

при которых достигается максимальный выход лактида при синтезе его из молочной кислоты, описан процесс сополимеризации лактида и гликолида. Для анализа полученного сополимера предложен метод ЯМР ^1H -спектроскопии. Результатом работы является способ получения биоразлагаемого сополимера — полилактид-гликолида с высоким выходом за счет уменьшения осмоления реакционной смеси и выбора оптимальных параметров проведения процесса.

Ключевые слова: гликолид, L-лактид, полимеризация с раскрытием цикла, биоразлагаемые полимеры.

I.I. Gaydarzhi, A.M. Ustuyanova, B.V. Kunshenko. Synthesis of biodegradable L-lactide/glycolide copolymer. Biodegradable polymers are used in the manufacture of packaging materials, medicine, pharmaceuticals and other industries. The aim of the work is to study the influence of process parameters of synthesis of lactide and glycolide upon the product yield, and to investigate the structure of their copolymer. The results can be used to produce a copolymer of lactide and glycolide in vitro. We used the gravimetric analysis, as well as ^1H NMR spectroscopy methods. In this paper the synthesis of lactide and glycolide is described, and the conditions are listed under which the maximum yield is achieved in synthesizing lactide from lactic acid; the process of copolymerization of lactide and glycolide is described as well. For the copolymer analysis the ^1H NMR spectroscopy method is proposed. The result of the work is the method for preparing a biodegradable copolymer, polylactide-glycolide with a high yield obtained by reducing the gumming of the reaction mixture and the choice of the optimal parameters of the process.

Keywords: glycolide, l-lactide, ring-opening polymerization, biodegradable polymers.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 3 мая 2014 г.

УДК 66.065.31+628.164/.165

І.М. Макаренко, канд. техн. наук, ст. нучн. співроб.,
І.М. Трус, магістр,
В.М. Грабітченко, магістр,
Нац. техн. ун-т України “КПІ”, м. Київ

ІОНООБМІННЕ ЗНЕСОЛЕННЯ ТА ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОД ІЗ ПІДВИЩЕНИМИ РІВНЯМИ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ТА ЖОРСТКОСТІ

Вступ. В південних та південно-східних областях України відчувається дефіцит прісної води для питного забезпечення, промислового споживання. Солевміст води в річках на території Донбасу перевищує допустимий, тому вона є непридатною для використання в системах централізованого побутово-питного водопостачання. Але через дефіцит прісної води в комунальних мережах, а також на промислових підприємствах, на теплоелектростанціях, в котельнях широко використовують воду із підвищеним рівнем мінералізації ($>1000 \text{ мг/дм}^3$) та високою жорсткістю та лужністю ($>7 \text{ мг-екв/дм}^3$).

Така ситуація в промислових областях сходу і півдня, в ряді районів центральної України створилася завдяки потужним підприємствам добувної промисловості, скиду промислових стоків при значному дефіциті прісної води в існуючих джерелах водопостачання. Через скид промислових стічних вод значно зростає рівень мінералізації в р. Сіверський Донець та ін. водних

DOI: 10.15276/opus.1.43.2014.40

© І.М. Макаренко, І.М. Трус, В.М. Грабітченко, 2014

об'єктах. В значній мірі стік формується за рахунок скиду шахтних вод. Опріснення солоних вод дозволяє одночасно вирішувати дві основні проблеми — зниження дефіциту прісної води і попередження надмірного засолення поверхневих джерел водопостачання. При цьому в технологіях опріснення води дуже важливо не допустити накопичення концентратів та елюатів із високим вмістом солей. Розробки щодо знесолення та пом'якшення води можна вважати успішними лише у випадку створення ефективних процесів переробки засолених розчинів — відходів в технологіях опріснення природних та стічних вод.

Тому створення маловідходних технологій демінералізації води є актуальною задачею, що дозволяє знизити скиди мінералізованих розчинів, покращити стан поверхневих водойм та вирішити проблему забезпечення населення та промислових підприємств якісною водою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Доцільність застосування іонного обміну визначається складом мінералізованих вод і оптимальними умовами проведення процесів сорбції іонів, десорбції і переробки сорбатів. Для вилучення мінеральних солей в іонообмінних процесах на першій стадії застосовують катіоніти в кислій формі для видалення катіонів, після чого на наступному етапі відбувається сорбція хлоридів і сульфатів на аніоніті в OH^- формі. Зазвичай кислі розчини, що утворюються після катіонообмінних фільтрів, нейтралізують на аніоніті, що знаходиться в OH^- формі. Описано процеси знесолення та пом'якшення води при обробці на аніонітах в основній формі [1, 2]. З іншої сторони, відомо, що при баромембранному опрісненні води утворюються концентрати із високим вмістом солей, включаючи іони жорсткості, сульфати та/або хлориди. Реагентні методи переробки розчинів, що містять сульфати та іони жорсткості, передбачають застосування великої кількості дорогих високоосновних алюмінієвих коагулянтів. А при високому вмісті хлоридів дані методи взагалі є неефективними. Тому доцільним є вивчення процесів переробки засолених концентратів із застосуванням аніонітів в основній формі.

Метою дослідження є вивчення процесів сорбції хлоридів, сульфатів та пом'якшення розчинів із підвищеними рівнями мінералізації і жорсткості на високо основному аніоніті АВ-17-8 без попередньої обробки на катіоніті. Це дозволить запобігти утворенню кислих регенераційних розчинів. Крім того, при пропусканні розчину через аніоніт відбувається підключення води за рахунок обміну хлоридів та сульфатів на гідроксид аніони, що сприяє переходу бікарбонату кальцію в карбонат і гідролізу солей магнію, що дозволить очищати воду від хлоридів та сульфатів і значно її пом'якшувати.

Викладення основного матеріалу. Процеси очищення води від хлоридів і сульфатів відбуваються при використанні аніоніту АВ-17-8 в OH^- формі. Як середовище використовується модельний розчин, близький за складом до концентрату зворотньоосмотичного знесолення води ($\text{Ж}=40,00$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Ca}^{2+})=10,75$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Mg}^{2+})=29,25$ мг-екв/дм³, $\text{L}=3,70$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{SO}_4^{2-})=30,20$ мг-екв/дм³, $\text{C}(\text{Cl}^-)=8,50$ мг-екв/дм³, $\text{pH}=8,89$). Даний розчин пропускається через аніоніт АВ-17-8 в OH^- формі об'ємом 20 см³, при цьому витрати води становлять 10...15 см³/хв (швидкість фільтрування — 2,12...3,18 м/год).

Після відбору кожних 100 см³ розчину він відстоюється дві години, аналізується на вміст хлоридів, сульфатів, іонів жорсткості та визначають лужність і рН. Сульфати визначаються фотометричним методом, хлориди — методом Мора, лужність та жорсткість за стандартними методиками. При проведенні регенерації відбираються проби по 20 см³. Витрата регенераційного розчину становить 1...2 см³/хв (швидкість фільтрування — 0,2...0,4 м/год). В кожній пробі визначається лужність, вміст хлоридів і сульфатів.

Повна обмінна динамічна ємність (ПОДЕ) іоніту визначається, виходячи з маси сорбованих іонів на аніоніті,

$$\text{ПОДЕ} = \frac{\sum (C_{\text{поч.}} - C_i) V_{\text{п}}}{V_i},$$

де $C_{\text{поч.}}$ — початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³;

C_i — концентрація іонів в i -й пробі після сорбції, мг-екв/дм³;

V_n — об'єм проби, см³;

V_i — об'єм іоніту, см³.

Ступінь регенерації іоніту після пропускання n проб регенераційного розчину розраховується як відношення маси десорбованих і сорбованих іонів

$$Z_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i^d}{M_c} \cdot 100 \%,$$

де M_i^d — кількість десорбованих іонів з i -ю пробю регенераційного розчину, мг-екв/дм³;

M_c — кількість сорбованих іонів, мг-екв/дм³.

Для оцінки ефективності процесу в реальних умовах, коли процеси сорбції-регенерації повторюються багаторазово, в даній роботі проведено 6 циклів сорбції-регенерації. Крім того, для уникнення осадовідкладення на іоніті за низьких швидкостей фільтрування перед регенерацією аніоніту (після трьох циклів сорбції-регенерації), крім звичайного спущування іоніту застосовується обробка його ультразвуком (частота — час обробки 10 хв).

Результати. Про ефективність пом'якшення концентрату та сорбції хлоридів і сульфатів на аніоніті АВ-17-8 можна судити по вихідним кривим сорбції (рис. 1.). Як видно, жорсткість в перших 400 см³ концентрату знижується до 1,2...2,0 мг-екв/дм³, при цьому концентрація хлоридів становить 0,10...0,12 мг-екв/дм³ при підвищенні рН до 10,2...10,6 В перших 300 см³ обробленого концентрату відбувається повне вилучення сульфатів.

При змішуванні перших 0,5 дм³ обробленого концентрату отримуємо розчин з наступними характеристиками: Ж=4,8 мг-екв/дм³, $C(\text{Ca}^{2+})=0,53$ мг-екв/дм³, $C(\text{Mg}^{2+})=4,27$ мг-екв/дм³, $C(\text{SO}_4^{2-})=2,98$ мг-екв/дм³ (143 мг/дм³), $C(\text{Cl}^-)=1,06$ мг-екв/дм³ (38 мг/дм³), що є допустимим для скиду у водойми після корекції рН. Слід відмітити, що при відстоюванні суміші розчинів протягом 5 діб рН знижується до 8,2...8,5, а вміст іонів магнію до 2...3 мг-екв/дм³.

Ємність аніоніту по сульфатам становить 1032 мг-екв/дм³ і є більшою, ніж ємність по хлоридам (185 мг-екв/дм³ при сорбції до проскоку і 36,0 мг-екв/дм³ при визначенні ПОДЕ). При цьому, як видно з рис. 1, спочатку відбувається сорбція сульфатів і хлоридів, після чого відбувається витіснення хлоридів з аніоніту сульфатами у зв'язку з більшою селективністю по дво-зарядним іонам порівняно з однозарядними.

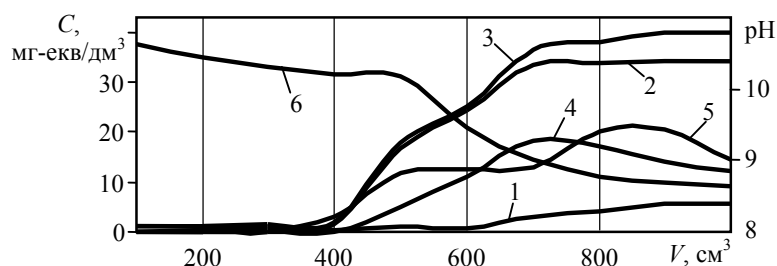


Рис. 1. Залежність концентрації іонів кальцію, магнію, жорсткості, хлоридів, сульфатів та pH від пропущеного розчину через аніоніт АВ-17-8 в ОН формі ($V=20$ см³): $[\text{Ca}^{2+}]$ (1); $[\text{Mg}^{2+}]$ (2); Ж (3); $[\text{Cl}^-]$ (4); $[\text{SO}_4^{2-}]$ (5); pH (6)

Ефективність процесів іонообмінного очищення води оцінюється за значеннями обмінної ємності іоніту в процесі сорбції і по ефективності його регенерації.

Результати по сорбції хлоридів і сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в основній формі при 6-кратній сорбції і регенерації приведені на рис. 2.

Як видно сорбція хлоридів в більшості випадків визначається не стільки ефективністю регенерації іоніту, як сорбцією сульфатів, присутніх у воді. При цьому на першому етапі очищен-

ня води відбувається ефективна сорбція як хлоридів, так і сульфатів із значним підлужненням води, що в цілому сприяє її ефективному пом'якшенню. В подальшому при сорбції сульфатів, селективність іоніту по яких вища в порівнянні із хлоридами, відбувається витіснення хлоридів із іоніту за рахунок сорбції еквівалентної кількості сульфатів. Тому ємність іоніту по хлоридах є невисокою і складає від 0,023 мг-екв/дм³ (після першої регенерації та повторної сорбції) до 0,157 мг-екв/дм³ (після 5-ї регенерації та 6-го циклу сорбції). Ємність іоніту по сульфатах після регенерації дещо знижується у порівнянні з сорбцією на свіжому іоніті (з 1,031 мг-екв/дм³ до 0,770...0,886 мг-екв/дм³). При цьому в більшості випадків ПОДЕ іоніту по сульфатах не залежить від числа регенерацій іоніту і перевищує 0,800 мг-екв/дм³. Сумарна ПОДЕ по хлоридах і сульфатах складає 1,067 мг-екв/дм³ при сорбції на свіжому іоніті і відповідно 0,840; 0,883; 1,051; 1,008; 1,025 мг-екв/дм³ після 1-ї, 2-ї, 3-ї, 4-ї та 5-ї регенерацій. Деяке зниження ємності іоніту по хлоридах і сульфатах після першої та другої регенерації можна пояснити тим, що концентрація луку в регенераційних розчинах в цих випадках знаходиться на рівні 0,835Н та 0,889Н відповідно. В усіх інших випадках як регенераційні розчини використовують 1Н розчин NaOH. При цьому в усіх випадках, незалежно від кількості циклів регенерації, ПОДЕ іоніту по сульфатах і хлоридах перевищує 1,0 мг-екв/дм³.

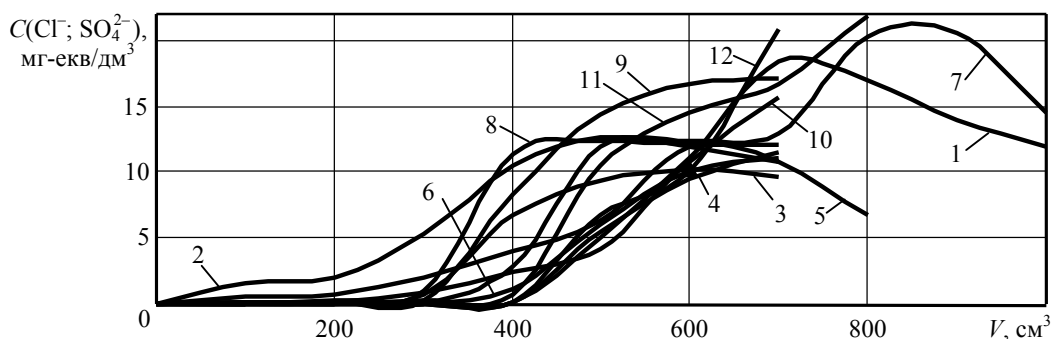
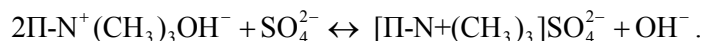
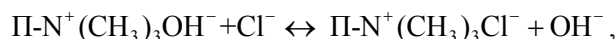


Рис. 2. Вплив числа регенерацій іоніту АВ-17-8 (ОН форма) ($V_i=20 \text{ см}^3$) на динаміку сорбції хлоридів та сульфатів із концентрату баромембранного очищення води: $[\text{Cl}^-]$ (1, 2, 3, 4, 5, 6); $[\text{SO}_4^{2-}]$ (7, 8, 9, 10, 11, 12). Сорбція: на свіжому іоніті в ОН формі (1, 7); після регенерації: 1-ї (0,835 Н NaOH) (2; 8); 2-ї (0,889 Н NaOH) (3; 9); 3-ї (1 Н NaOH) (4, 10); 4-ї (1 Н NaOH) (5, 11); 5-ї (1 Н NaOH) (6, 12)

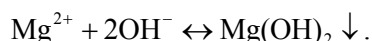
Відомо, що при обробці водних розчинів, включаючи і концентрати баромембранного очищення води, лугом або іншими основними реагентами відбувається їх пом'якшення. Як видно з рис.1 при пропусканні концентрату через аніоніт АВ-17-8 в основній формі також відбувається його пом'якшення за рахунок обміну хлоридів і сульфатів на гідроксид аніони за реакціями



Проте сам процес пом'якшення води при її підлужненні проходить не завжди ефективно, тому що залежить як від температури, так і від концентрації карбонатів у воді, а також від рН середовища. При низьких концентраціях карбонатів неефективно зв'язуються іони кальцію за реакцією



При рН нижчих 11 погано гідролізуються іони магнію



Необхідно визначити, як змінюється ефективність пом'якшення концентрату при багаторазовому використанні іоніту (рис. 3). Найкраще пом'якшення води відбувається при фільтру-

ванні концентрату через свіжий іоніт в OH^- формі. В усіх інших випадках пом'якшення концентрату менш ефективно і залежить головним чином не від числа регенерацій, а від концентрації лугу в регенераційному розчині. При використанні 1Н розчину NaOH при регенерації іоніту отримано кращі результати по пом'якшенню концентрату після сорбції хлоридів і сульфатів в порівнянні з регенерацією іоніту розчинами NaOH з концентрацією $\sim 0,8$ мг-екв/дм³. При цьому в більшості випадків відмічено ефективне вилучення іонів кальцію, не дивлячись на відносно невисоку карбонатну лужність вихідного розчину.

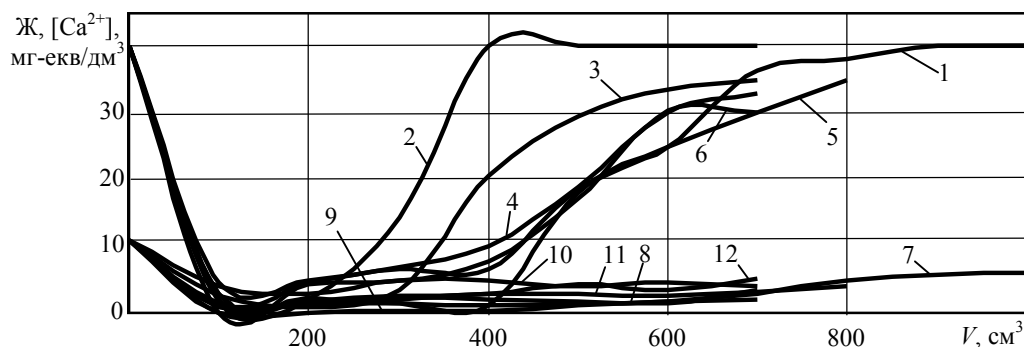


Рис. 3. Залежності ефективності пом'якшення концентрату баромембранного очищення води від пропущеного об'єму через іоніт АВ-17-8 в основній формі при багаторазовому використанні аніоніту: Ж (1, 2, 3, 4, 5, 6); $[\text{Ca}^{2+}]$ (7, 8, 9, 10, 11, 12). Фільтрування через свіжий іоніт (1, 7); іоніт після регенерації: 1-ї (2, 8); 2-ї (3, 9); 3-ї (4, 10); 4-ї (5, 11); 5-ї (6, 12)

Вилучення магнію є менш ефективним, так як рН обробленого розчину лише в перших 3-х, 4-х пробах перевищувало 11 (рис. 4). Видно, що залишкові значення рН розчину після обробки на аніоніті та його лужність зростають при збільшенні числа циклів сорбція-регенерація. При цьому після 2-го...3-го циклів регенерації дані показники змінюються мало. Очевидно, що для підвищення ефективності пом'якшення оброблених розчинів, зниження залишкових значень лужності та рН, необхідно збільшити термін відстоювання води після обробки на аніоніті.

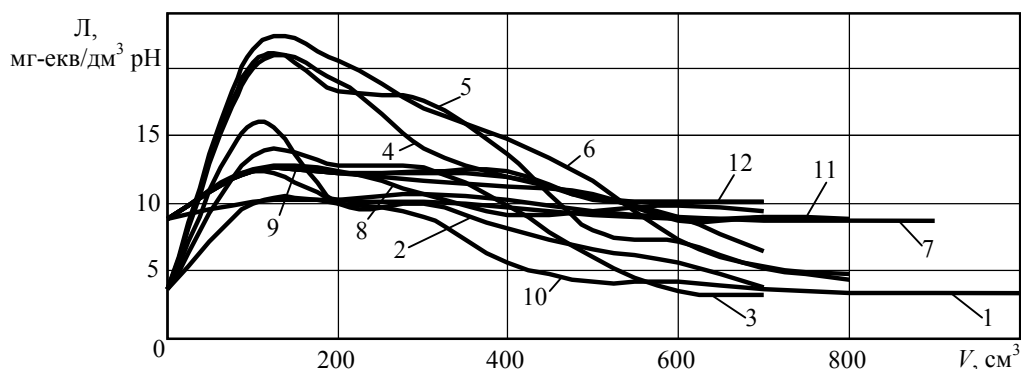


Рис. 4. Зміна лужності та рН концентрату баромембранного очищення води в залежності від пропущеного об'єму через іоніт АВ-17-8 в OH^- формі при багаторазовому його використанні: Л (1, 2, 3, 4, 5, 6); рН (7, 8, 9, 10, 11, 12). Фільтрування через свіжий іоніт (1, 7); іоніт після регенерації: 1-ї (2, 8); 2-ї (3, 9); 3-ї (4, 10); 4-ї (5, 11); 5-ї (6, 12)

Щодо десорбції хлоридів і сульфатів із аніоніту АВ-17-8, при використанні розчинів лугу, можна сказати, що ефективність процесу в основному визначається ефективністю вимивання сульфатів, які складають основну кількість сорбованих іонів. Сульфати досить добре десорбуються незалежно від циклу сорбції-регенерації. Десорбція хлоридів залежить від кількості сорбованих іонів і концентрації лугу та сульфатів в регенераційному розчині.

В усіх циклах регенерації іоніту ступінь регенерації сягає 90...100 % при витраті десяти об'ємів регенераційного розчину на один об'єм іоніту. Для того, щоб зменшити витрату лугу на регенерацію в 6-му циклі регенерації, на першому етапі використовується друга частина розчину із п'ятого циклу регенерації. Тобто, на першому етапі регенерації використовують останні п'ять об'ємів відпрацьованого розчину лугу із високим вмістом реагенту. На другому етапі використовують п'ять об'ємів чистого 1Н розчину лугу. Дані проби в подальшому доцільно використовувати для регенерації іоніту на першому етапі наступного фільтроциклу. Слід сказати, що і в даному разі ступінь десорбції хлоридів і сульфатів сягає 100 %. Після четвертого циклу сорбції хлоридів та сульфатів іоніт перед регенерацією оброблюється ультразвуком. Проте значного ефекту по регенерації іоніту та по повторній сорбції хлоридів і сульфатів дана обробка не приносить.

Запропонований спосіб переробки концентратів може бути перспективним, якщо регенераційні розчини переробляти за методикою [3], що забезпечує отримання із них розчину лугу, сірчаної кислоти та гіпохлориту натрію.

Висновки. Розроблено метод переробки концентратів, оснований на вилученні з них на високоосновному аніоніті в ОН⁻ формі хлоридів і сульфатів з одночасним їх помякшенням. Показано, що багаторазове використання аніоніту після його регенерації розчинами лугу не впливає на основні характеристики процесу очищення води від хлоридів та сульфатів при її помякшенні. Встановлено, що достатньо високої ефективності регенерації (~ 90...100 %) можна досягти при використанні 1Н розчину лугу.

Література

1. Кучерик, Г.В. Ионообменное выделение хлоридов и сульфатов из воды / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Збірник наукових праць СНУАЕтаП. — 2010. — Т. 3, № 35. — С. 129 — 136.
2. Кучерик, Г.В. Исследование процессов умягчения при деминерализации шахтных вод на анионите АВ-17-8 / Г.В. Кучерик, Ю.А. Омельчук, Н.Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2013. — № 2/11(62). — С. 35 — 38.
3. Шаблій, Т.А. Переработка отработанных щелочных и нейтральных регенерационных растворов ионообменного умягчения воды методом электролиза / Т.А. Шаблій // Энерготехнологии и ресурсосбережение. — 2010. — № 6. — С. 63 — 66.

References

1. Kucherik, G.V. Ionoobmennoye vydeleniye khloridov i sul'fatov iz vody [Ion-exchange extraction of chlorides and sulfates from water] / G.V. Kucherik, Yu.A. Omel'chuk, N.D. Gomelya // Zbirnyk naukovykh prats SNUAetaP [Coll. sci. papers of SNUNE&I]. — 2010. — Vol. 3, #35. — pp. 129 — 136.
2. Kucherik, G.V. Issledovaniye protsessov umyagcheniya pri demineralizatsii shakhtnykh vod na anionite AV-17-8 [Investigation of softening processes in demineralizing mine water on anionite AV-17-8] / G.V. Kucherik, Yu.A. Omel'chuk, N.D. Gomelya // Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredoykh tekhnologiy [East European Journal of advanced technologies]. — 2013. — #2/11(62). — pp. 35 — 38.
3. Shabliy, T.A. Pererabotka otrabotannykh shchelochnykh i neytral'nykh regeneratsionnykh rastvorov ionoobmennogo umyagcheniya vody metodom elektroliza [Recycling of waste alkaline and neutral regenerants of ion-exchange water softening by electrolysis method] / T.A. Shabliy // Energotekhnologii i resursosberezheniye [Energy Technologies and Resource Saving]. — 2010. — # 6. — pp. 63 — 66.

АНОТАЦІЯ / АННОТАЦИЯ / ABSTRACT

І.М. Макаренко, І.М. Трус, В.М. Грабінченко. Іонообмінне знесолення та пом'якшення вод із підвищеними рівнями мінералізації та жорсткості. Робота виконується у відповідності до науково-дослідної тематики по створенню маловідходних технологій знесолення слабосолонуватих природних і стічних вод. Метою є вивчення процесів сорбції хлоридів та сульфатів на аніоніті АВ-17-8 в основній формі для розробки ефективного способу пом'якшення води та її демінералізації без застосування катіонітів. Науковою новизною методу є визначення залежності ефективності пом'якшення та знесолення вод з високим вмістом сульфатів, хлоридів та високим рівнем жорсткості від іонного складу води, форми іоніту, умов його регенерації. Іонообмінний метод очищення оснований на використанні

високоосновного аніоніту в OH^- формі в динамічних умовах. Практичне значення дослідження полягає в розробці зручного методу очищення шахтних вод, концентратів баромембранного знесолення води, що забезпечує створення маловідходних процесів знесолення вод з підвищеним рівнем мінералізації.

Ключові слова: іонний обмін, аніоніт, регенерація, хлориди, сульфати, пом'якшення, ультразвук.

И.Н. Макаренко, И.Н. Трус, В.Н. Грабиченко. Ионнообменное обессоливание и умягчение вод с повышенными уровнями минерализации и жесткости. Работа выполняется в соответствии с научно-исследовательской тематикой по созданию малоотходных технологий обессоливания слабосоленых природных и сточных вод. Целью является изучение процессов сорбции хлоридов и сульфатов на анионите АВ-17-8 в основной форме для разработки эффективного способа умягчения воды и её деминерализации без применения катионитов. Научной новизной метода является определение зависимости эффективности умягчения и обессоливания вод с высоким содержанием сульфатов, хлоридов и высоким уровнем жесткости от ионного состава воды, формы ионита, условий его регенерации. Ионнообменный метод очистки основан на использовании высокоосновного анионита в OH^- форме в динамических условиях. Практическое значение исследования состоит в разработке удобного метода очистки шахтных вод, концентратов баромембранного обессоливания, что обеспечивает создание малоотходных процессов обессоливания воды с повышенным уровнем минерализации.

Ключевые слова: ионный обмен, анионит, регенерация, хлориды, сульфаты, умягчение, ультразвук.

I.M. Makarenko, I.M. Trus, V.M. Grabichenko. Ion exchange demineralization and water softening with increased level of salinity and hardness. This work lies in the range of science topics on creation of low-waste demineralization technology of light-salted natural and waste water. The aim of this work is to study the sorption processes of chlorides and sulfates on anion exchange resin AV-17-8 in basic form for development effective way of water mitigation and demineralization without using cation exchange resin. Scientific novelty of such method is determination of the dependence of efficiency of softening and desalting water with high sulfate content from the ionic composition of the water, ion form and its regeneration conditions. Ion exchange method of water treatment is based on the use of high-basic anion exchange resin in OH^- form in dynamic conditions. Practical importance of this research is the development of a convenient method for treatment of mine water and baromembrane desalination concentrates of water that provide a creation of low-waste demineralization processes of water with high salinity.

Keywords: ion exchange, anionite, regeneration, chlorides, sulfates, mitigation, ultrasound.

Рецензент д-р хім. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-та Ерайзер Л.М.

Надійшла до редакції 25 березня 2014 р.