

**Створення маловідходної технології баромембранного очищення
мінералізованих вод**

**Создание малоотходной технологии баромембранной очистки
минерализованных вод**

Creation low-waste of technology baromembranes of clearing mineralized of waters

- 1. Номер державної реєстрації теми - 0112U002228, НТУУ «КПІ» - 2542-п.**
- 2. Науковий керівник -** д.т.н., проф. Гомеля М.Д., Гомеля Н.Д., Gomelya Nikolay D.
- 3. Суть розробки, основні результати.**

Вивчено процеси освітлення низькомінералізованих та морських вод з використанням додаткових реагентів. Встановлено можливість використання та ефективність в процесах освітлення різних типів коагулянтів та флокулянтів, відібрані найбільш придатні з них для освітлення низькомінералізованих, визначено оптимальні дози реагентів, умови їх використання, встановлено лімітуючі фактори, що визначають ефективність знебарвлення з допомогою хімічних реагентів. Вивчено процеси реагентного пом'якшення вод цього типу. Досліджено умови отримання якісного перміату при попередній стабілізаційній обробці води. Встановлено, що подальша обробка води на баромембранних установках дозволяє отримати в якості перміату до 90 – 95 % від початкового об'єму. При цьому значна кількість води повертається в технологічний процес після переробки концентратів реагентними, електрохімічними чи іонообмінними методами.

Досліджено процеси вилучення сульфатів із водних розчинів з використанням сполук кальцію та барію. Встановлено, що вилучення сульфатів з розчину сульфату натрію з допомогою вапна можливе лише при нейтралізації лужних розчинів, що утворюються після додавання вапна та гідроксоалюмінату натрію. Вивчено процеси очищення води від сульфатів з одночасним її пом'якшенням при обробці вапном та металевим алюмінієм. Показано, що ефективність процесу зростає при збільшенні надлишку вапна та алюмінію, а також при видаленні залишку вапна з допомогою вуглекислого газу. Встановлено, що лімітуючою стадією процесу є дифузія розчину до поверхні металу, а ступінь вилучення сульфатів досягає високого значення при температурі 20 °С незалежно від початкової їх концентрації у воді. На основі проведених досліджень створенні ефективні процеси попередньої обробки води, виходячи із характеристик природних вод, з досягненням необхідної стабільності води для забезпечення високого виходу перміату при мінімальних об'ємах рідких відходів – концентратів.

Досліджено застосування методу електролізу в електролізерах з іонообмінними мембранами для переробки хлормістких концентратів та регенераційних розчинів з отриманням кислоти, лугу, реагентів для знезараження води. Встановлено, що наявність кислоти або лугу в робочому розчині мало впливає на ефективність процесу. В цілому, можна сказати, що при електролізі кислих розчинів знижується вихід за струмом лугу, а при електролізі лужного розчину знижується вихід за струмом кислоти. Щодо ефективності електрохімічних методів переробки регенераційних розчинів, то можна сказати, що вона насамперед визначається концентраціями кислоти та лугу, які можна отримати в результаті реалізації даних процесів. Сфера використання отриманих реагентів значно розширюється при досягненні високих концентрацій (20 % і вище). При низьких концентраціях кислоти та лугу їх повторне використання буде дуже обмеженим. В загальному випадку, електродіаліз можна ефективно застосовувати для переробки кислих, нейтральних та лужних відпрацьованих регенераційних розчинів сульфату натрію з отриманням кислоти та лугу.

Створено маловідходну технологію демінералізації солонуватих вод. В основу розробки покладено результати, отримані при стабілізаційній обробці води з допомогою слабокислотного катіоніту в кислій формі та результати по вилученню сульфатів із концентратів при їх пом'якшенні вапном. В технологічній схемі попереднє освітлення води проводять шляхом обробки коагулянтном та флокулянтном при двохстадійному фільтруванні. Для стабілізації води щодо осадковідкладень на мембрані воду пропускають через катіонообмінний фільтр, заповнений слабокислотним катіонітом в кислій формі. При цьому лужність розчину знижується до нуля, рН знижується до 2,7–4,0, концентрація іонів кальцію - до значень, менших 1,50 мг-екв/дм³. Тому навіть при ступені відбору перміату більше 90 % концентрація сульфату кальцію в концентраті не перевищує 20 мг-екв/дм³ (1360 мг/дм³), що значно нижче розчинності гіпсу у воді. Для знезараження води використовують електролізер, який забезпечує утворення гіпохлориту натрію із розчину хлористого натрію. Розчин хлориду натрію готують з використанням очищеної води, що не пройшла стадію мінералізації. Схема знесолення морської води передбачає пом'якшення води на іонообмінних фільтрах, що забезпечує надійну роботу мембран. Регенерація іонітів здійснюється концентратом перед скидом у море. Відбір перміату визначається селективністю мембран та осмотичним тиском.

Изучены процессы осветления низкоминерализованных и морских вод с использованием дополнительных реагентов. Установлена возможность использования и эффективность в процессах осветления разных типов коагулянтов и флокулянтов, отобранные наиболее пригодные из них для осветления низкоминерализованных,

определены оптимальные дозы реагентов, условия их использования, установлено лимитирующие факторы, которые определяют эффективность обесцвечивания с помощью химических реагентов. Изучены процессы реагентного умягчения вод этого типа. Исследованы условия получения качественного пермиата при предварительной стабилизационной обработке воды. Установлено, что дальнейшая обработка воды на баромембранных установках позволяет получить в качестве пермиата до 90-95 % от начального объема. При этом значительное количество воды возвращается в технологический процесс после переработки концентратов реагентными, электрохимическими или ионообменными методами.

Исследованы процессы извлечения сульфатов из водных растворов с использованием соединений кальция и бария. Установлено, что извлечение сульфатов из раствора сульфата натрия с помощью извести возможно лишь при нейтрализации щелочных растворов, которые образуются после добавления извести и гидроксоалюмината натрия. Изучены процессы очистки воды от сульфатов с одновременным ее умягчением при обработке известью и металлическим алюминием. Показано, что эффективность процесса возрастает при увеличении избытка извести и алюминия, а также при удалении остатка извести с помощью углекислого газа. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является диффузия раствора к поверхности металла, а степень извлечения сульфатов достигает высокого значения при температуре 20 °С независимо от начальной их концентрации в воде. На основе проведенных исследований созданы эффективные процессы предварительной обработки воды, исходя из характеристик природных вод, с достижением необходимой стабильности воды для обеспечения высокого выхода пермиата при минимальных объемах жидких отходов - концентратов.

Исследовано применение метода электролиза в электролизерах с ионообменными мембранами для переработки хлорсодержащих концентратов и регенерационных растворов с получением кислоты, щелочи, реагентов для обеззараживания воды. Установлено, что наличие кислоты или щелочи в рабочем растворе мало влияет на эффективность процесса. В целом, можно сказать, что при электролизе кислых растворов снижается выход по току щелочи, а при электролизе щелочного раствора снижается выход по току кислоты. Относительно эффективности электрохимических методов переработки регенерационных растворов, то можно сказать, что она, прежде всего, определяется концентрациями кислоты и щелочи, которые можно получить в результате реализации данных процессов. Сфера использования полученных реагентов значительно расширяется при достижении высоких концентраций (20 % и выше). При низких концентрациях кислоты и щелочи их повторное использование будет очень ограниченным. В общем случае, электродиализ можно

эффективно применять для переработки кислых, нейтральных и щелочных отработанных регенерационных растворов сульфата натрия с получением кислоты и щелочи.

Создано малоотходную технологию деминерализации солоноватых вод. В основу разработки положены результаты, полученные при стабилизационной обработке воды с помощью слабокислотного катионита в кислой форме и результаты по извлечению сульфатов из концентратов при их умягчении известью. В технологической схеме предварительное осветление воды проводят путем обработки коагулянтом и флокулянтом при двухэтапном фильтровании. Для стабилизации воды относительно осадкоотложений на мембране воду пропускают через катионообменный фильтр, заполненный слабокислотным катионитом в кислой форме. При этом щелочность раствора снижается до нуля, рН снижается до 2,7-4,0, концентрация ионов кальция - до значений, меньших 1,50 мг-екв/дм³. Поэтому даже при степени отбора пермиата более 90 % концентрация сульфата кальция в концентрате не превышает 20 мг-екв/дм³ (1360 мг/дм³), что значительно ниже растворимости гипса в воде. Для обеззараживания воды используют электролизер, который обеспечивает образование гипохлорита натрия из раствора хлористого натрия. Раствор хлорида натрия готовят с использованием очищенной воды, которая не прошла стадию минерализации. Схема обессоливания морской воды предусматривает умягчение воды на ионообменных фильтрах, которые обеспечивают надежную работу мембран. Регенерация ионитов осуществляется концентратом перед сбросом в море. Отбор пермиата определяется селективностью мембран и осмотическим давлением.

The processes of illumination of low mineralized and salt waters are studied with the use of additional reagents. Possibility of the use and efficiency are set in the processes of illumination of different types of coagulants and flokulants, selected most suitable from them for illumination of low mineralized, the optimal doses of reagents, condition of their use are certain, limiting factors that determine efficiency of discolouration with the help of chemical reagents are set. The processes of the reagent softening of waters of this type are studied. The terms of receipt of quality filtrate are investigational at previous stabilizing treatment of water. It is set that further treatment of water on baromembrane options allows to get as filtrate to 90 - 95 % from an initial volume. Thus the far of water goes back into a technological process after processing of concentrates of reagents, by electrochemical or ionic exchange methods.

The processes of exception of sulfates are investigational from water solutions with the use of connections of calcium and barium. It is set that the exception of sulfates from solution of sulfate of natrium with the help of lime is possible only during neutralization of alkaline solutions that appear after addition of lime and aluminate natrium. The processes of water treatment are studied

from sulfates with her simultaneous softening at treatment a lime and metallic aluminium. It is shown that efficiency of process grows at the increase of surplus of lime and aluminium, and also at moving away of remain of lime with the help of carbon dioxide. It is set that the limiting stage of process is diffusion of solution to the surface of metal, and the degree of exception of sulfates arrives at a high value at a temperature 20 °C regardless of their initial concentration in water. On the basis of undertaken studies creation effective processes of previous treatment of water, going out descriptions of natural waters, with the achievement of necessary stability of water for providing of high exit of filtrate at the minimum volumes of liquid wastes - concentrates.

Application of method of electrolysis is investigational in electrolyzers with ionic exchange membranes for processing of chlorine capacious concentrates and regeneration solutions with the receipt of acid, meadow, reagents for the disinfestation of water. It is set that the presence of acid or meadow in working solution small influences on efficiency of process. On the whole, it be possible to say, that at the electrolysis of sour solutions going goes down beyond the current of meadow, and at the electrolysis of alkaline solution going goes down beyond the current of acid. In relation to efficiency of electrochemical methods of processing of regeneration solutions, then it is possible to say, that she is first of all determined by the concentrations of acid and meadow, that can be got as a result of realization of these processes. The sphere of the use of the got reagents considerably broadens at the achievement of high concentrations (20 % and higher). At the subzero concentrations of acid and meadow them the repeated use will very limit. In general case, an electro dialysis can be effectively applied for processing of sour, neutral and alkaline exhaust regeneration solutions of sulfate of natrium with the receipt of acid and meadow.

Low wastes technology of demineralization of low mineralized waters is created. The results got at stabilizing treatment of water with the help of subacid cationite in a sour form and results on the exception of sulfates from concentrates at their softening by a lime are fixed in basis of development. In a flowsheet previous illumination of water is conducted by treatment a coagulant and flokulant at twophasic filtration. For stabilizing of water in relation to to sediment of deposit on a membrane water is skipped through the cation-exchange filter filled by a subacid cationite in a sour form. Thus lye of solution goes down to the zero, pH goes down to 2,7-4,0, concentration of ions of calcium - to the values less 1,50 mg-ecv/dm³. Therefore even at the degree of selection of filtrate a more than 90 % concentration of sulfate of calcium in a concentrate does not exceed 20 mg-ecv/dm³ (1360 mg/dm³), that considerably below to solubility of gypsum in water. For the disinfestation of water use an electrolyzer that provides formation of hypochlorite of natrium from solution of chlorous natrium. Solution of chloride of natrium is prepared with the use of the cleared water that did not pass the stage of mineralized. The chart of demineralization of salt water envisages softening of water on ion-exchange filters, that provides reliable work of membranes. The

regeneration of ion-exchangers comes true by a concentrate before an upcast in a sea. The selection of filtrate is determined by selectivity of membranes and osmolality.

4. Наявність охоронних документів на об'єкти права інтелектуальної власності.

- Патент на корисну модель 43184. Спосіб очищення мінералізованих вод / Згуровський М.З., Гомеля М.Д., Рисухін В.В., Ільченко М.Ю., Радовенчик В.М., Камасв В.С., Черноволов Г.Ю. – опубл. 10.08.2009. – Бюл. №15, 2009.

– Патент на корисну модель № 43183. Спосіб відновлення регенераційних розчинів натрій-катионного пом'якшення води / М.З.Згуровський, І.М.Гомеля, В.В.Рисухін та ін. – опубл. 10.08.2009. Бюл. №15, 2009.

– Пат. № 43182, Україна. Спосіб пом'якшення та знесолення високомінералізованих вод з сульфат-аніонами / М.З.Згуровський, М.Д.Гомеля, В.В.Рисухін та ін. (Україна). – опубл. 10.08.2009. Бюл. №15, 2009.

– Патент на корисну модель №68470. Спосіб пом'якшення шахтних вод / Шаблій Т.О., Резніков С.Ю., Узбек Р.В., Кулікова А.Г., Голтвяницька О.В., Гомеля М.Д.- опубл.- 26.03.2012. – Бюл. № 6.

- Патент на корисну модель №69566. Спосіб запобігання утворенню накипу та корозії в водоциркуляційних системах охолодження / Шаблій Т.О., Резніков С.Ю., Узбек Р.В., Івченко В.В., Тамазашвілі А.Т., Гомеля М.Д. – опубл. - 10.05.2012. – Бюл. №9.

- Патент на корисну модель №69153. Спосіб пом'якшення та очищення стічних вод від сульфат-іонів / Гомеля М.Д., Шаблій Т.О., Трус І.М. – опубл. 25.04.2012. – Бюл. №8

- Патент на корисну модель №82022. Спосіб отримання інгібітора накипоутворення та корозії металів у водному середовищі / Гомеля М.Д., Рудковська О.В., Омельчук Ю.А., Радовенчик В.М. - опубл. 10.07.13. – Бюл. № 13.

5. Порівняння зі світовими аналогами.

Результати відповідають світовому рівню, а підходи до баромембранного очищення мінералізованих вод з їх попередньою обробкою для часткового знесолення та наступна переробка елюатів дозволяють збільшити відбір перміату до 90 – 95 %, що не реалізується сьогодні на жодному підприємстві зарубіжжя і не має аналогів у світовій практиці водопідготовки.

6. Економічна привабливість для просування на ринок

Впровадження у виробництво розроблених технологій попередньої підготовки води перед баромембранним знесоленням з наступною переробкою отриманих концентратів

дозволить на 10 -15 % збільшити вихід якісної питної води, одночасно зменшивши відповідно кількість рідких відходів, що потребують додаткової обробки. В результаті такої комплексної обробки води її вартість може бути зменшена у 2 – 3 рази, що дозволить забезпечити регіони з дефіцитом питної води дешевою якісною водою. Собівартість отримання води питної якості баромембранними методами знизиться із 5,5 до 4,74 грн/м³.

7. Стан готовності розробки.

Синтезовані та випробувані реагенти для попередньої обробки води перед баромембранним очищенням, розроблені макети необхідного обладнання для електрохімічної переробки концентратів, відпрацьовані відповідні технології і розроблені технологічні рекомендації щодо ефективного застосування експериментальних зразків. Можлива розробка дослідно-промислових зразків нового устаткування, адаптація розроблених реагентів до технологічних процесів існуючих станцій водопідготовки та водоочищення.

8. Існуючі результати впровадження.

Проведені успішні випробування розроблених технологій на Алчевському заводі питної води підтверджують їх високу ефективність та екологічну доцільність.

9. Назва організації, телефон, E-mail

НТУУ"КПІ", інженерно-хімічний факультет, кафедра екології та технології рослинних полімерів,

236-60-82, m.gomelya@kpi.ua

10. Перелік публікацій за матеріалами досліджень за період виконання розробки

1. Мешкова–Клименко Н.О., Епоян С.М., Гомеля М.Д. и ін. Інтенсифікація технологічних процесів комплексного очищення стічних вод промислово–урбаністичних центрів. – К.: ІКХХВ, 2013. – 239 с.
2. Гомеля М.Д., Радовенчик В.М., Шаблій Т.О. Основи проектування очисних споруд / Навчальний посібник з грифом МОН. – К.: "Інфодрук", 2013. – 175 с.
3. Голтвяницька О.В., Шаблій Т.О., Гомеля М.Д., Ставська С.С. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води // Східно – Європейський журнал передових технологій, 2012. - №1. – С. 40 – 44.

4. Гомеля М.Д., Чеверда О.П., Шаблій Т.О. Вилучення нітратів із очищених комунально-побутових стічних вод // Східно – Європейський журнал передових технологій, 2012. - №2. – С. 33 – 36.
5. Шаблій Т.О. Синтез коагулянтів для інтенсифікації процесів освітлення води // Східно – Європейський журнал передових технологій, 2012. - №5. – С. 23 – 28.
6. Гомеля М.Д., Глушко О.В., Омельчук Ю.А., Камаєв В.С. Електрохімічне вилучення іонів нікелю з нейтральних та кислих регенераційних розчинів // Східно – Європейський журнал передових технологій, 2012. - №6. – С. 26 – 29.
7. Рисухін В.В., Глушко О.В., Макаренко І.М. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту DAWEX MAC 3 на ефективність його регенерації // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 34. – С. 137 – 145.
8. Рисухін В.В., Носачова Ю.В., Гомеля М.Д. Вилучення сульфат-іонів з вод з підвищеним рівнем мінералізації при їх реагентному пом'якшенні // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012. – № 3. – С. 16 – 20.
9. Макаренко І. М., Глушко О.В., Рисухін В.В., Малін В.П. Застосування слабокислотного катіоніту Dawex MAC -3 для стабілізаційної обробки води // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2012. - № 3/6. – С. 16-20
10. Рисухін В.В., Носачова Ю.В., Гомеля М.Д. Вилучення сульфат-іонів з вод з підвищеним рівнем мінералізації при їх реагентному пом'якшенні // Вісник Вінницького політехнічного інституту. - №3. – 2012. – С. 16-20.
11. Голтвяницька, Т.О. Шаблій, В.С. Камаєв, М.Д. Гомеля. Підвищення ефективності реагентного пом'якшення води за допомогою алюмініймістких коагулянтів // Вісник Вінницького політехнічного інституту, 2012. – №4. – С. 12 – 15.
12. Шаблій Т.О. Розробка доступних коагулянтів для інтенсифікації освітлення природних вод // Східно–європейський журнал передових технологій, 2012. – №6/6(60). – С. 6–11.
13. Трус І. М., Грабітченко В. М., Гомеля М. Д. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 4/6 (64). – С. 10-13.
14. Трус І. М., Гомеля М. Д., Радовенчик Я.В. Спосіб концентрування розчинів лугу при електрохімічній переробці елюатів, що містять солі натрію // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5/6 (65). – С. 20-23.