

Р.Д. Чеботарева, С.Ю. Баштан, Р.И. Какабаев, С.В. Ремез

**ПОЛУЧЕНИЕ ГЛУБОКООБЕССОЛЕННОЙ ВОДЫ
ЭЛЕКТРОМЕМБРАНЫМ МЕТОДОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев
rchebot@i.ua

Исследован процесс электродеионизации воды с использованием ионообменных смол КУ-2 и АВ-17 в объемном соотношении 1:1,4. Показано, что при расположении ионитовой загрузки в камерах аппарата отдельными слоями наблюдается более высокая эффективность обессоливания; удельное электросопротивление диализата достигает 10,4 МОм·см.

Ключевые слова: глубокообессоленная вода, электродеионизация.

Введение. Глубокообессоленная вода в соответствии с [1] подразделяется на три категории качества: вода категории А с удельным электросопротивлением $\rho = 18 - 20$ МОм·см при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ используется в значительных количествах на предприятиях микроэлектроники; вода категорий Б ($\rho = 15 - 17$ МОм·см) и В ($\rho = 5 - 7$ МОм·см) – в теплоэнергетике, гальванических производствах, химической и медицинской промышленности, а также в аптеках, больницах, школах, исследовательских институтах и др.

Распространенный в настоящее время метод извлечения из воды ионизированных примесей на ионообменных материалах нельзя отнести к экологически чистым процессам, поскольку для регенерации ионитов на каждый килограмм соли, извлеченной из воды и поглощенной ионитом, расходуется 3 – 4 кг щелочи и кислоты, в то же время на производство 1 т щелочи необходимо 932 м^3 воды, а на 1 т кислоты – 125 м^3 воды [2].

Баромембранные методы относятся к экологически чистым, однако позволяют удалять из воды не более 90% солей и обеспечивают удельное электросопротивление воды не выше 0,2 – 0,3 МОм·см [3].

© Р.Д. Чеботарева, С.Ю. Баштан, Р.И. Какабаев, С.В. Ремез, 2016

Поэтому в последнее время в практике водоочистки широко распространен электродиализ с заполнением камер аппарата дисперсными ионообменными материалами. В этом случае последние выполняют две функции – уменьшают электросопротивление в трактах обессоливания, а также являются средой для прохождения ионов из камер обессоливания в камеры концентрирования, что позволяет снизить затраты электроэнергии и проводить деионизацию в непрерывном режиме, без регенерации ионитов.

Известны различные приемы осуществления глубокого обессоливания воды электроионитным способом, различающиеся по эффективности и стабильности процесса [4 – 6].

Цель данной работы – разработка технологии получения глубокообессоленной воды из дистиллированной (ДВ) и обратноосмотической (ООВ) методом электродеионизации.

Методика эксперимента. Для исследований был изготовлен семи-камерный электродиализный аппарат, содержащий, кроме двух электродных камер, три камеры обессоливания и две камеры концентрирования, разделенные мембранами МК-40 и МА-40; катод изготовлен из титана, анод – из графита. Размеры всех камер (высота, ширина и толщина) составляли соответственно $150 \times 18 \times 5$ мм. Гидравлическая схема установки приведена на рис. 1. Во все камеры электродеионизатора (ЭДИ) подавали ДВ или ООВ в циркуляционном режиме. Объем воды, циркулирующей в камерах обессоливания, составлял 1 дм^3 , в камерах концентрирования и в электродных – по 2 дм^3 . Были изучены два варианта загрузки камер аппарата: первый вариант – все камеры аппарата заполняли смешанным слоем ионитов КУ-2 и АВ-17 в объемном соотношении 1:1,4; второй – камеры обессоливания и концентрирования разделяли на два слоя водопроницаемой сеткой и заполняли со стороны катионитовой мембраны катионитом и со стороны анионитовой мембраны анионитом. Катодную и анодную камеры заполняли соответственно катионообменной и анионообменной смолами.

Работу ЭДИ начинали с промывки камер аппарата исходной ДВ с $\rho = 220 \text{ кОм}\cdot\text{см}$, затем был подключен источник постоянного тока в гальваностатическом режиме при величине тока 50 мА .

Электросопротивление воды измеряли на высокоомном мосту переменного тока Р 577 (при частоте 1000 Гц) в стеклянной измерительной ячейке с платинированными платиновыми электродами площадью 1 см^2 и расстоянием между электродами 1 мм .

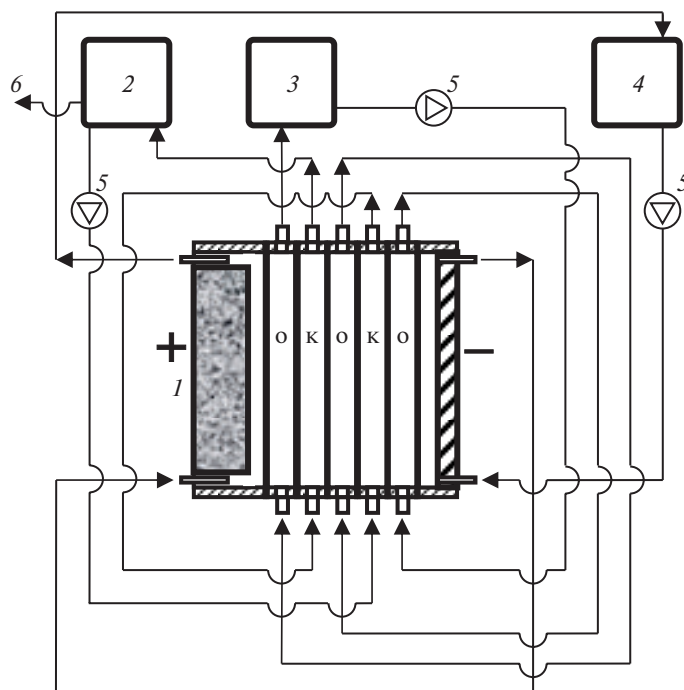


Рис. 1. Гидравлическая схема установки для получения глубокообессоленной воды: 1 – электродеионизатор; 2 – емкость для камер концентрирования; 3 – емкость для камер обессоливания; 4 – емкость для электродных камер; 5 – насос; 6 – сброс концентрата; О – камеры обессоливания; К – камеры концентрирования.

Результаты и их обсуждение. Как видно из таблицы, при прохождении тока в течение первых 10 мин происходит увеличение ρ диализата в ~ 10 раз (от 0,22 до 1,92 МОм·см). По мере увеличения продолжительности процесса наблюдается значительный рост концентрации электролита в смежных камерах и, соответственно, снижение электропроводности концентрата (см. таблицу). При этом ρ диализата также начинает уменьшаться, что обусловлено, по-видимому, обратной диффузией солей через ионитовые мембраны. Более глубокой деминерализации раствора препятствует повышение концентрации электролита в смежных камерах аппарата. Это указывает, что для получения глубокообессоленной воды существенную роль играет организация режима электродиализа – согласование эффективности электромиграционного переноса ионов и возможности обратной диффузии электролита из камер концентрирования.

Таблица 1. Зависимость удельного электросопротивления дистиллированной воды в камерах электродеионизатора от продолжительности процесса при величине тока 50 мА и линейной скорости потока воды во всех камерах аппарата $0,19 \pm 0,01$ см/с

Продолжительность процесса, мин	Удельное электросопротивление воды в камерах ЭДИ		
	обессоливания	концентрирования	электродных
	МОм·см	кОм·см	кОм·см
0	0,22	220	220
10	1,92	25	87
20	1,04	5,05	13,0
60	0,8	4,03	10,5

Перераспределение концентрации электролита между камерами ЭДИ сопровождается заметным снижением напряжения на электродах при величине тока 50 мА (рис. 2).

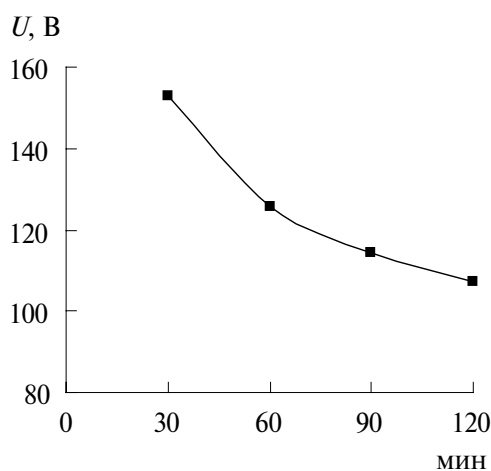


Рис. 2. Зависимость напряжения на электродеионизаторе от продолжительности обессоливания дистиллированной воды при величине электрического тока 50 мА.

С целью выбора оптимальной величины тока были проведены эксперименты в аналогичных условиях при токе в диапазоне от 1 до 25 мА. Как видно из рис. 3, а, при снижении плотности тока ρ диализата увеличивается, достигая 7,28 МОм·см при токе 1 мА. При этом наблюдается довольно высокая стабильность напряжения на аппарате (см.

рис. 3, б), что указывает на несущественное повышение концентрации электролита в смежных камерах аппарата. К тому же снижается влияние обратной диффузии электролита на величину ρ диализата.

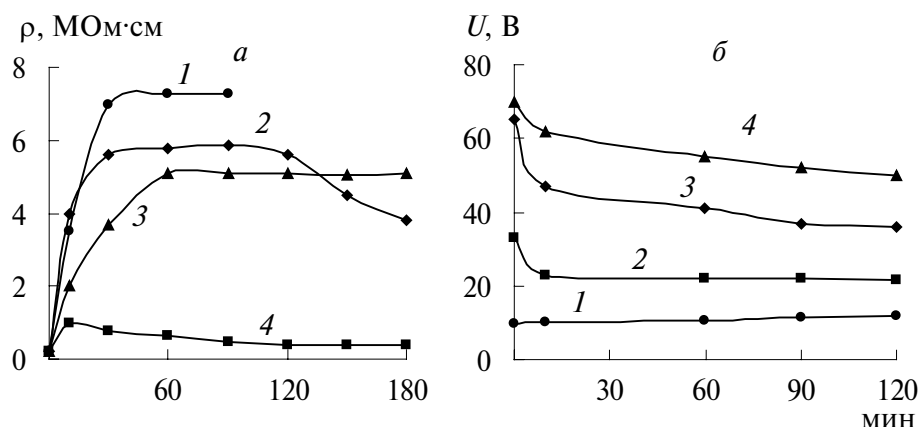


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления диализата (а) и напряжения на электродеионизаторе (б) от продолжительности обессоливания при величинах тока (мА): 1 (1), 5 (2), 10 (3), 25 (4).

Таким образом, степень обессоливания воды возрастает при снижении величины тока и достигает максимального значения при токе 1 мА. Зависимость ρ от величины тока показана на рис. 4, кривая 1. Аналогичный характер зависимости наблюдается для ООВ (см. рис. 4, кривая 2), однако степень опреснения несколько ниже, чем для ДВ, что обусловлено, по-видимому, более низким электросопротивлением исходной ООВ (180 – 200 кОм·см) по сравнению с дистиллированной.

В аналогичных условиях были проведены эксперименты при разделении камер обессоливания и концентрирования на два слоя водопроницаемой сеткой и заполнении их со стороны катионитовой мембраны катионитом, а со стороны анионитовой мембраны анионитом. Процесс проводили также в гальваностатическом режиме при токе в диапазоне от 1 до 25 мА. Эффективность обессоливания ДВ и ООВ оценивали величиной удельного электросопротивления, максимальные значения которого были достигнуты при разных плотностях тока (рис. 5). Видно, что при токе 1 мА ρ диализата достигает 10,4 МОм·см для дистиллированной и 8,2 МОм·см для обратноосмотической вод, что несколько выше, чем в случае использования в качестве загрузки камер из смешанного слоя ионитов.

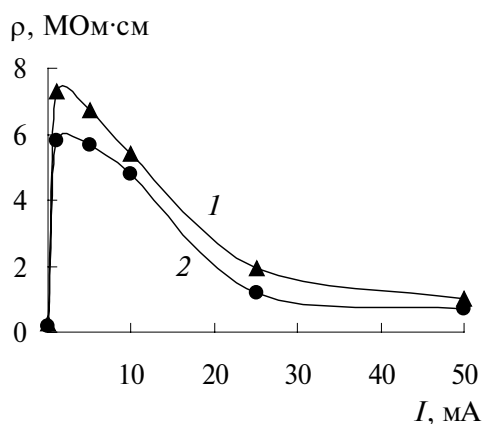


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления дистиллированной (1) и обратнoосмотической вод (2) от величины тока при загрузке камер смешанным слоем ионитов.

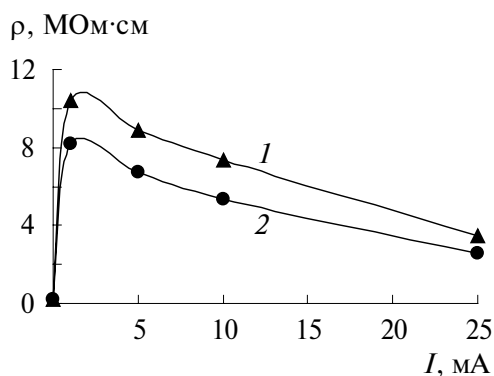


Рис. 5. Зависимость удельного электросопротивления дистиллированной (1) и обратнoосмотической вод (2) от величины тока при разделении камер на два слоя.

Таким образом, при разделении камер электродеионизатора на два слоя водопроницаемой сеткой и заполнении их соответственно катионитом и анионитом уменьшается количество антиполярных границ К→А и А→К в насадке, что способствует повышению удельного электросопротивления обессоленной воды.

Поскольку для получения глубокообессоленной воды электроионитным методом важным условием является необходимость поддерживать низкую концентрацию раствора в камерах концентрирования, что предполагает высокий расход воды, предложено возвращать низ-

коконцентрированный раствор из камер концентрирования на вход в обратноосмотическую установку, тем более, что концентрация солей в ней будет ниже, чем в водопроводной воде.

Для получения воды марки А ($\rho = 18 - 20$ МОм·см) воду после электродеионизации ($\rho = 6 - 10$ МОм·см) необходимо направлять в соответствии с известной схемой [4] на фильтр смешанного действия (ФСД).

На основании вышеизложенного предложена комплексная схема получения глубокообессоленной воды из водопроводной с использованием электроионитного метода (рис. 6).

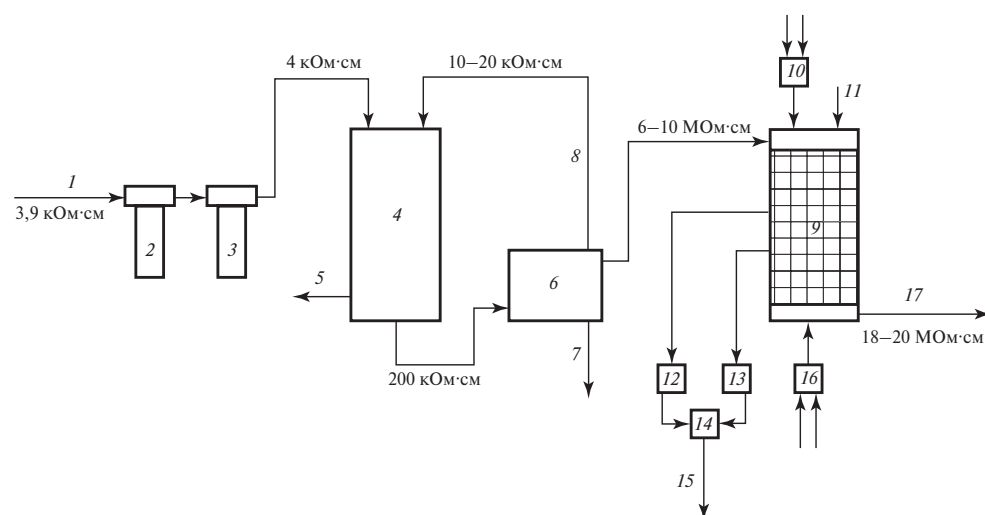


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения ультрачистой воды: 1 – подача водопроводной воды на очистку; 2 – полипропиленовый картридж; 3 – угольный картридж; 4 – обратноосмотическая установка; 5 – сброс концентрата; 6 – электродеионизатор; 7 – сброс воды из электродных камер на утилизацию; 8 – возврат воды из камер концентрирования; 9 – фильтр смешанного действия; 10 – резервуар с раствором щелочи для регенерации анионитов; 11 – подача воды на промывку фильтра; 12 – резервуар щелочных сточных вод; 13 – резервуар кислых сточных вод; 14 – нейтрализатор; 15 – отвод нейтральных сточных вод на утилизацию; 16 – резервуар с раствором кислоты для регенерации катионитов; 17 – подача ультрачистой воды потребителю.

Исходная водопроводная вода (1) проходит через полипропиленовый (2) и угольный (3) картриджи для очистки от механических частиц и органических веществ, затем поступает в обратноосмотическую установку (4), в которой обессоливается до 200 кОм·см. Концентрат из

обратноосмотической установки (ООУ) сбрасывают в комплекс сооружений систем водоотведения (5). Обессоленную воду из ООУ подают на ЭДИ (6), где доочищают до 10 МОм·см. Воду из камер концентрирования ЭДИ возвращают в ООУ (4), а воду из электродных камер, по мере повышения концентрации, утилизируют. Для получения воды марки А диализат из ЭДИ дополнительно доочищают на ФСД (9), который регенерируют растворами щелочи (10) и кислоты (16). Щелочные (12) и кислые (13) сточные воды подают на нейтрализацию (14), а затем утилизируют.

Удельное электросопротивление ультрачистой воды после доочистки на ФСД составляет 18 – 20 МОм·см, концентрация солей жесткости < 0,3 и железа < 0,005 мг/дм³.

Выводы. Предложена комплексная технологическая схема получения ультрачистой воды, включающая узел электродеионизации, с применением ионообменных смол КУ-2 и АВ-17. Показано, что степень обессоливания воды в большей степени зависит от концентрации раствора в рассольных камерах, чем от наличия антиполярных границ в смешанном слое ионитов.

Резюме. Досліджено процес електродеіонізації води з використанням іонообмінних смол КУ-2 і АВ-17 в об'ємному співвідношенні 1:1,4. Показано, що при розташуванні іонітового завантаження в камерах апарата окремими шарами спостерігається більш висока ефективність знесолення, й питомий електроопір діалізату досягає 10,4 МОм·см.

R.D. Chebotareva, S.Yu. Bashtan, R.I. Kakabaev, S.V. Remez

GETTING DEEP ELECTRO DESALINATED WATER MEMBRANE METHODS USING ION EXCHANGE RESINS

Summary

Comparative characteristics of water electrodeionization method using a mixed bed ion exchanger and options division desalination chambers and concentration into two zones with separate filling resin KU-2 and AB-17 and shown better performance the second option, at a value of 1 mA current resistivity dialysate reaches 10,4 МОм·см.

Список использованной литературы

- [1] *ОСТ 11 029.003-73*. Изделия электронной техники. Вода, применяемая в производстве. Марки, технические требования, методы очистки и контроля. – Введ. 01.01.1975 г.
- [2] *Гребенюк В.Д., Мазо И.А.* Обессоливание воды ионитами – К.: Наук. думка, 1972. – 286 с.
- [3] *Jornitz A., Meltzer B.* // *Filtration+Separation*. – 2006. – June / August. – P. 38 – 39.
- [4] *ГОСТ 25661-83*. Установки для финишной очистки воды. [Электронный ресурс]. – <http://www.gosthelp.ru/gost/gost7612.html>
- [5] *Hutcheson M.* // *Filtration+Separation*. – 2006. – June. – P. 22 – 25.
- [6] *Пат. 2380145 Россия, МПК В01D61/48* / В.И. Заболоцкий, Е.И. Ташлыков. – Оpubл. 27.01.2010, Бюл. № 8.

Поступила в редакцию 24.03.2016 г.