

УДК 621.311.22 + 621.311.25

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССА УМЯГЧЕНИЯ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНООБМЕННОГО ЦЕОЛИТНОГО ФИЛЬТРА КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2

Столяренко Г.С.<sup>1</sup>, Костыгин В.А.<sup>1</sup>, Ващенко В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Черкасский государственный технологический университет,  
бул.Шевченко, 460, 18006, г.Черкассы,  
e-mail: kostygin558@mail.ru;

<sup>2</sup> Государственная экологическая академия  
последипломного образования и управления,  
ул. Митрополита Василя Липковского, 35, 03035, г.Киев,  
daniilko@mail.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований лабораторной установки фильтра КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 непрерывного проточного действия с подвижным слоем, который обеспечивает одновременное проведение двух процессов: противоточной сорбции ионов и регенерации сорбента. *Ключевые слова:* вода, мягкость, ионообменный фильтр, сорбция.

Результати досліджень процесу пом'якшення води з використанням іонообмінного фільтру цеоліту Костоло-Іон-ЦЕОЛІТ-100-2. Столяренко Г.С., Костигін В.О., Ващенко В.М. Наведено результати експериментальних досліджень лабораторної установки фільтру КОСТОЛ-ІОН-ЦЕОЛІТ-100-2 безперервної протиточної дії з рухомим шаром що забезпечує одночасно проведення двох процесів: процесу протиточної сорбції іонів та процесу регенерації сорбенту. *Ключові слова:* вода, м'якість, іонообмінний фільтр, сорбція.

The results of research on water softener using the ion exchange zeolite filter Bonecrusher-ION-Zeolite-100-2. Stoliarenko G., Kostyghin V., Vashchenko V. Presents results of experimental research of laboratory water filter KOSTOL-ION-ZEOLITE-100-2 of continuous operation with moving layer that provides for simultaneous implementation of two processes: the countercurrent ion absorption and absorbent regeneration. *Keywords:* water, soft, ion exchanger, sorption.

Требования сегодняшнего дня к развитию науки и техники предусматривает внедрение в практику конструкций и технологий, обладающих технико-экономическими параметрами, обеспечивающими минимизацию энергетических и материальных затрат, с высокой степенью автоматизации и высокую надежность в ра-

боте. В ранее опубликованных работах [1-4] приведены результаты исследований лабораторной модели ионообменного реактора беспрерывного действия КОСТОЛ-1, КОСТОЛ-2, и полупромышленной установки КОСТОЛ-3. Сорбентом этих установок служит катионит КУ-2-8. С точки зрения токсикологической безопа-

ности полученной очищенной воды на подобных установках имеются определенные проблемы. Несмотря на то что для пищевых целей используется специально очищенная смола (например КУ-2-8чс), все равно катионит содержит в себе мономеры дивинилбензола и стирола, а при старении зерен катионита происходит частичное разрушение пространственной сетки сополимера дивинилбензола и стирола, что приводит к вымыванию получаемых олигомеров сополимера в очищаемую воду. В работе [5] приводятся результаты многочисленных исследований негативного воздействия синтетических ионообменных материалов на качество очищаемых пищевых продуктов. Существует целый класс природных ионообменных сорбентов.

Наиболее известны и широко используются цеолиты различных месторождений и различных кристаллических форм. На Украине наиболее доступным и дешевым является цеолит закарпатского месторождения (форма клиноптилолита). Этот цеолит характеризуется высокими токсикологическими свойствами, безопасен для человека и может использоваться для нужд водоподготовки в пищевых целях. Полная обменная емкость клиноптилолита равняется величине 2мг-экв/г и более. Другая важная сорбционная характеристика - динамическая обменная ёмкость, которая сильно зависит от гидродинамических условий сорбционного процесса и обычно значительно хуже классических синтетических сорбентов с дивинилбензолом и стиролом в основе. Это приводит к низкой эффективности использования цеолитов по сравнению с вышеуказанными со-

рбентами. Основная проблема при использовании цеолитов это низкая скорость диффузии сорбируемого иона во внутрь зерна цеолита, т. е. цеолит работает в кинетическом режиме. Исследуемые нами самопромывные ионообменные фильтры непрерывного действия работают преимущественно в кинетическом режиме, поэтому их целесообразно использовать в качестве сорбента в аппаратах клиноптилолит.

Практически актуальной является оптимизация процесса удаления солей жесткости из питательной воды, идущей на нужды энергетического хозяйства, с использованием ионообменных материалов. Обычная технологическая задача - снизить содержание солей жесткости с 10-15мг-экв/дм<sup>3</sup> до 0,1-0,01мг-экв/дм<sup>3</sup> [6]. Ионообменный аппарат типовой конструкции представляет собой чаше всего цилиндрический сосуд, имеющий систему подачи очищаемой воды и регенерирующего раствора. Он содержит в себе стационарный слой адсорбента (ионообменной смолы), через который движется очищаемая жидкость. Главным недостатком процесса сорбции ионов в таком аппарате является образование в стационарном слое смолы так называемых паразитных каналов, по которым технологическая жидкость продвигается с наименьшими гидравлическими потерями. Это приводит к преждевременному проскоку ионов, что обуславливает необходимость более ранней регенерации ионообменной смолы, что, в свою очередь, вызывает дополнительный расход простой аппарата и перерасход регенерирующего реагента. Вторым важным недостатком этой техноло-

гии является то, что взвешенные вещества, присутствующие в исходной технологической жидкости, попадая в смолу, загрязняют фильтрующий слой, что приводит к увеличению гидравлического сопротивления и нарушению процессов сорбции – десорбции.

Цель исследования – изучение процесса умягчения воды на базе лабораторной модели ионообменного реактора непрерывного действия КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2, в котором в качестве сорбента используется клоноптилолит закарпатского месторождения (Украина) и определяются возможности его практического использования для умягчения воды.

В работе представлен экспериментальный материал, полученный на протяжении 2-х месяцев 2014 г. в г.Черкассы на базе лабораторной модели ионообменного реактора непрерывного действия КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 и приведены наиболее характерные экспериментальные данные.

### **Принцип работы ионообменного фильтра**

Принципиальная схема устройства ионообменного фильтра показана на рис.1, внешний вид установки КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 представлен на рис.2.

Технологическая жидкость, которая подлежит очистке, через входной патрубок 12 поступает в распределительный коллектор 5, затем в верхний рабочий слой сорбента 4, где происходит сорбция ионов жесткости ионообменным материалом. Рабочий слой сорбента 4 движется навстречу движению технологической жидкос-

ти, так как из лабиринтного канала 3 регенерированный сорбент падает сверху на рабочий слой сорбента. Отработанный сорбент поступает в зону регенерации сорбента 16.

Очищенная от солей жесткости вода через сливной патрубок 15 поступает по назначению. Через входной патрубок 11 подается регенерирующий раствор, который через распределительный коллектор 6 поступает в зону регенерации. Отрегенерированный сорбент с помощью эрлифта 19 поступает в дренажный стакан 13. Жидкость, содержащая десорбированные ионы и механические примеси через дренажные патрубки 9,10 сбрасывается в канализацию. Сетка дренажного стакана 14 служит для разделения механических примесей и раствора содержащего десорбированные ионы жесткости.

Обезвоженная масса сорбента пересыпается через край дренажного стакана 13 и падает вниз в лабиринтный канал 3, а поскольку уровень жидкости в промывном узле ниже уровня жидкости в корпусе фильтра, то осуществляется сорбент промывается очищенной жидкостью. Полученная дренажная жидкость сбрасывается через дренажный патрубок 11.

Разница уровней создается с помощью патрубков 9,10,11. Таким образом, реализуется противоточный процесс промывки регенерированного сорбента в лабиринтном канале 3 и сорбент поступает в верхнюю часть рабочего слоя сорбента. Так происходит одновременная противоточная сорбция ионов жесткости из технологической жидкости и регенерация сорбента и удаление механических примесей из подаваемой технологической жидкости.

**Характеристики фильтра  
КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-  
2 и условия проведения  
эксперимента**

Основные геометрические размеры фильтра КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2: общая высота – 1,2 м, внутренний диаметр корпуса – 0,145 м, высота рабочего слоя сорбента – 0,50 м.

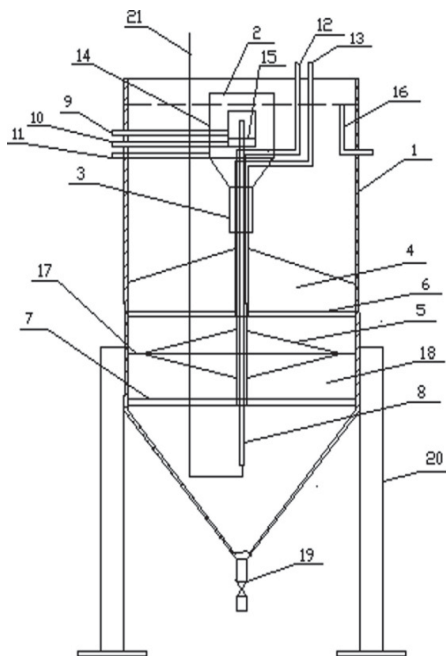


Рис.1. Схема устройства ионообменного фильтра



Рис.2. Внешний вид установки «КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2»

Для очистки воды на КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 использовался свежий закарпатский (Украина) цеолит (форма клиноптилолит), специально отсеянная фракция 1-2мм. В качестве регенерирующего раствора использовался насыщенный раствор технического хлорида натрия. Общий расход до 4,8 дм<sup>3</sup>/час.

Жесткость входной воды (использовалась водопроводная вода, г.Черкассы) составляла 3,4–4,0 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Общий максимальный расход подаваемой воды на фильтр составлял 170 дм<sup>3</sup>/час, т.е. 90 дм<sup>3</sup>/час – по очищенной воде и 80 дм<sup>3</sup>/час – производительность по дренажной воде. Производительность эрлифта

сорбента 200 мл/мин, температура водопроводной воды 15°С.

В процессе исследований для определения общей жесткости был использован стандартный комплексометрический метод, основанный на использовании трилона Б. Полная обменная емкость клиноптилолита составляла 510 мг-экв/кг.

Было проведено несколько серий экспериментов. В таблице 1 представлены наиболее характерные результаты.

**Таблица 1. Результаты очистки технологической воды на установке КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 от времени подачи регенерирующего раствора (на восстановление смолы), серия экспериментов МЗ**

№ п/п	Общий расход воды, дм <sup>3</sup> /час	Расход очищенной воды, дм <sup>3</sup> /час	Жесткость входной воды, Ж <sub>О</sub> , мг – экв/дм <sup>3</sup>	Жесткость очищенной воды, Ж <sub>Оч</sub> , мг - экв/дм <sup>3</sup>	Время очистки, час
1	170	90	3,4	3,4	0
2	170	90	3,4	2,5	2,2
3	170	90	3,4	2,0	3,8
4	170	90	3,4	1,9	4,3

На рисунке 3 графически представлена зависимость изменения концентрации очищенной воды от времени

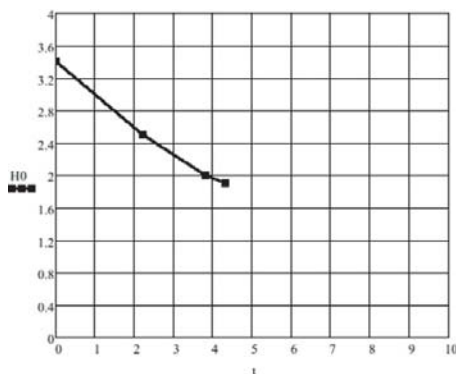


Рис.3. Изменение концентрации жесткости очищенной воды  $H_0$  (мг-экв/час) на фильтре КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 от времени  $t$  (час), экспериментальная кривая.

**Анализ экспериментальных данных**

Анализ рисунков 3 и 4 даёт основание предположить, что зависимость изменения концентрации солей жесткости в очищенной воде есть ниспадающая экспонента. Нами мо-

и на рисунке 4 – эта же зависимость, но ось ординат показана в логарифмическом измерении.

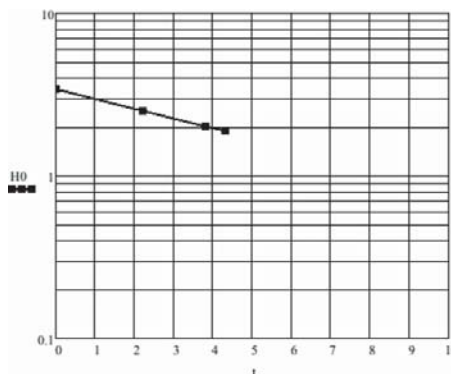


Рис.4. Изменение концентрации жесткости очищенной воды  $H_0$  (мг-экв/час) на фильтре КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 от времени  $t$  (час), экспериментальная кривая, логарифмическая шкала оси ординат.

жет быть предложена следующая эмпирическая зависимость:

$$H_0 = (H_{00} - H_{0k}) e^{-\beta t} + H_{0k}, \quad (1)$$

где  $H_0$  – жесткость на выходе из фильтра (мг-экв/дм<sup>3</sup>);  $H_{00}$  – жесткость на входе в фильтр (мг-экв/дм<sup>3</sup>);  $H_{0k}$  – установившаяся (предельная) жесткость на выходе из фильтра (мг-экв/дм<sup>3</sup>);  $\beta$  – коэффициент, зависящий от скорости фильтрации, высоты фи-

льтрующего слоя, обменной емкости сорбента, производительности эрлифта (1/с); t- время (с).

Процедура вывода формулы (1):

Дано: имеется однокорпусной цилиндрический ионообменный фильтр непрерывного действия; концентрация солей жесткости-  $C_f(t)$ ; сечение фильтра  $-S_f$ ; высота фильтрующего слоя  $-l_{\text{сорб.слой}}$ ; константа пропорциональности, характеризующая процесс сорбции  $-k^*_{\text{сорб}}$ ; производительность фильтра  $Q_{\Phi}$ ; коэффициент пропорциональности  $\beta^* = k^*_{\text{сорб}} l_{\text{сорб.слой}} S_f / Q_{\Phi}$ ; свободный объем внутри фильтра, включая объем между зернами сорбента  $:V_0$ ; объемная скорость дренажа:  $Q_{\text{перел}}$ ; объемная скорость очищенной воды:  $Q_{\text{очист}}$ ,  $q = (Q_{\text{очист}} + Q_{\text{перел}}) / \Delta t$ ; начальная концентрация солей жесткости на входе в фильтр:  $C_{f0}$ ; удельная скорость поступления солей жесткости в фильтр:  $m^*$ .

Найти: 1. Функцию изменения концентрации солей жесткости в очищенной воде  $C_f(t)$  от времени; 2. Установившуюся концентрацию солей жесткости  $C_{f\text{пред}}$ .

Решение:

1.  $\Delta m / \beta^* = -\Delta V C_f(t) + \Delta m^*$ ;
2.  $\Delta m / \beta^* V_0 = -\Delta V C_f(t) / V_0 + \Delta m^* / V_0$ ;
3.  $\Delta m / \beta^* V_0 dt = -\Delta V C_f(t) / V_0 dt + \Delta m^* / V_0 dt$ ;
4.  $(1/\beta^*) dC_f(t) = -\Delta V C_f(t) dt / V_0 dt + \Delta m^* dt / V_0 dt$ ;
5.  $(1/\beta^*) dC_f(t) = -q C_f(t) dt / V_0 + m^* dt / V_0$ ;
6.  $(1/\beta^*) dC_f(t) = (-q C_f(t) / V_0 + m^* / V_0) dt$ ;
7.  $dC_f(t) / (-q \beta^* C_f(t) / V_0 + \beta^* m^* / V_0) = dt$ ;
8.  $(-V_0/q \beta^*) d(-q \beta^* C_f(t) / V_0 + \beta^* m^* / V_0) = dt$ ;
9.  $-V_0/q \beta^* \ln(-q \beta^* C_f(t) / V_0 + \beta^* m^* / V_0) = t + \ln C^*$
10.  $-V_0/q \beta^* \ln[(-q \beta^* C_f(t) / V_0 + \beta^* m^* / V_0) / C^*] = t$ ;

11.  $\ln[(-q \beta^* C_f(t) / V_0 + \beta^* m^* / V_0) / C^*] = - (q \beta^* / V_0) t$ ;
12.  $(-q \beta^* C_f(t) / V_0 + \beta^* m^* / V_0) / C^* = \exp\{- (q \beta^* / V_0) t\}$ ;
13.  $C_f(t) = (m^* / q) - (V_0 C^* / (q \beta^*)) \exp\{- (q \beta^* / V_0) t\}$ ;
14.  $C_{f0}(0) = (m^* / q) - (V_0 C^* / (q \beta^*))$ ,  
обозначаем  $C_{f0}(0) = C_{f0}$ ;
15.  $C^* = [(m^* / q) - C_{f0}] (q \beta^* / V_0)$ ;  
 $C_f(t) = (m^* / q) - [(m^* / q) - C_{f0}] \exp\{- (q \beta^* / V_0) t\}$ . (2)

Принимая во внимание, что  $m^* / q = C_{f\text{пред}}$  и  $q \beta^* / V_0 = \beta$  формула (3.2.1) приобретает вид:

$$C_f(t) = (C_{f0} - C_{f\text{пред}}) \exp\{-\beta t\} + C_{f\text{пред}}. \quad (3)$$

С учетом того, что  $\beta = q k^*_{\text{сорб}} l_{\text{сорб.слой}} S_f / (Q_{\Phi} V_0)$  принимаем  $k_{\text{сорб}} = q k^*_{\text{сорб}} / V_0$  и получаем  $\beta = k_{\text{сорб}} l_{\text{сорб.слой}} S_f / Q_{\Phi}$ .

Запишем формулу (3.2.2) в общепринятых обозначениях концентраций солей жесткости

$$H_0(t) = (H_{00} - H_{0K}) e^{-\beta t} + H_{0K}$$

Установившаяся (предельная) жесткость на выходе из фильтра определяется выражением:

$$H_{0K} = (H_{00} Q_{\Phi} - q_e E_C) / Q_{\Phi},$$

где  $q_e$  – объемная производительность эрлифта (дм<sup>3</sup>/с);  $E_C$  – удельная объемная емкость сорбента (мг-экв/дм<sup>3</sup>);  $Q_{\Phi}$  – производительность фильтра (дм<sup>3</sup>/с).

Условием получения предельной концентрации, равной нулю, является соблюдение равенства:

$$H_{00} Q_{\Phi} \leq q_e E_C. \quad (6)$$

Коэффициент  $\beta$  определяется выражением:

$$\beta = k_{\text{сорб}} l_{\text{сорб.слой}} S_f / Q_{\Phi}, \quad (7)$$

где  $k_{\text{сорб}}$  – коэффициент пропорциональности;  $l_{\text{сорб.слой}}$  – толщина сорбционного слоя (дм);  $S_f$  – площадь сечения фильтра (дм<sup>2</sup>);  $Q_{\Phi}$  – производительность фильтра (дм<sup>3</sup>/с).

Для нашего случая выполняется условие (6), т.е. предельное значение равняется нулю. Вычислив тангенс угла наклона кривой представленной на рисунке 3, находим  $\beta = 0,135\text{с}^{-1}$ , (а  $k_{\text{сорб}} = 0,0077\text{с}^{-2}$ ) т.е. формула (1) для нашего случая выглядит следующим образом:

$$H_0 = 3,4 e^{-0,135t} \quad (8)$$

На рисунке 5 приведена теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (8).

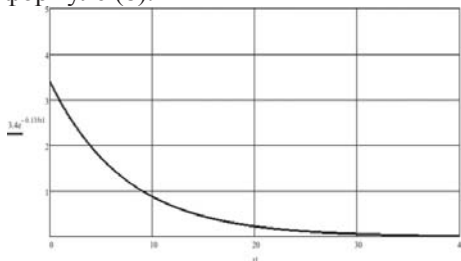


Рис.5. Изменение концентрации жесткости очищенной воды  $H_0$  (мг-экв/час) на фильтре КОСТОЛ-ИОН-ЦЕОЛИТ-100-2 от времени  $t$  (час), теоретическая кривая

Приведенные результаты свидетельствуют о практической возможности использования закарпатского цеолита (форма клиноптилолит) для умягчения воды до очень низких значений концентрации солей жесткости. При этом производится вода, которая совершенно безопасна в токсикологическом отношении.

Преимущества фильтрации на фильтре непрерывного действия позволяет реализовать использование всей обменной емкости цеолита; устранить нежелательные паразитные каналы, которые обычно образуются в неподвижном слое сорбента и через которые происходит проскок адсорбируемых ионов; непрерывно удалять механические примеси, присутствующие в очищаемой воде, кото-

рые обычно загрязняют фильтрующий слой в фильтре периодического действия, что и приводит к увеличению гидравлических сопротивлений; обеспечить лучшую сорбцию плохо сорбируемых ионов (например, натрий) которые обычно проходят сначала через фильтрующий слой (при расширении диффузионных пиков в неподвижном слое сорбента), что в конечном виде усложняет всю технологическую схему и особенно актуально в линиях получения глубокообесоленной воды; подвижный слой сорбента обеспечивает минимальное потребление реагента (близкое к стехиометрическому).

### Выводы

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

- предложенная конструкция ионообменного цеолитного фильтра позволяет получить умягченную воду с остаточной жесткостью не более  $0,1 \text{ мг-экв/дм}^3$ , обеспечив при этом одновременную сорбцию ионов жесткости и процесса регенерации цеолита;
- возможность использовать всю обменную емкость цеолита;
- устранить в подвижном слое сорбента образование нежелательных паразитных каналов, через которые происходит проскок адсорбируемых ионов;
- удалить механические примеси, присутствующие в очищаемой воде при постоянной промывке цеолита в лабиринтном канале, что устраняет их накопление в слое цеолита и приводит к уменьшению и стабилизации гидравлических сопротивлений;

- фиксировать дозировку регенерирующего раствора, что позволяет минимизировать количество реагента;
- концентрировать ценные компоненты из сточных вод, рассолов, шахтных и морских вод.
- использовать устройство для обработки питьевой воды, соков, молока и других биологических жидкостей и лекарственных растворов.

### **Литература**

1. Костыгин В.А. Исследование процесса умягчения воды с использованием реактора непрерывного действия/ В.А. Костыгин, Т.О. Задвирнюк, М.В. Гордиенко, Г.С. Столяренко //Вісник ЧДТУ. -2006, №1.– С.153-159.
2. Костыгин В.А. Исследование процесса умягчения воды с использованием реактора непрерывного действия. Сообщение 2/ В.А. Костыгин // Вісник ЧДТУ. -2006, №4.– С.169-176.
3. Костыгин В.А, Столяренко Г.С. Расчет изотермы сорбции ионообменной смолы КУ-2-8 и его интерпретация к процессу сорбции в ионообменном фильтре непрерывного действия./ В.А. Костыгин, Г.С. Столяренко // Вестник ЧГТУ.-2009, №2.– С.95-96.
4. Костыгин В.А., Очистка скважинной воды с помощью самопромывного цеолитного фильтра / В.А. Костыгин, Г.С. Столяренко, Д.В. Каптоновский, С.В.Овчаренко, Т.П Проценко// Вестник ЧГТУ. -2008, №4.– С.42-44.
5. Омелянц Н.Н. Гигиена применения ионообменных смол в водоснабжении.-Киев, издательство «Здоровья».- 1979.-101с.
6. Шкроб М.С., Вихрев В.Ф.Водоподготовка. – М.: Л., издательство «Энергия», 1966. - 416 с.