



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(09) **SU** (11) **1125000** **A**

3 (50) В 01 D 13/02

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3513783/23-26

(22) 19.11.82

(46) 23.11.84. Бюл. № 43

(72) М.И. Пономарев, О.Р. Шендрик,
В.Д. Гребенюк, Ю.А. Антонов,
С.А. Волков и В.И. Писарук

(71) Институт коллоидной химии и хи-
мии воды им. А.В. Думанского

(53) 621.351(088.8)

(56) 1. Гребенюк В.Д. и др. Электро-
диализ умягченной шахтной воды. -

Журнал прикладной химии, 1979, 52,
№ 6, с. 1262-1266.

2. Патент Великобритании № 1487271,
кл. С 7 В, опублик. 1976.

(54)(57) 1. СПОСОБ ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ
путем электролиза в электролизи-

заторе с анионитовыми и катионито-
выми мембранами, образующими камеры
концентрирования и обессоливания, с
нанесением на катионитовые мембраны
в камерах обессоливания вещества с
катионными группами, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что, с целью повы-
шения надежности процесса за счет
уменьшения образования осадка на мем-
бранах и увеличения концентрации рас-
сола, в воду предварительно вводят
полиэлектролит с отрицательно заряжен-
ными ионогенными группами.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что в качестве поли-
электролита используют полиакриламид
или альгинат натрия в количестве
0,25-3,0 мг/л.

(09) **SU** (11) **1125000** **A**

Изобретение относится к области электрохимии и может быть использовано для деминерализации соленых вод в промышленности и коммунальном хозяйстве.

Известен способ опреснения жестких вод методом электролиза, состоящий в том, что для получения концентрированного рассола соленая вода перед опреснением подвергается глубокому умягчению [1].

Хотя этот способ позволяет получить рассолы общим содержанием до 150 г/л, он обладает рядом существенных недостатков: строительство установки требует дополнительных капитальных вложений, создания громоздкого реагентного хозяйства, постоянного снабжения установки реагентами или организации их производства на месте.

Известен способ опреснения воды путем электролиза в электролизаторе с анионитовыми и катионитовыми мембранами, образующими камеры концентрирования и обессоливания с нанесением на катионитовые мембраны в камерах обессоливания вещества с катионными группами. В частности, источником катионов может быть амин, соль амина, производное амина или четвертичного аммония [2].

Известный способ электролиза обеспечивает преимущественный перенос в рассол однозарядных катионов, что уменьшает вероятность образования осадков солей жесткости в рассольных камерах и обеспечивает концентрирование более чистого продукта - рассола соли с однозарядным катионом, чем при использовании обычных катионитовых мембран. В случае электролиза морской воды этим продуктом является рассол хлорида натрия, а нежелательными примесями, на уменьшение переноса которых направлено применение специальной катионитовой мембраны - соли, содержащие катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Эффективность разделения одно- и двухзарядных катионов в известном способе оценивается величиной специфической селективности мембраны.

$$\rho_{\sum k}^{k+2} = \frac{C_{k+2}^p C_{\sum k}^0}{C_{\sum k}^p C_{k+2}^0} \quad (1)$$

где C_{k+2}^p и $C_{\sum k}^p$ - соответственно концентрация двухзарядных и суммарная концентрация однозарядных катионов в обессоливаемой воде;

C_{k+2}^p и $C_{\sum k}^p$ - те же величины в рассоле. Концентрации выражены в г-экв/л.

Увеличению эффективности разделения ионов при неизменном составе обессоливаемой воды соответствует уменьшение величины отношения $C_{k+2}^p/C_{\sum k}^p$. Таким образом, более эффективному способу избирательного электролиза соответствует меньшая величина $R_{\sum k}^{k+2}$. В известном способе наиболее эффективное разделение одно- и двухзарядных катионов составляет 0,26. Однако, полученная степень разделения ионов невелика. При обессоливании морской воды и растворов с большим, чем в морской воде содержанием ионов SO_4^{2-} (0,05 г-экв/л) возможно образование в рассольной камере осадка сульфата кальция. В этой связи при промышленном производстве рассола хлорида натрия из морской воды последнюю перед подачей на электролизные установки необходимо подвергать предочистке от ионов Ca^{2+} .

Цель изобретения - повышение надежности процесса за счет уменьшения образования осадка на мембранах и увеличение концентрации рассола.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу опреснения воды путем электролиза в электролизаторе с анионитовыми и катионитовыми мембранами, образующими камеры концентрирования и обессоливания, с нанесением на катионитовые мембраны в камерах обессоливания вещества с катионитовыми группами, в воду предварительно вводят полиэлектролит с отрицательно заряженными ионогенными группами.

В качестве полиэлектролита используют полиакриламид или альгинат натрия в качестве 0,25-3,0 мг/л.

Химизм предлагаемого способа заключается в следующем.

Полиэлектролит с отрицательно заряженными группами, сорбируясь на образующихся в диализате частицах карбоната кальция, коагулирует взвесь, препятствует осаждению частиц CaCO_3 на катионитовой мембране и тем са-

мым уменьшает перенос ионов Ca^{2+} в рассол.

Пример 1. Опреснению в лабораторном электродиализаторе при плотности тока 1 А/дм^2 подвергают имитат сточной воды шахты Петровская ПО "Донецкуголь". В воду, поступающую на опреснение, вводят полиакриламид (ПАА) до его общей концентрации $0,25 \text{ мг/л}$. Опресненная вода с солесодержанием $0,5 \text{ г/л}$ содержит $0,2 \text{ мг-экв/л}$ ионов Ca^{2+} , что соответствует нормам на питьевую воду. Концентрация ионов кальция в рассоле с содержанием 83 г/л составляет 10 мг-экв/л .

В полученном рассоле концентрации ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} и Na^+ составляют соответственно $1 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-2}$ и $1,4 \text{ г-экв/л}$. Определяют значения величин, входящих в соотношение (1). $C_{\text{Ca}^{2+}}^0 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ г-экв/л}$; $C_{\Sigma \text{K}}^0 = 9,4 \cdot 10^{-2} \text{ г-экв/л}$; $C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{г}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ г-экв/л}$; $C_{\Sigma \text{K}}^{\text{г}} = 1,4 \text{ г-экв/л}$.

$$R_{\Sigma \text{K}}^{\text{Ca}^{2+}} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \cdot 9,4 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 9 \cdot 10^{-3}} = 0,0075.$$

Концентрация ионов Ca^{2+} в рассоле и значение специфической селективности при иных концентрациях ПАА без введения ПАА приведены в таб. 1.

Таким образом, введение ПАА в опресняемую воду уменьшает величину $R_{\Sigma \text{K}}^{\text{Ca}^{2+}}$ увеличивая тем самым избирательность электродиализа. Сопоставляя лучшие значения специфической селективности для известного $0,26$ и предлагаемого способа $0,075$ (из табл. 1 величина указана с точностью до $0,01$), можно прийти к выводу, что предлагаемый способ электродиализа позволяет в $0,26:0,075 = 3,5$ раза увеличить избирательность электродиализа. При идентичном составе обессоливаемой воды это эквивалентно снижению переноса в рассоле ионов Ca^{2+} в $3,5$ раза, что позволяет утверждать, что вероятность образования осадка на мембране уменьшается.

Пример 2. Опреснению в лабораторном электродиализаторе при плотности тока 1 А/дм^2 подвергают имитат сточной воды шахты Петровская. Условия проведения процесса идентичны описанным в примере 1.

В воду, поступающую на опреснение, вводят альгинат натрия в количестве, обеспечивающем его общую концентра-

цию в опресняемой воде 1 мг/л . В результате опреснения получают рассол с солесодержанием 106 г/л , в котором концентрация ионов Ca^{2+} составляет $14,7 \text{ мг-экв/л}$. Т.е. перенос ионов Ca^{2+} в рассол в $6,6$ раз меньше, чем в известном способе (97 мг-экв/л). В результате опреснения получают рассол, содержащий 2 г-экв/л ионов Na^+ и $14,7 \text{ мг-экв/л}$ ионов Ca^{2+} . Величина $R_{\Sigma \text{K}}^{\text{Ca}^{2+}}$ составляет $0,077$.

При различном содержании ПАА величины концентрации ионов Ca^{2+} в рассоле представлены в табл. 2.

Таким образом, введение ПАА в опресняемую воду уменьшает перенос ионов Ca^{2+} в рассол в $7-10$ раз по сравнению с известным способом (97 мг-экв/л).

При концентрациях ПАА меньших $0,25 \text{ мг/л}$ увеличивается перенос ионов Ca^{2+} в рассол и тем самым уменьшается предельно допустимая концентрация рассола, которая может быть получена в процессе электродиализа. При концентрации ПАА $0,25 \text{ мг/л}$ и более перенос Ca^{2+} в рассол практически не меняется и верхний предел концентрации ПАА определяется экономическими показателями процесса и назначением опресняемой воды. Так, если опресняемую воду предполагается использовать для питьевых целей, концентрация в ней ПАА не должна превышать 2 мг/л . В этой связи количество вводимого ПАА составляет $0,25-3,0 \text{ мг/л}$.

Как видно из приведенных данных предлагаемый способ опреснения жестких вод электродиализом в присутствии полиэлектролита с отрицательно заряженными ионогенными группами позволяет увеличить концентрацию получаемого рассола в $2,8-3,4$ раза. По сравнению с известным способом, при котором концентрация рассола не должна превышать $33-35 \text{ г/л}$. Как видно для дальнейшей переработки рассола последний должен доупариваться до 300 г/л , затраты на утилизацию рассола уменьшаются в $2,8-3,4$ раза. Кроме того, предлагаемый способ позволяет предотвратить осадкообразование на ионообменных мембранах и обеспечить надежную работу электродиализатора. Указанные преимущества предлагаемого способа достигаются за счет уменьшения в $5-10$ раз переноса ионов Ca^{2+} в рассол по сравнению с известным способом.

Т а б л и ц а 1

Концентрация ПАА в опресняемой воде, мг/л	0	0,1	0,25	0,5	1,0
Концентрация ионов Ca^{2+} в рассоле, мг-экв/л	100	22	10	14	12
$R_{\Sigma k}^{\text{Ca}^{2+}}$	0,55*	0,16	0,08	0,10	0,09

* Концентрация иона Na^+ в рассоле составляет от 1,9 г-экв/л.

Т а б л и ц а 2

Концентрация ПАА в опресняемой воде, мг/л	0,1	0,25	0,5	1,0
Концентрация ионов Ca^{2+} в рассоле, мг/экв/л	22	10	14	12

Редактор Н. Яцولا

Составитель Г. Зобнин
Техред Л. Коцубняк

Корректор О. Тигор

Заказ 8351/6

Тираж 681

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПЛ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4