</sup>	120	180	230	260	290
$Ca^{ocm}$ , мг-экв/м <sup>3</sup>	2	1,4	1	0,8	0,6
$E_{HCO_3}$ , г-экв/м <sup>3</sup>	22	38	54	55	55
$HCO_3^{ocm}$ , г-экв/м <sup>3</sup>	4	3,2	2,5	2,0	1,6

Анализ данных таблицы 1 показывает, что в области от 60 до 120кг/м<sup>3</sup> влияние его на величину E (емкость) наиболее заметно в области значений 120-300 кг/м<sup>3</sup>. Это влияние ослабевает и имеет почти линейный характер. В целом достигаются достаточно высокие технологические показатели. Была выполнена также специальная серия опытов, в которых от 3 до 13% варьировалась концентрация регенерационного раствора. Опыты показали, что как и при Cl анионировании оптимальной является концентрация NaCl 8-10%.

Одной из главных особенностей технологии NaCl – ионирования является опасность выпадения отложений гипса и карбоната кальция в толще катионита на стадии регенерации.

При исследовании вопроса об опасности выпадения гипса и карбоната кальция в толще ионитовой смеси исходили из известных работ в этой области [3]. В этой работе в качестве критерия опасности гипсования предложено принять величину, так называемой кратности превышения произведения растворимости сульфата кальция в отработанном регенерационном растворе.

$$K = f^2 C_{Ca^{2+}} \cdot SO_4^{2-} / PP_{CaSO_4}$$

где f - коэффициент активности двухвалентных ионов;

$Ca^{2+}, SO_4^{2-}$  - концентрация соответствующих ионов, г-ион/л;

$PP_{CaSO_4}$  – произведение растворимости сульфата кальция ( $2,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л) [4].

Экспериментальными исследованиями показано, что условием предотвращения выпадения сульфата кальция является  $k=26-27$ , т.е. выпадение гипса имеет место лишь при превышении  $PP_{CaSO_4}$  26-27 раз.

Исходя из этого нами были выполнены опыты, в которых содержание кальция и сульфат-ионов исходной воды варьировалось от 5 до 20 мг-экв/л. На стадии регенерации изменялась концентрация регенерационного раствора. Удельный расход соли принимался постоянным. Отбирались пробы по 0,2 л и определялся ионный состав отработанного раствора.

Результаты опытов и расчетов сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Показатели качества отработанного регенерационного раствора в пике регенерации и величины «К»

Тип воды	Концентрация раствора, NaCl, %	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-1</sup>	μ	К
		мг-экв/л							
		104	5	5	90	20	4		
1	3	338	60	114	300	210	4	0,703	4,1
2	5	562	132	160	365	484	5	1,239	13,8
3	6	636	160	228	710	309	6	1,370	9,9
4	7	871	175	150	960	230	6	1,470	7,7
Тип воды		84	10	10	80	20	4		К
1	8	857	290	320	1010	349	8	1,792	16,8
2	9	938	290	310	1100	429	9	2,048	21,1
Тип воды		74	20	10	80	20	4		К
1	6	636	170	220	720	298	8	1,366	10,2
2	8	967	300	100	1110	250	7	1,638	12,98
3	10	1150	400	150	1370	322	8	2,132	19
Тип воды		136	16	60	140	68	4		К
1	10	1110	120	480	1284	410	6	2,207	7,1

Как следует из данных таблицы 2 для солоноватых вод с содержанием сульфат-ионов 20 мг-экв/л повышение концентрации кальция от 5 до 20 мг-экв/л приводит к повышению величины К от 3,8 при концентрации NaCl 10%. Во всех случаях величина К не превышает критических значений, что свидетельствует об отсутствии опасности гипсования ионитовой смеси.

В случае NaCl ионирования каспийской воды, несмотря на высокое содержание сульфат-ионов величина К составляет 7,1. Это объясняется низкой долей ионов Ca<sup>2+</sup> в общей жесткости. Было обнаружено, что выпадение гипса имеет место для отработанных растворов через несколько минут после отбора проб. Очевидно, индукционный период кристаллизации превышает время контакта раствора с ионитовой смесью.

Для минерализованных вод с более высокими концентрациями сульфат и кальций – ионов предотвращение гипсования ионита может быть достигнуто применением технологии развитой регенерации ступенчатой регенерацией или использованием на первой стадии регенерации природных рассолов (в том числе морских вод) с более благоприятным соотношением ионов.

Нами была изучена возможность использования морской воды для предварительной регенерации смеси ионитов. В качестве регенератора использовались воды каспийского моря.

Эффективность использования слабоосновного анионита в смешанном слое резко повышается при смещении рН фильтруемой в область более низких значений. В этой связи были выполнены экспериментальные исследования, в которых путем подкисления, рН исходной воды снижается до 4.

Было установлено, что также как и при Cl анионировании на АН-31 с понижением рН наблюдается повышение обменной емкости ионитовой смеси до 40% по отношению к работе на воде без окисления.

Подкисление регенерационного раствора приводит к росту обменной емкости ионитовой смеси по HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> почти на 70%, а по SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> не более чем 30%. На величину объемной емкости по жесткости, подкисление регенерационного раствора практически не отражается. Таким образом, с точки зрения повышения обменной емкости ионитовой смеси по SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> более рациональным является подкисление исходной воды, а для повышения емкости по ионам HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> целесообразно осуществлять регенерацию смеси подкисленным раствором NaCl.

В целом результаты выполненных исследований свидетельствуют о принципиальной возможности и высоких показателях процесса ионирования минерализованных вод на смешанном слое ионитов КУ-2 и АН-31.

#### Список литературы / References

1. *Высоцкий С.П.* Мембранная и ионитная технология водоподготовки в энергетике. К.: Техника, 1989. 176 с.
2. *Джавадова Х.А.* Разработка малоотходной технологии переработки минерализованных вод на базе NaCl-ионирования. Тематический сборник научных трудов АЗИУ им. М.Азизбекова. Баку, 1991. С. 18.
3. *Агамалиев М.М.* Использование отходов процесса термического опреснения морской воды на приморских ТЭУ. ВКН.: Проблемы сокращения и ликвидации высокоминерализованных стоков и

утилизации сухих солей на тепловых электростанциях: Тезисы докладов Всесоюзного научно-техн. сем. Челябинск, 1981. С. 14-15.

4. Справочник химика – энергетика. Под ред. С.М.Гурвича. В 3-х. т. Т. 1. Водоподготовка и водный режим парогенераторов. Изд. 2-е перераб. и доп. М. «Энергия», 1972.