

**МАЛОГАБАРИТНО ВОДОПОДГОТВИТЕЛНО ЙОНОБМЕННО СЪОРЪЖЕНИЕ ЗА
ОМЕКОТЯВАНЕ НА ВИСОКОСОЛЕНИ ВОДИ ПРЕДИ МЕМБРАННА
НАНОФИЛТРАЦИОННА ИЛИ ОБРАТНООСМОЗНА ОБРАБОТКА**

Ангел Звездов, Алла Ел Шемери, Диляна Звездова

**SMALL WATER TREATMENT ION-EXCHANGE DEVICE FOR SOFTENING OF
SALTY NATURAL WATERS BEFORE NANOFILTRATION OR REVERSE OSMOSIS
MEMBRANE PROCESSES**

Angel Zvezdov, Alla El Shemeri, Dilyana Zvezdova
E-mail: azvezdov@abv.bg

ABSTRACT

A device for natural high salt water treatment as a preliminary stage before reverse osmosis membrane water conditioning processes has been studied. It is a small water softening plant created on the basis of the counter current continuous ion-exchange softening method that prepares the water to be treated by a nanofiltration or reverse osmosis plant with reduced negative scale formation substances probability on the membrane surface. Saline natural water was treated by the pilot device created and the obtained results show a positive effect.

Key words: *ion-exchange softening; counter continuous ion-exchange; reverse osmosis, scale formation.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Обработката на високо солени природни води чрез мембранни процеси намира все по-важно място в технологичните методи на водообработката. Нанопилтрационната мембранна технология се прилага все по-често както за отстраняването на йонно и молекулно разтворените нечиствания (обезсоляване), така и за елиминиране отрицателното присъствие на наличните във водата микроорганизми [1÷4].

Високото съдържание на накипообразуващи йони (калциеви, магнезиеви, хидрогенкарбонатни, сулфатни) обуславят образуването на твърдофазови отложения върху мембранните повърхности, с което се компроментира или довежда до невъзможност работната функционалност на мембранните водообработващи технологични съоръжения, респ. голямо скъпяване на технологичния живот на мембраните. Следователно, търсенето на технико-икономически целесъобразни технологични методи за предварителна обработка на природните води подлежащи на обработка

чрез мембранни процеси (обратна осмоза, нанопилтрация, електродиализа) е твърде актуално [5,6]. Научноизследователските търсения касаят и тенденциите за по-малко променящи се от обработваните сурови води. материали за изработка на наномембрани за нееднократна използваемост, респ. рециклируемост и удължаван максимално възможен технологичен живот. Напоследък в практиката за изработване на наномембрани широко приложение започват да намират природни алумосиликатни материали (от типа на цеолити, атапулгит и др.). Изследователи в полимерно синтезни направления са създали нов клас нанопорьозни материали, които са много по-ефективни от конвенционалните, известни до сега полимерни нанопилтри [4]. Използването на наномембранни и обратно осмозни процеси става все по-достъпно в последно време за голям спектър от водообработвателни технологии (нанопилтрация; нанокатализа; магнитно отстраняване на наночастици; наносенсорни датчици а управление и контрол на водопречиствателни съоръжения и др.). Независимо, обаче от разширя-

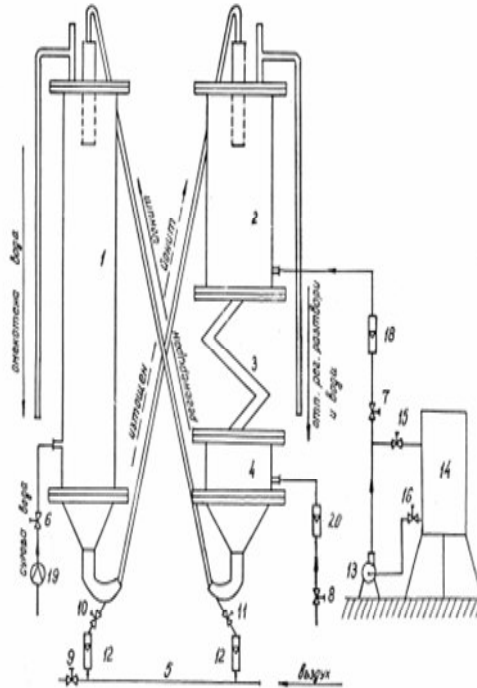
ващата се използваемост на нанотехнологиите при обработката на води, все още категорична актуалност има търсенето за по-съвършени технико-технологични решения, икономическа целесъобразност (т.е. ниски цени); подобрени възможности на нафилтрационните и обратно осмозни технологии за обработка на води.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Степента на осъществяване на йонообменните процеси, респ. качеството на йонообменно обработваната вода-продукт зависят в много съществена степен от концентрационния градиент между двете фази участващи в процеса (т.е. през работния период: величината на превърнатите в работна йонна форма йоногенни функционални групи-РОС* и концентрацията на обменяемите йони във водата, а през реагентно-регенерационния период: концентрацията на йоните в регенерационния разтвор и величината на подлежащите за превръщане в работната си йонна форма йоногенни групи, изтощени през работния период). Колкото по-голям е този концентрационен градиент, както по време на работния период така и през реагентно-регенерационния контакт, толкова йонообменният процес протича в по-добра степен. Именно на тази база, изследователската и реална технологична практика са доказали безспорните и очевидни предимства на противотоковия йонообменен метод. При него, както през периода на работна йонообменна функционалност, така и през реагентно-регенерационния динамичен филтрационен процес, влиянието на концентрационния градиент е изразен в най-голяма степен. Качествените и количествени показатели на противотоковия йонообменен процес са много по-добри в сравнение с правотоковия. Значително по-малки са разходите за реагентно-регенерационни процедури [5,6]. Основавайки се на тези обстоятелства до сега в света са създавани и функционират различни конструктивни и технико-технологични решения за противотокови водообработващи инсталации [7÷13].

Настоящата разработка има за цел изготвяне на принципна технологична схема на инсталация за непрекъснат противотоков йонен обмен във флуидизиран слой,

технологични изчисления, изработване и пилотни експерименти за омекотяване на високосолена вода [14] подлежаща в последствие на нанофилтрационна или обратно осмозна обработка. Принципната схема е показана на фиг. 1.



Фиг. 1. Принципна технологична схема на водоподготвителна йонообменна инсталация за непрекъснат противотоков йонообмен във флуидизиран слой:

- 1-работна йонообменна колона;
- 2-реагентно-регенерационна колона;
- 3-промивна зигзагообразна зона;
- 4-обем за събиране на регенериран и промит йонит;
- 5-колектор за въздух под налягане;
- 6-вентил за обработваната сурова вода;
- 7-вентил за подаване и регулиране дебита на регенерационния разтвор;
- 8- вентил за подаване и регулиране дебита на промивната вода;
- 9-вентил за подаване и регулиране общия дебит на въздух под налягане;
- 10,11-иглени вентили за регулиране дебита на въздуха към работната колона и реагентно-възстановителната част от инсталацията;
- 12-разходомери за въздуха;
- 13-помпа за подаване на регенерационен разтвор;

- 14-солеразтворителен резервоар за реагентно-регенерационния разтвор;
- 15,16- вентили за рециркулиране на регенерационния разтвор;
- 18-разходомер за регенерационния разтвор;
- 19-разходомер за обработваната сурова вода;
- 20- разходомер за промивната вода;

Поради антикорозионни съображения, инсталацията е изработена като пилотен образец от пластмасови филтрационни корпуси и тръбнокомуникационна система и е експериментиран непрекъснат противоток омекотителен процес с високосолена вода от Черно море, която в следствие ще подлежи евентуално на нанофилтрационна или обратноосмозна обработка. Двата основни корпуса на инсталацията са заредени със силнокисел катионит Lewatit SP112 доставен в натриева йона форма, като в регенерационния корпус обемът на йонита е по-голям от този в работния, поради обстоятелството, че се обработва високосолена вода.

Пусково-наладъчните операции при експериментите и експлоатацията на водоподготвителната инсталация са осъществявани в следния хронологичен порядък (съгл. фиг.1):

- отваря се вентил (6) за подаване на захранващата сурова вода, като нейният дебит се контролира чрез разходомер (19);
- едновременно се отварят в необходимата степен иглените вентили (10,11) за подаване на въздух, контролиран чрез разходомерите (12), така че транспортирането на йонит от реагентно-възстановителната част (2,3,4) към работната колона (1) и от работната колона (1) към реагентно-възстановителната част (2,3,4) да се осъществява с еднакъв дебит;
- зарежда се с реагент (NaCl) и вода солеразтворителният резервоар (14), така че да се получи разтвор с концентрация около 15 %, ** отварят се вентили (15,16) и се пуска помпата (13), която рециркулира регенерационния разтвор за около 10-15 min., след което регенерационният разтвор е готов за подаване в противоток на подлежащия на регенерация йонит, като дебитът на разтвора се измерва и контролира чрез разходомер (18) и регулира с вентил (7). Транспортирането на йонит от реагентно-възстановителната част (2,3,4) към работната колона (1) и от работната колона (1) към реагентно-възстановителната част (2,3,4) с еднакъв дебит е от изключително съществена значимост за нормалната експло-

атация на ин-сталацията за непрекъснат противоток йонообмен във флуидизиран слой. Това изискване се осъществява чрез прецизно изравняване дебита на подавания въздух за пневмотранспорт в двете посоки (посредством иглени вентили (10,11) и ротаметри (12).

****ЗАБЕЛЕЖКА:** Регенерационният разтвор приготвян в солеразтворителя и подаван в долната част на регенерационния корпус е 15 %, тъй като той се разрежда от идващата също отдолу нагоре в противоток на йонита промивна вода, т.е. на практика при реагентно-регенерационния контакт този разтвор е с концентрация около 10 % (което е установения практически оптимум). На практика това е установявано чрез наблюдаване и установяване на постоянно ниво за регенериращия се йонит в реагентно-регенерационната колона (2) и за изтощавания се йонит в работната колона (1). Нивата се наблюдават през наблюдателни нивомерни прорези със стъкла, разположени по височината на корпусите. След постигането на еднаква и постоянна скорост (респ. дебит) за транспортиране на йонита в двете посоки започва реагентно-регенерационния процес чрез отваряне на вентил (7) и подаване на разтвор от 15 %-ен натриев хлорид от солеразтворителния резервоар (14) към регенерационната колона (2).

В заключение на описателната част относно създаденото водообработващо съоръжение, параметрите и технологичните обстоятелства за пусковоналадъчни операции и експлоатация, следва да отбележим, че нашите експерименти са проведени в условията на един действително непрекъснат, противоток йонообмен във флуидизиран слой. Суровата вода подлежаща за обработване е подавана в долната част на работната колона (1) в посока отдолу нагоре с подходяща скорост за флуидизиране на идващия отгоре надолу, в противоток на нея регенериран в натриева йонна форма катионит, транспортиран от долната част на регенерационно-промивната зона на инсталацията. Изтощеният (превърнат в калциева и магнезиева йонна форма) катионит се отвежда от долната част на работната колона и непрекъснато се подава чрез пневмотранспорт в горната част на регенерационната колона. В тази колона през вентил (7) отдолу нагоре в противоток на йонита се подава регенерационния разтвор, който до извеждането му от горната част на регенераци-

онния корпус осъществява достатъчна реагентно-регенерационна контактност, така че превръща срещания в проточен изтощен йонит отново в натриева йонна форма. Така регенериранят катионит постъпва в промивната зигзагообразна промивна част (3), където среща в проточен идващата отдолу нагоре с постоянна скорост промивна вода и така регенериран и промит събира в събирателния обем (4), откъдето отново се транспортира чрез пневмотранспорт към горната част на работната колона. Така при прецизно регулирани еднакви и постоянни скорости за превмотранспорт на катионита в двете посоки (съгл. Фиг. 1.) е осъществяван процес на натрий-катионитно омекотяване на изследваната вода в условията на непрекъснат проточен йонообмен във флуидизиран слой:

– експерименти целящи изследването функционалността относно хидродинамичните параметри и характеристики на инсталацията (дебити; линейни скорости; концентрации; количества реагент; плътност при компановка на детайлите и др.).

– експерименти относно влиянието на отделни параметри върху степента на омекотяване, респ. качество на омекотената вода-продукт;

С оглед получаване и събиране на информацията относно степента на омекотяване на обработваната вода, е осъществявано пробоземане от изходящия от инсталацията поток омекотена вода на всеки 30 min., на които проби е правен анализ за обща твърдост и съдържание на калциеви йони.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Експериментално са установени добри параметри и характеристики при функциониране на водоподготвителната инсталация (ВПИ). Подходящи са избраните при конструирането на инсталацията габаритни стойности (височини; диаметри; сечения; дебелини; уплътнителни елементи; тръбнокомуникативни компоненти и др.). Измерените хидродинамични показатели са функционални и сравними с подбраните при проектно-технологичните изчислителни процедури и подлежат на регулируемост в процеса на експлоатация. Инсталацията е с добра хидравлична плътност и не е установено течове или изнасяне на част от флуидизирания катионит,

както от работната колона (1) заедно с омекотената вода-продукт, така и с отпадните регенерационни и промивни потоци от корпуса (2) за регентно-регенерационно възстановяване на капацитета на йонита. Влиянието на отделните хидравлични и концентрационни параметри върху степента на омекотяване, респ. качество на омекотената вода-продукт е изследвано чрез вариране на някои от тях и установяване на влиянието на всеки върху качеството на получаваната омекотена вода-продукт. Един от най-важните, определящи степента на омекотяване, респ. качеството на продукта фактори е дебитът за транспортиране на катионита в двете посоки: от регенерационната част към работната колона и от работната колона към възстановителната реагентно-регенерационна колона. Това е така, поради това че при равни други условия (качества на суровата вода; количества и концентрации на реагенти и др.) дебитът на транспортирания йонит в двете направления определя степента на изтощаването и степента на регенерирането му. Технологичното обяснение е, че при малки дебители регенериран катионит в работната колона, общият работен обменен капацитет (РОК) на постъпващата в нея порция е недостатъчен за да осъществи достатъчно дълбока степен на омекотяване за постъпващата сурова вода с постоянна величина на своята обща твърдост, т.е. водата-продукт напуска колоната с незадоволителна степен на омекотяване, респ. голяма остатъчна твърдост. Постъпването на същата тази малка порция катионит за единица време (дебит) в реагентно-регенерационната колона е позитивно за достигане на по-дълбока степен на регенерация, тъй като специфичният разход на реагент спрямо нея е по-голям, отколкото ако би била по-голяма. Известно е обаче, че работната обменна способност (РОС) на йонитите е лимитирана в определена степен. Дори и при изключително големи специфични разходи, тя винаги е само част от пълния работен обменен капацитет (ПОК) на йонитите [4]. Очевидно е от експериментите, че дори и да се постига голяма дълбочина на регенериране, респ. голяма РОС на относително малката порция катионит (дебит), нейният общ работен обменен капацитет (РОК) е недостатъчен да осъществи добра степен на омекотяване за водата-продукт. При противоположния алтернативен вариант, когато дебитът на транспортирания катионит е прекалено голям, при така избраното количество

во и концентрация, специфичният разход на реагент се явява недостатъчен (малък) за да се осъществи достатъчна степен на регенираност за тази относително голяма порция йонит (т.е. той постъпва като достатъчно голяма порция в работната йонообменна колона, но недостатъчно добре регениран (с малка РОС, респ. РОК). Тези параметри на катионита са недостатъчни за да се реализира добра степен на омекотяване за обработваемата сурова вода, респ. добро качество на омекотената вода-продукт. На основата на горните експериментално-изследователски разсъждения се достигна до извода, че от особена значимост е определянето на оптимален дебит за транспортиране на катионита и на тази основа са базирани обясненията на получените резултати при различни дебита за транспорт на йонита при експериментирания няколко технологични режими на работа за ВПИ с непрекъснат противотоков йонообмен във флуидизиран слой. Проведени са филтrocикли със следните дебита за транспорт на катионита: 10; 20; 30; 40; 50; 60 dm³/h. Получените резултати са представени в Табл. 1:

Представените в таблица 1 резултати потвърждават прогнозираното от нас влияние на величината на пневмотранспортиран катионит в двете посоки: от работната колона в регенерационната и обратно от регенерационната в работната. Вижда се, че при еднакви параметри на шесте експериментирани технологични режими и вариране само на един (дебита на йонита), най-добра степен на омекотяване е получавана при дебита на йонита $Q = 40 \div 50 \text{ dm}^3/\text{h}$. В останалите случаи, при по-малки или по-големи стойности на този параметър дълбочината на омекотяване на обработвана вода е по-незначителна. Това потвърждава влиянието на величината на работната йонообменна способност (РОС) на непрекъснато движещият се във флуидизиран слой силно кисел катионит, зареден в йонообменната инсталация. Вероятно поради механофизичната (порьозна) структура на използвания катионит и по-високата степен на омреженост на стирен дивинилбенzenовата му полимерна матрица, при експериментите е наблюдавана известна селективност относно снижение концентрацията на калциевите катиони, спрямо магнезиевите (Табл. 1)

Таблица 1. Стойности на технологичните показатели и качества на обработваемата вода и водата-продукт при обработката на високосолената вода чрез непрекъснат противотоков йонообмен във флуидизиран слой

Параметри	Сурова вода, m eq/dm ³			Омекотена вода, m eq/dm ³			Отпаден поток, m eq/dm ³			Снижение, %		
	H ₀ ,	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₀ ,	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₀ ,	Ca ²⁺	Mg ²⁺	H ₀ ,	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1-ви режим												
Q _{с.в.} =240 dm ³ /h												
Q _{пр.в.} =50 dm ³ /h	63.8	12.0	51.8	45.4	5.4	38.0	73.3	21.8	51.5	28.8	44.0	26.6
Q _{р-р.} =75 dm ³ /h												
Q _{йонит.} =10 dm ³ /h												
2-ри режим												
Q _{с.в.} =240 dm ³ /h												
Q _{пр.в.} =50 dm ³ /h	61.7	12.0	49.7	27.8	2.6	25.2	97.5	23.5	74.0	54.9	78.0	41.2
Q _{р-р.} =75 dm ³ /h												
Q _{йонит.} =20 dm ³ /h												
3-ти режим												
Q _{с.в.} =240 dm ³ /h												
Q _{пр.в.} =50 dm ³ /h	62.7	12.0	50.7	26.8	2.7	24.1	89.6	23.1	66.5	57.0	77.5	52.5
Q _{р-р.} =75 dm ³ /h												
Q _{йонит.} =30 dm ³ /h												
4-ти режим												
Q _{с.в.} =240 dm ³ /h												
Q _{пр.в.} =50 dm ³ /h	63.9	12.0	51.9	24.6	2.8	21.8	92.5	22.1	70.4	61.5	76.7	57.9
Q _{р-р.} =75 dm ³ /h												
Q _{йонит.} =40 dm ³ /h												
5-ти режим												

$Q_{с.в.}=240 \text{ dm}^3/\text{h}$

$Q_{\text{пр.в.}}=50 \text{ dm}^3/\text{h}$	61.7	12.0	49.7	22.5	3.2	18.3	112.4	25.5	86.9	63.5	73.0	63.1
$Q_{\text{р-р.}}=75 \text{ dm}^3/\text{h}$												
$Q_{\text{ионит.}}=50 \text{ dm}^3/\text{h}$												
6-ти режим												
$Q_{с.в.}=240 \text{ dm}^3/\text{h}$												
$Q_{\text{пр.в.}}=50 \text{ dm}^3/\text{h}$	61.7	12.0	49.7	31.7	4.8	27.1	71.3	14.3	57.0	48.6	60.0	45.5
$Q_{\text{р-р.}}=75 \text{ dm}^3/\text{h}$												
$Q_{\text{ионит.}}=60 \text{ dm}^3/\text{h}$												

ЛИТЕРАТУРА

1. Minasinghe, M., Water Supply and Environmental Management, West view Press, Boulder CO., 1992.
2. Gleick, P.H., The World Water 2000-2001, The Premium Report of Freshwater Resources, Island Press, Washington DC, 2000.
3. WHO 2005, Global Water Supply and Sanitation Assessment, Proceedings of World Health Organization, 2005.
4. www.merid.org/NDN/archive.php.
5. Добревски, И., Технология на водата част-I, изд. Техника, София, 1991
6. Йовчев, М., Водоподготовка и воден режим в ТЕЦ и АЕЦ, Техника, София, 1976.
7. Dale John, C., Continuous flow ion-exchange by the Degremon- Assahi process, Proceedings of the 27th International Water Conf. Eng. Soc., West Pa. Pitsburg, Pa, 1966.
8. Higgins Irvin, R., Continuous ion-exchange and its application to water treatment and pollution control, Proceedings of the 28th International Water Conf. Eng. Soc., West Pa. Pitsburg, Pa, 1967.
9. Mei, F., T.S.M. **32** (1971) p.69
10. US Pat.3745114 (1979).
11. Lermgeaux, G., Rogues, H., Chem. Et. inel-Genchem, 1975.
12. Sweden Pat.344167(1978).
13. Holliday, D.C., Chem and Ind., 1972, **18**, p.717
14. Алекин, О.А., Основы гидрохимии, Гидро-метеоиздат, Петербург, 1970.

Представена за печат на 09.10.2007 г.