

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ СИЛЬНОКИСЛОТНИХ КАТІОНІТІВ З РІЗНИМИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Досліджено кінетичні та рівноважні характеристики процесів сорбції-десорбції йонів кальцію на сучасних сильнокислотних гелевих катіонітах, які виробляються промислово. Запропоновано величину K_{ef} , яка комплексно описує ефективність процесу пом'якшення води. Результати експерименту були використані для моделювання процесу глибокого пом'якшення води на пілотній установці.

Вступ

У процесах водопідготовки для вирішення завдань пом'якшення води традиційно використовуються сильнокислотні катіоніти, синтезовані на основі стиrolу і дивінілбензолу (СДВБ). Останнім часом на ринку водопідготовки з'явилися катіоніти нового покоління, властивості яких помітно відрізняються від традиційних. Це стосується іонітів з однорідним гранулометричним складом, так званих моносферичних іонітів з підвищеною осмотичною стабільністю, іонітів з поліпшеною здатністю до регенерації тощо. Майже всі з перерахованих іонітів випускаються закордонними виробниками і супроводжуються досить малою з точки зору фізико-хімічних властивостей інформацією [1].

Ефективне застосування вказаних матеріалів можливе тільки за наявності інформації, що дозволяє здійснити цілеспрямований вибір катіоніта і подальшу оптимізацію процесу. Для вирішення цього завдання необхідно мати в своєму розпорядженні значення кінетичних і рівноважних характеристик іонообмінних матеріалів, які

використовуються. Для традиційних, добре вивчених катіонітів ці величини визначені і широко використовуються при розрахунках і оптимізації іонообмінних апаратів і процесів [2-4], тоді як щодо нових матеріалів така інформація в літературі відсутня.

У рамках цієї роботи були вивчені кінетичні й рівноважні характеристики процесів сорбції-десорбції йонів кальцію на новітніх сильнокислотних гелевих катіонітах у Na-формі для використання їх при виборі матеріалів і оптимізації процесів пом'якшення води.

Матеріали і методи досліджень

Як об'єкти дослідження розглядали зразки сильнокислотних гелевих катіонітів на основі СДВБ з різними фізико-хімічними властивостями (табл. 1). Зразки № 1-5 та 7 є представниками нового покоління іонітів, а № 6 - традиційний. Усі зразки, що підлягали вивченню, були надані фірмами-виробниками та супроводжені стандартними сертифікатами щодо походження та якості, а також інформацією щодо вмісту ДВБ.

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні показники зразків сильнокислотних катіонітів

	№ зразка						
	1	2	3	4	5	6	7
Вміст ДВБ, %	6	6	7	7	8	8	10
Гранулометричний склад:							
а) ефективний розмір зерен, мм	0,47	0,46	0,54	0,55	0,55	0,55	0,65
б) коефіцієнт однорідності	1,57	1,72	1,4	1,46	1,09	1,83	1,09
Масова частка вологи в Na ⁺ -формі, %	56,4	54,8	51,4	51,2	49,3	45,4	44,6
Питомий об'єм в H ⁺ -формі, см ³ /г	2,86	2,84	2,7	2,66	2,53	2,49	2,42
Повна статична обмінна ємність - об'ємна в H ⁺ -формі, мг-екв./см ³	1,73	1,8	1,86	1,93	2,15	2,0	2,1
Повна статична обмінна ємність - вагова в H ⁺ -формі, мг-екв./г	5,0	5,1	5,0	5,1	5,4	5,0	5,1
Осмотична стабільність, %	97,7	97,8	98	98,5	99,8	98,2	99,9

Інші характеристики, наведені у табл. 1, визначали відповідно до праць [5, 6].

Кінетичні та рівноважні параметри процесу вивчали в статичних умовах згідно з методиками, наведеними в [7]. Експерименти проводили при температурі $22 \pm 1^\circ\text{C}$ та постійному струшуванні. Величину сорбції іонів кальцію $\overline{C}_{Ca}$ розраховували за рівнянням (1):

$$\overline{C}_{Ca} = \frac{(C_{Ca}^{вих} - C_{Ca}^{ривн}) \cdot V_{розч}}{m_{см}} \cdot 1000, \quad (1)$$

де $\overline{C}_{Ca}$ – величина сорбції іонів кальцію, мг-екв./г;
 $C_{Ca}^{вих}$ – вихідна концентрація розчину, мг-екв./дм³;
 $C_{Ca}^{ривн}$ – рівноважна концентрація розчину, мг-екв./дм³;
 $V_{розч}$ – об'єм розчину, дм³; $m_{см}$ – маса іоніту, мг.

Як модельні розчини при вивченні сорбції розглядали водні розчини CaCl_2 з відповідними концентраціями, а регенерації – 6 %-ний розчин NaCl .

Зразки сорбентів перед експериментами кондиціювали відповідно до [5] і використовували у Na^+ -формі. Всі експерименти проводили в трьох паралелях. Величина похибки не перевищувала 3 %.

Результати та їх обговорення

У ході дослідження в статичних умовах були отримані кінетичні криві та ізотерми сорбції іонів кальцію з водних розчинів та їх десорбції. Кінетичні криві наведені на рис. 1. За методом [8] визначено лімітуючу стадію процесів сорбції та десорбції, якою виявилася в обох випад-

Таблиця 2. Кінетичні параметри процесів сорбції та десорбції

Зразок	Сорбція		Десорбція	
	Час напівобміну $\tau_{1/2}$, хв	Коеф. дифузії $D_{срб.}$, см ² /с	Час напівобміну $\tau_{1/2}$, хв	Коеф. дифузії $D_{десорб.}$, см ² /с
1	–	–	–	–
2	125	$2,12 \cdot 10^{-09}$	2,65	$1,35 \cdot 10^{-7}$
3	130	$3,23 \cdot 10^{-09}$	2,75	$1,53 \cdot 10^{-7}$
4	120	$3,15 \cdot 10^{-09}$	2,7	$1,40 \cdot 10^{-7}$
5	100	$3,78 \cdot 10^{-09}$	2,5	$1,51 \cdot 10^{-7}$
6	125	$1,3 \cdot 10^{-09}$	2,6	$1,45 \cdot 10^{-7}$
7	190	$2,78 \cdot 10^{-09}$	3,1	$1,7 \cdot 10^{-7}$

ках внутрішня дифузія. Значення коефіцієнта дифузії, розраховані за [7], наведені в табл. 2. Аналіз даних, наведених на рис. 1 (а, б) та в табл. 2 свідчить, що процес десорбції в усіх випадках відбувається значно швидше, ніж сорбції. Відносно індивідуальних властивостей – найкращі кінетичні параметри має зразок № 5, який характеризується однорідним гранулометричним складом і підвищеною осмотичною стабільністю.

На рис. 2 наведені початкові ділянки ізотерм сорбції та десорбції іонів кальцію. Як видно з наведених даних, всі вони описуються рівнянням Генрі. Для порівняльного вивчення рівноважних характеристик катіонітів використовували значення коефіцієнтів розподілу (або коефіцієнтів Генрі) процесів сорбції ($Kd_{срб.}$) та десорбції ($Kd_{десорб.}$) іонів кальцію, що наведені в табл. 3.

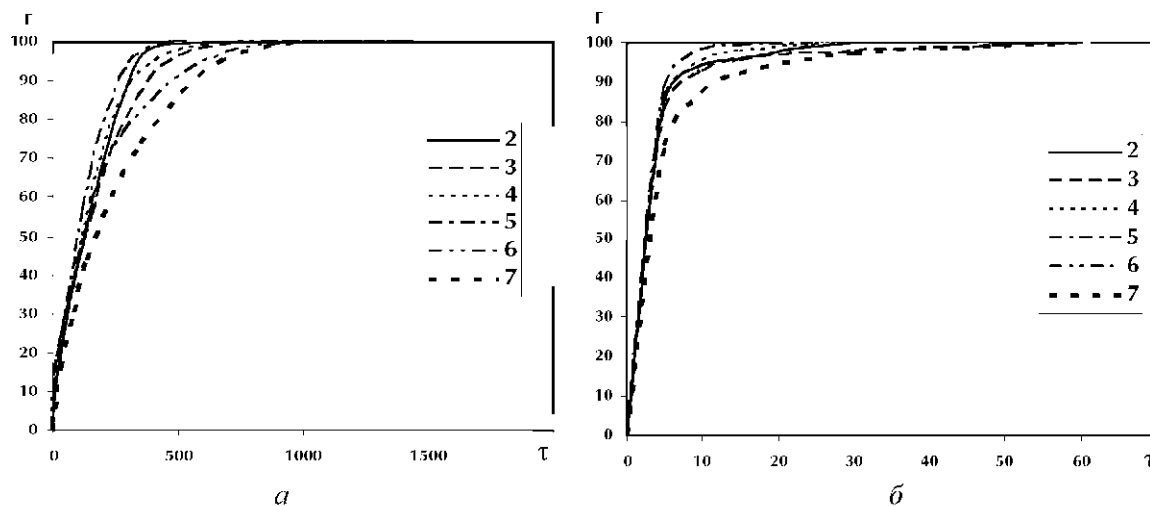


Рис. 1. Кінетичні криві сорбції (а) і десорбції (б); F – ступінь завершення процесу, %, $F = \frac{\overline{C}_{Ca}}{C_{Ca}^{вих}} \cdot 100$,
 τ – час перебігу процесу, хв (криві 2-7 описані в табл. 2)

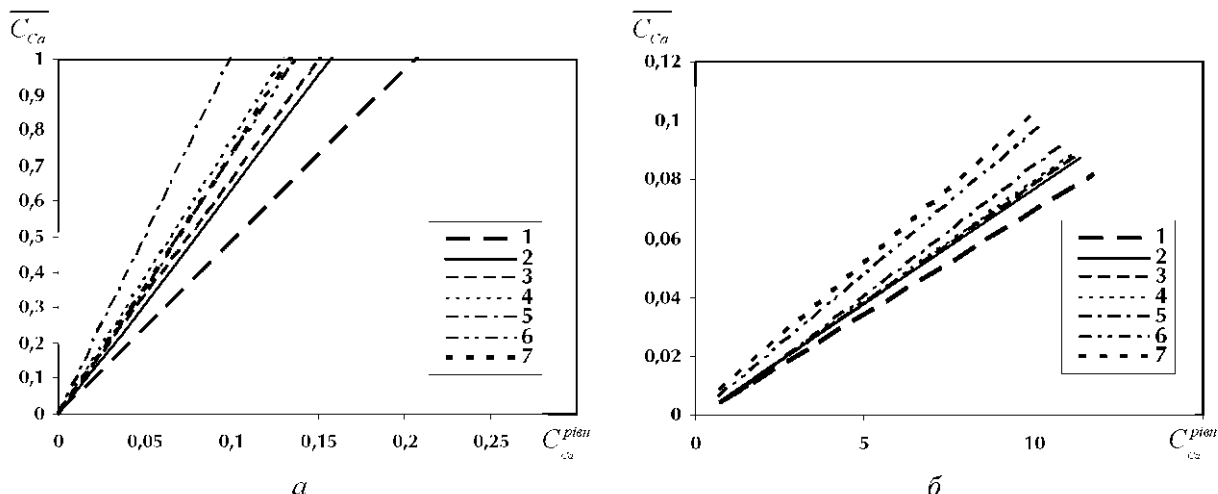


Рис. 2. Ізотерми сорбції (а) і десорбції (б); $C_{Ca}^{рiвн}$ – рівноважна концентрація розчину, мг-екв/дм³; C_{Ca} – величина сорбції іонів кальцію, мг-екв/см³

Таблиця 3. Рівноважні параметри процесів сорбції та десорбції

Зразок		$K_{десорб.}$	$K_{еф.}$
1	4800	6,85	700
2	6300	7,45	846
3	6600	7,48	883
4	7600	7,45	1020
5	10 000	7,8	1282
6	7200	9,55	754
7	7300	10,43	700

Крім того, нами було запропоновано новий узагальнюючий критерій для порівняння ефективності дії сильнокислотних катіонітів у процесах пом'якшення води, який враховує водночас сорбційну здатність катіоніту та його спроможність до регенерації. Це так званий коефіцієнт ефективності процесу $K_{еф.}$, що розраховується за рівнянням (2).

$$K_{еф.} = \frac{K_{десорб.}}{K_{десорб.}} \quad (2)$$

Значення цього коефіцієнта також наведені в табл. 3.

Порівняння ефективності дії катіонітів на рис. 3 свідчить, що так само, як і при порівнянні кінетичних характеристик, за рівноважними властивостями вирізняється зразок № 5, величина $K_{еф.}$ якого на 20-45 % вища за інші.

Для того, щоб перевірити адекватність проведеного порівняльного аналізу різних зразків катіонітів, ми наводимо дані з [9], де були описані результати випробувань частини зразків у динамічних умовах, а також наведені експлуата-

ційні показники процесів пом'якшення води з використанням згаданих зразків катіонітів. На рис. 4 наведено вихідні криві процесу пом'якшення води з початковою жорсткістю 10 мг-екв/дм³, а в табл. 4 – значення приведених витрат процесу та ступеня пом'якшення води. З наведених даних видно, що результати динамічних експериментів та техніко-економічних розрахунків корегують зі значеннями коефіцієнта $K_{еф.}$ і підтверджують адекватність його використання як критерію порівняння ефективності дії сильнокислотних катіонітів у процесах пом'якшення води.

Підсумовуючи викладене, можна зазначити, що ефективність дії сильнокислотних катіонітів залежить не тільки від кількості функціональних груп і зшивального агента, як вважалося раніше [10]. Так, моносферичний катіоніт № 5, який характеризується найкращими експлуатаційними

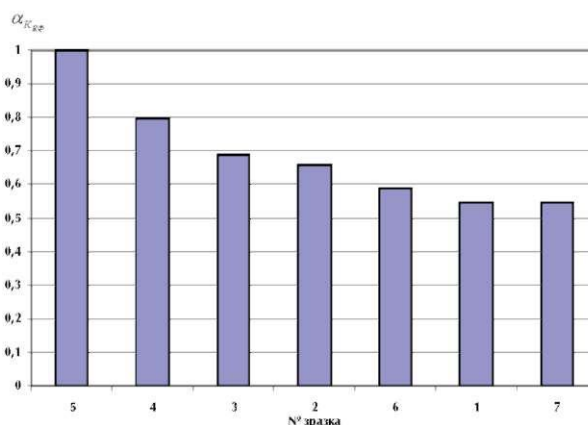


Рис. 3. Відносна ефективність $\alpha_{K_{еф.}}$ дії катіонітів; $\alpha_{K_{еф.}} = \frac{K_{еф.}^n}{K_{еф.}^{max}}$, де $K_{еф.}^n$ – коефіцієнт ефективності процесу n-го зразка; $K_{еф.}^{max}$ – максимальний коефіцієнт ефективності процесу

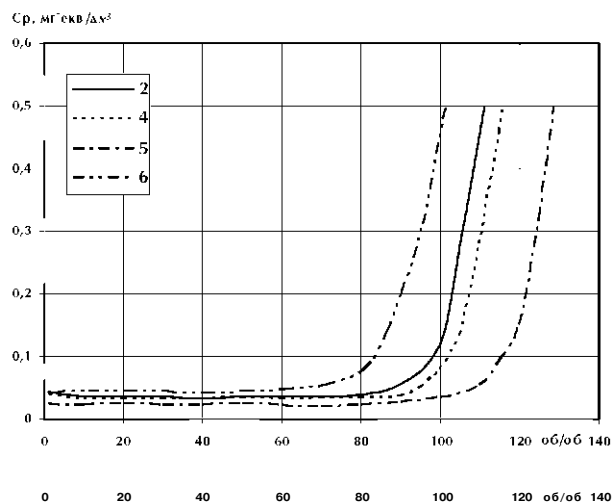


Рис. 4. Вихідні криві процесу пом'якшення води
(криві 2-6 описані в табл. 4)

властивостями і найвищим значенням $K_{\text{еф}}$, містить таку ж кількість дивінілбензолу і лише на 8 % більше функціональних груп, ніж традиційний катіоніт № 6, який має ледь не найгірші показники. Така ознака, як однорідність гранулометричного складу, також не може бути єдиним поясненням високої ефективності дії катіоніту. Як бачимо, моносферичні зразки № 5 та № 7 з однаковим значенням коефіцієнтів однорідності відрізняються значеннями $K_{\text{еф}}$ майже вдвічі. Отже, ми можемо зробити висновок, що при виробництві катіонітів останнього покоління використовуються нові методи синтезу, спрямовані на формування найбільш принадної структури, що і дозволяє суттєво підвищити ефективність дії катіонітів.

Слід також відзначити, що за результатами наших досліджень інформація, яка надається

Таблиця 4. Експлуатаційні характеристики зразків катіонітів

Зразок	$K_{\text{еф}}$	Витрати NaCl, кг/т-екв.	Остаточна концентрація іонів жорсткості, мг-екв./лм ³
2	846	0,166	0,040
4	1020	0,160	0,030
5	1282	0,139	0,020
6	754	0,191	0,045

у товарних специфікаціях до катіонітів, не є достатньою для вибору найефективнішого. Тому запропонований нами коефіцієнт ефективності процесу пом'якшення води може полегшити процес вибору оптимального катіоніту.

Висновки

1. Визначено кінетичні та рівноважні характеристики новітніх сильнокислотних катіонітів з різними фізико-хімічними властивостями. Ці величини можуть бути використані при моделюванні процесів пом'якшення води відомими методами для їхньої подальшої оптимізації.
2. Для порівняння ефективності катіонітів у процесах пом'якшення води запропоновано узагальнюючий критерій $K_{\text{еф}}$, що адекватно відображає як сорбційну здатність катіоніту до іонів жорсткості, так і його спроможність до регенерації. Використання цього критерію дозволить здійснити вибір оптимального катіоніту, використовуючи мінімальний експериментальний матеріал.

1. Митченко Т. Є., Козлов П. В., Макарова Н. В., Стендер П. В., Ермоленко И. С., Резаненко В. А. Сравнительная оценка эффективности действия катионитов в установках умягчения воды малой и средней производительности // Вода і водоочисні технології. - 2005. - № 1 (13). - С. 33-36.
2. Рябчиков Б. Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования - М.: ДеЛи принт, 2004. - 301 с.
3. Сенявин М. И., Рубинштейн Р. Н., Веницианов Е. В. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. - М.: Наука, 1972. - 176 с.
4. Комарова И. В., Сенявин М. М. Принципы оптимизации типичных сорбционных процессов // Ионный обмен: Подред. М. М. Сенявина. - М.: Наука, 1981. - С. 176-181.

5. ГОСТ 20298-74. Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия. Введено 01.03.1990 г.
6. ГОСТ 10898.1-84, ГОСТ 10898.2-74, ГОСТ 10898.4-84, 10898.5-84. Иониты. Методы физико-химических испытаний.
7. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. - 207 с.
8. Практикум по ионному обмену: Учебное пособие / В. Ф. Семенов, Г. В. Славинская, В. Ю. Хохлов и др. - Воронеж. гос. ун-т, 2004. - 160 с.
9. Митченко Т. Є., Козлов П. В., Стендер П. В. Оптимизация работы локальных установок натрий-катионирования // Вода і водоочисні технології. - 2007. - № 1. - С. 36-39.
10. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. - Л.: Химия, 1970. - 336 с.

T. Mitchenko, P. Kozlov, E. Shenkaruk

COMPARATIVE ESTIMATION OF STRONGACID KATIONITS EFFICIENCY WITH DIFFERENT PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

The kinetic and equilibrium qualities of sorption-desorption processes of calcium ions on modern industrially produced strongacid gel kationits were investigated. The coefficient $K_{\text{еф}}$ which full describes efficiency of water softening process, was offered. The research results were used in modeling of the deep softening water process in the pilot plant.