Библиотека СОК

Многократное использование регенерационного раствора как способ реализации безотходной ионообменной технологии очистки сточной воды

Комарова И.В., Галкина Н.К., Анфилов Б.Г., Шептовецкая К.И., Кац Э.М., Хамизов Р.Х.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

Аннотация

Для процесса очистки сточных вод с высоким содержанием сульфата кальция разработан способ регенерации ионообменных фильтров с повторным использованием регенерационных растворов после осаждения из них сульфата кальция. Методом вычислительного эксперимента на основании математической модели регенерации исследовано влияние условий регенерации и осаждения на количество и качество очищенной воды. Показана возможность создания безреагентного процесса

Введение

В последнее время уделяется внимание бессточным и малоотходным методам обработки воды, позволяющим исключить загрязнения окружающей среды и сократить расход реагентов.

Нами была разработана технологическая схема очистки сточной воды слива хвостохранилища НМЗ от кальция и сопровождающих его элементов[1-4], обеспечивающая получение очищенной воды, пригодной для использования в системе оборотного водоснабжения.

Полностью безреагентный процесс осуществлялся за счет повторного использования реагента. Суть процесса состоит в том, что сорбция кальция на катионите и сульфат-иона на аниените осуществляется в последовательном режиме. Десорбция компонентов оборотным регенерационным раствором осуществляется раздельно в параллельном режиме. После смешения полученных концентратов выпадает осадок сульфата кальция, который отделяется с восстановлением оборотного регенерационного раствора.

В работе [3] было показано, что составы используемых для повторной регенерации растворов, рассчитанные по математической модели и экспериментально полученные на ионообменной установке производительностью 10л\час в процессе циклической работы, совпадают. Это позволило использовать расчетный путь для подробного исследования влияния условий регенерации и осаждения на количество и качество очищенной воды.

В настоящем сообщении на примере очистки сточной воды обосновывается способ регенерации ионообменных фильтров с повторным использованием регенерационного раствора.

Обсуждение результатов расчета

Исходной информацией для выбора условий регенерации повторно используемыми растворами являются расчетные выходные кривые регенерации катионита и анионита и зависимость количества осажденного сульфата кальция от объема регенерационного раствора[2], полученные при исходных данных, представленных в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные для расчета

Ионит	Размеры колонок		a_0, мг-экв/мл	Проскок, мг-экв/мл	v, см/сек	Состав раствора при очистке воды, $N10^2$			
	h, см	S, $см^2$				Ca	Na	SO_4	Cl
КУ-2	15	1,56	2,0	0,0001	0,11	1,4	1,1		
АВ-17	25	1,56	1,1		0,11			2,4	0,3

На рис. 1 приведены расчетные выходные кривые регенерации катионита и анионита 1 N раствором хлорида натрия.

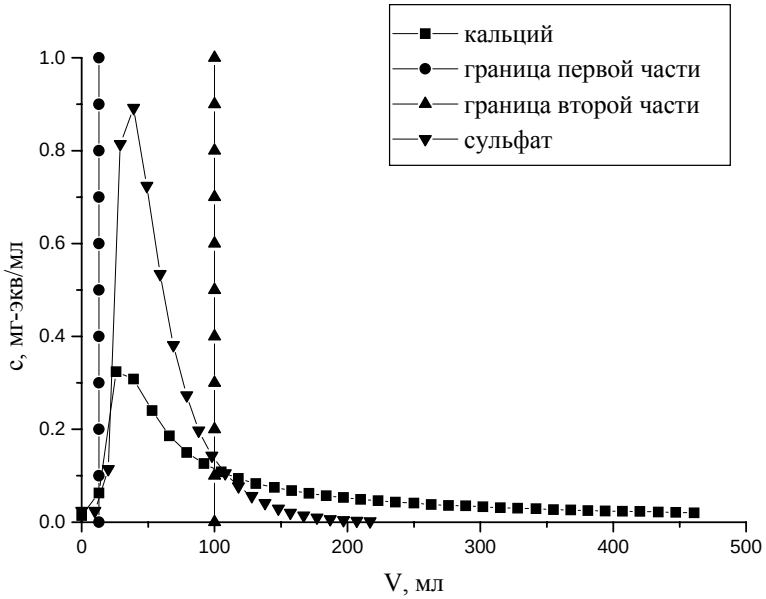


Рис. 1. Расчетные выходные кривые кальция и сульфат-иона при регенерации катионита и анионита 1N раствором хлорида натрия

Из рис.1 следует, что выходная кривая может быть представлена в виде трех частей:

Первая часть выходной кривой, отвечающая свободному объему, содержит небольшое количество катионов и анионов и не используется для следующей регенерации.

Вторая часть содержит основное количество десорбированных ионов и идет на осаждение сульфата кальция.

Третья часть представляет собой раствор хлорида натрия с остатками десорбированных ионов.

Для повторной регенерации используется третья часть регенерационного раствора, которая объединяется с раствором после осаждения сульфата кальция.

Предметом поиска являлись объемы каждой части.

Объем второй части определяется двумя противоположно направленными факторами: количеством десорбированного кальция, которое возрастает с увеличением объема раствора, и степенью его осаждения, которая убывает.

Объем третьей части определяется требованиями к степени регенерации, обеспечивающей заданное качество очищенной воды.

Проведен расчет последовательности циклов очистка сточной воды - регенерация повторно используемым раствором хлорида натрия. При расчете исходили из представления, что в повторно используемых регенерационных растворах от цикла к циклу доля осаждающегося сульфата кальция остается той же.

Варьируемыми параметрами были: общее время регенерации, объем раствора, необходимый для осаждения сульфата кальция, характеризуемый степенью его осаждения, а также концентрация регенерационного раствора хлорида натрия.

В табл. 1-5 приведены некоторые результаты вычислительного эксперимента циклического процесса очистки сточной воды с повторным использованием регенерационного раствора при варьировании выбранных параметров, позволившие выбрать условия проведения регенерации.

Из данных табл. 2-6 следует, что увеличение общего времени регенерации способствует улучшению эффективности процесса при любом объеме раствора, используемого для осаждения.

Таблица 2. 1N NaCl, время регенерации 74 мин, степень осаждения кальция 44 %

Время регенерации, мин		Объем раствора, мл				Осаждено Ca , %
		КУ-2		АВ-17		
П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	44
14	74	128	740	124	740	

№цикла	0	1	2	3	4	5
C_{NaCl}, N	1	0,96	0,93	0,90	0,87	0,85
Уменьшение фильтроцикла	1	0,80	0,76	0,74	0,73	0,72
$C_{Ca\ в\ очищ.воде}$, N	$7,9\ 10^{-6}$	$1,6\ 10^{-5}$	$1,9\ 10^{-5}$	$2,1\ 10^{-5}$	$2,2\ 10^{-5}$	
$C_{SO4в\ очищ.воде}$, N	$5,5\ 10^{-9}$	$1,8\ 10^{-5}$	$2,7\ 10^{-5}$	$3,2\ 10^{-5}$	$3,6\ 10^{-5}$	
$C_{Ca\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$1,9\ 10^{-2}$	$2,34\ 10^{-2}$	$2,44\ 10^{-2}$	$2,45\ 10^{-2}$	$2,43\ 10^{-2}$
$C_{SO4\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$2,24\ 10^{-2}$	$3,18\ 10^{-2}$	$3,56\ 10^{-2}$	$3,74\ 10^{-2}$	$3,81\ 10^{-2}$

Таблица 3. 2N NaCl, время регенерации 74 мин, степень осаждения 54%

Время регенерации, мин		Объем раствора, мл				Осаждено Ca , %
		КУ-2		АВ-17		
П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	54
12	74	102	740	105	740	

№ цикла	0	1	2	3	4	5
C_{NaCl}, N	2	1,95	1,91	1,88	1,85	1,82
Уменьшение фильтроцикла	1	0,95	0,92	0,91	0,89	0,88
$C_{Ca\ в\ очищ.воде}$, N	$7,8\ 10^{-7}$	$2,5\ 10^{-6}$	$4,5\ 10^{-6}$	$5,1\ 10^{-6}$	$5,2\ 10^{-6}$	$5,6\ 10^{-6}$
$C_{SO4в\ очищ.воде}$, N	$4,0\ 10^{-8}$	$3,8\ 10^{-6}$	$5,8\ 10^{-6}$	$6,9\ 10^{-6}$	$7,5\ 10^{-6}$	$8,0\ 10^{-6}$
$C_{Ca\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$1,98\ 10^{-2}$	$2,58\ 10^{-2}$	$2,78\ 10^{-2}$	$2,85\ 10^{-2}$	$2,87\ 10^{-2}$
$C_{SO4\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$1,8\ 10^{-2}$	$2,64\ 10^{-2}$	$3,04\ 10^{-2}$	$3,23\ 10^{-2}$	$3,33\ 10^{-2}$

Таблица 4. 2N NaCl, время регенерации 37 мин, степень осаждения 54%

Время регенерации, мин		Объем раствора, мл				Осаждено Ca , %
		КУ-2		АВ-17		
П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	54
12	37	102	370	96	370	

№ цикла	0	1	2	3	4	5
C_{NaCl}, N	2	1,91	1,83	1,77	1,71	1,64
Уменьшение фильтроцикла	1	0,85	0,81	0,79	0,78	0,77
$C_{Ca\ в\ очищ.воде}$, N	$3,49\ 10^{-6}$	$7,87\ 10^{-6}$	$9,75\ 10^{-6}$	$1,09\ 10^{-5}$	$1,17\ 10^{-5}$	$1,26\ 10^{-5}$
$C_{SO4в\ очищ.воде}$, N	$3,99\ 10^{-8}$	$8,14\ 10^{-6}$	$1,26\ 10^{-5}$	$1,55\ 10^{-5}$	$1,74\ 10^{-5}$	$1,89\ 10^{-5}$
$C_{Ca\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$3,56\ 10^{-2}$	$4,38\ 10^{-2}$	$4,67\ 10^{-2}$	$4,610^{-2}$	$4,56\ 10^{-2}$
$C_{SO4\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$3,68\ 10^{-2}$	$5,26\ 10^{-2}$	$6,1\ 10^{-2}$	$6,4\ 10^{-2}$	$6,5\ 10^{-2}$

Таблица 5 1N NaCl, время регенерации 50 мин, степень осаждения 44 %

Время регенерации, Мин		Объем раствора, мл				Осаждено Ca , %
		КУ-2		АВ-17		
П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	44
14	50	128	500	124	500	

№ ци кла	0	1	2	3	4	5
C_{NaCl}, N	1	0,94	0,90	0,87	0,85	0,82
Уменьшение фильтроцикла	1	0,76	0,75	0,74	0,73	0,72
$C_{Ca\ в\ очищ.воде}$, N		$2,5\ 10^{-5}$	$3,5\ 10^{-5}$	$3,8\ 10^{-5}$	$4,1\ 10^{-5}$	$4,4\ 10^{-5}$
$C_{SO4в\ очищ.воде}$, N		$2,7\ 10^{-5}$	$4,1\ 10^{-5}$	$4,7\ 10^{-5}$	$5,1\ 10^{-5}$	$5,5\ 10^{-5}$
$C_{Ca\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$3,0\ 10^{-2}$	$3,8\ 10^{-2}$	$4,0\ 10^{-2}$	$4,1\ 10^{-2}$	$4,1\ 10^{-2}$
$C_{SO4\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$3,4\ 10^{-2}$	$4,5\ 10^{-2}$	$4,9\ 10^{-2}$	$5,0\ 10^{-2}$	$5,0\ 10^{-2}$

Таблица 6. 1N NaCl, время регенерации 74 мин, степень осаждения 63%

Время регенерации, Мин		Объем раствора, мл				Осаждено Ca , %
		КУ-2		АВ-17		
П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	63
9	74	76	740	76	740	

№ цикла	0	1	2	3	4	5
C_{NaCl}, N	1	0,95	0,92	0,89	0,87	0,85
Уменьшение фильтроцикл	1	0,93	0,86	0,84	0,82	0,81
$C_{Ca\ в\ очищ.воде}$, N	$2,7\ 10^{-6}$	$1,1\ 10^{-5}$	$1,9\ 10^{5}$	$2,4\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-5}$	$2,8\ 10^{-5}$
$C_{SO4в\ очищ.воде}$, N	$1,4\ 10^{-9}$	$1,7\ 10^{-5}$	$2,6\ 10^{-5}$	$3,0\ 10^{-5}$	$3,3\ 10^{-5}$	$3,5\ 10^{-5}$
$C_{Ca\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$1,19\ 10^{-2}$	$2,36\ 10^{-2}$	$2,74\ 10^{-2}$	$2,87\ 10^{-2}$	$2,91\ 10^{-2}$
$C_{SO4\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$2,13\ 10^{-2}$	$2,96\ 10^{-2}$	$3,28\ 10^{-2}$	$3,4\ 10^{-2}$	$3,45\ 10^{-2}$

Увеличение объема раствора, направляемого на осаждение (уменьшение степени осаждения), приводит к увеличению концентрации хлорида натрия в возвращаемом растворе, но уменьшается продолжительность фильтроцикла. При этом качество очищенной воды, также концентрации кальция и сульфат-иона в регенерационном растворе существенно не изменяются. С увеличением общего времени регенерации эти тенденции выражены более резко. По всем показателям, в том числе и по количеству осажденного сульфата кальция, использование 2 N раствора хлорида натрия более эффективно. Без доукрепления регенерационного раствора стабилизация показателей не происходит. В связи с этим проведен расчет с постоянной 2N концентрацией хлорида натрия в растворе, возвращаемом на регенерацию. Результаты представлены в табл. 7.

На рис. 2-5 показано изменение всех рассчитанных параметров от цикла к циклу, из которых видно, что при доукреплении повторно используемого регенерационного раствора до исходной 2N концентрации процесс стабилизируется на 4-5 цикле.

Таблица 7. Результаты расчета циклического процесса очистки сточной воды с повторным использованием доукрепленного регенерационного раствора – 2N NaCl, время регенерации 74 мин, степень осаждения 70%

Время регенерации, Мин		Объем раствора, мл				Осаждено Ca , %
		КУ-2		АВ-17		
П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	П часть	Ш часть	70
8	74	64	740	67	740	

№ цикла	0	1	2	3	4	5
C_{NaCl}, N	2	1,95	1,96	1,97	1,97	1,97
Уменьшение фильтроцикла	1	0,85	0,83	0,82	0,82	0,82
$C_{Ca\ в\ очищ.воде}$, N	$7,8\ 10^{-7}$	$3,210^{-6}$	$4,1\ 10^{-6}$	$4,4\ 10^{-6}$	$4,5\ 10^{-6}$	$4,5\ 10^{-6}$
$C_{SO4в\ очищ.воде}$, N	$4,0\ 10^{-8}$	$3,510^{-6}$	$5,2\ 10^{-6}$	$5,9\ 10^{-6}$	$6,3\ 10^{-6}$	$6,5\ 10^{-6}$
$C_{Ca\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$1,9210^{-2}$	$2,72\ 10^{-2}$	$2,79\ 10^{-2}$	$2,81\ 10^{-2}$	$2,85\ 10^{-2}$
$C_{SO4\ в\ рег.\ р\text{-}ре}$, N	-	$1,75\ 10^{-2}$	$2,93\ 10^{-2}$	$3,10\ 10^{-2}$	$3,20\ 10^{-2}$	$3,23\ 10^{-2}$

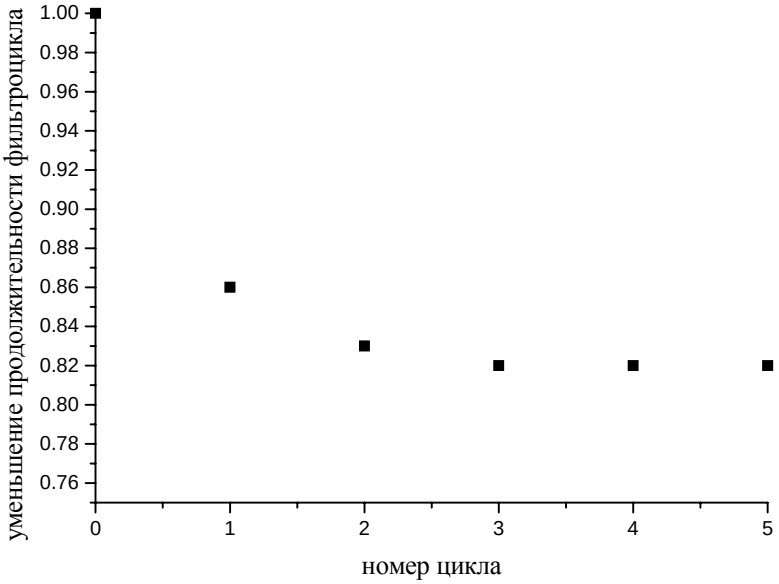


Рис. 2. Стабилизация продолжительности фильтроцикла

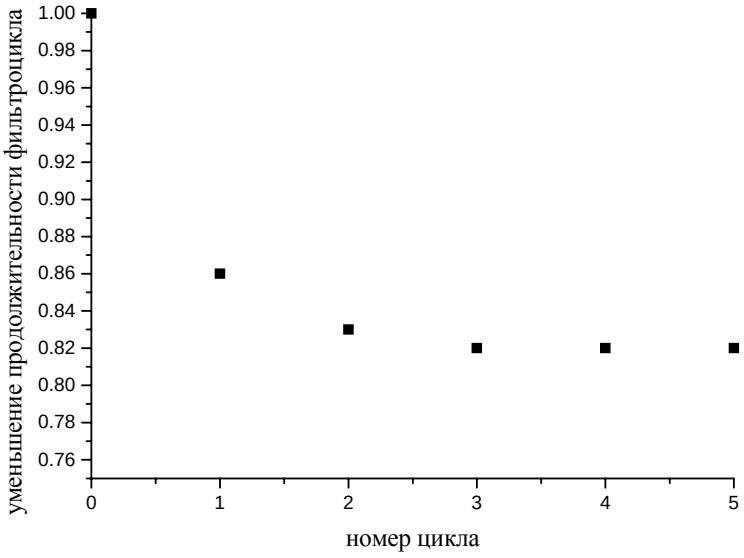


Рис. 3. Стабилизация качества очищенной воды

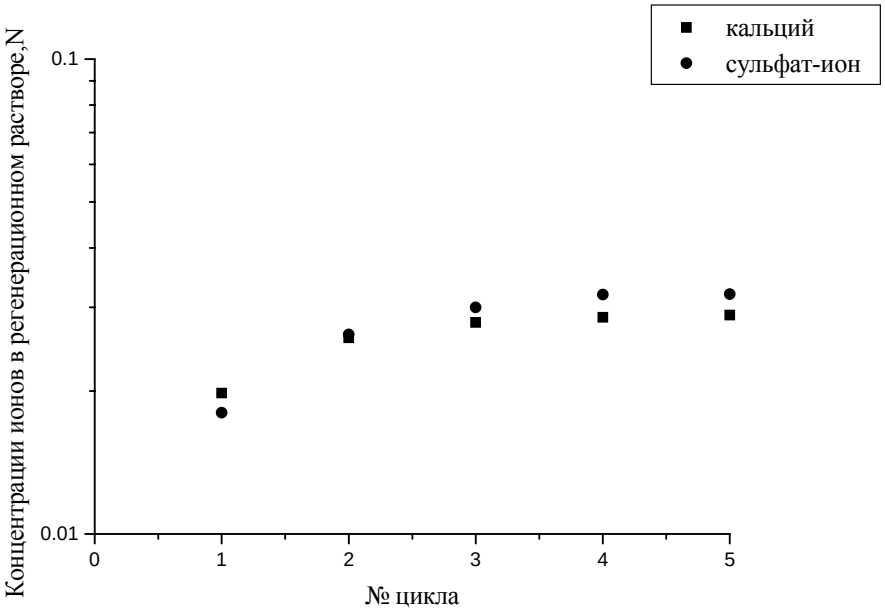


Рис. 4. Стабилизация содержания десорбированных ионов в регенерационном растворе

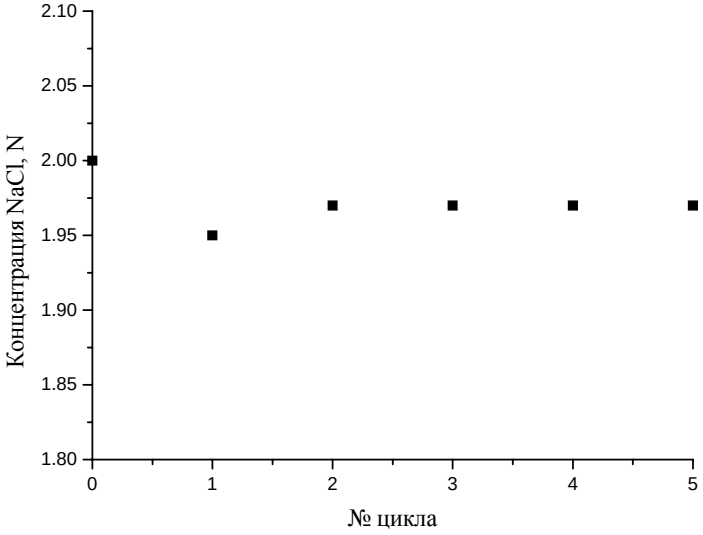


Рис. 5. Стабилизация концентрации хлорида натрия

Заключение

Полученные результаты показали возможность повторного использования регенерационного раствора, что позволяет осуществить безотходную технологию ионообменной очистки сточной воды.

Список литературы

1.Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И., Анфилов Б.Г., Хамизов Р.Х. Комлексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция Сообщение 1 Ионообменная очистка сточной воды// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 2. С.187-196.

2. Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И., Кац Э.М., Анфилов Б.Г. Комлексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция

Сообщение 2 Безотходный способ регенерации ионитов// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып. 2. С..197-204.

3. Комарова И.В., Галкина Н.К., Шептовецкая К.И., Кац Э.М Комлексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция Сообщение 3 Ионообменная модельная установка //Сорбционные и хроматографические процессы. 2007.Т. 7. Вып. 2. С.205-213.

4. . Комарова И.В., Галкина Н.К., Никашина В.А., Шептовецкая К.И., Воронов А.А., Кац Э.М, Серова И.Б, Хамизов Р.Х. Комлексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция Сообщение 4 Комплексная очистка сточной воды Норильского комбината на модельной установке// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007.Т. 7. Вып 2. С.214-223.