

ПРОТИВОТОЧНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ВОД ПРИАРАЛЬЯ**Трбов Хамза Турсунович**

*д-р хим. наук, доцент Самаркандского государственного университета Узбекистан,
Узбекистан, г. Самарканд
E-mail: trobov.hamza@mail.ru*

Турсунова Гулноза Хамзаевна

*ст. преп. Самаркандского государственного университета Узбекистан,
Узбекистан, г. Самарканд*

Ферапонтов Николай Борисович

*д-р хим. наук, вед. науч. сотр. Московского государственного университета
РФ, г. Москва*

Акбаров Хамдам Икрамович

*д-р хим. наук, профессор Национального университета Республики Узбекистан,
Узбекистан, г. Ташкент*

THE COUNTERCURRENT METHOD OF WATER TREATMENT IN THE ARAL SEA REGION**Hamza Trobov**

*Doctor of Chemistry, Associate Professor of Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

Gulnoza Tursunova

*Senior Lecturer, Samarkand State University,
Uzbekistan, Samarkand*

Nikolay Ferapontov

*Doctor of Chemistry, Leading Research Scientist, Member of Moscow State University,
Russia, Moscow*

Hamdam Akbarov

*Doctor of Chemistry, Professor of National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Приведён способ решения проблемы обессоливания воды Приаралья методом противоточной ионообменной хроматографии с использованием катионита КУ-2 и анионита АН-22. Преимущества противоточного процесса доказаны на опыте. Использование этого метода позволяет решать экологические проблемы и меньше расходовать реагентов для регенерации сорбентов.

ABSTRACT

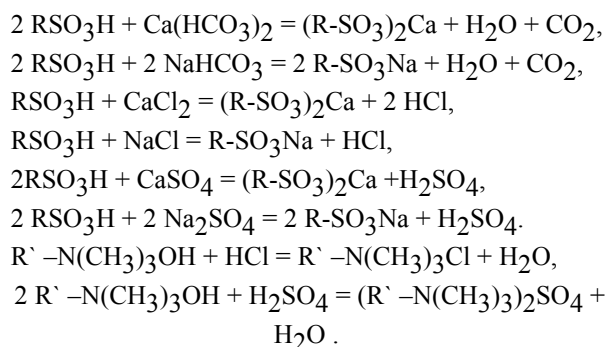
A method for solving the problem of desalination of water in the Aral region by the method of counter current ion exchange chromatography using the KU-2 cation exchanger and anionite AN-22 is given. Advantages of the countercurrent process are proved by experiments. Using this method allows solving environmental problems and consuming reagents less for the regeneration of sorbents.

Ключевые слова: Ионный обмен, катионит, анионит, природная питьевая вода, сорбция, разделение.
Keywords: ion exchange, cation exchanger, anion exchanger, natural drinking water, sorption, separation.

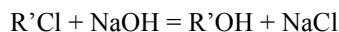
Введение. Вода природного водоисточника всегда содержит некоторое количество взвешенных и растворенных веществ органического и минерального происхождения. Состав и характер примесей зависит от вида водоисточника (поверхностный или

подземный), почвенно-климатической зоны расположения, геологической структуры, загрязненности промышленными [1] или сельскохозяйственными стоками [2]. Среди существующих методов обессо-

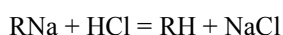
ливания природных вод наиболее эффективным является ионообменный метод, который нашел широкое применение в процессах водоподготовки для технических [3, 4] и бытовых целей [5]. Сущность ионообменного метода обессоливания воды заключается в последовательном пропускании потоков воды через катионит в водородной форме (RH) и анионит в гидроксильной форме (R'OH):



В результате такой обработки растворенные соли остаются в ионитах и общее солесодержание резко понижается [6]. Существует множество схем обессоливающих установок, в которых работают иониты в различных сочетаниях [7, 8]. Известно [9], что ионообменные методы реализуются с использованием специальных фильтров с неподвижным слоем ионита диаметром до 3,5 м и высотой 2,5-8,5 м, через которые пропускается поток воды. После исчерпания сорбционной емкости ионита фильтр выводится из процесса очистки и проводится процесс регенерации. Регенерация анионита осуществляется обработкой раствором щелочи:



а катионита – обработкой раствором кислоты:



Отрегенерированные и отмытые водой ионитовые фильтры используются вновь для деминерализации новой порции воды. При осуществлении процесса в описанном режиме, на регенерацию выводятся фильтры, исчерпавшие свою емкость не более, чем на 50%. Для достаточно полной регенерации фильтра требуется большой избыток регенерационных растворов кислоты, щелочи и промывных вод [10]. Это приводит к образованию значительного количества стоков с минерализацией около 25 г на литр, которые не могут быть утилизированы и загрязняют окружающую среду. Из этого, следует, что применение традиционных методов ионообменной деминерализации воды является неприемлемым для очистки питьевой воды. Поэтому нами предложено проведение процесса методом противоточного ионного об-

мена, в котором достигается резкое уменьшение расходуемого реагента на регенерацию и получить воду высокой чистоты [11-14].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования анионообменной сорбции кислот из раствора, содержащего 0.05 N HCl и 0.03 N H₂SO₄ на слабоосновном анионите АН-22 в гидроксильной форме и по отмывке ионитов, после регенерации отработанных ионитов концентрированных растворов соляной кислоты и щелочи в противоточной ионообменной конической колонне. Раствор данного состава поступает в анионообменную колонну после обработки в катионообменной колонне исходного раствора, содержащего 0.05 N хлорида натрия, 0.01N сульфата магния и 0.02N сульфата кальция.

Объекты и методы исследования. Для выполнения опытов использовали конические ионообменные колонки, изображенные на рис.1. Они выполнены из стекла, что дает возможность наблюдать за состоянием слоя ионита непосредственно во время работы. Параметры колонки: Н=200 см, Д_{ниж.}=4см, Д_{верх.}=12см. Для предотвращения уноса гранул колонка сверху и снизу снабжена фильтрующими перегородками.

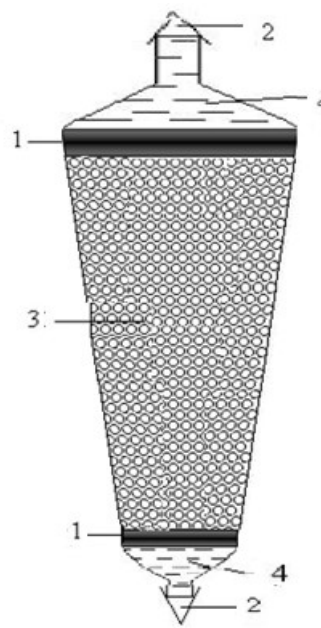


Рисунок 1. Коническая ионообменная колонка: 1–стеклянные фильтры; 2–колпачки; 3–ионит в растворе; 4–раствор

В работе использовались сильнокислотный катионит КУ-2х8 и слабоосновный анионит АН-22. Они имеют гелевую структуру, размер зерен составляют 0,35-1,45 мм. Удельные характеристики и строение элементарных звеньев ионитов приведены в таблицах 1,2.

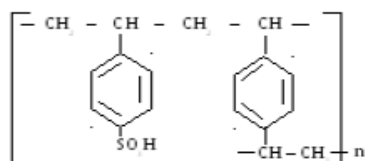
Таблица 1.

Удельные характеристики ионитов

Ионит	Ионная форма	Е/ m_{AR} , мг-экв/г	Е/ V_{AR} , мг-экв/мл	ρ г/мл
КУ-2*8	H^+	5.28	9.02	1.72
АН-22	OH^-	4.42	5.44	1.24

Здесь: V_{AR} —объем матрицы ионита с противоионами типа А, мл; m_{AR} — масса навески обезвоженного ионита в форме А, г; ρ , - плотность обезвоженного ионита, г/мл.

Строение анионита АН-22



Строение катионита КУ-2*8



Для выполнения экспериментов использовали противоточные ионообменные колонки. Принцип их действия заключается в том, что по мере исчерпания емкости слоя ионита последний выводится из аппарата, в котором осуществляется очистка и переводится в регенерационный аппарат. Одновременно в колонку загружается регенерированный ионит. Таким образом, процесс очистки осуществляется в непрерывном режиме. Регенерация и отмывка ионитов также реализуется в противоточных колонках. Удобная организация процесса позволяет добиться практически полного использования сорбционной емкости ионитов. Подача воды осуществлялась снизу вверх, а подача ионита- сверху вниз. Соотношение потоков ионита и воды выбиралось таким, чтобы сорбционный фронт оставался неподвижным относительно стенок колонны. По высоте колонны установлены пробоотборники, через которые отбирались пробы раствора для анализа. Концентрация ионов натрия и калия определяли на пламенном фотометре, магния и кальция комплексометрическим титрованием, сульфата ионообменным методом и хлорида меркурометрическим титрование

Результаты и их обсуждение. В конической колонне загружали 2000 мл суспензии анионита АН-22. Затем через колонку сверху вниз пропускали раствор смеси кислот (0.05 N HCl и 0.03 N H₂SO₄) со скоростью 500 мл/мин. Подача анионита осуществлялась снизу вверх со скоростью 375мл/мин. По результатам анализа строили кривые распределения концентраций по высоте колонны. Результаты одного из экспериментов приведены на рис.2.

Сначала сорбции кислот анионитом соответствовала кривая-1. Затем подачи анионита в колонку прекращали, фронт сорбции перемещался вниз по колонне до кривую-2, вновь включили подачу анионита. При этом положение фронта сорбции не изменилось (кривая-3). Полученные экспериментальные данные показывают, что сорбция кислот анионитом

АН-22 происходит в условиях с образованием стационарного фронта. Это даёт возможность получить воду высокой чистоты.

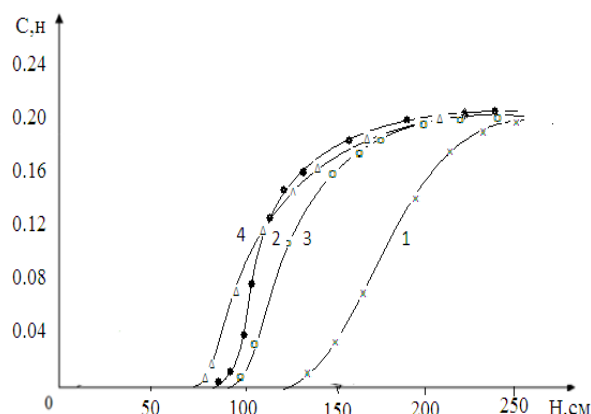


Рисунок 2. Распределение концентраций по высоте колонны при сорбции смеси 0.05 N HCl и 0.03 N H₂SO₄ в противоточной конической колонне на анионите АН-22

Далее проводили серию экспериментов по отмывке ионитов, после регенерации отработанных ионитов концентрированными растворами соляной кислоты и щелочи. Отмывку анионита АН-22 от 4 н раствора NaOH проводили в противоточной конической колонне следующим образом: суспензию ионита в растворе электролита загружали в колонну, раствор опускали до уровня ионита и начинали подачу воды. Процесс отмывки АН-22 осуществляли при непрерывной подаче воды в колонну со скоростью 200мл/мин сверху вниз и ионита снизу вверх со скоростью 350мл/мин (соотношение 1,0:1,5). Направление движения воды сверху вниз определялось тем, что плотность воды меньше плотности отмываемого раствора и естественная конвекция способствует обострению фронта десорбции электролита. После того, как пропустили 11л воды, включили подачу

ионита. Через пробоотборники, расположенные по всей высоте колонны, отбирали пробы раствора и

анализировали. По результатам анализа строили графики распределения щелочи по высоте колонны. Полученные результаты приведены на рис.3.

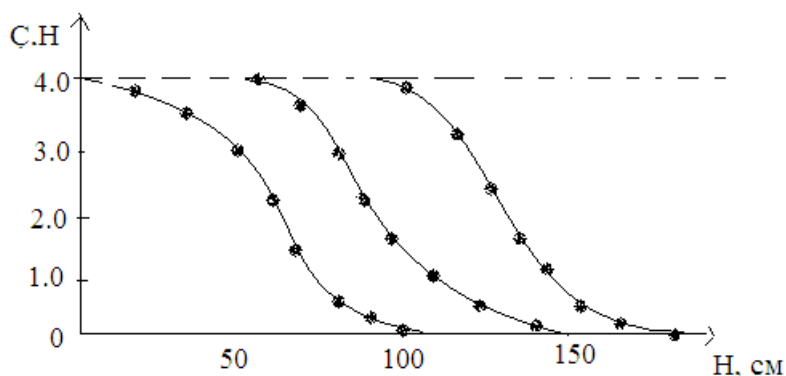


Рисунок 3. Распределение концентраций NaOH по высоте колонны

Площадь сечения колонны, соответствующая середине фронта. Затем движение ионита прекращали, фронт отмывки перемещался вниз по колонне до сечения S_2 , вновь включили подачу ионита. Положение фронта десорбции не изменилось. Из колонны сверху выводился полностью отмывтый от щелочи анионит АН-22, а снизу-4.0 н раствор NaOH, т.е. исходный, контактировавший с ионитом, раствор.

Затем, в противоточной конической колонне проводили отмывку катионита КУ-2х8 от 3,8 н раствора соляной кислоты по той же методике, по которой проводили отмывку анионита. Из колонны сверху выводили катионит КУ-2х8 полностью отмывтый от кислоты, а снизу- 3,8 н раствор кислоты.

Известно что, слабоосновные аниониты обладают повышенной селективностью к гидроксил-иону, однако, по нашим экспериментальным данным видно, что если на них проводится сорбция смесей кислот обмен также протекает в условиях стационарного фронта. Причина этого заключается в образова-

нии в результате реакции обмена малодиссоциированного соединения - воды, что сильно сдвигает равновесие вправо.

В качестве примера приводим обессоливание питьевой воды некоторых населенных пунктов Приаралье. Водопроводная вода г. Нукуса и населенных пунктов Хорезмской области отличается повышенным содержанием органических соединений и минеральных солей. Например, общее солесодержание водопроводной воды г. Хивы составляет 1,3 – 2.3 г/л, что в 18 -20 раз превышает установленные требования к солесодержанию питьевой воды. Поэтому для очистки нами определен состав вод, отобранных из различных источников. По результатам анализов строились кривые распределения ионов по высоте колонны. Опыты проводились на противоточной конической ионообменной колонне с использованием сильнокислотного катионита КУ-2х8 и слабоосновного анионита АН-22. Полученные результаты приведены в таблице-2 и на рис.4., а схема противоточной очистки воды приведена на рисунке-5.

Таблица 3.

Состав вод исследованных источников

№	Наименование источника	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
1	г.Ургенч, водопров.сеть	0,014н	0,001н	0,009н	0,004н	0,008н	0,010н
2	г.Хонка, коллектор	0,054н	0,006н	0,038н	0,018н	0,049н	0,029н
3	г.Хива, водопров.сеть	0,010н	0,009н	0,009н	0,0038н	0,005н	0,008н
4	г.Нукус, коллектор	0,064н	0,008н	0,042н	0,020н	0,052н	0,031н

На рисунке-4 приведено изменение концентрации ионов в колонне -1 по мере пропуска исходной воды.

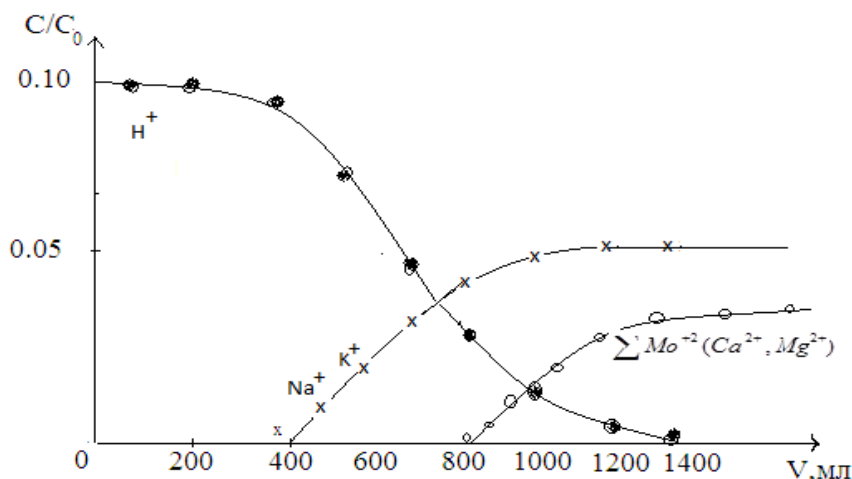


Рисунок 4. Распределение ионов по высоте колонны-1 содержащиеся при замене H^+ на Me^+ и Me^{Z+} , в исходной воде

На рис. 5 представлена схема процесса деминерализации воды при последовательной обработке воды сильнокислотным катионитом КУ-2х8 и слабоосновным анионитом АН-22 в режиме противотока. Из рис-5. видно, что вода пропускается через катионит КУ-2х8 в Н-форме, образуемая смесь кислот после удаление CO_2 поглощается анионитом АН-22 в OH^- форме. Применение сильнокислотного катионита позволяет удалить из воды как сильнее, так и

слабые электролиты. Для уменьшение расхода регенеранта, использовали слабоосновного анионита АН-22, при регенерации которого потребуется эквивалентным количества реагента. Из схемы видно, что обмен ионов протекает в стационарном режиме и достигается полное удаление ионов из исходной воды. Практически такая же картина наблюдается в колонне-2 при удалении анионов из раствора, вытекающего из колонны-1.

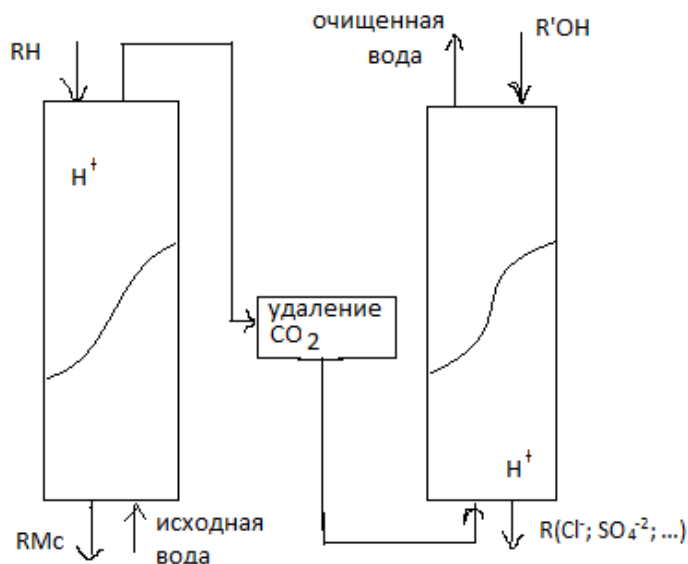


Рисунок 5. Схема деминерализации воды при последовательной обработке воды сильнокислотным катионитом КУ-2х8 и слабоосновным анионитом АН-22 в режиме противотока

Выводы: Полученные данные показывают, что сочетание двух колонн при использовании указанных ионитов позволяет практически полностью деминерализовать воду в колонне высотой 2м, причем происходит полное удаление двух- и многозарядных

ионов. Применение противоточных аппаратов позволяет значительно уменьшить расход реагентов на регенерацию. Кроме того, предложенный способ отмывка ионитов позволяет уменьшить расход воды и получать при этом исходный, контактировавший с ионитом, раствор.

Список литературы:

1. Жирард Дж.Е. Основы химии окружающей среды. Москва, 2008. -526 с.
2. Вильсон Е.В. Теоретические основы очистки природных и сточных вод. Ростов-на-Дону, 2002.-113с..
3. Муталов Ш.А., Туробжонов С.М., Назирова Р.А., Агзамходжаев А.А. Новые ионообменные и реагентные сорбенты для очистки производственных сточных вод. // Монография, Ташкент, “Навруз”, 2016. – 136 с.
4. Комарова И.В., Галкина Н.К., Прудковский А.Г. /Математическое моделирование и расчет процесса деминерализации воды в промышленном фильтре Сообщение 2. Влияние изменения производительности и состава исходной воды на количество и качество очищенной воды // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 1. - С. 20-25.
5. Патент №2381182RU. Способ обеззараживания питьевой воды/ Золотухина Е.В., Кравченко Т.А., Ферапонтов Н.Б., Гриднева Е.В., Грабович М.Ю. Оpubл.10.02.2010
6. Бердиева М.И., Туробжонов.С.М., Назирова Р.А. Применение сульфокатионита поликонденсационного типа в процессах умягчения производственных вод. //Вода:химия и экология 2016. №9 сентябрь. С.27-29.
7. Патент 2519383 RU. Способ очистки воды и водных растворов от анионов и катионов / И.Я. Шестаков, О.В. Раева. Оpubл. 10.06.2014.
8. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. «Ионный обмен в противоточных колоннах. М.:Наука, 1981. - 362с.
9. Патент 2335325 RU. Устройство для очистки воды // Маслюков А.П., Сапрыкин В.В., Рубин Ф.Ф. Оpubл. 10.10. 2008.
10. Иванов В.А. и др. Глубокая очистка веществ. Москва: Бином. 2019.
1. - С.103-140
11. Троров Х.Т., Остонова Н.Т., Турсунов Ф.Х. Очистка состава вод Хорезмского региона методом ионного обмена. //Аналитик кимёнинг долзарб муаммолар/ Республика илмий-амалий анжуман илмий мақолалари тўплами, 2-қисм, Термиз, 1-3 май 2014, 261-262 б.
12. Trobov X.T., Tursunova G.Kh, Akbarov X.I Ion exchange method for water purification Proceedings of the iccers generating knowladge through research //JL. Monopahit 666B, - Sidoarjo, Jawa Timur Indonesia, 2019, - P.277-281
13. Троров Х.Т., Турсунова Г.Х., Акбаров Х.И. Ионообменный противоточный метод очистки вод. Биоорганик кимё фани муаммолари III Республика ёш кимёгарлар конф.мат. Наманган, 2019, 18-20 б.
14. Trobov KhT., Ferapontov N. B. Ion-Exchange Countercurrent Separation of a Mixture of Acids on Polymeric Sorbent AN-511 //Phys.Chem.Ind J.-2018.V. 13(1)