

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.12.104>

УДК 628.161.2:621.564.31

**Д.Д. Кучерук, Л.А. Деремешко, М.М. Балакіна,  
І.Я. Піщай, С.В. Ремез, В.В. Гончарук**

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ

E-mail: cola13@ukr.net

## **Електродіалізне знесолення і граничне концентрування високомінералізованих вод**

*Представлено академіком НАН України В.В. Гончаруком*

*Досліджені закономірності процесу знесолення-граничного концентрування розчинів хлориду натрію концентрацією від 10,2 до 37,7 г/дм<sup>3</sup>, які моделюють хлоридні стічні води деяких підприємств гірничовидобувної промисловості, із використанням електродіалізатора-концентратора удосконаленої конструкції, що була розроблена в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Необхідність розробки такого електродіалізатора-концентратора обумовлена потребою глибокого концентрування отриманих під час очищення стічних вод концентратів з метою полегшення їх подальшої переробки у вторинні матеріальні ресурси, оскільки електродіалізатори, що випускаються промисловістю, мало придатні для цілей значного концентрування через те, що крізь камери концентрування в таких апаратах, як і камери знесолення, прокачують вихідні розчини, що призводить до значного зниження концентрації одержуваного розсолу. Показано, що використання зазначеного електродіалізатора-концентратора дає можливість за 100 хв отримати з розчинів концентрацією 10,2, 18,8 і 37,7 г/дм<sup>3</sup> іонів Cl<sup>-</sup> ділюати, що містять їх відповідно 0,2, 0,6 і 1,0 г/дм<sup>3</sup>, і сконцентрувати розсоли у першому випадку в 10,6, у другому – у 6,7 і у третьому – в 4,0 рази. На основі результатів досліджень з урахуванням досвіду, накопиченого в Інституті в області переробки шахтних вод, розроблена принципова блок-схема очищення рудникових вод, яка базується на поєднанні вдосконаленого електродіалізу та зворотного осмосу. Комплексна переробка видалених під час очищення рудникових вод речовин передбачає їх використання у відповідних галузях; дознесолений зворотним осмосом ділюат може бути використаний для технічних потреб, а його надлишок – скинутий у водойми.*

**Ключові слова:** електродіаліз, знесолення, концентрування, ділюат, розсіл, рудникові води.

Сучасним напрямком захисту довкілля від техногенного впливу вважається впровадження систем переробки відходів виробництва у вторинні матеріальні ресурси. Проте, як правило, в отриманих після очищення концентратах вміст речовин, від яких здійснюється очищення, недостатній для їх подальшої переробки.

Цитування: Кучерук Д.Д., Деремешко Л.А., Балакіна М.М., Піщай І.Я., Ремез С.В., Гончарук В.В. Електродіалізне знесолення і граничне концентрування високомінералізованих вод. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 12. С. 104–110. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.12.104>

Концентрування розчинів — одна з основних властивостей електродіалізу. Саме завдяки їй електродіаліз наразі починає широко використовуватися в технологічних схемах. При цьому бажано досягти граничного концентрування — максимально можливої концентрації розсолу під час знесолення слабоконцентрованих розчинів [1]. Але в електродіалізаторах, що випускаються промисловістю, крізь камери концентрування, як і камери знесолення, прокачують вихідні розчини, що призводить до значного зниження концентрації одержуваного розсолу [2]. Для більшого концентрування на сьогодні використовують електродіалізні апарати з непроточними розсільними камерами, де утворення розсільного потоку відбувається за рахунок перенесення гідратованих іонів через іонообмінні мембрани [1]. Як приклад, можна навести дослідження [3], яке виконане з використанням електродіалізатора-концентратора (ЕДК) з непроточними розсільними камерами, конструкція якого була розроблена в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України (ІКХХВ). Для досягнення граничного концентрування розсолу в зазначеному апараті було потрібно 1,5–2,0 год. Інша розроблена в ІКХХВ удосконалена конструкція ЕДК передбачає розміщення іонообмінних мембран у ньому на відстані не більш як 2 мм. Під дією потоків вихідного розчину в камерах знесолення іонообмінні мембрани в розсільних камерах притискаються одна до одної, створюючи електропровідність системи, завдяки чому розсільні камери заповнюються рідиною тільки за рахунок її електроосмотичного переносу. Як результат, до розсільної камери сконцентрований розсіл починає надходити відразу з початку подачі напруги на електроди.

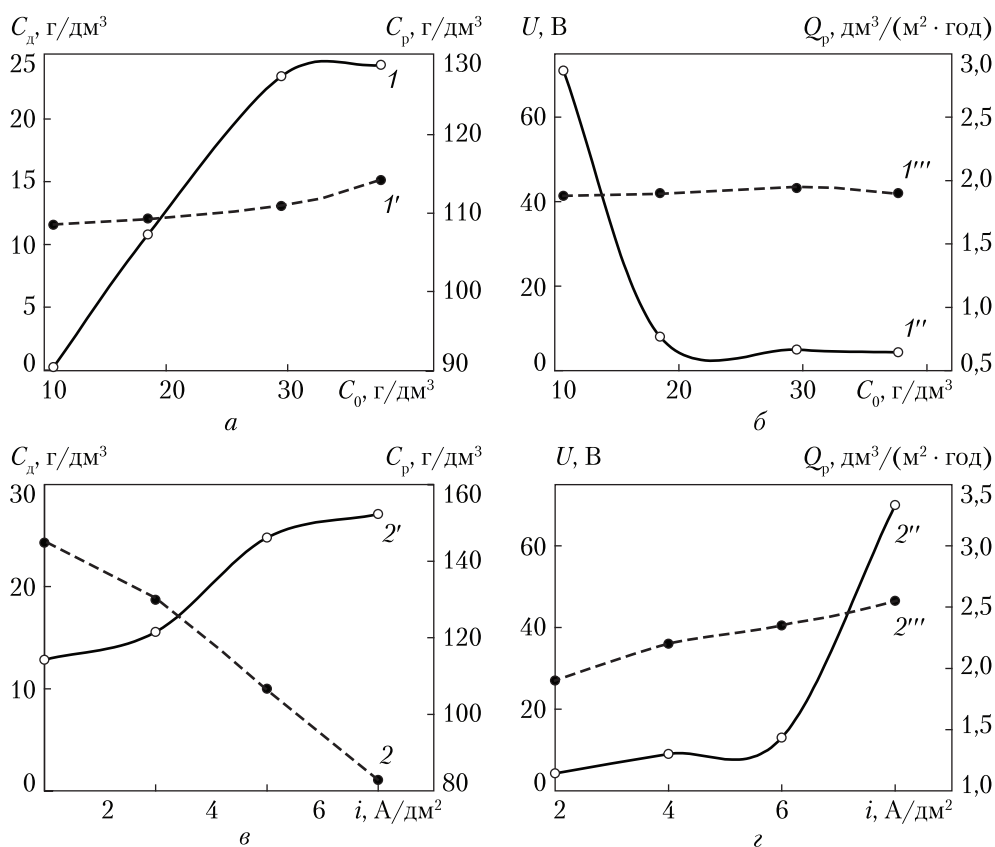
Мета дослідження — вивчення закономірностей процесів знесолення та граничного концентрування розчинів хлориду натрію високої концентрації із застосуванням ЕДК удосконаленої конструкції й оцінювання можливості його використання в технології очищення рудникових вод.

**Матеріали і методи.** Дослідження процесу знесолення-концентрування були виконані з використанням ЕДК удосконаленої конструкції, що розроблена в ІКХХВ. Особливості дії цього ЕДК і умови проведення експериментів з його використанням наведені в роботі [4]. Вихідний розчин об'ємом 1,0 дм<sup>3</sup> надходив до камер знесолення ЕДК у проточно-рециркуляційному режимі. Значення рН вихідного розчину становило 6,6–6,8, температура підтримувалася термостатуванням у межах 20±0,5 °С.

Модельні розчини готували з хлориду натрію класифікації “ч.д.а.”.

Концентрацію вихідних і знесолених розчинів, а також сконцентрованих розсолів оцінювали за вмістом іонів СГ<sup>-</sup>, який визначали за методом Мора [5].

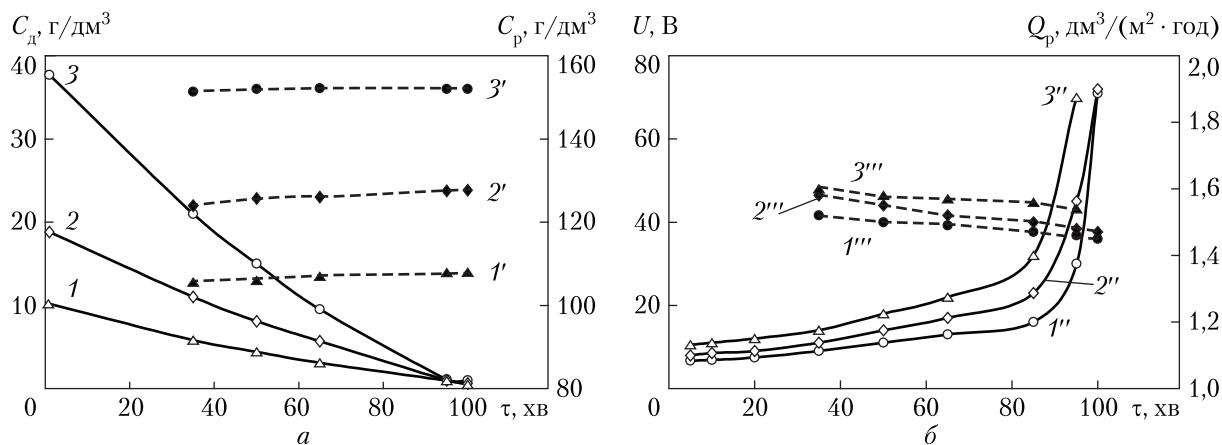
**Результати досліджень та їх обговорення.** Дослідження впливу вихідної концентрації ( $C_0$ ) модельного розчину на процес електродіалізного знесолення показали, що при його вихідній концентрації 10,2 г/дм<sup>3</sup> і густині струму ( $i$ ) 2 А/дм<sup>2</sup> за 100 хв експерименту вміст іонів СГ<sup>-</sup> у дилуаті становив 0,231 г/дм<sup>3</sup>. З підвищенням  $C_0$  до 29,5 г/дм<sup>3</sup> за аналогічних умов вміст іонів СГ<sup>-</sup> у дилуаті зростав майже прямолінійно; при  $C_0 = 29,5$  г/дм<sup>3</sup> він дорівнював 23,4 г/дм<sup>3</sup> і надалі до  $C_0 = 37,7$  г/дм<sup>3</sup> змінився ненабагато внаслідок недостатньої рушійної сили ( $i$ ) при збільшених концентраціях електроліту (рис. 1, а, крива 1). При цьому концентрація розсолу ( $C_p$ ) змінювалася таким чином: при  $C_0 = 10,2$  г/дм<sup>3</sup> вона становила 108,5 г/дм<sup>3</sup> і поступово збільшувалася до 114,2 г/дм<sup>3</sup> при  $C_0 = 37,7$  г/дм<sup>3</sup> (див. рис. 1, а, крива 1').



**Рис. 1.** Залежність: вмісту іонів  $Cl^-$  у ділюаті (1) і розсолі (1') (а), напруги на електродах  $U$  (1'') і питомої продуктивності іонообмінних мембран за розсолем  $Q_p$  (1''') (б) від вихідної концентрації розчинів при  $i = 2 \text{ А/дм}^2$  і  $\tau = 100 \text{ хв}$ , а також  $C_d$  (2) і  $C_p$  (2') (в),  $U$  (2'') і  $Q_p$  (2''') (г) від густини струму при  $C_0 = 24,3 \text{ г/дм}^3$  і  $\tau = 90 \text{ хв}$

Напруга на електродах ( $U$ ) в інтервалі вихідних концентрацій  $10,2\text{--}18,5 \text{ г/дм}^3$  різко знизилася від  $71,0$  до  $8,0 \text{ В}$ , що, очевидно, зумовлено зменшенням впливу поляризаційних явищ, і надалі її значення змінювалися ненабагато (див. рис. 1, б, крива 1''). Питома продуктивність іонообмінних мембран за розсолем ( $Q_p$ ) залишалася практично постійною (див. рис. 1, б, крива 1'''), що узгоджувалося із закономірностями електроосмосу [2].

За результатами дослідження впливу густини струму на характеристики електродіалізного процесу знесолення розчину з вихідною концентрацією іонів  $Cl^-$   $24,3 \text{ г/дм}^3$  з використанням ЕДК було встановлено, що з її збільшенням від  $2,0$  до  $8,0 \text{ А/дм}^2$  за  $90 \text{ хв}$  процесу концентрація іонів  $Cl^-$  у ділюаті ( $C_d$ ) зменшилася до  $1,07 \text{ г/дм}^3$  (див. рис. 1, в, крива 2), тоді як їх вміст у розсолі підвищився від  $118,2$  до  $152,3 \text{ г/дм}^3$  (див. рис. 1, в, крива 2'), що можна пояснити зростанням рушійної сили процесу. При цьому значення  $U$  на початку плавно, а надалі (при  $i > 6,0 \text{ А/дм}^2$ ) різко зростало, досягаючи при  $i = 8,0 \text{ А/дм}^2$   $71,0 \text{ В}$  (див. рис. 1, г, крива 2''), що було зумовлено посиленням поляризаційних явищ на мембранах; іонна продуктивність іонообмінних мембран зазнала незначних змін – у інтервалі значень густини струму  $2,0\text{--}8,0 \text{ А/дм}^2$  вона зросла від  $1,9$  до  $2,5 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  (див. рис. 1, г, крива 2'''), що відповідало закономірностям електроосмосу [2].



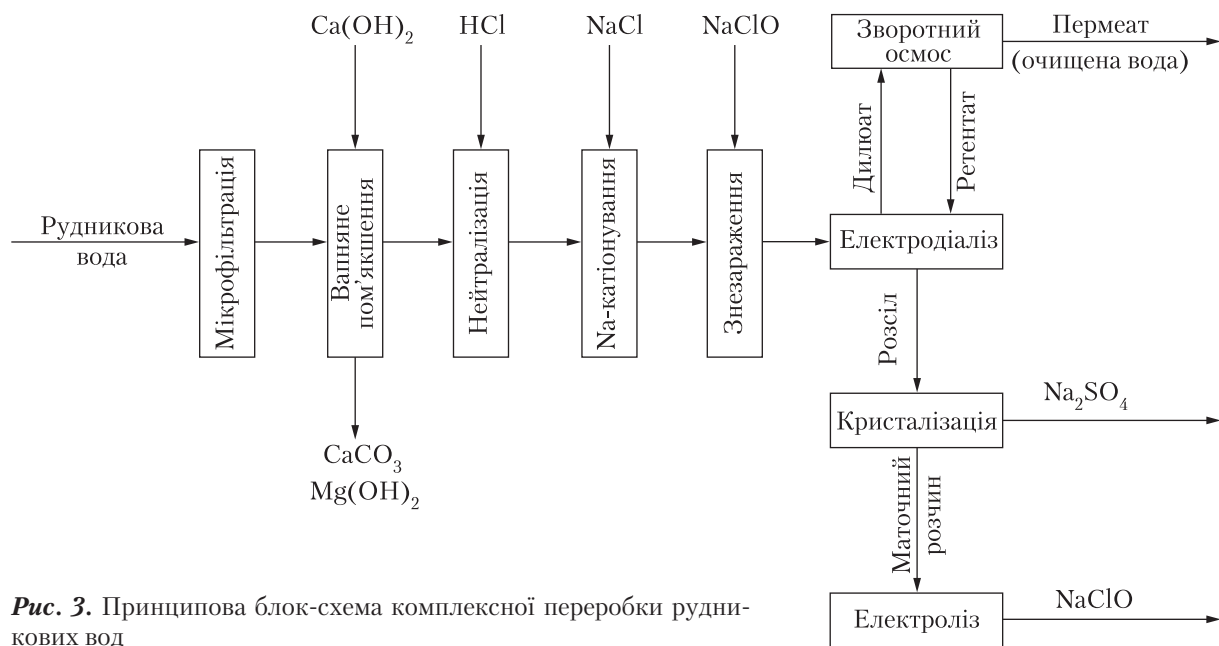
**Рис. 2.** Вплив тривалості електродіалізу на  $C_d$  (1–3) і  $C_p$  (1'–3') (а),  $U$  (1''–3'') і  $Q_p$  (1'''–3''') (б) при  $C_0$ , г/дм<sup>3</sup>: 10,2 при  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup> (1–1'''); 18,8 при  $i = 4$  А/дм<sup>2</sup> (2–2'''); 37,7 при  $i = 8$  А/дм<sup>2</sup> (3–3''')

Одержані результати показали, що для досягнення високої ефективності процесу знесолення-концентрування в електродіалізаторі типу ЕДК у разі збільшення в декілька разів вихідної концентрації розчину доцільно приблизно в стільки ж разів підвищувати густину струму.

Результати вивчення впливу густини струму в інтервалі від 2,0 до 8,0 А/дм<sup>2</sup> на характеристики процесу електродіалізу при вихідній концентрації 10,2–37,7 г/дм<sup>3</sup> наведені на рис. 2. Із нього видно, концентрація іонів  $Cl^-$  у дилюаті ( $C_d$ ) за 100 хв електродіалізного процесу при значеннях  $C_0$  10,2, 18,8 і 37,7 г/дм<sup>3</sup> та  $i$  відповідно 2, 4 і 8 А/дм<sup>2</sup> знизилася відповідно до 0,2, 0,6 і 1,0 г/дм<sup>3</sup> (див. рис. 2, а, криві 1–3). Одночасно концентрація розсолу ( $C_p$ ) істотних змін не зазнала і коливалась у межах 108,0–112,5 г/дм<sup>3</sup> для  $C_0 = 10,2$  г/дм<sup>3</sup>, 124,0–127,7 г/дм<sup>3</sup> для  $C_0 = 18,8$  г/дм<sup>3</sup> і 151,3–152,2 г/дм<sup>3</sup> для  $C_0 = 37,7$  г/дм<sup>3</sup> (див. рис. 2, а, криві 1'–3'). Отже, розчини хлориду натрію сконцентрувалися в першому випадку в 10,6 раза, у другому – у 6,7 раза і у третьому – в 4,0 раза.

Через ~70 хв від початку процесу електродіалізу спостерігалось помітне підвищення напруги на електродах, причому її значення було тим більшим, чим вищою була густина струму (рис. 2, б, криві 1''–3'''). Значення  $Q_p$ , яке майже не змінювалося протягом однієї серії експериментів і не дуже відрізнялося для різних серій, становило 1,45–1,59 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · год) (див. рис. 2, б, криві 1'''–3''').

Основним завданням, що ставилося під час виконання досліджень, було концентрування вихідних розчинів з метою ефективною переробки отриманих розсолів. За рахунок використання удосконаленої конструкції ЕДК сталість солевмісту розсолів досягалася відносно швидко (рис. 2, а, криві 1'–3'). Отже, удосконалена конструкція ЕДК скорочує витрати електроенергії на процес порівняно з іншими електродіалізними апаратами і дає можливість отримувати висококонцентровані розсоли, що придатні для подальшої переробки. Проте дилюати, отримані з розчинів з  $C_0 > 10$  г/дм<sup>3</sup> (таблиця), перед подальшим використанням у технологічному процесі або скиданні у водойми потребують знесолення до норм ГДК – 0,350 г/дм<sup>3</sup> [6].



**Рис. 3.** Принципова блок-схема комплексної переробки рудникових вод

З урахуванням досвіду, накопиченого в ІКХХВ в області очищення шахтних вод [7], і результатів досліджень запропонована технологічна схема комплексної переробки рудникових вод, які, наприклад, у районі Кривбасу являють собою в основному хлоридні води із середнім солемістом  $\sim 30 \text{ г/дм}^3$  [8].

Запропонована схема ґрунтується на поєднанні двох мембранних методів – удосконаленого електродіалізу та зворотного осмосу низького тиску (рис. 3). Згідно з цією схемою, вихідна рудникова вода з горизонтальних відстійників подається на вузол мікрофільтрації, де видаляються завислі речовини та знижується каламутність. Після мікрофільтрації освітлена вода надходить на вапняне пом'якшення. Утворений осад карбонату кальцію та гідроксиду магнію підлягає прожарюванню, а отримана суміш оксидів може використовуватися в металургії як флюси, у будівництві – як сировина для виробництва в'язучих матеріалів і в сільському господарстві – для нейтралізації кислих ґрунтів.

Вапняним пом'якшенням жорсткість води може бути доведена до рівня не менше 0,5–1,0 мг-екв/дм<sup>3</sup> через здатність карбонату кальцію та гідроксиду магнію утворювати перенасичені розчини [9]. Проте концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  має істотний вплив на швидкість і кількість відкладення осадів на іонообмінних мембранах під час електродіалізу [2], тому в запропонованій схемі передбачено здійснення подальшого допом'якшення води

**Вміст іонів  $\text{Cl}^-$  у дилуатах, які отримані під час електродіалізу**

$C_0, \text{ г/дм}^3$	$\tau, \text{ хв}$				
	35	50	65	95	100
37,7	20,7	16,3	9,5	1,1	1,0
18,8	12,6	9,4	6,5	1,7	0,6
10,2	5,8	4,4	5,1	1,0	0,2

на подальшого допом'якшення води Na-катіонуванням. За належних умов регенерації фільтрату залишкова жорсткість води під час Na-катіонування може бути отримана на рівні 5–10 мкг-екв/дм<sup>3</sup> [10]. Оскільки оптимальне значення водневого показника в процесі Na-катіонування має лежати в інтервалі  $\geq 6,5 - \leq 10,0$  – при  $\text{pH} \geq 10$  зростає

ризик руйнування катіоніту [10], для запобігання негативному впливу підвищених значень рН перед подачею води на Na-катіонування передбачається її нейтралізація розчином хлоридної кислоти. Крім того, перед надходженням на електродіалізну обробку вода піддається знезаражуванню гіпохлоритом натрію. Надалі в ЕДК здійснюється глибоке концентрування та знесолення води. Отриманий розсіл надходить до протиточного кристалізатора, де у тверду фазу виділяється 90–95 % сульфату натрію [7], який може бути використаний, наприклад, для виробництва кальцинованої соди та скла. Маточний розчин, який містить переважно хлорид натрію, може частково використовуватися для регенерації Na-катіоніту, а частково — для електролітичного одержування гіпохлориту, що застосовується для знезаражування рудникової води. Дилуат подається в зворотноосмотичний апарат низького тиску для дознесолення, пермеат використовується для технічних потреб, а його надлишок може бути скинутий у водойми. Ретентат зворотного осмосу повертається до ЕДК, де піддається знесоленню-концентруванню.

**Висновки.** Оцінено можливості ЕДК удосконаленої конструкції на розчинах хлориду натрію концентрацією від 10,2 до 37,7 г/дм<sup>3</sup>, що моделюють хлоридні стічні води деяких підприємств гірничовидобувної промисловості. Показано, що використання зазначеного ЕДК дало можливість за 100 хв проведення процесу отримати з розчинів концентрацією 10,2, 18,8 і 37,7 г/дм<sup>3</sup> хлорид-іонів дилуати, які містять їх відповідно 0,2, 0,6 і 1,0 г/дм<sup>3</sup>, і сконцентрувати розсоли у першому випадку в 10,6 раза, у другому — у 6,7 раза і у третьому — в 4,0 раза.

На основі результатів досліджень з урахуванням досвіду, накопиченого в ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України в області переробки шахтних вод, розроблена принципова блок-схема очищення рудникових вод, яка базується на поєднанні удосконаленого електродіалізу та зворотного осмосу.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Первов А.Г., Чухин В.А., Михайлин А.В. Расчет, проектирование и применение электродиализных (электромембранных) установок по деминерализации воды. Москва: МГСУ, 2012. 87 с.
2. Пилат Б.В. Основы электродиализа. Москва: Аввалон, 2004. 456 с.
3. Балакина М.Н. Электродиализ в комплексной переработке фильтратов полигонов твердых бытовых отходов. *Химия и технология воды*. 2015. **37**, № 4. С. 331–341.
4. Деремешко Л.А., Балакина М.М., Семинская О.О., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Обессоливание хлоридно-сульфатных солоноватых вод электродиализатором усовершенствованной конструкции. Энерготехнології та ресурсозбереження. 2020. № 1. С. 52–58. <https://doi.org/10.33070/etars.1.2020.7>
5. ДСТУ ISO 9297:2007. Якість води. Визначення хлоридів. Титрування нітратом срібла із застосуванням хромату як індикатора (метод Мора). Київ, 2010. 10 с.
6. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України: затв. наказом Держбуду України від 19.02.2015 № 37.
7. Пилипенко А.Т., Горонівський І.Т., Гребенюк В.Г., Запольський А.К., Кучерук Д.Д., Максін В.І., Рудь А.М., Загороднюк А.К. Комплексная переработка шахтных вод. Киев: Техника, 1985. 183 с.
8. Левченко Е.С. Опреснение карьерных и рудничных вод в условиях Кривбасса. *Геотехнічна механіка*. 2017. № 132. С. 220–228.
9. Шубиренко М.М. Кондиціонування води для ресурсоефективних екологічно безпечних водоциркуляційних систем: дис. . . д-ра філософії / НТУ України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”. Київ, 2020. 225 с.
10. Мокринская Г.Н., Милова Г.Н. Умягчение воды методом натрий-катионирования. *Сантехника. Отопление. Кондиционирование*. 2011. № 4. С. 37–41.

Надійшло до редакції 13.10.2020

## REFERENCES

1. Pervov, A. G., Chukhin, V. A. & Mikhailin, A. V. (2012). Calculation, design and application of electro dialysis (electromembrane) installations for water demineralization. Moscow: MGSU (in Russian).
2. Pilat, B. V. (2004). Basics of electro dialysis. Moscow: Avvalon (in Russian).
3. Balakina, M. N. (2015). Electro dialysis in the complex processing of leachate from solid waste landfills. *Himiya i tehnologiya vody*, 37, No. 4, pp. 331-341 (in Russian).
4. Deremeshko, L. A., Balakina, M. M., Seminska, O. O., Kucheruk, D. D. & Goncharuk, V. V. (2020). Desalination of chloride-sulfate brackish water with an electro dialyzer with improved design. *Energy Technologies & Resource Saving*, No. 1, pp. 52-58 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.33070/etars.1.2020.7>
5. DSTU ISO 9297:2007. Water quality. Determination of chlorides. Titration with silver nitrate using chromate as an indicator (Mora method). Kyiv, 2010 (in Ukrainian).
6. Rules of acceptance of sewage of the enterprises in municipal and departmental systems of the sewerage of settlements of Ukraine: approved by the Order of the State Construction Committee of Ukraine dated 19.02.2015 No. 37 (in Ukrainian).
7. Pilipenko, A. T., Goronovskiy, I. T., Grebenyuk, V. G., Zapolskiy, A. K., Kucheruk, D. D., Maksin, V. I., Rud, A. M. & Zagorodnyuk, A. K. (1985). Complex processing of mine waters. Kyiv: Tekhnika (in Russian).
8. Levchenko, E. S. (2017). Desalination of open pit and mine waters in the conditions of Kryvbas. *Geotekhnichna mexanika*, No. 132, pp. 220-228 (in Russian).
9. Shuryberko, M. M. (2020). Water conditioning for resource-efficient ecologically safe water circulation systems (Extended abstract of Doctor thesis). National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine (in Ukrainian).
10. Mokrinskaya, G. N. & Milova, G. N. (2011). Water softening by the method of sodium cationization. *Santekhnika. Otoplenie. Kondicionirovanie*, No. 4, pp. 37-41 (in Russian).

Received 13.10.2020

*D.D. Kucheruk, L.A. Deremeshko, M.N. Balakina,  
I.Ya. Pischay, S.V. Remez, V.V. Goncharuk*

A.V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv  
E-mail: cola13@ukr.net

## ELECTRODIALYSIS DESALINATION AND LIMITING CONCENTRATION OF HIGHLY MINERALIZED WATERS

We study the regularities of the process of desalination of sodium chloride solutions with a limiting concentration of 10.2 to 37.7 g/dm<sup>3</sup>, which simulate chloride wastewater of some mining enterprises. We use an electro dialyzer-concentrator with advanced design developed at A.V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the NASU. The need to develop such device is caused by the necessity of the deep concentration of concentrates obtained during the wastewater treatment in order to facilitate their further processing into secondary material resources. The electro dialyzers produced by the industry are unsuitable for a significant concentration, since the concentration chambers in such devices and the desalination chambers are pumped with the initial solution. This leads to a significant reduction in the concentration of the resulting brine. Studies have shown that the use of the specified electro dialyzer-concentrator allowed one to obtain for 100 min from solutions with a concentration of 10.2, 18.8, and 37.7 g/dm<sup>3</sup> Cl-ion diluents containing them, respectively, 0.2, 0.6, and 1.0 g/dm<sup>3</sup> and to concentrate the brine by 10.6, 6.7, and 4.0 times, respectively. Based on this research and the experience gained at the Institute in the field of mine water treatment, a basic block diagram of the mine water treatment is developed. It is based on a combination of advanced electro dialysis and reverse osmosis. The complex processing of substances removed during the mine water treatment involves their use in relevant industries; additional desalination diluent can be used for technical purposes, and its excess is discharged into reservoirs.

**Keywords:** *electro dialysis, desalting, concentrating, diluate, brine, mine waters.*