

Г.Г. ТРОХИМЕНКО, кандидат біологічних наук
Національний університет кораблебудування імені адмірала Макарова,
м.Миколаїв

І.М. ТРУС, кандидат технічних наук
М.Д. ГОМЕЛЯ, доктор технічних наук
Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут»

ЗАХИСТ ВОДОЙМ ВІД ЗАБРУДНЕННЯ ІОНАМИ МІДІ ПРИ СКИДІ ПРОМИСЛОВИХ СТИЧНИХ ВОД

Приведено результати досліджень зі стабілізаційної обробки води для підживлення водооборотних систем охолодження іонообмінним методом. Показано, що підживлення систем охолодження пом'якшеною водою дозволить впровадити безстічні водоциркуляційні системи охолодження, що забезпечить надійний захист водойм від забруднення іонами міді стічними водами електростанцій.

Ключові слова: важкі метали, іонний обмін, регенерація, водоциркуляційні системи.

Приведены результаты исследований по стабилизационной обработке воды для подпитки водооборотных систем охлаждения ионообменным методом. Показано, что подпитка систем охлаждения смягченной водой позволит внедрить бессточные циркуляционные системы охлаждения, что обеспечит надежную защиту водоемов от загрязнения ионами меди сточными водами электростанций.

Ключевые слова: тяжелые металлы, ионный обмен, регенерация, водоциркуляционные системы.

The results of the water stabilization treatment studies to feed the cooling water circulation systems by ion exchange method are reported. It is shown that the make-up cooling systems by softened water will introduce stagnant circulation cooling system that will provide reliable protection of waters from pollution by power plant wastewater copper ions.

Keywords: heavy metals, ion exchange, ion-exchanger regeneration, water circulating systems.

Постановка задачі. На сьогодні на електростанціях України використовують водооборотні системи охолодження, підживлення яких відбувається без попереднього пом'якшення води. Для забезпечення стабільності води щодо осадковідкладень на теплообмінному обладнанні

підтримують допустимий рівень жорсткості та лужності води за рахунок регулювання скиду води на продувку систем. Враховуючи те, що жорсткість води у більшості джерел водопостачання перевищує 4 мг-екв/дм³, а карбонатна жорсткість і лужність сягає 3,9 мг-екв/дм³ і більше, то обсяги скиду води на продувку систем досягають досить значних величин. Так, на Запорізькій АЕС скид на продувку води коливається в межах 10...15 м³/с (864000...1296000 м³/добу). Проблема ускладнюється тим, що внаслідок об'єктивних причин вода в циркуляційних системах електростанцій забруднена іонами важких металів, і найбільше – іонами міді. Так, згідно з даними [1,2] вміст іонів міді в ставку-охолоджувачі сягає 0,023...0,0374 мг/дм³ при фоновій концентрації іонів міді в Каховському водосховищі 0,006 мг/дм³. При існуючих вимогах до якості води у водоймах рибогосподарського призначення при скиді вод на продувку систем у контрольному створі концентрація міді не повинна перевищувати 0,007 мг/дм³, а в каналі яким вода скидається із ставка охолоджувача концентрація міді не повинна перевищувати 0,01 мг/дм³. Але враховуючи надходження міді з водою, що поступає на підживлення систем охолодження, та надходження міді лише з конденсаторів турбін, концентрація міді у воді, яка скидається, досягає 0,02...0,03 мг/дм³. Це у 2-3 рази вище допустимого рівня. Тому вирішити проблему за рахунок регулювання скиду води на продувку неможливо. Це стосується не лише Запорізької АЕС, але й усіх енергетичних об'єктів, що скидають воду у водойми рибогосподарського призначення.

Вирішити проблему за рахунок очищення води від іонів міді при їх концентраціях 0,02...0,07 мг/дм³ за концентрацій іонів жорсткості на рівні 40...100 мг/дм³ досить складно.

Кращим варіантом є вдосконалення технології водопідготовки за рахунок пом'якшення води, що подається на підживлення систем. При значному зниженні карбонатної жорсткості води у водоциркуляційних системах можна значно скоротити скид води на продувку систем, а значить зменшити забір природної води. І тоді вирішення задачі кондиціонування води, що подається на підживлення систем охолодження, буде цілком реальним, так само як і захист водойм від забруднення іонами міді.

Метою роботи було визначення ефективності вилучення іонів міді з води в присутності іонів жорсткості при її пом'якшенні, вивчення процесів регенерації іонітів, створення маловідходної технології очищення води від іонів міді при її пом'якшенні для зниження скиду води на продувку систем охолодження електростанцій та захисту водойм від забруднення іонами міді.

Методи та об'єкти досліджень. У роботі використовували слабокислотний катіоніт DOWEX-MAС-3 в кислій та сольовій формах та сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в сольовій формі. Катіоніт DOWEX-MAС-3 у кислу форму переводили 2%-им розчином соляної кислоти, в Na⁺ форму іоніт переводили при обробці лугом іоніту в кислій формі. Слабокислотний іоніт в Ca²⁺, Mg²⁺ та Cu²⁺ формі розчином хлористого натрію не регенерується [3].

Мідь на каніонітах сорбували з розчинів в артезіанській та водопровідній воді при концентраціях 3,32; 5,30 та 39,24 мг/дм³. Характеристики артезіанської води: Ж = 5,6 мг-екв/дм³, Л = 5,40 мг-екв/дм³, C_{Ca²⁺} = 4,7 мг-екв/дм³, C_{Mg²⁺} = 0,9 мг-екв/дм³, C_{Cl⁻} = 282 мг/дм³, C_{SO₄²⁻} = 23 мг/дм³, рН = 7,25. Характеристики водопровідної води: Ж = 4,80 мг-екв/дм³, C_{Ca²⁺} = 3,6 мг-екв/дм³, C_{Mg²⁺} = 1,2 мг-екв/дм³, Л = 4,80 мг-екв/дм³, C_{Cl⁻} = 37,6 мг-екв/дм³, C_{SO₄²⁻} = 49,7 мг-екв/дм³, рН = 7,10.

Сорбцію проводили, фільтруючи розчини через шар іоніту в колонці діаметром 2 см³ (об'єм іоніту 10 см³) при витраті 15 см³/хв. Регенераційні розчини пропускали при витраті 1 см³/хв. В очищеній воді контролювали вміст іонів міді, жорсткість, лужність, рівень рН. Концентрації іонів міді та іонів жорсткості контролювали за відомими методиками [4].

Аналіз отриманих результатів. Відомо, що селективність катіонітів за двохзарядними катіонами, головним чином, залежить від радіусу гідратованого катіону. Тому селективність більшості катіонітів за іонами кальцію близька до їх селективності за іонами важких металів, таких як мідь, цинк, нікель, так як радіуси їх гідратних оболонок досить близькі між собою.

У такому випадку, головним фактором, що впливає на іонообмінне вилучення важких металів з води, є рівень їх концентрацій та вміст іонів жорсткості у воді. За низьких концентрацій іонів важких металів вилучення їх із води з високим рівнем жорсткості буде неефективним. Це ж стосується й іонів міді. Проте, при іонообмінному пом'якшенні води цілком можливе і вилучення іонів міді з води, хоча ємності іоніту за міддю будуть далекими від максимальних [5].

Як видно з результатів, наведених на рис.1, при концентрації міді в артезіанській воді на рівні 1,234 мг-екв/дм³, що в 4,5 раз нижче, в порівнянні із концентрацією іонів жорсткості, обмінна ємність слабокислотного катіоніту DOWEX-MAC-3 по міді досягає 1548 та 1733 мг-екв/дм³, що лише у ~ 2 рази нижче його ємності за іонами жорсткості (відповідно 3095 та 3620 мг-екв/дм³). У цілому даний іоніт характеризується високою ємністю [6] в сольовій формі. У даному випадку він сорбує мідь при концентрації 3,32 мг-екв/дм³ (рис. 1, крива 2). В кислій формі він сорбує катіони лише за наявності гідрокарбонат аніонів (за високої лужності води).

Пов'язано це з тим, що при сорбції катіонів на катіоніті в кислій формі відбувається підкислення води. За наявності гідрокарбонату аніонів вони зв'язують протони з утворенням вугільної кислоти, яка надалі виділяється у вигляді СО₂. За відсутністю гідрокарбонату аніонів при сорбції катіонів підкислення розчину відбувається до тих пір, поки за низьких значень рН дисоційовані карбонильні групи катіоніту не перейдуть в асоційовану форму, яка неактивна при іонному обміні.

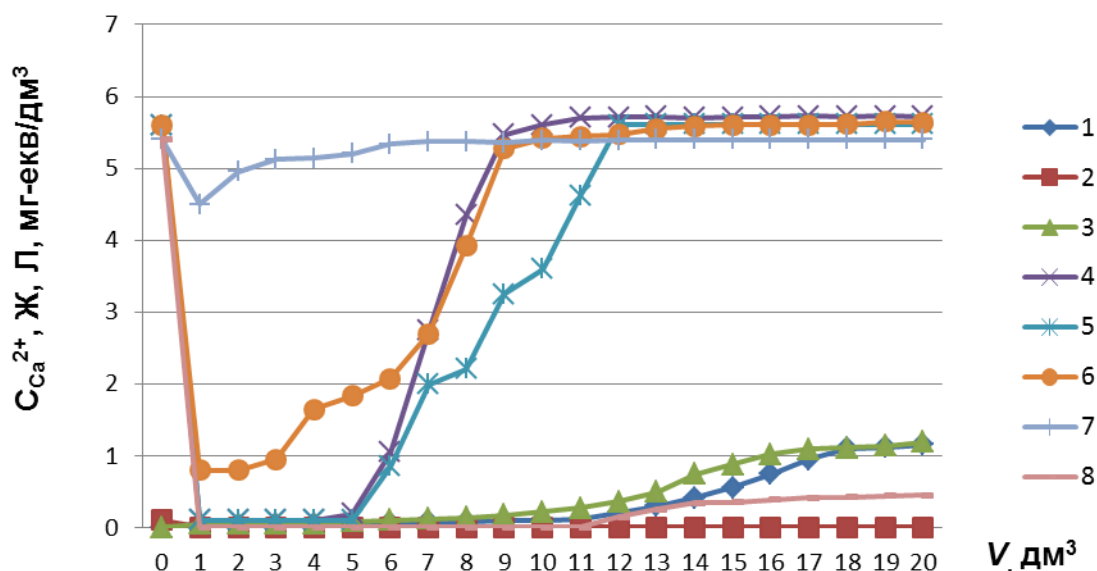


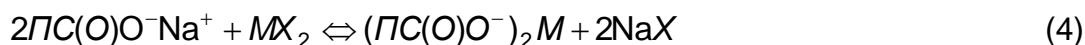
Рис. 1. Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2; 3), жорсткості (4; 5; 6), лужності (7; 8) від пропущеного об'єму артезіанської води з концентрацією іонів міді $39,24 \text{ мг/дм}^3$ (1; 3; 4; 6; 7) та $3,32 \text{ мг/дм}^3$ (2; 5; 8) через катіоніт Dowex-MAС-3 в Na^+ (1; 2; 4; 5; 7) та H^+ (3; 6; 8) формі ($V_f=10 \text{ см}^3$) ($\text{ОДЄ}_1 = 1733 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_2 = 207 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_3 = 1548 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_4 = 3620 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_5 = 4458 \text{ мг-екв/дм}^3$; $\text{ОДЄ}_6 = 3095 \text{ мг-екв/дм}^3$)



де П – полімерний залишок.

Саме це забезпечує досить глибоку декарбонізацію води (рис. 1, крива 5) та її підкислення (рис. 2, крива 1) при фільтруванні через даний катіоніт у кислій формі.

У цілому для води із лужністю, близькою до жорсткості (рис. 1), відмічено достатньо високу ємність іоніту як за іонами міді, так і за іонами жорсткості. Але через підкислення розчину та зниження ступеня дисоціації карбоксильних груп катіоніту його ємність за даними іонами дещо нижча, у порівнянні з іонітом у сольовій формі, іонний обмін на якому протікає за реакцією (4):



де $\text{M} - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$; $\text{X} - \text{аніон}(\text{Cl}, \text{HCO}_3^-)$

Перевагою слабокислотного катіоніту є висока ефективність його регенерації в кислому середовищі [6, 7], що підтверджують результати, наведені на рис. 3.

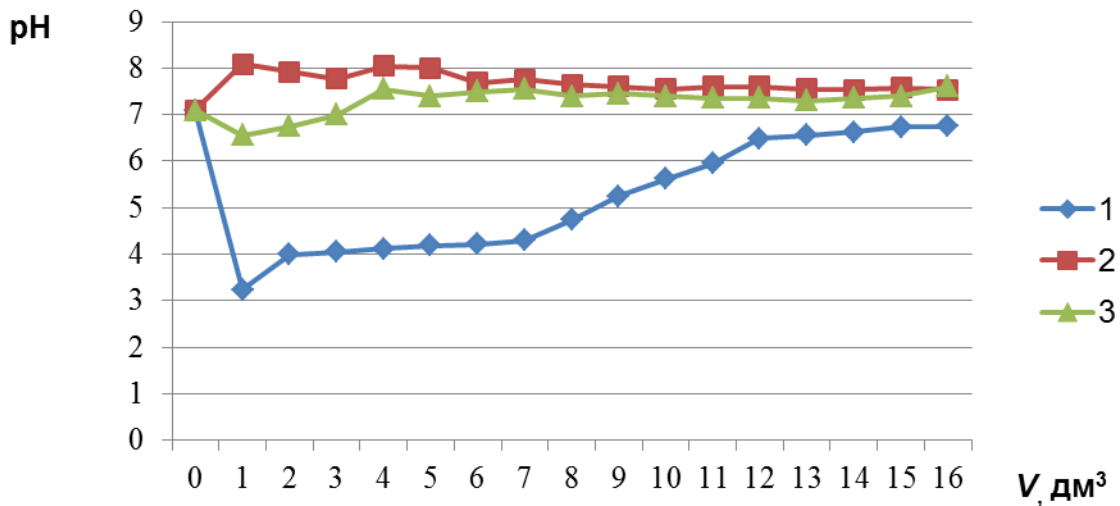


Рис. 2. Зміна рН середовища водопровідної води в залежності від об'єму, пропущеного через катіоніт *Dowex-МАС-3* в H^+ формі ($V_i=10 \text{ см}^3$) (1), КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i=10 \text{ см}^3$) (2), та послідовно через катіоніт *Dowex-МАС-3* в H^+ формі ($V_i=10 \text{ см}^3$) та катіоніті КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i=10 \text{ см}^3$) (3)

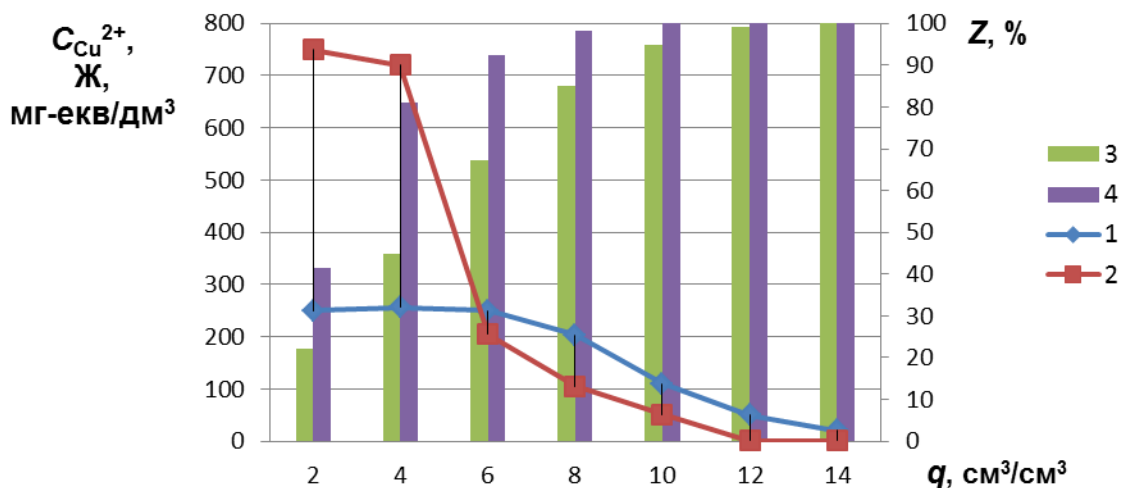


Рис. 3. Залежність концентрації іонів міді (1) та іонів жорсткості (2), ступеню десорбції іонів міді (3) та іонів жорсткості (4) від питомої витрати 1 н розчину соляної кислоти через слабокислотний катіоніт *Dowex-МАС-3* ($V_i=10 \text{ см}^3$) в Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} формі

Як видно з рисунку, основна кількість міді та іонів жорсткості десорбується при питомій витраті регенераційного розчину 8 см^3 на см^3 іоніту. При цьому у перших пробах сумарний вміст катіонів у мг-екв у розчині дорівнював його кислотності. Тобто регенерація іоніту відбувається при незначному надлишку кислого реагенту. Це пов'язано з тим, що в кислому середовищі карбоксильні групи іоніту переходять в асоційовану форму, що сприяє десорбції катіонів металів. Проте, як і більшість слабокислотних катіонітів [3], даний катіоніт в Ca , Mg , Cu формі не регенерується сольовими

розчинами (NaCl , Na_2SO_4 і т.п.) незалежно від їх концентрацій. Це стосується й інших дво- та тризарядних катіонів, сорбованих на слабокислотному катіоніті *DOWEX-MAС-3*.

Головним недоліком даного катіоніту є те, що при використанні його при пом'якшенні води в кислій формі відбувається її підкислення. З одного боку, це забезпечує її повну декарбонізацію та високу стабільність щодо карбонатних відкладень. З другого, - підкислена вода є корозійно-активною і не придатною для використання в більшості технологічних процесів. А використання катіоніту в сольовій (Na^+) формі ускладнюється тим, що його переведення в Na^+ форму при регенерації можливе лише при послідовній обробці розчином кислоти та лугу, що не є технологічним.

Відомо, що високу ефективність при катіонному пом'якшенні води забезпечує катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі. Як показали наші дослідження (рис. 4), даний катіоніт, поряд із пом'якшенням води, забезпечує досить ефективне вилучення іонів міді. І хоча він за іонами міді та іонами жорсткості має дещо меншу ємність у порівнянні зі слабокислотним катіонітом *DOWEX-MAС-3*, перевагою його є простота регенерації, доступність та відносно невисока ціна.

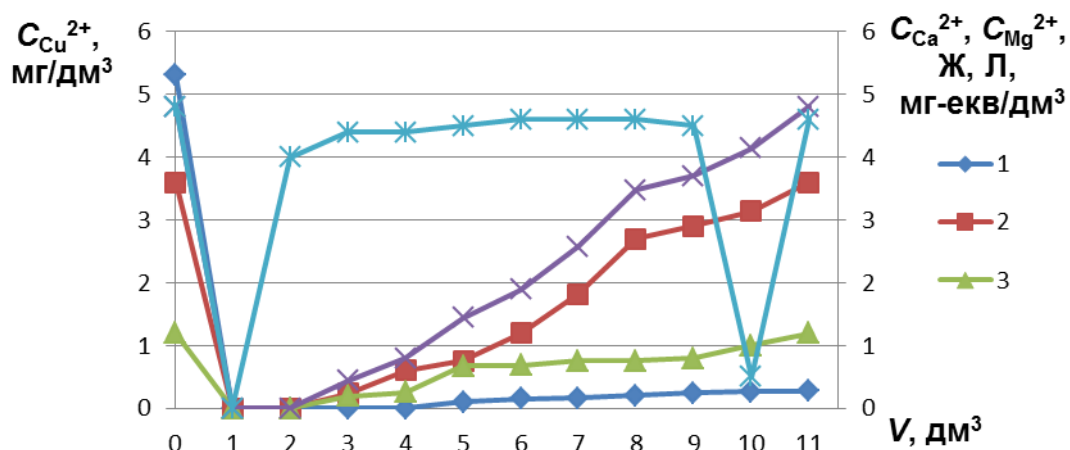


Рис. 4. Залежність залишкової концентрації міді (1), кальцію (2), магнію (3), жорсткості (4), лужності (5) розчину міді у водопровідній воді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 5,3 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму розчину через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) (ПОДЕ₁ = 179 мг-екв/дм³; ПОДЕ₂ = 2262 мг-екв/дм³; ПОДЕ₃ = 685 мг-екв/дм³; ПОДЕ₄ = 2947 мг-екв/дм³).

Як видно з рис. 4, катіоніт КУ-2-8 в Na^+ формі забезпечує ефективне пом'якшення води в присутності іонів міді. Повна обмінна динамічна ємність (ПОДЕ) іоніту за іонами жорсткості склала 2947 мг-екв/дм³. За міддю його ємність склала всього 179 мг-екв/дм³. Проте в усіх пробах концентрація міді після катіоніту не перевищувала 0,28 мг/дм³ при початковій концентрації 5,3 мг/дм³. Очевидно, що і за умов, коли іоніт перейшов в Ca^{2+} , Mg^{2+} форму він іще міг певний час сорбувати іони міді. Адже відомо, що даний іоніт сорбує іони міді в Ca^{2+} формі [8]. Проте, за таких низьких концентрацій іонів міді до

встановлення динамічної рівноваги за іонами міді потрібно було б пропускати десятки кубічних дециметрів води при об'ємі іоніту всього 10 см³. Даний дослід показує, що катіоніт КУ-2-8 сорбує іони міді з води навіть за її низьких концентрацій при жорсткості 4,8 мг-екв/дм³.

Цікавим результатом є висока ефективність десорбції іонів міді в процесі сольової регенерації катіоніту (рис. 5). У разі сорбції заліза регенерація ускладнювалась окисленням заліза (II) до заліза (III) та гідролізом останнього [9]. Мідь, за рівнів рН 7,10-8,09 (рис. 2, крива 2) не гідролізується, а тому ефективно десорбується при обробці розчином хлориду натрію. Ще кращі умови для сорбції та десорбції міді при послідовному використанні катіоніту DOWEX-MAC-3 у кислій формі та КУ-2-8 у Na⁺ формі. Тоді рН розчину не виходить за межі 7,10-7,60.

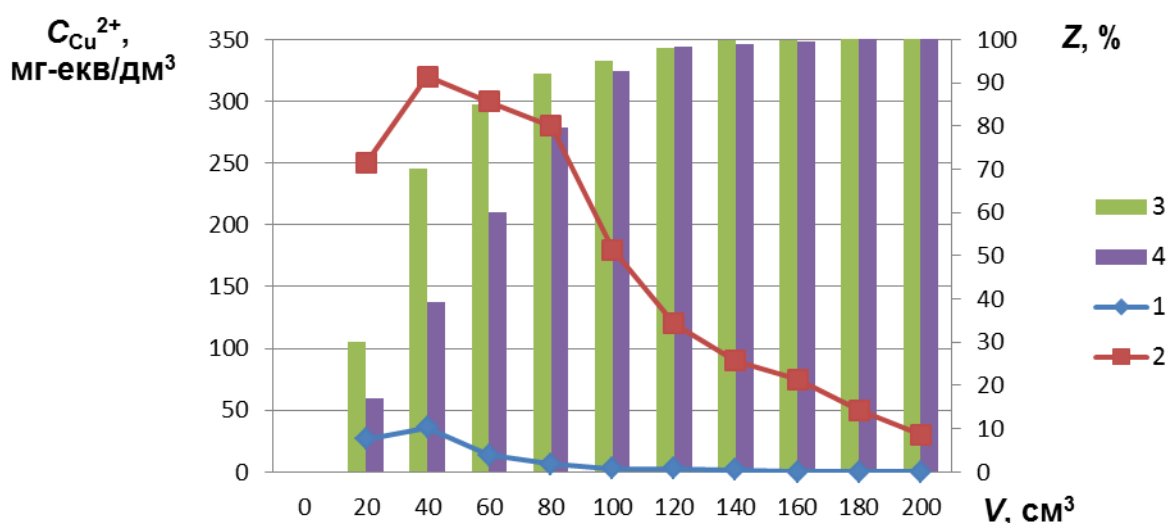


Рис. 5. Залежність концентрації іонів міді (1) та іонів жорсткості (2), ступеню десорбції міді (3) та іонів жорсткості (4) від пропущеного об'єму 10%-ного розчину хлористого натрію через катіоніт КУ-2-8 в Cu²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ формі (V_i=10 см³).

Перевагою сольової регенерації катіоніту КУ-2-8 (10%-ним розчином хлориду натрію) є простота переробки і відновлення регенераційного розчину. При його обробці розчинами луку та соди у кількостях, еквівалентних вмісту кальцію та магнію, а в даному випадку і міді, відбувається осадження CaCO₃, Mg(OH)₂, Cu(OH)₂ [10]. Отриманий розчин хлористого натрію із незначним вмістом кальцію та магнію забезпечує таку саму ефективність регенерації, як і свіжоприготовлений розчин NaCl.

На основі отриманих результатів можна запропонувати досить просту, маловідходну технологію кондиціонування води для підживлення систем охолодження в енергетиці (рис. 6).

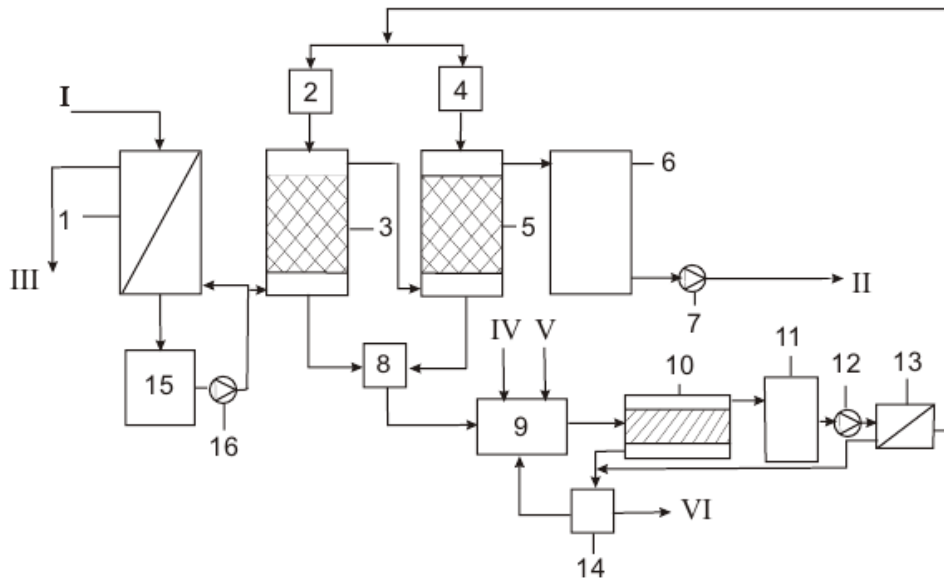


Рис. 6. Принципова технологічна схема станції підготовки води для систем охолодження електростанцій:

1 – ультрафільтраційний фільтр; 2, 4 – резервуари з 10%-ним розчином NaCl; 3, 5 – катіонообмінні фільтри (КУ-2-8 у Na^+ формі), 6 – резервуар пом'якшеної води; 7, 12, 16 – насоси; 8 – резервуар відпрацьованих регенераційних розчинів; 9 – реактор; 10 – тонкошаровий відстійник; 11 – резервуар освітленого розчину NaCl; 13 – стрічковий фільтр; 14 – фільтр-прес; 15 – резервуар освітленої води; I – подача води із ставка-охолоджувача; II – подача води на підживлення системи охолодження; III – скид промивних вод; IV – подача розчину соди; V – подача розчину лугу; VI – осад на переробку

За даною схемою вода із ставка охолоджувача після очищення на ультрафільтраційній установці [1], яка забезпечує повне вилучення завислих, колоїдних домішок та високомолекулярних розчинених речовин, поступає на катіонообмінні фільтри. Двохстадійне катіонування забезпечує як повне вилучення іонів жорсткості, так і глибоку очистку води від іонів міді. На першій стадії катіонування фільтри працюють до проскоку іонів жорсткості на рівні концентрацій – $1,5\text{-}2,0 \text{ мг-екв/дм}^3$, що дозволяє більш повно використовувати ємність катіоніту. На другій стадії катіонування фільтри працюють до проскоку іонів жорсткості на рівні $0,1 \text{ мг-екв/дм}^3$. Це дозволяє достатньо ефективно пом'якшувати воду та практично повністю очищати її від іонів міді. При цьому при досягненні проскоку фільтри першого ступеню катіонування відключаються почергово на регенерацію, а після цього включаються на доочищення води на другій стадії катіонування. Фільтри з другого ступеню катіонування після проскоку іонів жорсткості переключаються на очищення води із ставка охолоджувача, тобто переключаються на першу стадію катіонування. Це дозволяє максимально ефективно використовувати обмінну ємність катіоніту на обох стадіях катіонування. Регенерація катіоніту проводиться 10%-м розчином хлористого натрію при подачі з резервуарів (2 і

4). Відпрацьовані регенераційні розчини з резервуару (8) подаються в реактор (9), де обробляються содою і лугом. При цьому розчин очищається від двохвалентних катіонів за схемою:



Осад виділяється із води у тонкошаровому відстійнику (10), а далі після фільтру (13) подається для повторного використання. Відділений у відстійнику та фільтрі осад направляється на виробництво будівельних матеріалів, як це описано в [11]. Слід відмітити, що відновлений регенераційний розчин хлориду натрію забезпечує високу ефективність регенерації іоніту при підвищенні його рН до 10,5 [3]. Проте, насправді, після висадження іонів кальцію і магнію рН розчину знижується до 8,7-9,5.

Вода з резервуару пом'якшеної води подається на підживлення систем охолодження. Промивка ультрафільтраційних установок здійснюється зворотнім током освітленої води при почерговому відключенні модулів.

Якщо виходити із кількості міді, що поступає в ставок-охолоджувач Запорізької АЕС ~ 18 т/рік, [2], то для вилучення всієї міді необхідно створити іонообмінну установку з об'ємом катіоніту 18 м^3 . При цьому при ємності іоніту за іонами міді всього 100 мг-екв/дм^3 , щодоби з води буде вилучатись 50 кг міді, або 18 т/рік . При цьому в системі охолодження буде подаватись щодоби ~ 10000 м^3 практично повністю пом'якшеної води. За таких умов суттєво скоротиться скид води на продувку систем при зниженні концентрації міді до рівнів, нижчих допустимих при скиді стічних вод.

Висновки. Вивчено процеси очищення води від іонів міді у процесах її катіонообмінного пом'якшення. Показано, що слабокислотний катіоніт *DOWEX-MAC-3* забезпечує глибоку декарбонізацію води при задовільному її пом'якшенні у разі застосування в кислій формі. Сильно- та слабокислотний іоніти забезпечують очищення води від міді в процесах натрій-катіонного пом'якшення.

Визначено умови ефективної регенерації сильно- та слабокислотних катіонітів розчинами хлориду натрію та соляної кислоти. Встановлено, що слабокислотний катіоніт ефективно регенерується після сорбції двозарядних катіонів розчинами кислоти. Регенерація розчинами хлориду натрію неефективна. 10%-й розчин NaCl забезпечує ефективну регенерацію катіоніту КУ-2-8 при високому ступені десорбції іонів міді.

Розроблено маловідходну технологічну схему підготовки води для систем охолодження електростанцій, яка забезпечує глибоке пом'якшення води з вилученням із неї іонів міді, що дозволяє суттєво скоротити скид води на продувку систем та знизити скид міді до допустимого рівня.

Список літератури

1. *Мороз Н.А.* Содержание тяжёлых металлов и минерализация поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС / Н.А. Мороз, И.А. Черкашин // Сб. научн. Тр. СИЯЭиП. – 2004. – №10. – С. 73-78.
2. *Мороз Н.А.* Гидрохимический мониторинг поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС / Н.А. Мороз, В.А. Седнев, И.А. Черкашин // Пром. Теплотехника. – 2005. – Т. 27, №2. – С. 78-87.
3. *Гомеля Н.Д.* Кондиционирование воды для ресурсосберегающих систем водопользования / Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблий, Ю.В. Носачова // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2004. – №4. – С. 55-58.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1989. – 44 с.
5. *Макаренко І.М.* Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І.М. Макаренко, Ю.В. Носачова, О.І. Іваненко // Вісник НТУУ «КПУ» серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження», 2014. – №1 (12). – С. 54-59.
6. *Макаренко І.М.* Застосування слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3 для стабілізаційної обробки води // І.М. Макаренко, О.В. Глушко, В.В. Рисухін, В.П. Малін // Східно-Європейський журнал передових технологій, 2012. – №3/6 (57). – С. 16-20.
7. *Рисухін В.В.* Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту DOWEX-МАС-3 на ефективність його регенерації // В.В. Рисухін, О.В. Глушко, І.М. Макаренко// Вісник національного технічного університету «ХПУ», 2012. – №34. – С. 137-135.
8. *Шаблій Т.О.* Вилучення іонів міді з води теплообмінних циркуляційних систем / Т.О. Шаблій// Східно-Європейський журнал передових технологій, 2010. – №3/8 (45). – С. 10-13.
9. *Гомеля И.Н.* Оценка эффективности катионитов КУ-2-8 и Aqualitek - 100 FC при умягчении воды в присутствии ионов железа // И.Н. Гомеля, Ю.А. Омельчук, В.М. Радовенчик // Экотехнологии и ресурсосбережение, 2008. – №3. – С. 62-65.
10. *Шаблий Т.А.* Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления / Т.А. Шаблий, И.Н. Макаренко, Е.В. Голтвяницкая // Энерготехнологии и ресурсосбережение, 2010. – №1. – С. 53-58.
11. *Трус І.М.* Переробка осадів, що утворюються при очищенні шахтних вод від сульфатів / Трус І.М., Флейшер Г.Ю., Гомеля М.Д., Токарчук В.В.// Вісник КрНУ, 2014. – №4. – С. 169-174.

Надійшло до редакції 08.04.2016