

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

М. А. Зильберглейт
М. В. Попова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Рекомендовано
учебно-методическим объединением
по химико-технологическому образованию
в качестве пособия для студентов
учреждений высшего образования
по специальностям 6-05-0711-01 «Технология
неорганических веществ», 6-05-0711-08 «Промышленные
и коммунальные системы водоподготовки и водоочистки»

Минск 2023

УДК 628.16:628.3(075.8)
ББК 38.761я73
З-61

Р е ц е н з е н т ы :
кафедра технологии и оборудования
переработки нефти и газа
Полоцкого государственного университета
имени Евфросинии Полоцкой (кандидат химических наук,
доцент, доцент кафедры *С. Ф. Якубовский*);
кандидат технических наук,
доцент Института физико-органической химии
НАН Беларуси *В. И. Мартинович*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Зильберглейт, М. А.

З-61 Физико-химические методы в технологии водоподготовки и очистки сточной воды : пособие для студентов специальностей 6-05-0711-01 «Технология неорганических веществ», 6-05-0711-08 «Промышленные и коммунальные системы водоподготовки и водоочистки» / М. А. Зильберглейт, М. В. Попова. – Минск : БГТУ, 2023. – 124 с.
ISBN 978-985-897-125-0.

В пособии изложены классификация природных вод, физические и химические свойства воды и показатели ее качества. Рассмотрены методы ионного обмена, баромембранные процессы, адсорбция, коагуляция и флокуляция, электрохимические методы обработки сточных вод.

УДК 628.16:628.3(075.8)
ББК 38.761я73

ISBN 978-985-897-125-0 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2023
© Зильберглейт М. А., Попова М. В., 2023

ВВЕДЕНИЕ

Сброс органических и неорганических соединений в пресные водоемы ухудшает качество воды, а в ряде случаев оказывает неблагоприятное воздействие на флору, фауну водоемов и может служить причиной тяжелых заболеваний.

Попадание в воду солей фосфора и азота приводит к бурному развитию водорослей, особенно сине-зеленых. Эти водоросли вызывают ряд системных заболеваний – зарегистрированы даже случаи менингита.

Дети младшего возраста особенно уязвимы к токсичному воздействию свинца, их здоровье может подвергаться глубоким и необратимым негативным изменениям, в первую очередь влияющим на развитие мозга и нервной системы. Свинец также вызывает долгосрочные последствия у взрослых, включая повышенный риск высокого артериального давления и повреждения почек.

Длительное воздействие содержащегося в питьевой воде и пищевых продуктах мышьяка может приводить к хроническому отравлению организма. Наиболее характерными последствиями такого отравления являются поражения кожи и рак кожи.

Индийский детский цирроз печени, неиндийский детский цирроз и идиопатическая медная интоксикация являются, вероятно, идентичными нарушениями, при которых избыток меди вызывает цирроз печени.

Избыточное содержание железа в воде токсично для желудочно-кишечного тракта, сердечно-сосудистой системы и центральной нервной системы. Специфические механизмы токсичного действия не ясны, но избыток свободного железа включается в ферментативные процессы и вмешивается в окислительное фосфорилирование, приводя к метаболическому ацидозу. Кроме того, железо усиливает образование свободных радикалов, действуя как окислитель, и, когда связь с белками плазмы насыщается, соединяется с водой, образуя гидроксид железа и свободные ионы H^+ , усугубляя метаболический ацидоз.

Головной мозг наиболее чувствителен к избытку марганца, поэтому уже на начальных стадиях отмечается замедленная реакция, раздражительность, перемены настроения, конвульсии. Более длительное влияние марганца приводит к развитию паркинсонизма.

Кадмий не является эссенциальным микроэлементом, в токсикологии он относится к веществам с высокой способностью накапливаться в организме. В тканях новорожденных кадмий практически отсутствует, но к 50 годам его общее содержание в организме может достигать 20–30 мг. Избыток кадмия вызывает острое отравление или хроническую интоксикацию. Примером хронического кадмиоза является вспышка болезни итай-итай, охватившая японскую префектуру Тояма в 1950 г. Повсеместное загрязнение почв, воды и воздуха токсикантами, включая кадмий, диктует повышенную настороженность в отношении возможных массовых отравлений.

Воздействие фенолов на организм многогранно, зависит от пути поступления яда, времени воздействия и частоты контакта с отравляющим веществом. При регулярном вдыхании паров возникает патологическое полнокровие внутренних органов, их воспалительная инфильтрация. Вокруг сосудов образуются участки кровоизлияний. В первую очередь поражению подвергаются легкие, далее – печень и почки. Выявляется протеинурия, метаболический ацидоз. Сердце и селезенка страдают меньше других структур.

В технологии получения высокочистых материалов, микроэлектронике и других тонких технологических процессах требуется вода, имеющая высокую степень очистки от примесей. Вода, которая используется в таких процессах, называется ультрачистой.

С каждым годом проблема качества воды, применяемой в пищевой промышленности, обретает все большую актуальность: ужесточаются требования к ее качеству, в то время как добываемая вода с учетом изменения экологической обстановки становится все менее пригодной к употреблению. Даже добытая из подземного источника чистая вода, пройдя до потребителя через гидросеть, теряет свое качество.

В связи с этим приобрела актуальность разработка высокопроизводительных, энергосберегающих и экологически безопасных технологий очистки воды и водных растворов, поскольку одной из важнейших задач является повышение экономической эффективности разрабатываемых технологий и аппаратов в каждой отрасли народного хозяйства.

Особое внимание уделяется решению следующих проблем, связанных с очисткой воды:

– экологические, связанные с обезвреживанием сточных вод промышленных предприятий, организацией оборотного водоснабжения и очисткой шахтных вод;

– получение воды, пригодной для использования в энергетических целях (для котельных установок как низкого, так и высокого давления);

– обеспечение водой малых населенных пунктов (обезжелезивание воды, очистка поверхностных и артезианских вод);

– получение глубоко обессоленной воды, которая может быть использована в микроэлектронике, волоконной оптике, ядерной энергетике, в технологии получения высокочистых веществ и материалов, технологии люминофоров, в медицине, фармакологии;

– другие проблемы, связанные с очисткой воды и водных растворов.

Для решения этих проблем используют различные методы очистки воды:

– механические методы (отдельная группа физических методов), основанные на действии гравитационного силового поля на примеси, приводящие к чисто механическому разделению примесей и воды без структурно-химических изменений примесей (седиментация, осветление во взвешенном слое, флотация и др.);

– физические методы, основанные на действии на водную систему внешних физических сил (давления, теплового воздействия) или внутренних поверхностных межмолекулярных сил, приводящих к удалению примесей без структурно-химических изменений в системе (обратный осмос, коагуляция, адсорбция на ионитах, дистилляция);

– физико-химические методы, основанные на действии на водную систему внешних физических силовых полей (акустического, электрического, теплового), вызывающие структурно-химические изменения в системе (электродиализ, электрокоагуляция, облучение, дистилляция), и методы, основанные на действии объемных сил ионного или ионно-молекулярного взаимодействия на примеси, вызывающие структурно-химические изменения в водной системе (ионный обмен, экстракция, обработка реагентами, окислителями, осадителями и нейтрализующими агентами);

– биохимические (биологические) методы, основанные на действии на примеси биологических агентов, вызывающие структурно-химические изменения в системе.

Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, и поэтому нет такого способа очистки воды, которым можно было бы решить любую из вышперечисленных проблем. На основании

химического и фазово-дисперсного анализов водной системы, с учетом требований к качеству очищенной воды, можно выбрать схему очистки путем подбора и оптимального сочетания.

Поэтому при выборе технологической схемы очистки воды для решения той или иной задачи необходимо брать за основу качество исходной воды (концентрацию и состав примесных элементов); требования, предъявляемые к качеству очищенной воды; учитывать возможности утилизации отходов и их повторного использования в производстве ценных компонентов. Это позволит сформировать экономичную технологическую схему с использованием того или иного способа, а при необходимости и нескольких способов очистки с учетом их преимуществ и недостатков. Причем наиболее перспективны те способы, которые обеспечивают создание оборотных и малоотходных технологических схем.

Классификация С. А. Щукарева. Классификация основана на принципе преобладания одного или нескольких из трех главных катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) и трех главных анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Вода относится к тому или другому классу в зависимости от содержания упомянутых ионов в количестве, превышающем 25%-экв. (суммы процент-эквивалентов анионов и катионов в отдельности принимают за 100). Комбинируя типы вод по содержанию катионов, получают 49 классов вод. Например, вода может называться гидрокарбонатной натриево-кальциевой или сульфатно-гидрокарбонатной кальциевой. По общей минерализации каждый класс разделен на группы: А – менее 1,5 г/л; В – от 1,5 до 10 г/л; С – от 10 до 40 г/л и D – более 40 г/л. Классификация Щукарева очень проста и удобна для сопоставления различных по химическому составу вод, но громоздка (49 классов, 4 группы). Кроме того, деление на классы носит формальный характер, вследствие чего часть классов – нереальная.

Классификация Л. А. Кульского. Практический интерес представляет фазово-дисперсная классификация примесей воды, разработанная Л. А. Кульским. Для задач, связанных с очисткой воды, эта классификация полезна тем, что, определив фазово-дисперсное состояние примесей в воде и установив ее принадлежность к какой-то группе, можно предварительно выбрать комплекс методов и стадий очистки воды. При этом фазово-дисперсное состояние примесей должно устанавливаться после каждой стадии обработки воды и учитываться при проектировании всей схемы водоподготовки. Методы обработки воды, определенные Л. А. Кульским на основе фазово-дисперсного анализа примесей воды, описаны ниже (предложения Кульского дополнены А. Ашировым – V и VI группы). Часть перечисленных методов применяется в специальных промышленных системах и не применяется в коммунальном и энергетическом водоснабжении.

Группа I. Воздействие на взвеси (например, седиментация, осветление во взвешенном слое, осадительное центрифугирование, центробежная сепарация в гидроциклонах, флотация, фильтрование

на медленных фильтрах и на скорых фильтрах по безнапорной схеме и др.).

Группа II. Воздействие на коллоидные примеси, в том числе высокомолекулярные соединения и вирусы: коагуляция, флокуляция, электрокоагуляция, электроискровой (разрядный) метод, биохимический распад, адсорбция на высокодисперсных материалах, в том числе глинистых минералах, ионитах, окисление (хлорирование, озонирование), воздействие ультрафиолетовым, γ - и β -излучением, потоками нейтронов, ультразвуковая обработка, обработка ионами тяжелых металлов (меди, серебра и др.).

Группа III. Воздействие на растворенные органические вещества и газы: десорбция газов и легколетучих органических соединений путем аэрирования, термической и вакуумной отгонки, адсорбция на активных углях, природных и синтетических ионитах и других высокопористых материалах, экстракция не смешивающимися с водой органическими растворителями, эвапорация (азеотропная отгонка, пароциркуляция), пенная флотация, ректификация, окисление (жидкофазное, радиационное, электрохимическое, биологическое, парофазное, хлором, озоном, диоксидом хлора и др.).

Группа IV. Воздействие на примеси ионогенных неорганических веществ: ионный обмен, электродиализ, реагентная обработка, кристаллизация.

Группа V. Воздействие на воду: дистилляция, вымораживание, экстракция кристаллогидратами или смешивающимися с водой органическими растворителями, магнитная обработка, обратный осмос, напорная фильтрация.

Группа VI. Воздействие на водную систему в целом: закачка в подземные горизонты, в глубины морей, захоронение, сжигание. Эти методы применяются только в том случае, если методы первых пяти групп экономически неприемлемы.

Классификация вод по материалам фирмы Rohm & Haas подобна классификации Кульского, содержит 4 группы, делящиеся по перечному размеру частиц, для каждой из групп описаны методы удаления примесей воды, а также даны сведения о силах, удерживающих примеси в воде.

Классификация О. А. Алёкина с поправкой Е. В. Посохова и Ж. С. Сыдыкова сочетает принципы деления вод по преобладающим ионам и по соотношению между ними. Все воды делятся на три

класса по преобладающему аниону: гидрокарбонатные (карбонатные), сульфатные и хлоридные. Внутри каждого класса выделяют три группы по преобладанию одного из катионов: кальций, магний, натрий (или натрий + калий).

Классификация А. И. Перельмана. Определенный интерес представляет классификация А. И. Перельмана, выделившего шесть главных таксонов, каждый из которых определяется на основе особого критерия:

- группа – температура;
- тип – окислительно-восстановительные условия;
- класс – щелочно-кислотные условия;
- семейство – общая минерализация;
- род – растворенное органическое вещество;
- вид – ведущие катионы и анионы (кроме H^+ и OH^-).

В этой классификации, в отличие от многих других, в том числе описанных классификаций Щукарева и Алёкина, учитываются температура, органические вещества, газы. А. И. Перельман предложил также изображать воду в виде шестизначного числа – по количеству таксонов и разновидностей, которых в каждом таксоне – не более девяти.

Классификация воды по степени связанности. Парообразная вода находится в форме водяного пара в воздухе, почве, трещинах горных пород.

Способна передвигаться в воздухе с ним под действием ветра, а также от участков с высокой абсолютной упругостью водяного пара к участкам с более низкой упругостью (самопроизвольный процесс).

При определенных условиях путем конденсации может переходить в жидкую форму – точка росы, повышение давления.

Парообразная вода – единственный вид, способный передвигаться в породах при незначительной влажности.

Связная вода присутствуют главным образом в глинистых породах, растениях, песке и удерживается на поверхности частиц силами, значительно превышающими силу тяжести. Подвижность ее несравненно меньше подвижности свободной воды. Различают прочно- и рыхлосвязанную воду.

Прочносвязанная вода удерживается на поверхности частиц силами, значительно превышающими силу тяжести. По свойствам

прочносвязанная вода близка к твердому телу. Имеет высокую плотность, вязкость и упругость, свойственна преимущественно тонкодисперсным породам, передвигается только в форме пара, не способна растворять соли, недоступна для питания растений.

Рыхлосвязанная вода располагается над прочносвязанной (адсорбированной) водой, удерживается молекулярными силами. Менее сильно связана с твердыми частицами, более подвижна, плотность близка к плотности свободной воды.

Такая вода способна передвигаться от частицы к частице под влиянием сорбционных сил, причем в засоленных частицах передвижение воды происходит к участкам с более высокой концентрацией солей, силам тяжести также не подчиняется и не передает гидростатический напор, способность растворять соли понижается.

В некоторой степени доступна для использования растениями. Содержание пленочной воды может достигать в песках 1–7%, супесях – 15–23%, суглинках – 15–23%, глинах – 25–40%.

Вода при нормальных условиях находится в жидком состоянии, тогда как аналогичные водородные соединения других элементов являются газами (H_2S , CH_4 , HF). Атомы водорода, присоединенные к атому кислорода, образуют угол $104,45^\circ$ ($104^\circ 27'$). Из-за большой разности электроотрицательностей атомов водорода и кислорода электронные облака сильно смещены в сторону кислорода. По этой причине молекула воды обладает большим дипольным моментом и уступает только синильной кислоте и диметилсульфоксиду. Каждая молекула воды образует до четырех водородных связей – две из них образует атом кислорода и две – атомы водорода. Количество водородных связей и их разветвленная структура определяют высокую температуру кипения воды и ее удельную теплоту парообразования. Если бы не было водородных связей, вода, на основании места кислорода в таблице Менделеева и температур кипения гидридов аналогичных кислороду элементов (серы, селена, теллура), кипела бы при -80°C , а замерзала при -100°C .

При переходе в твердое состояние молекулы воды упорядочиваются, при этом объемы пустот между молекулами увеличиваются, и общая плотность воды падает, что и объясняет меньшую плотность (большой объем) воды в фазе льда. При *испарении*, напротив, все водородные связи рвутся. Разрыв связей требует много энергии, отчего у воды самая большая *удельная теплоемкость* среди прочих жидкостей и твердых веществ. Для того чтобы нагреть один литр воды на один градус, требуется затратить 4,1868 кДж энергии. Благодаря этому свойству вода нередко используется как *теплоноситель*.

Помимо большой *удельной теплоемкости*, вода также имеет большие значения *удельной теплоты плавления* (333,55 кДж/кг при 0°C) и *парообразования* (2250 кДж/кг).

Относительно высокая вязкость воды обусловлена тем, что водородные связи мешают молекулам воды двигаться с разными скоростями.

Вода является хорошим растворителем веществ с молекулами, обладающими электрическим дипольным моментом. При растворении

молекула растворяемого вещества окружается молекулами воды, причем положительно заряженные участки молекулы растворяемого вещества притягивают атомы кислорода, а отрицательно заряженные – атомы водорода. Поскольку молекула воды мала по размерам, много молекул воды могут окружить каждую молекулу растворяемого вещества.

Чистая вода – хороший изолятор. При нормальных условиях вода слабо диссоциирована на ионы и концентрация протонов (точнее, ионов гидроксония H_3O^+) и гидроксильных ионов OH^- составляет 10^{-7} моль/л. Но поскольку вода – хороший растворитель, в ней практически всегда растворены те или иные вещества, например, соли, т. е. в растворе присутствуют другие положительные и отрицательные ионы. Поэтому обычная вода хорошо проводит электрический ток. По электропроводности воды можно определить ее чистоту.

Вода имеет показатель преломления $n = 1,33$ в оптическом диапазоне, не поглощает свет в диапазоне 250–1000 нм. Благодаря большому дипольному моменту молекул вода также поглощает микроволновое излучение, чем обусловлен ее нагрев в микроволновой печи.

Так как кислород и водород имеют природные и искусственные изотопы, то в зависимости от типа изотопов водорода, входящих в молекулу, выделяют следующие **виды воды**: легкая (основная составляющая привычной людям воды), тяжелая (дейтериевая), сверхсверхтяжелая (тритиевая), тритий-дейтериевая, тритий-протиевая, дейтерий-протиевая. Последние три вида возможны, так как молекула воды содержит два атома водорода. Протий – самый легкий изотоп водорода, дейтерий имеет атомную массу 2,0141017778 а. е. м., тритий – самый тяжелый, атомная масса 3,0160492777 а. е. м.

Ниже перечислены основные реакции с участием воды как реагента. Вода реагирует:

- с активными металлами;
- фтором;
- солями, образованными слабой кислотой и слабым основанием, вызывая их полный гидролиз;
- ангидридами и галогенангидридами карбоновых и неорганических кислот;

– активными металлоорганическими соединениями (диэтилцинк, реактивы Гриньяра, метилнатрий и т. д.);

– *карбидами, нитридами, фосфидами, силицидами, гидридами* активных металлов (кальция, натрия, лития и др.);

– многими солями, образуя гидраты;

– боранами, силанами;

– кетенами, недоокисью углерода;

– железом, магнием, углем;

– фторидами благородных газов.

Вода реагирует в присутствии *катализатора*: с амидами, эфирами карбоновых кислот, ацетиленом и другими *алкинами*, алкенами, нитрилами.

3.1 Физические показатели качества воды

Общее содержание примесей. Сухой остаток. Все вещества, содержащиеся в воде, можно разделить на растворенные и взвешенные. Растворенные вещества отделяют от взвешенных фильтрованием или центрифугированием.

Общее содержание примесей – это сумма всех растворенных и взвешенных веществ, которые определяются выпариванием пробы воды, высушиванием полученного остатка при 105°C до постоянной массы и взвешиванием. Полученный остаток прокаливают в электрической печи при 600°C до постоянной массы и взвешивают. Таким образом, получают остаток после прокаливания, который носит название «зольность». Растворенные вещества или сухой остаток – это высушенный при 105°C остаток, получающийся выпариванием досуха профильтрованной исследуемой воды или фильтра после определения взвешенных веществ. Сухой остаток характеризует содержание минеральных и частично органических примесей, а именно тех, температура кипения которых заметно превышает 105°C, нелетучих с водяным паром и не разлагающихся при указанной температуре. Диапазон концентраций сухого остатка – от 50 до 25 000 мг/л.

Взвешенные вещества – это вещества, которые остаются на фильтре при использовании того или иного способа фильтрации. Общий принцип всех существующих способов определения взвешенных веществ заключается в задерживании на фильтре всех взвешенных веществ, содержащихся в отмеренном объеме тщательно перемешанной пробы, и определении после высушивания их массы до постоянной путем взвешивания. Во взвешенных веществах могут содержаться нерастворимые в воде производные тяжелых металлов и другие загрязняющие вещества. Остаток после прокаливания определяют путем прокаливания высушенного при 105°C до постоянной массы осадка (взвешенные вещества) в электрической печи при 600°C. Потери при прокаливании определяют по разности

между содержанием взвешенных веществ и остатка после прокаливания. Такой ход определения (фильтрование) не гарантирует теоретически правильного разделения растворенных и взвешенных веществ, а разделяет их на отделяющиеся фильтрованием и проходящие через фильтр, что, однако, удовлетворяет практическим целям. Газы, летучие вещества и вещества, которые при выпаривании или высушивании разлагаются с образованием летучих компонентов, не учитываются при таком ходе анализа.

Температура воды для подземных вод характеризуется относительно постоянной величиной 8–12°C, а для поверхностных – зависит от температуры воздуха и от сбросов различных видов хозяйственных и технологических стоков (0,1–30,0°C). Рекомендуемое значение температуры воды для хозяйственно-питьевого водоснабжения составляет 7–11°C.

Мутность воды (мг/л) является одним из основных ее физических показателей и определяется специальными мутномерами. Включает практически все примеси, относящиеся к первой и второй группам (по Л. А. Кульскому). По нормативным показателям вода хозяйственно-питьевого назначения должна иметь мутность не более 1,5 мг/л. Подземные воды обычно имеют малую мутность – 0–10 мг/л (пробы воды, отобранные в начальный момент времени). Для поверхностных вод мутность различна и зависит от вида источника и поры года (например, весенний или осенний паводки, зимний период). Наиболее чистыми являются горные реки. В озерах и водохранилищах мутность меньше, чем в реках. В поверхностных источниках Республики Беларусь мутность составляет порядка 20–350 мг/л.

По мутности воды поверхностных источников подразделяются:

- на маломутные – до 50 мг/л;
- мутные – до 250 мг/л;
- высокомутные – до 1500 мг/л;
- сверхмутные – выше 1500 мг/л.

В некоторых странах мутность чаще всего измеряют в нефелометрических единицах мутности НЕФ (NTU) – для небольших значений в пределах 0–40 НЕФ (NTU), например, для питьевой воды. В условиях большой мутности обычно применяется измерение единиц мутности по формазину (ЕМФ). Пределы измерений – 40–400 ЕМФ. Индикатор по НЕФ (NTU) – рассеивание излучения, по ЕМФ – ослабление потока излучения.

Цветность воды обусловлена присутствием в воде гумусовых и дубильных веществ и других органических соединений, входящих в состав живых и растительных организмов и продуктов их жизнедеятельности. Наряду с этим окраску воде могут придавать и минеральные растворимые или нерастворимые вещества: соединения железа, марганца и др.

Этот показатель характеризует собой степень окрашиваемости воды. Например, при массовом развитии водорослей вода приобретает окраску от светло-зеленой до темно-бурой («цветение» водоемов).

Цветность воды измеряют в градусах по платинокобальтовой шкале (в воде питьевого качества она не должна превышать 20°) и определяют приборами, основанными на изменении оптической плотности воды. За 1 градус принято условно растворение одного грамма кобальта и платины в литре (1 дм³) воды.

По цветности различают воды:

- малоцветные – менее 50°;
- цветные – менее 100°;
- высокоцветные – менее 300°;
- концентрированные цветные – свыше 300°.

Прозрачность – субъективный показатель воды – может служить предварительной оценкой мутности и цветности в источнике водоснабжения.

Этот показатель определяется степенью видимости принятых символов от уровня воды в цилиндре, которая должна составлять для прозрачных вод не менее 30 см по «кресту» или 100 см по шрифту Снеллена. Прозрачность по «кресту» определяют с помощью белой пластинки, на которую нанесены две перекрещивающиеся черные линии толщиной 1 мм. Этот метод применяют для контроля за работой очистных сооружений. В теплоэнергетике наиболее часто используют «прозрачность по шрифту (по Снеллену)», численно равную высоте столба воды, через который еще читается стандартный типографский шрифт с высотой букв 3,5 мм.

Привкус и запах воды могут быть естественного или искусственного происхождения. В последнем случае частой причиной является сброс различных категорий сточных вод.

Различают четыре основных вкуса воды: соленый (хлорид натрия), горький (сульфат магния), сладкий (фруктозы, сахарозы) и кислый (растворенная углекислота).

К запахам естественного происхождения относят: землистый, рыбный, гнилостный, болотный, железистый и т. д., а к искусственным – хлорный, фенольный, аптечный, запах нефтепродуктов и др.

Интенсивность и характер этих показателей определяют органолептическим путем, т. е. с помощью органов чувств, по 5-балльной шкале (для населения – не более 2 баллов) или по порогу разбавления дистиллированной водой. При этом необходимо отдельно указывать характер привкуса и запаха (болотистый, железистый).

По балльной системе:

- 0 баллов – не ощущается дегустатором;
- 1 балл – ощущается дегустатором, не ощущается потребителем;
- 2 балла – может слабо ощущаться потребителем;
- 3 балла и выше – сильно ощущается потребителем.

Электропроводимость – это численное выражение способности водного раствора проводить электрический ток. Электрическая проводимость воды зависит в основном от концентрации растворенных минеральных солей и температуры. Минеральную часть воды составляют ионы калия, натрия, магния, кальция, хлорида, сульфата, бикарбоната. Этими ионами и обуславливается электропроводимость природных вод. Присутствие других ионов, например железа, нитрата, фосфата, не так сильно влияет на электропроводимость, если эти ионы не содержатся в воде в значительных количествах (например, ниже выпусков производственных или хозяйственно-бытовых сточных вод). По значениям электропроводимости можно приближенно судить о минерализации воды.

3.2. Химические показатели качества воды

Стабильность воды. Вода называется стабильной, если она не имеет коррозионных свойств или не выделяет в осадок CaCO_3 , т. е., с одной стороны, происходит коррозия металлов в водной среде, а с другой – отложение на стенках сооружений и коммуникаций углекислого кальция.

Оценка стабильности воды производится по соотношению щелочности исходной воды к щелочности воды после ее любой обработки.

Если эта величина меньше единицы, то вода имеет коррозионные свойства, а если больше единицы – вода выделяет в осадок CaCO_3 .

Щелочность воды – суммарное содержание соединений щелочных металлов (мг-экв/л) в природных водах обычно представлена ионами калия и натрия с преобладанием ионов натрия. Этот показатель также определяется суммой содержащихся в воде гидроксильных ионов и анионов слабых кислот – угольной, органических, бикарбонатных и карбонатных ионов. В связи с этим различают бикарбонатную, карбонатную и гидратную щелочность.

Щелочность воды нормативными документами не регламентируется, но данный показатель оказывает большое влияние на стабильность воды и на процессы ее химической обработки.

Особое значение имеет содержание в воде гидратной щелочности, которая агрессивно воздействует на металлы поверхностей нагрева.

Активная реакция воды (величина рН) является показателем ее щелочности или кислотности и количественно характеризуется концентрацией водородных ионов. Этот показатель, как и щелочность, влияет на стабильность воды. Оценить стабильность воды при помощи величины рН можно по значению показателя Ланжелье, который вычисляется как разность между рН исходной воды и рН обработанной воды. Если этот показатель >0 , раствор склонен к образованию накипи, при его равенстве нулю раствор стабилен, в противном – случае раствор агрессивен.

Природные воды по величине рН можно классифицировать как кислые (рН = 1–3), слабокислые (рН = 4–6), нейтральные (рН = 7), слабощелочные (рН = 8–10) и щелочные (рН = 11–14).

Активная реакция природных вод обычно варьируется в пределах 6,5–8,5, что соответствует нормативам питьевой воды.

Жесткость воды (мг-экв/л, или градусы жесткости) обусловлена наличием в ней кальция и магния. Примерно 40 мг Са или 12 мг Mg на 1 дм³ соответствует 1°Ж. Если большинство показателей качества воды, как правило, совпадают в разных странах, то показатели жесткости неодинаковые.

Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость воды. Карбонатная жесткость обусловлена содержанием в воде карбонатных и бикарбонатных солей кальция и магния. Некарбонатная жесткость обусловлена кальциевыми и магниевыми солями серной, соляной, кремниевой и азотной кислот.

Жесткость природных вод не является вредной для здоровья человека, а скорее, наоборот, кальций способствует выводу из организма

кадмия, отрицательно влияющего на сердечно-сосудистую систему. Но повышенное значение жесткости делает воду непригодной для хозяйственно-бытовых нужд и приводит к значительному расходу моющих средств.

Согласно СанПиН 10-124-99 Республики Беларусь, в воде питьевого качества установлена норма общей жесткости – 7 мг-экв/л, но кратковременно может быть разрешена до 10 мг-экв/л.

Жесткость воды ограничивается в питательной воде котлов, так как соли кальция и магния образуют накипь на стенках котлов, что приводит к снижению их экономичности, а иногда к авариям. Жесткость воды лимитируется при использовании ее на предприятиях бумажной и текстильной промышленности, при производстве искусственного волокна, в добавочной воде оборотных систем водоснабжения и т. п.

У подземных источников общая жесткость, как правило, высокая и представлена в основном бикарбонатными ионами (карбонатная жесткость), а у поверхностных вод – наоборот, обычно малая и представлена некарбонатной жесткостью.

Железо и марганец присутствуют в природных водах в многовалентных формах, зависящих от величины рН, щелочности, окисляемости, содержания двуокиси углерода и т. д.

Общая концентрация железа представляет собой сумму двух- и трехвалентных ионов.

В воде подземных источников железо содержится в двухвалентной форме (гидрокарбоната, гидроокиси и сульфита железа, реже – различных органических комплексов). Его содержание составляет около 60–90% от общего железа. Практически на всей территории Республики Беларусь вода подземных источников содержит повышенную концентрацию растворенного железа.

Марганец также содержится в двухвалентной форме, в основном в виде его окиси.

Под действием кислорода в воздухе, что характерно для поверхностных водных источников, основная форма содержания железа находится в виде трехвалентных ионов (гидроксида железа, органических и неорганических комплексных соединений, коллоидов или тонкодисперсных взвесей), а марганца – четырех- или шестивалентных ионов.

Обычно содержание железа и марганца в природных водах не превышает нескольких десятков миллиграмм на литр, но в шахтных

водах может достигать нескольких сотен миллиграмм на литр и более. Повышенная концентрация соединений железа в воде приводит к ряду отрицательных моментов:

- влияет на здоровье людей; длительное употребление воды человеком может привести к заболеванию печени (гемосидерит), увеличивает риск инфарктов, негативно влияет на репродуктивную функцию организма;

- придает окраску воде, а также железистый привкус и запах, что делает ее непригодной для питьевых целей;

- могут образовываться железобактерии, особенно в кислых средах, продукты которых в виде твердых отложений прикрепляются на стенках коммуникаций, уменьшая площадь живого сечения труб;

- является ядовитым веществом для фильтрующих материалов органического происхождения, например для ионообменных смол при умягчении и обессоливании воды.

Избыток марганца вызывает окраску и вяжущий привкус, заболевание костной системы, развитие марганцевокислых бактерий.

Отечественными санитарными нормами установлены предельно допустимые концентрации в питьевой воде: железа – 0,3 мг/л; марганца – 0,1 мг/л. Эти значения соответствуют рекомендациям Всемирной организации здравоохранения, стандартам США и некоторых других стран.

Наиболее жесткие нормы приняты в Швеции и в некоторых странах Европейского сообщества – до 0,20 и 0,05 мг/л соответственно.

Содержание железа и марганца строго ограничено в воде, используемой при производстве пластмасс, бумаги, в текстильной, пищевой промышленности и т. п.

Фтор в природных водах Республики Беларусь обычно характеризуется малым содержанием – до 0,5 мг/л, хотя в некоторых случаях его концентрация может составлять 10–15 мг/л. Он является активным в биологическом отношении микроэлементом, содержание которого в воде питьевого качества во избежание кариеса или флюороза рекомендуется поддерживать в пределах 0,7–1,5 мг/л.

Иод в природных водах обычно находится в ничтожно малых концентрациях. Он является очень важным биологическим микроэлементом, содержание которого в питьевой воде не должно превышать 10–8 мг/л во избежание эндемического зоба.

Бор и бром также являются важными биологическими микроэлементами. Их содержание в питьевой воде не должно превышать соответственно 0,5 и 0,2 мг/л. В подземных водах их концентрации достигают 8–12 мг/л.

Бор в питьевой воде в концентрации выше ПДК негативно воздействует на организм человека: ухудшает обмен веществ, вызывает заболевание печени и желудочно-кишечного тракта. Повышенное содержание брома в питьевой воде влияет на изменение скорости импульса по нервным волокнам, отрицательно сказывается на функции печени и почек, обуславливает снижение калия в крови и увеличивает содержание азота в мочевины.

Нитриты. Нитриты являются промежуточным продуктом биологического окисления аммиака или восстановления нитратов. В поверхностных водах нитриты окисляются до нитратов. Нитриты в больших количествах находятся в некоторых промышленных и биологически очищенных сточных водах.

Для определения нитритов в сточных и поверхностных водах применяется фотометрический метод, основанный на реакции образования азокрасителя с реактивом Грисса. Реактив Грисса состоит из растворов сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина в 30%-ной уксусной кислоте. Нитриты с сульфаниловой кислотой дают соль диазония, которая с 1-нафтиламином в кислой среде образует азокраситель красного цвета ($\lambda_{\max} = 520$ нм).

Нитраты. Нитраты встречаются почти во всех видах вод. Значительное количество нитратов содержат некоторые промышленные сточные воды. Для определения нитратов в сточных водах чаще всего применяют фотометрические методы, основанные на нитровании салициловой кислоты. Определение с салициловой кислотой основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в концентрированной трихлоруксусной кислоте с последующим добавлением раствора гидроксида натрия и образованием натриевой соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет ($\lambda_{\max} = 410$ нм). В среде трихлоруксусной кислоты устраняется мешающее влияние некоторых неустойчивых органических веществ, которое наблюдается при применении концентрированной серной кислоты.

Аммиак и ионы аммония. В некоторых промышленных сточных водах содержится значительное количество аммиака и солей аммония, являющихся отходами производства, в том числе и

химико-фармацевтических предприятий. Для определения аммиака используются следующие методы:

- непосредственного фотоэлектроколориметрического определения с реактивом Несслера;
- отгонки с фотоэлектроколориметрическим или объемным определением;
- фотометрического определения с гипохлоритом и фенолом.

Органический азот. Определение азота в органических соединениях («органический азот») в сточных и поверхностных водах проводят по методу Кьельдаля. При нагревании органических веществ с концентрированной серной кислотой и сульфатом калия (температура кипения 345–370°C) в присутствии катализатора сульфата меди происходит минерализация этих веществ с образованием гидросульфата аммония. Не полностью превращаются в этих условиях в аммонийную соль некоторые нитросоединения, азосоединения, гидразины и гетероциклические соединения, содержащие азот в ядре. При их значительном содержании в анализируемой сточной воде применяют специальные видоизменения метода Кьельдаля. Нитраты и нитриты разлагаются с выделением улетучивающихся оксидов азота. Отгонкой при $\text{pH} = 7,4$ отделяют аммиак и определяют его с реактивом Несслера или титриметрическим методом. К остатку в колбе добавляют концентрированную серную кислоту, сульфат калия и сульфат меди и кипятят под тягой в колбе Кьельдаля, не соединенной с прибором; сначала удаляется вода, потом начинается разложение органических веществ, и жидкость в колбе приобретает темную окраску. Кипячение продолжают до тех пор, пока раствор не станет полностью прозрачным и бесцветным или слабо-зеленоватым. Выделившийся аммиак отгоняют с водяным паром в приемник с 4%-ной борной кислотой. Аммиак с борной кислотой образует комплексную соль – тетрагидроксиборат аммония, которую титруют 0,02М раствором серной кислоты по смешанному индикатору.

Хлориды. В промышленных сточных водах содержание хлоридов зависит от характера производства. Для определения хлоридов в неокрашенных сточных водах применяют argentометрический метод по Мору. В нейтральной или слабощелочной среде ($\text{pH} = 7,0\text{--}10,0$) осаждают растворенные в воде хлорид-ионы раствором нитрата серебра. В качестве индикатора применяют раствор хромата калия лимонно-

желтого цвета, который реагирует с избыточными ионами серебра с образованием осадка хромата серебра оранжево-желтого цвета.

Общее солесодержание. Сумма катионов и анионов (мг/л) определяет общее солесодержание воды. По этому показателю могут быть: пресные воды (до 1000 мг/л, эта же величина является нормативом для воды питьевого качества), малосоленые (до 2500 мг/л), соленые (до 10000 мг/л), сильносоленые, или концентрированные (до 30000 мг/л), сверхконцентрированные (до 40000 мг/л) и рассолы (свыше 40000 мг/л).

В ионном составе воды большую роль играют хлориды и сульфаты, которые благодаря своей высокой растворимости присутствуют во всех природных водах обычно в виде натриевых, кальциевых и магниевых солей. При значительном содержании в воде хлориды (>350 мг/л) и сульфаты (>500 мг/л) являются причиной ее агрессивности по отношению к бетону.

Воды, содержащие свыше 250 мг/л сульфат-ионов, оказывают разрушающее действие на бетонные конструкции вследствие образования гипса (результат реакции между сульфатами и известью цемента), что вызывает увеличение объема и образование трещин в бетоне. В свою очередь, присутствие в воде значительных количеств хлор-иона приводит к выщелачиванию и разрушению бетонного камня вследствие образования с известью растворимых хлористого магния и кальция.

Активный хлор. Под термином «активный хлор» понимают суммарное содержание в воде свободного хлора Cl_2 , хлорноватистой кислоты $HOCl$, гипохлорит-ионов OCl^- и хлораминов NH_2Cl , $NHCl_2$.

Содержание активного хлора в сточных водах, которые приходится хлорировать, и в некоторых видах сточных вод, загрязненных хлором или соединениями, выделяющими хлор, определяют иодометрическим методом.

При подкислении анализируемой воды и прибавлении к ней иодида калия вещества, которые относятся к «активному хлору», выделяют иод, который титруют тиосульфатом.

Сульфаты. Сточные воды многих химических, химико-фармацевтических и других предприятий загрязнены сульфатами.

Для определения сульфатов в сточных водах используют чаще всего гравиметрический, нефелометрический или комплексонометрический методы.

Два первых метода основаны на образовании осадка или опалесценции (в зависимости от концентрации сульфатов) при взаимо-

действии сульфат-ионов с хлоридом бария в присутствии хлороводородной кислоты.

В комплексонометрическом методе сульфат-ионы осаждают раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровывают и промывают. Затем сульфат бария растворяют в избытке стандартного раствора трилона Б в среде аммиачного буфера, добавляют индикатор кислотный хром черный специальный и титруют избыток трилона Б раствором хлорида магния до перехода окраски из синей (цвет свободного индикатора) в фиолетово-красную (цвет комплекса магния с индикатором). По разности между добавленным к осадку сульфата бария объемом стандартного раствора трилона Б (ЭДТА) и объемом стандартного раствора хлорида магния определяют объем трилона Б (ЭДТА), израсходованный на связывание бария сульфата.

Биохимическое потребление кислорода. Биохимическое потребление кислорода (БПК) – это показатель загрязнения воды, определяемый количеством кислорода (мг/л), израсходованным на аэробное биохимическое окисление органических и некоторых неорганических соединений за определенный промежуток времени (3, 5, 10 сут и т. д., что обозначают как БПК 3, БПК 5, БПК 10 и т. д. до БПК полного). БПК 5 (пятисуточное биохимическое потребление кислорода) рекомендуется как стандартный метод.

За полное биохимическое потребление кислорода (БПК_{пол}) принимается окончательная минерализация биохимически окисляющихся органических веществ до начала процессов нитрификации (появления нитритов в исследуемой пробе в концентрации 0,1 мг/л). Определение проводят в неразбавленной или соответственно разбавленной пробе по разности между содержанием кислорода до и после инкубации при стандартных условиях. Стандартной была признана продолжительность времени инкубации 5 сут при температуре 20°C без доступа воздуха и света (в термостате). Такое потребление кислорода называют БПК.

Пробы воды с содержанием БПК 5 до 5 мг O₂/л анализируют без разбавления. Пробы с содержанием БПК5 выше 5 мг O₂/л необходимо разбавлять специально приготовленной водой. Необходимое разбавление ориентировочно можно рассчитать по результатам определения ХПК. Условно принимают, что БПК 5 составляет 50% от ХПК, а так как в воде после инкубации должно остаться примерно 4–5 мг/л кислорода, то вычисленное значение БПК 5 делят

на 4 или на 5. Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду.

Диапазон измеряемых концентраций биохимического потребления кислорода – от 0,5 до 1000 мг O_2 /л.

Определение содержания кислорода в анализируемой воде рекомендуется проводить одним из трех методов: иодометрическим, амперометрическим (в диапазоне от 0,1 до 10 мг O_2 /л) или с помощью БПК5 – тестера или оксиметра (в диапазоне от 0 до 10 мг O_2 /л). При иодометрическом определении кислорода в исследуемую пробу воды вводят хлорид или сульфат марганца и щелочной раствор йодида калия. При взаимодействии соли марганца (II) со щелочью образуется осадок гидроксида марганца (II). Гидроксид марганца (II), окисляясь растворенным в воде кислородом, переходит в оксид марганца (IV), также нерастворимый в воде. После добавления хлороводородной кислоты оксид марганца (IV) окисляет йодид до йода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия (индикатор крахмал) до обесцвечивания.

Дихроматная окисляемость. В зависимости от степени загрязнения вода содержит вещества, окисляющиеся довольно сильными окислителями, например перманганатом, дихроматом и др. Количество кислорода, эквивалентное расходу окислителя на окисление загрязняющих веществ, называется окисляемостью. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость дихроматную (ХПК – химическое потребление кислорода), перманганатную и др.

Из всех предложенных окислителей для окисления загрязняющих веществ в сточных водах наиболее эффективным и удобным в применении оказался дихромат калия в кислой среде.

Перманганат калия как более слабый окислитель применяется для определения окисляемости в питьевых и поверхностных водах и редко – в очищенных сточных водах.

Дихроматная окисляемость (ХПК) – это показатель загрязнения воды органическими и некоторыми неорганическими соединениями, определяемый как количество кислорода (мг O_2 /л), необходимое для полного окисления загрязняющих веществ дихроматом калия. Для определения ХПК применяют метод дихроматометрии, способ обратного титрования.

Имеется незначительное число соединений (бензол, толуол и другие ароматические углеводороды, пиридин и т. п.), которые совсем не окисляются и в присутствии катализатора.

4.1 Физико-химические основы процесса

Обработка воды методом ионного обмена основана на способности некоторых практически нерастворимых в воде веществ, называемых ионообменными материалами или ионитами, изменять в желаемом направлении ионный состав воды. Для этого обрабатываемая вода пропускается через фильтры, загруженные ионитами. Просачиваясь между зернами ионита, обрабатываемая вода обменивает часть ионов растворенных в ней электролитов на эквивалентное количество ионов ионита, в результате чего изменяется ионный состав как фильтруемой воды, так и самого ионита.

Если в результате обработки воды методом ионного обмена происходит обмен катионов, то такой процесс называется катионированием; если же при этом происходит обмен анионов, то такой процесс называется анионированием. Как катионирование, так и анионирование получили широкое применение для умягчения, обессоливания и обескремнивания добавочной питательной воды парогенераторов, загрязненных конденсатов и подпиточной воды тепловых сетей.

Обработка воды методом ионного обмена принципиально отличается от обработки воды методами осаждения тем, что удаляемые из нее примеси не образуют осадок, и тем, что такая обработка не требует непрерывного дозирования реагентов. В связи с этим эксплуатация водоподготовительных установок, работающих по методу ионного обмена, значительно проще, габариты аппаратов меньше, а эффект обработки выше, чем установок, работающих по методу осаждения.

Продолжительность рабочего цикла ионитных фильтров определяется обменной емкостью ионита, т. е. способностью его к ионному обмену. После использования до заданного предела обменной емкости ионита необходимо восстановление его обменной способности путем удаления задержанных им из обрабатываемой воды ионов и введения взамен их ионов, которые он отдавал воде в

период рабочего цикла. Таким образом, восстановление истощенного ионита является процессом ионного обмена, проводимого в обратном порядке.

В качестве ионитов используются сульфоуголь и синтетические смолы, относящиеся к разряду пластических масс (полимеров). Отличительной особенностью синтетических смол являются размеры и структура их молекул, состоящих из тысяч, а иногда десятков тысяч прочно связанных атомов. Вещества из таких молекул получили название высокомолекулярных. Иониты, относящиеся к высокомолекулярным веществам, характеризуются следующими специфическими свойствами: набухаемостью, нерастворимостью в воде и способностью к реакциям ионного обмена.

Промышленные ионообменные материалы, которые в настоящее время применяют при очистке воды, являются синтетическими продуктами. Исключительно широкое распространение получили органические иониты на основе искусственных смол, значительно меньшее – органические иониты на основе углей и еще меньше – минеральные иониты.

При существенных различиях в химическом составе и структуре для всех ионитов характерен один и тот же принцип построения: они имеют каркас, несущий избыточный заряд, и подвижные противоионы. У ионообменных смол каркас, называемый также углеводородной матрицей, состоит из высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей, в отдельных местах которой закреплены функционально активные гидрофильные группы. Функционально-активная гидрофильная группа, в свою очередь, состоит из фиксированного иона и противоиона (ионообменного иона). Фиксированный ион жестко прикреплен к углеводородной матрице и не может выходить за ее пределы, а противоион может перемещаться как внутри углеводородной матрицы, так и выходить за ее пределы. Наличием противоиона и объясняется способность ионита к ионному обмену.

Углеводородная сетка, входящая в состав углеводородной матрицы, гидрофобна. Обычно углеводородная сетка создается на основе полистирола.

Между углеводородными цепями есть поперечные связи (мостики, сшивки), препятствующие разъединению полимерных цепей, но допускающие их деформацию. От числа поперечных связей зависят

размеры ячеек между углеводородными цепями. Чем больше поперечных связей, тем меньше размер ячеек, и наоборот. Благодаря эластичности сетки зерна ионообменных смол могут набухать. При прочих равных условиях трехмерная сетка смол с меньшим числом поперечных связей деформируется сильнее, чем сетка смол с большим числом таких связей. Относительной характеристикой сетчатости смол служит процентное содержание агента, выполняющего в процессе синтеза роль мостикообразователя. Для этой цели широко используется дивинилбензол (ДВБ).

От характера активных групп зависят знаки зарядов матрицы ионита и подвижных противоионов. Когда функциональные группы обладают кислыми свойствами, матрица при ионизации получает отрицательный заряд; подвижные противоионы заряжены положительно. При ионизации функциональных групп с основными свойствами матрица приобретает положительный заряд, а подвижные противоионы – отрицательный.

Диссоциация ионогенных групп протекает в присутствии растворителя. Если размеры ячеек каркаса больше размера молекул растворителя, они могут проникать вглубь зерна ионита и вызывать ионизацию функциональных групп, расположенных по всему объему зерна. Если размеры молекул растворителя превышают размеры ячеек каркаса, то процесс ионизации функциональных групп происходит только на поверхности зерна ионита. Размер ячеек пространственной сетки смол при большом числе поперечных связей (например, у стирольных смол при содержании ДВБ более 15%) составляет несколько ангстрем, при очень малом числе связей (у стирольных смол при содержании ДВБ менее 1%) размер ячеек составляет десятки ангстрем. Ячейки матриц органических ионитов легко проницаемы для молекул воды и ионов неорганических соединений.

При погружении в воду все иониты в большей или меньшей степени разбухают с одновременным увеличением их объема.

Отношение объемов одной и той же массы ионита в набухом и воздушно-сухом состояниях называется коэффициентом набухания, который равен отношению насыпной плотности воздушно-сухого ионита к насыпной плотности набухшего ионита (без учета веса поглощенной воды), т. е. к массе 1 м^3 набухшего ионита после высушивания его до воздушно-сухого состояния.

В зависимости от характера активных функциональных групп ионита его подвижные, способные к обмену ионы могут иметь или

положительные заряды, и тогда такой ионит называют катионитом, или отрицательные заряды, и тогда такой ионит называют анионитом.

Характеристикой ионообменной способности ионита является величина его рабочей обменной емкости, которая характеризуется количеством ионов, поглощенных ионитом, при пропускании раствора солей или кислот определенной концентрации через лабораторный или промышленный фильтр, загруженный испытываемым ионитом, до начала «проскока» в фильтрат поглощаемых ионов. Рабочая обменная емкость ионита выражается в грамм-эквивалентах ионов, поглощенных 1 м³ набухшего ионита (г-экв/м³).

4.2. Характеристика и свойства ионитов

Катиониты содержат следующие функциональные химически активные группы, водород которых способен замещаться другими катионами: сульфогруппу –SO₃H, одновалентную карбоксильную группу –COOH и одновалентную фенольную группу –ОН. Из них группа –SO₃H обладает сильнокислотными, а группы –COOH и –ОН – слабокислотными свойствами. В зависимости от химического состава катиониты делятся на сильнокислотные, содержащие активные сульфогруппы, и слабокислотные, содержащие в основном карбоксильные группы. Сильнокислотные катиониты способны к обмену катионов в щелочной, нейтральной и кислой средах, слабокислотные катиониты – только в щелочной среде.

Свойства применяемых в технике катионитов таковы, что в их состав могут быть введены разные обменные катионы, однако для практики водоподготовки важными являются только два катиона: натрий (Na⁺) и водород (H⁺). В зависимости от того, какой катион в данном катионите является обменным, различают натрий-катионит (Na-катионит, Na⁺R⁻) и водород-катионит (H-катионит, H⁺R⁻), где символом R⁻ обозначен нерастворимый в воде сложный радикал катионита, играющий условно роль одновалентного аниона. Процессы обработки воды перечисленными катионитами соответственно называются Na-катионированием и H-катионированием.

Показателями качества катионитов являются физические свойства, химическая и термическая стойкость, рабочая обменная емкость и др. Показателями физических свойств катионитов являются фракционный состав и механическая прочность катионита, а также

рассмотренная выше насыпная плотность в воздушно-сухом и влажном состояниях, характеризующие набухаемость катионита.

Фракционный состав катионитов, определяемый обычным ситовым анализом, позволяет установить количественное соотношение отдельных зерновых фракций, средний размер зерен, степень однородности последних и количество пылевидных частиц, непригодных к использованию в фильтре. При прочих одинаковых условиях мелкозернистый катионит имеет более высокую емкость, чем крупнозернистый, так как он обладает относительно более развитой поверхностью, с которой соприкасается обрабатываемая вода. С другой стороны, чем мельче зерна катионита, тем больше его гидравлическое сопротивление и расход электроэнергии на фильтрование воды. Учитывая достигаемые при обычных скоростях фильтрования величины потерь напора в слое ионита и рабочие обменные емкости, оптимальные размеры зерен катионита принимают в пределах 0,3–1,5 мм.

Кроме размера зерна, имеет значение однородность зернового состава катионита, т. е. соотношение его мелких и крупных фракций. Для удобства эксплуатации катионитных установок рекомендуется применять катионит с коэффициентом однородности не выше 2.

Большое значение для эксплуатации имеют механическая прочность катионита, а также его химическая и термическая стойкость. Эти показатели необходимы для установления износа катионитов в процессе их эксплуатации и выбора марки катионита применительно к заданной температуре обрабатываемой воды и ее активной реакции. Невыполнение этих требований приводит к тому, что в процессе эксплуатации катионит частично измельчается при фильтровании, а также вследствие трения его зерен друг о друга при взрыхлении. Кроме того, при высоких температурах обрабатываемой воды и повышенных значениях ее кислотности или щелочности он частично пептизирует, т. е. переходит из нерастворимого состояния в состояние коллоидного раствора. И то, и другое приводит к постепенному вымыванию образовавшейся пылевидной мелочи или коллоидных частиц в процессе взрыхления ионита и в конечном счете к безвозвратной потере его некоторого количества. При практическом использовании катионитов годовые потери за счет механического износа и пептизации составляют для сульфогля 5–7%, а для смолы КУ-2 – 15–20%.

Рабочая обменная емкость является основной технологической характеристикой ионита, так как от нее зависит объем ионита,

необходимый для загрузки фильтров при заданных условиях их эксплуатации. В отличие от рабочей обменной емкости полная обменная емкость ионита характеризуется количеством ионов, которое может быть поглощено ионитом при полной замене всех обменных ионов. Определение ее основано на полной нейтрализации кислотного катионита раствором NaOH, а щелочного анионита – раствором HCl. Величина полной обменной емкости данного ионита постоянна и выражается, как и рабочая обменная емкость, в грамм-эквивалентах ионов, поглощенных 1 м³ набухшего ионита.

Рабочая обменная емкость катионита зависит от вида улавливаемых из воды катионов, соотношения солевых компонентов в обрабатываемой воде, значения pH воды, высоты слоя катионита, скорости фильтрования, режима эксплуатации катионитных фильтров и удельного расхода регенерирующего реагента.

При больших скоростях фильтрования рабочая обменная емкость катионита снижается вследствие уменьшения продолжительности контакта между водой и катионитом. Однако в катионитных фильтрах первой ступени, где скорость фильтрования обычно не превышает 15–20 м/ч, а высота загрузки 2,0–2,8 м, влияние скорости на рабочую обменную емкость незначительно. В катионитных фильтрах второй ступени скорость фильтрования достигает 30–50 м/ч при высоте слоя катионита 1,5 м; поэтому для них фактор влияния скорости является ощутимым и должен учитываться при расчете этих фильтров.

На практике наиболее широко применяются сульфуголь, получаемый путем обработки коксующегося каменного угля дымящей серной кислотой, а также катионит марки КУ-2, являющийся синтетической смолой и обладающий более высокой обменной емкостью, чем сульфуголь, более высокой химической стойкостью к кислотам, щелочам, органическим растворителям и некоторым окислителям даже при температуре до 120°C.

Аниониты и их свойства. Аниониты содержат химически активные функциональные аминогруппы, образованные из аминов. Амины можно рассматривать как соединения, образующиеся в результате замещения водородных атомов в аммиаке алкильными группами (R). В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено радикалами, различают амины первичные RNH₂, вторичные R₂NH и третичные R₃N.

Таким образом, здесь понятия «первичный», «вторичный» и «третичный» связаны не с характером углеродного атома, а со степенью замещения водородов в атоме азота аммиака.

Первичная, вторичная и третичная аминогруппы образуются из первичного, вторичного и третичного аминов удалением входящих в амины алкильных групп (R). Аниониты также содержат четвертичную аминогруппу ($-N^+R_4$). Она образуется из третичного амина R_3N за счет присоединения к нему четвертого алкильного радикала (R).

В зависимости от химического состава аниониты делятся: а) на слабоосновные, содержащие вторичные и третичные аминогруппы; б) сильноосновные, содержащие четвертичные аминогруппы. Слабоосновные аниониты способны к обмену анионов только в кислой среде, сильноосновные аниониты – в кислой, нейтральной и щелочной средах.

В состав анионитов могут быть введены различные обменные анионы. В практике водоподготовки на электростанциях такими обменными анионами являются гидроксильные, карбоксильные и гидрокарбоксильные ионы.

При погружении анионита в воду происходит диссоциация с образованием вокруг нерастворимого в воде ядра ионной атмосферы, состоящей из подвижных гидроксильных, карбоксильных и гидрокарбоксильных ионов, способных обмениваться на другие анионы, содержащиеся в очищаемой воде.

Качество анионитов определяется теми же показателями, что и катионитов. Из них основным показателем является рабочая обменная емкость. В противоположность катионитам, рабочая обменная емкость которых повышается с увеличением рН фильтруемой воды, рабочая обменная емкость анионитов тем больше, чем ниже величина рН, т. е. чем выше кислотность фильтруемой воды.

Так как сильноосновные аниониты в схемах полного химического обессоливания предназначены для обескремнивания, их обменная способность характеризуется рабочей кремнеемкостью, выраженной количеством грамм-эквивалентов $HSiO_3$, которое может извлечь из воды 1 м³ набухшего анионита в результате обменной реакции.

Рабочая кремнеемкость сильноосновных анионитов зависит:
– от величины рН воды, поступающей на анионитный фильтр;

- концентрации кремниевой кислоты в этой воде;
- удельного расхода щелочи на регенерацию;
- концентрации регенерирующего раствора;
- момента отключения фильтра на регенерацию;
- скорости фильтрования воды;
- природы обменного иона;
- температуры исходной воды и других факторов.

Из слабоосновных анионитов, выпускаемых промышленностью, наиболее пригоден для обессоливания воды анионит марки АН-18. Из сильноосновных анионитов наибольшее распространение получил анионит марки АВ-17. От слабоосновных анионитов он отличается тем, что содержит исключительно активные аминогруппы четвертичного аммониевого основания ($-N^+R_4$). Анионит АВ-17 хорошо сорбирует слабые кислоты, в том числе кремниевую.

Анионит АВ-17 механически прочен и химически стоек к кислотам и щелочам. Он применяется в основном для удаления из воды кремниевой кислоты в схемах полного химического обессоливания.

При проектировании водоподготовительных установок выбор расчетной обменной емкости проводят по соответствующим графикам, учитывающим влияние различных факторов на величину обменной емкости.

4.3. Водород-катионирование

Обработка воды путем водород-катионирования состоит в фильтровании ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы водорода. В результате приведенных реакций общая жесткость Н-катионированной воды снижается до 10 мкг-экв/кг и менее, а карбонатная жесткость полностью удаляется, вследствие чего происходит снижение солесодержания и устранение щелочности воды. Так как в процессе Н-катионирования все катионы в воде заменяются катионами водорода, то присутствующие в растворе сульфаты, хлориды и нитраты кальция, натрия и других катионов преобразуются в свободные минеральные кислоты (серную, соляную, азотную, кремниевую). Общая кислотность Н-катионированной воды при этом равна сумме содержащихся в воде анионов минеральных кислот, для вод, не содержащих катионы Na^+ , может быть принята равной некарбонатной жесткости воды. Ввиду того, что

катионированная вода является кислой, непригодной для питания парогенераторов, Н-катионирование всегда сочетают с Na-катионированием или анионированием, что дает возможность нейтрализовать кислотность и снизить щелочность обработанной воды.

Процесс Н-катионирования в данном случае можно разделить условно на четыре стадии:

- 1) полное поглощение обоих катионов;
- 2) проскок в фильтрат катиона натрия и нарастание его концентрации в фильтрате до концентрации в исходном растворе;
- 3) вытеснение катионом кальция поглощенного ранее катиона натрия в фильтрат;
- 4) проскок в фильтрат катиона кальция с увеличением его концентрации в фильтрате до концентрации в исходном растворе.

Рабочая обменная емкость Н-катионитов зависит также от схемы подготовки воды.

Например, при глубоком и полном химическом обессоливании, когда требуется отключение Н-катионитного фильтра на регенерацию в момент проскока катиона натрия, первая рабочая обменная емкость Н-катионита будет эквивалентна количеству катионов натрия, поглощенных Н-катионитом к моменту проскока их в фильтрат, а вторая – количеству катионов кальция, поглощенных Н-катионитом к этому же моменту.

На рабочую обменную емкость катионита оказывают влияние также анионный состав воды и величина его общего солесодержания. Влияние этих факторов проявляется в различной степени для одного и того же катионита при Н- и Na-катионировании, а также для различных катионитов. Если при Na-катионировании анионный состав не оказывает существенного влияния на рабочую обменную емкость сульфогля, то при Н-катионировании он приобретает решающее значение. При повышении солесодержания исходной воды с 1 до 15 мг-экв/кг рабочая обменная емкость катионита КУ-2 снижается примерно на 14%, а катионита КУ-1 примерно на 27%.

Регенерация истощенного Н-катионита обычно осуществляется фильтрованием через его слой 1,0–1,5%-ного раствора серной кислоты. При большей концентрации серной кислоты появляется опасность обрастания зерен Н-катионита отложениями сульфата кальция из-за сравнительно малой его растворимости (загипсовывание), следствием этого является безвозвратная потеря катионитом ионообменной способности.

Для обеспечения большей полноты регенерации Н-катионита применяется расход серной кислоты в количестве, превышающем в 1,25–1,5 раза стехиометрический. При этом обеспечивается вполне удовлетворительная регенерация катионита.

При умягчении воды Н-катионитные фильтры выключаются на регенерацию при появлении проскока катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , т. е. при повышении жесткости фильтрата, а при химическом обессоливании – при появлении проскока катионов Na^+ , т.е. при снижении кислотности фильтрата.

Иногда применяется **голодная регенерация** Н-катионитных фильтров. В этом случае при катионировании происходит не глубокое умягчение исходной воды, а разрушение ее карбонатной щелочности без образования кислого фильтрата. Это достигается тем, что фильтры регенерируются таким количеством кислоты, которого недостаточно для вытеснения всех катионов, ранее поглощенных из воды. Это приводит к расположению в верхних частях фильтрующего слоя катионита с обменным катионом водорода, а в нижних – с обменными катионами кальция и магния. Прошедшая через такой фильтр вода не содержит сильных кислот и имеет незначительную щелочность (порядка 0,6–0,8 мг-экв/кг). Последующим фильтрованием Н-катионированной воды после удаления из нее свободной углекислоты через две ступени Na-катионитных фильтров достигается необходимая глубина ее умягчения (не более 5 мкг-экв/кг).

Для более полного вытеснения поглощенных катионитом ионов рекомендуется производить ступенчатую регенерацию Н-катионита: сначала 1%-ным раствором серной кислоты, а затем, когда основная масса катионов кальция и магния уже вытеснена и опасности гипсования уже нет, – более крепким (5–6 %-ным) раствором кислоты.

Обычно для регенерации истощенного Н-катионита применяется серная кислота, так как она дешевле и удобнее при перевозке, хранении и применении, чем соляная, хотя соляная кислота также пригодна для регенерации Н-катионита, например, при высоком содержании Na в исходной воде. Концентрация раствора HCl для регенерации обычно составляет 5–6 % в связи с тем, что она не дает при регенерации соединений, малорастворимых в воде.

4.4. Анионирование

Анионирование воды производится с целью обмена содержащихся в ней анионов на обменные ионы анионита. На слабоосновные анионитные фильтры вода поступает после Н-катионитных фильтров, поэтому кислотность воды перед анионированием равна сумме концентраций анионов сильных кислот в воде, поступающей на обессоливание.

Анионирование Н-катионированной воды применяется в схемах химического обессоливания воды. В этом случае в качестве обменных ионов используются такие, которые с катионом водорода образуют воду или свободную углекислоту, удаляемую из воды путем декарбонизации или термической деаэрации. К таким обменным анионам относятся гидроксильные, карбоксильные и гидрокарбоксильные ионы.

Слабоосновные аниониты при анионировании способны обменивать свои активные обменные анионы только на анионы сильных кислот (серной, азотной, хлористоводородной), для удаления которых из воды они применяются.

В результате проведенных реакций анионирования Н-катионированной воды общее солесодержание ее снижается до 50–100 мкг/кг. Слабоосновные аниониты характеризуются неодинаковой способностью к поглощению различных анионов; для большинства из них справедливым является следующий ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$, в котором каждый предыдущий анион поглощается более активно и в большем количестве, чем последующий. Так, например, рабочая обменная емкость по аниону серной кислоты на 40–50% больше, чем по аниону хлора. Т. е. анион хлора проскакивает в фильтрат раньше, чем анион серной кислоты.

Поэтому в схемах полного химического обессоливания анионитные фильтры первой ступени (слабоосновные) приходится выключать на регенерацию по проскоку в фильтрат иона хлора. При частичном же обессоливании воды, когда в ней допускается относительно высокое остаточное солесодержание, рабочую обменную емкость слабоосновного анионита можно существенно увеличить, выключая анионитный фильтр на регенерацию в момент проскока в фильтрат ионов серной кислоты, если содержание анионов хлора в частично обессоленной воде не превышает допустимого.

Анионы слабых кислот не вступают в обменные реакции со слабоосновными анионитами. Сильноосновные аниониты, содержащие четвертичную аминогруппу, способны извлекать из воды все содержащиеся в ней анионы как сильных, так и слабых кислот. Однако сильноосновные аниониты значительно дороже слабоосновных, поэтому они применяются главным образом для поглощения анионов кремниевой кислоты в установках для полного химического обессоливания и обескремнивания воды.

Кремнесодержание воды, пропущенной через сильноосновный анионитный фильтр, в пересчете на анион кремниевой кислоты снижается до 20 мкг/кг и менее в зависимости от режима работы фильтра.

Глубокое обескремнивание и высокая кремнеемкость анионитов достигаются лишь при определенных значениях рН фильтруемой воды. Лучшие результаты получаются в том случае, когда в исходной воде находится сама кремниевая кислота, а не ее соли. В результате обмена активного аниона с анионом кремниевой кислоты происходит полное обескремнивание воды.

Пропускание раствора соли кремниевой кислоты сопровождается появлением в фильтруемой воде гидроксид-иона (противоиона), тормозящего процесс поглощения иона кремниевой кислоты.

Образование гидроксид-противоиона сказывается как на остаточной концентрации кремниевой кислоты в фильтрате, так и на величине кремнеемкости анионита. Например, при фильтровании воды, содержащей 10 мг/кг аниона кремниевой кислоты в виде H_2SiO_3 , кремнеемкость анионита в 2,5 раза больше, чем при фильтровании раствора Na_2SiO_3 с таким же содержанием аниона серной кислоты.

Поэтому для глубокого обескремнивания воды важно наиболее полное удаление из нее всех катионов, в том числе и катиона натрия, до поступления ее на сильноосновные анионитные фильтры.

Рабочая кремнеемкость в значительной степени зависит также:

- от концентрации кремниевой кислоты в исходной воде;
- концентрации ее аниона в фильтрате в момент отключения фильтра на регенерацию, а именно она тем выше, чем выше концентрация кремниевой кислоты в исходной воде перед сильноосновным анионитным фильтром и допускаемый проскок кремниевой кислоты в фильтрат.

После замены обменных анионов анионами растворенных в воде электролитов анионит истощается и теряет способность обменивать ионы. Регенерация анионита достигается фильтрованием через слой истощенного анионита растворов NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 или NH_4OH .

Эффект глубокого обескремнивания достигается лишь при больших расходах едкого натра на регенерацию анионита. Для большинства сильноосновных анионитов удельный расход едкого натра на регенерацию превосходит стехиометрический в несколько раз. Например, для анионита АВ-17 он составляет 500 г/г-экв, или 12,5 г-экв/г-экв, а для анионита ЭДЭ-10П – 760 г/г-экв, или 19 г-экв/г-экв. Путем повторного использования регенерационных и отмывочных вод после регенерации сильноосновного анионита для регенерации слабоосновного анионита общий удельный расход щелочи на регенерацию анионитов может быть снижен до 70–80 г/г-экв всех поглощенных анионов.

На глубину обескремнивания воды и на кремнеемкость анионитов также оказывают влияние следующие факторы: концентрация регенерационного раствора, начальная концентрация анионов кремниевой кислоты в Н-катионированной воде, скорость фильтрования воды, содержание других анионов и свободной CO_2 , а также солей в Н-катионированной воде.

Некоторые аниониты с течением времени стареют вследствие окисления их растворенным в воде кислородом и загрязнения органическими веществами. У стареющих анионитов изменяются их технологические качества и снижается рабочая обменная емкость.

Как правило, анионит должен поглощать из воды только анионы кислот, не вступая при этом в ионный обмен с катионами. Если же в анионите в результате окисления появляются активные группы, способные к катионному обмену, анионит приобретает способность поглощать из воды не только анионы кислот, но и катионы водорода, т. е. становится амфотерным.

Для того чтобы предотвратить загрязнение анионитов органическими веществами, необходимо тщательно очищать от них воду перед подачей ее на анионитные фильтры. Кроме коагуляции, это достигается дополнительным фильтрованием обессоливаемой воды через активированный уголь. Недостаток активированного угля как сорбента органических веществ состоит в его малой емкости по отношению к органическим веществам и сложности регенерации.

Разработаны материалы для производства стойких против окисления нестареющих макросетчатых анионитов, обладающих способностью поглощать органические вещества, при этом заметно не снижающих ионообменную способность. Удаление сорбированных органических веществ из высокопористых анионитов достигается периодической промывкой их горячим раствором поваренной соли или другими реагентами.

4.5. Оборудование ионообменных водоподготовительных установок

Основными элементами ионообменных водоподготовительных установок являются ионитные фильтры, аналогичные по устройству осветлительным фильтрам.

Ионитные фильтры по принципу действия подразделяются на четыре типа:

- катионитные;
- анионитные;
- смешанного действия;
- непрерывного действия.

Фильтры смешанного действия подразделяются в свою очередь на насыпные с внутренней и с внешней регенерацией и намывные. По способу выполнения технологических операций ионитные фильтры делятся:

– на параллельно-точные, в которых обрабатываемая вода и регенерационный раствор пропускаются через фильтр в одном направлении;

– противоточные, в которых вода и регенерационный раствор пропускаются через фильтр в противоположных направлениях.

Кроме того, различают фильтры первой, второй и третьей ступени. По конструктивному оформлению различают одноэтажные и двухэтажные ионитные фильтры. В двухэтажных в одном корпусе объединяются два фильтра, имеющие отдельное управление. Кроме вертикальных ионитных фильтров, иногда применяются горизонтальные ионитные фильтры.

Н-катионитный фильтр представляет собой цилиндрический корпус со сферическими днищами, рассчитанный на рабочее давление 6 атм и пробное давление 9 атм. Внутри фильтра на нижнем

днище из кислотостойкого бетона расположено щелевое дренажное устройство, служащее для равномерного отвода воды по всему сечению фильтра. Дренажное устройство выполнено из нержавеющей стали в виде трубок, отходящих от центрального сборного коллектора. Отверстия в трубках сверху прикрыты полукожухами. Трубки на половину своего диаметра залиты бетоном. Вверху фильтра расположено тарельчатое распределительное устройство, выполненное из нержавеющей стали. Внутренняя поверхность фильтра имеет кислотостойкое покрытие.

Все трубопроводы, работающие в условиях кислой среды, выполнены из нержавеющей стали или представляют собой кислотостойкие винипластовые трубы, либо стальные гуммированные, или покрытые изнутри кислотостойкими лаками.

Кислотоупорные мембранные вентили также покрываются перхлорвиниловым лаком или гуммируются резиной, а вся мелкая арматура выполняется из нержавеющей стали.

Фильтр имеет верхний и нижний люки для установки и монтажа внутренних устройств, ремонта и ревизии его состояния в условиях эксплуатации, а также воздушник для удаления воздуха и снятия давления с фильтра.

Фильтр загружен катионитом, высота слоя которого составляет в фильтрах I ступени – 2,0–2,5 м, в фильтрах II и III ступеней – 1,5 м.

Со стороны фронта фильтра имеются трубопроводы для подвода и отвода обрабатываемой воды, подвода и спуска промывочной воды, спуска первых порций фильтрата и подвода регенерационного раствора. Фильтр снабжен контрольно-измерительными приборами: расходомером со счетчиком на трубопроводе подачи воды в фильтр и двумя манометрами на входе и выходе воды из него. Конструкции одноэтажных натрий-катионитных и анионитных фильтров аналогичны рассмотренным. Двухэтажный катионитный фильтр является одним из возможных вариантов вертикального катионитного фильтра большой производительности. Он представляет собой два фильтра диаметром 3,4 м, объединенных в одном корпусе с внутренним сферическим днищем, разделяющим оба фильтра. Ввиду ограничения габаритов высота слоя катионита в каждой части фильтра уменьшается до 2 м. Применение двухэтажных катионитных фильтров позволяет снизить расход металла на изготовление оборудования водоподготовительных установок и получить экономию в объеме

помещения для размещения фильтров. Противоточный катионитный фильтр отличается от параллельно-точного тем, что он оборудован двумя дренажными системами: верхней и нижней. Верхняя дренажная система располагается в слое ионита на глубине 150–300 мм. Такое заглубление делается в целях устранения – заклеивания щелей дренажной системы мелкими частицами, скапливающимися на самом верху фильтрующего слоя. Регенерирующий раствор подается через распределительную систему под верхним днищем в виде звезды из труб со щелями и пропускается сверху вниз. Через эту же систему производится сброс воды после взрыхления ионита.

Фильтрация исходной воды производится снизу вверх, в результате чего покидающая фильтр через верхнюю дренажную систему обработанная вода приходит в соприкосновение с наиболее хорошо отрегенированным слоем ионита. Возможно и противоположное направление потоков, т. е. регенерационного раствора снизу вверх, а обрабатываемой воды сверху вниз. При этом достигается более глубокий ионный обмен и, что особенно важно, заметно снижается удельный расход реагента на регенерацию ионита до значений, близких к стехиометрическому (теоретическому) количеству, без ухудшения глубины ионирования, но с некоторым понижением (примерно на 20%) обменной емкости ионитов.

Для ступенчато-противоточного ионирования применяется двухэтажный фильтр с глухой поперечной перегородкой, в котором требуемый объем ионита разделен на две неравные части: в верхнюю секцию фильтра загружается 70–75% ионита, в нижнюю – 25–30%. Регенерация обеих секций осуществляется одновременно при истощении ионита в нижней части. При этом все количество реагента, необходимое для регенерации обеих секций, пропускается сверху вниз через нижнюю секцию, а затем, после сброса первых регенерационных вод в канализацию, – через верхнюю секцию. При этих условиях удельный расход регенерирующего реагента в нижней секции в 4–5 раз превышает стехиометрический, что обеспечивает достаточно полное удаление ионов, задержанных при фильтровании обрабатываемой воды. Ионирование воды осуществляется путем последовательного фильтрования воды сначала через верхнюю секцию с большим количеством ионита снизу вверх, а затем через нижнюю секцию – с меньшим количеством ионита сверху вниз. Аналогично противоточным фильтрам покидающая нижнюю секцию

вода соприкасается с наиболее отрегенированным ионитом, что значительно улучшает эффект ионирования и снижает расход регенирующего реагента на 40–50%. Применение ступенчато-противоточного принципа для анионирования позволяет значительно уменьшить потребность в дорогостоящем гидроксиде натрия.

Ионитный фильтр смешанного действия (ФСД) загружается катионитом и анионитом, которые после их отдельной регенерации соответственно кислотой и щелочью тщательно перемешиваются путем подачи в фильтр снизу вверх сжатого воздуха. При пропуске через ФСД воды происходит ее глубокое обессоливание и обескремнивание благодаря наличию в фильтре огромного числа ступеней Н- и ОН-ионирования. Чтобы осуществить регенерацию истощенного ФСД, необходимо произвести разделение ионитов путем взрыхляющей промывки водой снизу вверх.

ФСД применяются при обессоливании и обескремнивании конденсатов, а также в качестве барьерных фильтров на установках, обессоливающих природные воды. Периодическое разделение ионитов для регенерации и последующее перемешивание их предъявляют особые требования к физической характеристике загруженных в эти фильтры ионитных материалов (механическая прочность, различие в плотностях ионитов, форма частиц и пр.). Наиболее подходящими для загрузки ФСД являются катионит КУ-2 и анионит АВ-17. В фильтре установлены три распределительных устройства: верхнее, среднее и нижнее. Верхнее служит для подвода исходной воды, подачи регенерационного раствора гидроксида натрия и воды на отмывку, а также для отвода в дренаж воды при взрыхлении загрузки. Среднее распределительное устройство служит для подачи регенерационного раствора серной кислоты и вывода отработанного регенерационного раствора гидроксида натрия. Нижнее предназначается для вывода обессоленной воды и отработанного раствора серной кислоты, а также подачи в фильтр воды с целью разделения ионитов и воздуха для их перемешивания. Коммуникация фронта фильтра позволяет во время регенерации одного из ионитов пропускать через другой (нерегенируемый в это время) ионитблокирующую воду с малым расходом для предотвращения попадания раствора щелочи в катионит или кислоты в анионит.

В промышленности широко применяют ФСД с выносной регенерацией в специальном регенерационном аппарате. Наличие готовой

загрузки отрегенированных ионитов в запасном бункере значительно сокращает продолжительность вывода ионитных фильтров на регенерацию. В то время как при внутренней регенерации ФСД выводятся из работы на 4–5 ч, при внешней регенерации истощенные иониты заменяются путем гидроперегрузки заранее отрегенированной смесью катионитов и анионитов в течение не более 1 ч, что увеличивает долю рабочего времени ФСД.

Кроме того, упрощаются конструкции внутренних устройств и наружных коммуникаций на фоне этих фильтров, что облегчает обслуживание и ремонт аппаратуры и повышает степень ее готовности. Применение внешней регенерации исключает возможность попадания регенерационных растворов кислоты или щелочи в конденсат, сокращает количество арматуры, устраняет надобность в кислотостойких материалах и покрытиях для рабочих фильтров, упрощает их конструкцию, дает возможность повысить скорость фильтрования конденсатов (до 125 м/ч), снижает потребность в контрольно-измерительной аппаратуре и т. д.

В Японии, Франции и США успешно эксплуатируются фильтры для непрерывного противоточного процесса ионного обмена с выносной регенерацией ионитов в схемах установок для приготовления добавочной питательной воды парогенераторов и для очистки конденсатов. Процесс осуществляется в последовательно включенных колоннах (рабочей, регенерационной и отмывочной). В рабочих и регенерационных колоннах используется компактный движущийся слой ионита, а в отмывочных – псевдоожиженный. На этих установках автоматически поддерживаются на заданном уровне расходы исходной воды, регенерационного раствора, разбавляющей и отмывочной вод, а циркуляция ионита регулируется путем изменения интервала времени, в течение которого опоражняется бункер отмывочной колонны. При изменении состава исходной воды соответственно изменяются скорости ввода регенерационного реагента и циркуляции ионита. Транспорт ионита осуществляется гидравлическим способом; каждая колонна рассчитывается в соответствии с характеристиками осуществляемого в ней процесса. Колонны оснащены устройствами для распределения потоков жидкости в слое ионита. Поддержание ионитного слоя в рабочей и регенерационной колоннах в уплотненном состоянии предотвращает ожижение слоя и способствует лучшему использованию ионита, повышению чистоты фильтрата. Раздельное расположение

колонн при функциональной их связи для непрерывности подачи ионита в соответствующие аппараты позволяет применять расположенную по ходу потока линию для транспортировки ионита в запасные бункера с целью регулирования его потока без использования клапанов, тормозящих движение и вызывающих чрезмерное его истирание. Автоматическая работа колонн истощения, регенерации и отмывки ионитов сводит к минимуму численность обслуживающего персонала. Благодаря эффективному использованию регенерирующих реагентов резко сокращаются габариты и стоимость эксплуатации систем для нейтрализации стоков; отработавшие регенерационные растворы обрабатываются при очень малых их расходах и минимальных концентрациях.

Промышленные ионообменные установки выдают сточные воды после регенерации периодически большими объемами, что усложняет их обезвреживание. Стоки установок непрерывного процесса ионного обмена характеризуются постоянным малым расходом, что облегчает и удешевляет их обезвреживающую обработку. Расход реагентов на регенерацию ионитов в противоточных фильтрах непрерывного действия в 1,6–1,8 раза больше стехиометрически необходимого количества.

Технико-экономические расчеты показывают, что по сравнению с установками с неподвижным слоем ионитов фильтры для непрерывного противоточного процесса ионного обмена дают экономию капитальных затрат от 20 до 40% и эксплуатационных расходов на реагенты от 25 до 40%.

Снижение эксплуатационных расходов обусловлено применением принципа противотока, а снижение капитальных затрат – высокими скоростями фильтрования (до 75 м/ч). Предельная скорость лимитируется истиранием ионитов. Хотя в установках непрерывного процесса ионного обмена возможна более высокая степень истирания ионитов, чем в установках с неподвижным слоем, это хорошо окупается уменьшенным количеством ионитов в системе, в результате чего общие затраты на замену ионитов получаются такими же, как на обычных установках, или даже меньшими.

Баромембранные методы основаны на использовании полимерных мембран, работающих под давлением.

Группа баромембранных методов включает в себя обратный осмос, нанофильтрацию, микрофильтрацию, ультрафильтрацию.

Обратный осмос (размеры пор 1–15 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) применяется для деминерализации воды, задерживает практически все ионы на 92–99%, а при двухступенчатой системе и до 99,9%.

Нанофильтрация (размеры пор 10–70 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа). Речь идет о недавней разработке, являющейся разновидностью мембран обратного осмоса. Мембраны нанофильтрации характеризуются:

- относительно высоким пропусканием одновалентных солей: от 10 до 80%;
- более низким пропусканием двухвалентных солей: от 1 до 10%;
- таким же пропусканием растворенных органических форм, как и на осмотических мембранах.

Основное преимущество мембран нанофильтрации состоит в том, что, допуская повышенное пропускание одновалентных солей (в наибольшей степени ответственных за формирование осмотического давления), они работают при пониженных значениях давления, т. е. при пониженном энергопотреблении, необходимом:

- для частичного обессоливания с обеспечением необходимого умягчения воды;
- очистки воды от органических загрязнений, например обесцвечивания природных вод, удаления большинства пестицидов и т. п.

Ультрафильтрация (размеры пор 30–1000 Å, рабочее давление 0,2–1,0 МПа) применяется для отделения некоторых коллоидов (кремния, например), вирусов (в том числе полиомиелита).

Обратный осмос. Явление осмоса лежит в основе процесса обмена веществ любого из живых организмов: в каждую живую клетку поступают питательные вещества, а обратно выводятся метаболиты.

Все эти процессы осуществляются через так называемые полупроницаемые мембраны, которые способны пропускать молекулы одних веществ и препятствовать прохождению через них молекул других веществ.

Сущность явления *осмоса* заключается в том, что если по разные стороны полупроницаемой мембраны, способной пропускать только молекулы воды, находятся водные растворы солей с разной концентрацией, молекулы воды будут перемещаться через мембрану из слабоконцентрированного раствора в более концентрированный. При этом если оба раствора находятся под внешним, одинаковым давлением (например, атмосферном), то из-за явления осмоса, т. е. в результате процесса проникновения воды через мембрану, наблюдается повышение уровня жидкости в более концентрированном растворе. Эта разница в высоте уровней двух растворов разной концентрации пропорциональна силе, под действием которой вода проходит через мембрану. Эта сила называется «*осмотическим давлением*».

Если же на раствор с большей концентрацией начать воздействовать внешним давлением, которое будет превышать осмотическое, то молекулы воды начнут двигаться через полупроницаемую мембрану в обратном направлении, т. е. из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Этот процесс называется «*обратным осмосом*». Если же приложить внешнее давление, равное бесконечности, то, чисто теоретически, можно «передавить почти всю воду» из более концентрированного раствора и, таким образом, разделить исходный раствор на «чистую и грязную воду».

С точки зрения технологических процессов очистки воды обратный осмос относится к мембранным массообменным процессам с поперечным током, в котором поток исходной воды разделяется на два потока – «чистую» воду – пермеат и «грязную» воду – концентрат. При этом отношение количества полученного пермеата (очищенной воды) и количества исходной воды, выраженное в процентах (англ. *recovery of a reverse osmosis*), называют *степенью извлечения пермеата (очищенной воды)* или *выходом пермеата (очищенной воды)*.

Преимущества процессов обратного осмоса заключаются:

– в экономии рабочих площадей. Другие технологии очистки жидкости включают в себя различные узлы и участки для осветления, ионизирования, поступления доз химических реагентов. Иногда жидкость проходит несколько ступеней очистки. Это требует больших площадей, затрат на реагенты, трубопроводы, соединительные

узлы, специальное оборудование и дополнительное число обслуживающего персонала;

– универсальности технологии. Различная производительность подходит для дома, школ, больниц, детских садов, для малых предприятий и гигантов;

– высоком качестве очищенной воды. Количество примесей на выходе в десять раз меньше, чем прописано в действующих нормах;

– высококачественной системе автоматизации, обеспечивает бесперебойную работу системы;

– незначительных расходах на эксплуатацию;

– отсутствию дополнительной утилизации концентрата.

К недостаткам процесса следует отнести:

– не задерживается летучий хлор;

– требуется достаточно дорогостоящая предварительная очистка воды;

– отсутствуют минералы в очищенной воде, которая практически не имеет вкуса, поэтому требуется дополнительная минерализация при очистке питьевой воды;

– периодически нужно промывать мембрану;

– расходуется большое количество исходной воды, так как до потребителя доходит только 25% очищенной воды, все остальное поступает в канализацию.

5.1. Модели переноса воды и солей через обратноосмотическую мембрану

Хотя технология обратного осмоса стала достаточно распространенным методом очистки воды, механизм транспортировки соли и воды через мембрану остается постоянным объектом для дискуссий. В свое время было предложено несколько моделей транспорта воды и солей через обратноосмотическую (ОО) мембрану, общие положения которых будут кратко рассмотрены ниже.

Наиболее простая и легкая для понимания модель ОО-процесса – модель «сита», или *модель молекулярно-ситового разделения*. Эта модель предполагает, что соль и вода разделяются на мембране за счет разницы в физических размерах между молекулами воды, соли и размера пор мембраны. Большинство обывателей предпочитают именно эту концепцию механизма очистки воды обратным осмосом.

Однако следует заметить, что в системах, где солью в основном является хлорид натрия (поваренная соль), размеры молекул соли (т. е. иона натрия и хлорид иона) и воды практически одинаковы. Стало быть, этот факт позволяет исключить модель «ситового» механизма разделения воды.

Другой моделью механизма переноса является *модель диффузионного переноса* (до сих пор разделяемая некоторыми исследователями), в соответствии с которой и вода, и растворенные вещества проникают через мембрану за счет диффузии. По этой концепции вода закрепляется на поверхности мембраны за счет водородных связей, и эта пленка препятствует попаданию солей в поры мембраны. Вода же диффундирует с одной стороны мембраны на другую, образуя там такой же барьерный слой. При этом подразумевается, что скорость диффузионного переноса воды больше, чем растворенных веществ.

Наконец, третьей концепцией транспортировки ионов через ОО-мембрану является *капиллярно-фильтрационная модель* селективной проницаемости. Согласно этой модели, на поверхности и внутри пор гидрофильной мембраны, помещенной в водный раствор, образуется слой связанной воды. Вода может связываться с материалом мембраны, например, путем образования водородных связей с гидроксильными или карбоксильными группами поверхностного слоя мембраны. Связанная вода, обладая сеткой направленных водородных межмолекулярных связей, полностью заполняет поры обратноосмотических мембран и по своим свойствам существенно отличается от воды в свободном состоянии. Для молекул и ионов растворенных веществ эта вода представляет особую фазу, в которую они проникают с коэффициентом распределения, который может быть значительно меньше единицы.

Степень проникновения ионов в слой связанной воды зависит от гидрофильности мембраны и гидратирующей способности ионов.

5.2. Требования к обратноосмотическим мембранам

Надежная работа установки обратного осмоса требует от обратноосмотических мембран учета двух основных факторов – проницаемости воды и задержки соли. Но, кроме того, ОО-мембрана

должна обладать необходимой прочностью для работы при высоких давлениях, химической стойкостью и устойчивостью к микробиологическому загрязнению.

В отличие от микрофльтрации и ультрафльтрации, примеси, задерживаемые в процессе обратного осмоса, имеют размеры на уровне молекул, ассоциатов, ионов, кислотных остатков, которые благодаря своим столь малым размерам свободно проходят через любые ультрафльтрационные мембраны. Поэтому для процессов обратного осмоса используют более плотные мембраны, обладающие гораздо большим гидродинамическим сопротивлением. Мембраны для обратного осмоса могут рассматриваться как промежуточные между типом мембран с открытыми порами (микрофльтрационными и ультрафльтрационными) и плотными непористыми мембранами (газоразделительными).

В противоположность ультрафльтрации и микрофльтрации выбор материала мембраны для обратного осмоса прямо влияет на эффективность разделения. Другими словами, материал, из которого изготавливается мембрана, должен иметь высокое сродство к растворителю (главным образом к воде) и низкое сродство к растворенному компоненту. Под понятием «сродство» имеется в виду высокая проницаемость растворителя через мембрану и низкая проницаемость растворенных соединений. Именно поэтому мембраны, используемые в процессах обратного осмоса, называют *полупроницаемыми*. Сказанное подчеркивает, что процесс выбора материала мембраны для обратного осмоса становится чрезвычайно важным, поскольку свойства «материал-растворитель» определяют характеристические свойства (селективность) мембраны. Здесь отчетливо проявляется разница между мембранами для обратного осмоса и микрофльтрационными или ультрафльтрационными мембранами, поскольку эффективность очистки последних определяется в основном размерами пор мембраны, а выбор материала мембраны зависит в основном от его устойчивости к химическим реагентам, или устойчивостью к фильтруемой среде.

5.3. Классификация ОО-мембран

Единой универсальной системы классификации ОО-мембран не существует, поэтому различные авторы и фирмы-производители

предлагают разные системы классификации. Условно ОО-мембраны подразделяют:

- *по своему назначению* – на мембраны для обессоливания (т. е. задержки растворенных в воде электролитов и ПАВ), мембраны для опреснения морской воды и мембраны для разделения органических жидкостей и др.;

- *своей геометрической форме* – на мембраны в виде пленок (листов) и мембраны в виде полых волокон;

- *по способу получения* – на мембраны, полученные путем:
 - формования из растворов и расплавов полимеров;
 - образования полиэлектролитных комплексов в растворе или на подложке;

- нанесения или напыления активной матрицы на подложку;
- химической прививки активных групп к инертной матрице;
- травления и последующего вымывания растворенных компонентов;

- осаждения на подложке продуктов гидролиза солей многовалентных металлов, суспензий алюмосиликатов, растворов полиэлектролитов и др.;

- *по морфологии или структуре мембраны* – на пористые и непористые, симметричные и ассиметричные; с жестким каркасом и без него, изотропные, анизотропные, композитные (композиционные) и импрегнированные и пр.;

- *по величине и знаку заряда* – на сильно- и слабозаряженные, катионитовые (с отрицательным) и анионитовые (с положительным фиксированным зарядом).

Подробное описание основных типов мембран можно найти в специальной литературе. Здесь мы остановимся только на тех характеристиках мембран, которые, так или иначе, влияют на процесс обратного осмоса.

Величина потока, проходящего через обратноосмотическую мембрану, является столь же важной характеристикой, как и ее селективность по отношению к различным типам растворенного вещества. Если выбор материала для мембраны основывается на характеристических разделительных свойствах «материал-растворитель», то величину потока, проходящего через приготовленную из этого материала мембрану, можно повышать (снижать) за счет уменьшения (увеличения) толщины мембраны. При этом зависимость величины

потока, проходящего через мембрану, от ее толщины, можно рассматривать как приблизительно обратно пропорциональную толщине мембраны.

По этой причине большинство мембран обратного осмоса выполняются как *асимметричные*: с плотным верхним слоем (толщиной до 1 мкм) и пористой нижележащей подложкой (толщиной 50–150 мкм). Сопротивление транспорту в таких мембранах определяется в основном плотным верхним слоем.

Важным классом асимметричных мембран для обратного осмоса, получаемых методом инверсии фаз, являются *эфирные целлюлозы*, в частности диацетат целлюлозы и триацетат целлюлозы. Эти материалы чрезвычайно подходят для обессоливания, поскольку они высокопроницаемы для воды в сочетании с очень низкой проницаемостью для солей. Однако, если характеристические свойства мембран, приготовленных из этих материалов, достаточно хороши, их стабильность по отношению к химическим реагентам, температуре и бактериям очень низка. Во избежание гидролиза полимера такие мембраны, как правило, лучше использовать в узком интервале условий: при $\text{pH} = 5\text{--}7$ и температуре ниже 30°C .

Среди других материалов, которые часто использовались для обратного осмоса, выделяются *ароматические полиамиды*. Эти материалы также обладают высокой селективностью по отношению к солям, но поток воды через них немного ниже. Полиамиды могут применяться в более широком интервале pH , приблизительно 5–9. Главным недостатком полиамидов (или полимеров с амидной группой вообще) является их чувствительность к свободному хлору, который вызывает разрушение амидной группы. При этом пленки из таких материалов имеют достаточно большую толщину – до 150 мкм. Столь толстые пленки мембран приводят к резкому снижению скорости массопереноса. Однако этот эффект компенсируется чрезвычайно высокой поверхностью мембраны в расчете на единицу объема: удельная поверхность достигает $30\,000\text{ м}^2/\text{м}^3$.

Третий класс применяемых мембранных материалов включает полибензимидазолы, полибензимидазолонаты, полиамидогидразиды и полиимиды. Однако эти материалы являются очень специфическими и используются при производстве мембран с определенными свойствами. Различают два типа мембран с асимметричной структурой:

- интегральные асимметричные мембраны;
- композиционные мембраны.

В асимметричных мембранах как верхний слой, так и подложка состоят из одного и того же материала. Такие мембраны получают по методу инверсии фаз. В связи с этим важно, чтобы полимерный материал, из которого получают мембрану, был растворим в каком-либо растворителе или смеси растворителей. Так как большинство полимеров растворимы в одном или нескольких растворителях, можно изготавливать асимметричные мембраны почти из любого материала. Однако это, конечно, не означает, что все такие мембраны окажутся пригодными для обратного осмоса.

В композиционных мембранах верхний рабочий слой и расположенная под ним подложка состоят из разных полимерных материалов, что позволяет оптимизировать каждый слой по отдельности. Первой стадией получения композиционной мембраны является приготовление пористой подложки. Важными характеристиками подложки являются ее поверхностная пористость и распределение пор по размерам. В качестве подложки часто используют ультрафильтрационные мембраны.

В настоящее время на рынке имеются мембраны двух основных типов, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы (смесь моно-, ди- и триацетата) и ароматических полиамидов.

5.4. Основные параметры обратноосмотических мембран

Основными параметрами обратноосмотических мембран являются:

– **удельная производительность мембраны** – количество очищенной воды, проходящей в единицу времени через единицу площади мембраны. **Селективность** определяется как процент растворенного вещества, задержанного мембраной. В обратном осмосе это описывается в терминах отражения NaCl в определенных рабочих условиях (давление, температура, pH, степень отбора концентрата, солесодержание);

– **солепроницаемость** – это процентное отношение количества солей, не задержанных мембраной и «проникших» в процессе обратного осмоса в пермеат, к количеству солей в исходной воде;

– **селективность мембраны** по отношению к данному растворенному компоненту определяется как процент растворенного вещества, задержанного мембраной (солезадержанием).

Обычно производительность ОО-мембран при постоянно приложенном давлении увеличивается приблизительно на 3% при росте температуры на один градус. Солепроницаемость мембран также растет прямо пропорционально росту температуры, а вот соотношение между потоками соли и воды, проникающими через мембрану, остаются, по существу, постоянными при различных температурах. Поэтому считается, что селективность мембраны практически не зависит от температуры;

– *солезадержание* – это процентное отношение количества растворенных солей, задержанных мембраной, к количеству солей в исходной воде. Для однокомпонентного раствора солезадержание равно селективности;

– *степень отбора пермеата (выход пермеата)* выражается в процентах и определяется отношением объема очищенной воды к объему входящей воды. Иногда используется величина степени отбора концентрата – отношение объема концентрата к объему входящей воды.

5.5. Концентрационная поляризация

Обратный осмос относится к мембранным массообменным процессам с поперечным током. Поэтому, как и в любом гидродинамическом процессе, жидкость, прилегающая к поверхности мембраны, перемещается медленнее, чем ее основной поток. В то время как основной поток может быть турбулентным, приповерхностный слой жидкости у мембраны остается ламинарным. Этот слой называется *пограничным слоем*. При прохождении воды через мембрану (т. е. в момент разделения потока исходной воды на пермеат и концентрат) практически все ионы солей остаются в пограничном слое вблизи поверхности мембраны. Этот эффект был назван концентрационной поляризацией.

Таким образом, в пограничном слое концентрация солей становится выше, чем в основном потоке. За счет возникающего при этом градиента концентраций ионы солей начинают диффундировать обратно в основной поток.

Эффект концентрационной поляризации, при которой увеличивается концентрация солей на поверхности ОО-мембраны, приводит

к повышению осмотического давления на ней, что снижает удельную производительность мембраны по пермеату.

Концентрационная поляризация не может быть устранена полностью, но эффект от нее может быть сведен к минимуму за счет уменьшения толщины пограничного слоя. Это достигается путем увеличения скорости потока по всей поверхности мембраны или путем установки различных конструктивных элементов на пути следования потока воды, которые будут турбулизовать этот поток (так называемые турбулизаторы или турбулентные вставки).

Для преодоления возникновения эффекта концентрационной поляризации при эксплуатации систем необходимо всегда следовать рекомендациям производителей ОО-мембранных элементов по достижению минимального потока и получению максимальной степени извлечения пермеата (выхода пермеата), особенно когда речь идет об обессоливании вод с высоким содержанием или опреснении морской воды. Большинство производителей ОО-мембран предоставляют программное обеспечение для расчета обратноосмотических установок с целью сведения минимального воздействия концентрационной поляризации и обеспечения максимальной степени извлечения пермеата (выхода пермеата).

Снижение потока фильтрата может быть вызвано несколькими причинами – концентрационной поляризацией, адсорбцией, образованием слоя геля и забиванием пор. Все эти факторы создают дополнительное сопротивление транспорту через мембрану. Вклад этих эффектов в общее сопротивление транспорту через мембрану в основном определяется типом мембранного процесса и свойствами фильтруемой среды, подающейся на мембрану.

Поляризационные явления наблюдаются во всех мембранных процессах и сопровождают все процессы разделения. Со временем концентрация накапливающихся у поверхности мембраны растворенных веществ может стать очень высокой и вызывать образование слоя геля. Этот гелеподобный слой (даже очень тонкий) создает огромное дополнительное сопротивление потоку исходной жидкости, порой приводящее к полному прекращению процесса разделения. Такое явление характерно для высокомолекулярных органических веществ (например, для растворов белков). Особенностью возникновения гелеподобных отложений на поверхности мембраны можно считать процесс выпадения в осадок на поверхности мембран

некоторых малорастворимых солей в результате их концентрирования у поверхности мембраны. С такими явлениями чаще всего сталкиваются при обратноосмотической фильтрации солоноватых вод из глубоких артезианских скважин (отложения малорастворимых солей кальция, магния (например, карбонатов или сульфатов).

При использовании пористых мембран некоторые компоненты могут проникать внутрь мембраны и блокировать поры. Это дополнительное сопротивление называют сопротивлением *блокированных пор*. И, наконец, к возникновению сопротивления может приводить *адсорбционная способность материала мембран*. Адсорбция может происходить как на поверхности мембраны, так и на стенках пор. Как правило, вклад этого фактора в общее сопротивление невелик (исключением являются процессы разделения высокомолекулярных веществ, имеющих асимметричное строение и наведенный дипольный момент).

Снижение скорости фильтрации отрицательно сказывается на технико-экономических показателях как каждой мембранной операции, так и работы установки в целом. Поэтому необходимо предпринимать определенные меры для устранения причин, приводящих к этому явлению.

5.6. Установки обратного осмоса

Обратный осмос имеет очень широкий спектр использования, который условно можно подразделить на две основные группы:

– *очистка растворителя*. В этом случае продуктом является пермеат;

– *концентрирование растворенного вещества*. В этом случае продукт – концентрат.

Основным направлением использования обратного осмоса является очистка воды, главным образом *обессоливание солоноватых вод и, особенно, морской воды* с целью получения питьевой воды. Другой важной областью применения обратноосмотических установок является использование обратного осмоса как стадии предварительного *обессоливания воды* при производстве *ультрачистой воды (деионизованной)* для *полупроводниковой, медицинской и теплоэнергетической* отраслей промышленности.

На стадии концентрирования обратный осмос широко используется в пищевой (концентрирование фруктовых соков, сахара, кофе) и молочной промышленности (для концентрирования молока на начальной стадии сыроделия), а также при очистке сточных вод (в гальванике для концентрирования гальваностокков).

Первой стадией процесса обратного осмоса является тонкая очистка исходной воды от механических примесей. Вода, очищенная на патронных фильтрах, подается на насос высокого давления, назначением которого является достижение давления исходной среды расчетного давления для осуществления массообменных процессов, протекающих на полупроницаемых обратноосмотических мембранах.

В одностадийной системе сырьевой раствор проходит через единственный модуль (одностадийная система) или систему модулей (многостадийная система) только один раз, т. е. здесь рециркуляция отсутствует. Другими словами, объемная скорость потока над мембраной уменьшается по мере продвижения от входа в модуль к выходу из него. В многостадийных одностадийных процессах это снижение потока компенсируется определенной сборкой модулей, так называемой конической каскадной схемой («елочкой»). При такой конфигурации установка может быть спроектирована так, чтобы скорость потока оставалась фактически постоянной. Для этой системы характерно то, что общая, длина пути над мембраной и падение давления велики. Фактор уменьшения объема, т. е. отношение начального объема сырья и объема концентрата, определяется главным образом конфигурацией «елочка», а не приложенным давлением.

Другая конфигурация – это рециркуляционная система. В этом случае сырье компримируется и прокачивается несколько раз через одну и ту же ступень, состоящую из нескольких модулей. Каждая ступень снабжена рециркуляционным насосом, что позволяет оптимизировать гидродинамические условия. При этом наблюдается лишь небольшое падение давления в каждой ступени, где можно регулировать скорость потока и давление. Система рециркуляции сырья является гораздо более гибкой, чем одностадийная, ей отдают предпочтение в процессах микрофльтрации и ультрафльтрации, когда можно ожидать сильной концентрационной поляризации и быстрого отложения осадков на мембранах. В то же время для более простых задач, например при обессоливании морской

воды, использование однопроходной системы оказывается экономически оправданным.

Рассмотрим вопрос, связанный с загрязнением обратноосмотических элементов и мембран.

Из теории растворов известно, что после растворения веществ в воде вокруг их частиц: ионов, молекул, мелких ассоциатов, мицелл (крупных ассоциатов), – образуются гидратные оболочки. Т. е. все частицы (за редким исключением), будучи заряженными, имеют тенденцию притягивать и ориентировать находящиеся вокруг них дипольные молекулы воды, – *искажать или даже разрушать первоначальную структуру воды*. Степень проявления данной тенденции зависит от размера заряда и конфигурации частицы. При этом вокруг ионов, полярных молекул и мицелл возникает двухслойная гидратная оболочка, состоящая из плотного слоя из ориентированных молекул воды (слой *A*) и рыхлого слоя (слой *B*) из полуориентированных молекул воды.

Плотный слой гидратной оболочки (слой *A*), можно считать, состоящим из связанных между собой водородными связями водных кластеров, структура которых специфична в зависимости от природы гидратируемой частицы. Этот слой является достаточно прочным, строго упорядоченным под действием электрического поля, а молекулы воды в этом слое как бы «заморожены». В процессе электролиза он движется вместе с ионом. Толщина слоя определяется плотностью заряда иона (частицы), т. е. отношением величины заряда иона (частицы) к его (ее) диаметру. Спустя некоторое время слой *A* стали называть *слоем первичной гидратации* или *первичной гидратной оболочкой*.

Вторичная гидратная оболочка (слой *B*) с ионом связана гораздо менее прочно, это некая зона «таяния», промежуточная между зоной *A* и зоной *C*, где сохраняется тетраэдрическая структура чистой воды, т. е. молекулы воды могут перемещаться из зоны *B* в зону *C* и наоборот.

Среднее время жизни молекул воды в гидратной оболочке зависит от природы частицы, концентрации растворенных веществ и температуры. В 1951 г. после того, как были установлены координационные числа для различных электролитов, появилась возможность вычислить концентрации электролитов, при которых вся имеющаяся в растворе вода включена в состав первых гидратных

оболочек. Структурно такой раствор можно схематически представить в виде системы, составленной только из одного слоя гидратированных ионов, соприкасающихся друг с другом своими гидратными оболочками (зонами *A*). Граничное условие возникновения такой системы (т. е. концентрацию электролита в растворе) было принято называть *границей полной гидратации водного раствора* (ГПГ). Для разных электролитов эта концентрация находится в интервале от 2,14 до 4,63 моль/л.

При разбавлении раствора молекулы воды начинают выстраивать вторичную гидратную оболочку (*зона B*). Та концентрация раствора, при которой вся имеющаяся вода входит в первичную и вторичную гидратные оболочки, была названа границей дальней гидратации водного раствора (ГДГ).

Рассмотрим, что происходит при концентрировании раствора. В разбавленном растворе существуют как ГДГ (слой *A* + слой *B*), так и слой *C* с тетраэдрической структурой чистой воды (состояние I). По мере концентрирования раствора (добавления электролита в раствор) вначале исчерпывается свободная вода из слоя *C* (состояние II), а затем и слой вторичной гидратации (слой *B*) вплоть до образования ГПГ (состояние III).

Процесс обратного осмоса всегда связан с концентрированием растворов, поэтому рассмотрим, как меняются основные характеристики мембраны – удельная производительность (*G*) и задерживающая способность (*R*) с ростом концентрации (*C*).

По мере роста концентрации в системе «вода – растворенное вещество – мембрана» происходят следующие изменения:

- вся свободная вода переходит сначала во вторичные гидратные оболочки (ГДГ), а затем – в первичные (ГПГ). Размер гидратированного иона уменьшается;

- осмотическое давление раствора растет пропорционально концентрации, что снижает движущую силу массопереноса при постоянном рабочем давлении;

- толщина слоя связанной воды уменьшается из-за конкуренции за воду между ионами и полярными группами материала мембраны в пользу ионов.

Такое качественное описание приводит к предположению, что и удельная производительность, и задерживающая способность должны снижаться по мере роста концентрации, что и наблюдается в эксперименте.

В целом интенсивность формирования и прочность удержания отложений на мембране зависят от пористости мембраны, заряда и степени гидрофильности ее поверхности, концентрации частиц и примесей в исходной воде, их природы и размеров, температуры и значения рН, наличия условий для адсорбции, химического взаимодействия, кристаллообразования и возможности полимеризации веществ на поверхности мембраны, а также прочих факторов. Общей теории процессов образования отложений на мембранах не существует, поэтому в инженерной практике чаще всего пользуются экспериментальными и эксплуатационными методами оценки.

Все отложения, образующиеся в обратноосмотическом модуле, как правило, делят на три большие группы, которые различают как по своему составу, структуре и размеру частиц осадка, так и по механизму образования отложений:

- осадки взвешенных, коллоидных частиц и микроорганизмов;
- осадки труднорастворимых соединений;
- отложения высокомолекулярных органических веществ.

Итак, к *первой группе* относят осадки взвешенных и коллоидных частиц, а также микроорганизмов. То есть основная масса осадков этой группы состоит из микрочастиц органического и неорганического происхождения, поступающих как из исходной воды, так и образующихся в процессе предварительной обработки исходной воды перед обратным осмосом при ее взаимодействии с технологическими фильтрующими средами, конструктивными элементами установки и с атмосферой.

Прежде всего, это гетерогенные частицы различной дисперсности: коллоидные и взвешенные неорганические и органические вещества (различная пыль, оксиды и гидроксиды металлов, песок – нерастворенный SiO_2 , глина и глиноземы, ассоциаты органических веществ и высокомолекулярных органических соединений (ВМС) и т. п.), а также микроорганизмы, образующие на поверхности мембраны биопленку.

Присутствующие в исходной воде *взвешенные микрочастицы* с размерами от 1 до 25 мкм могут блокировать (закупоривать) каналы между пакетами мембран, а при высокой скорости движения вдоль поверхности мембраны могут оказать на нее своеобразное абразивное воздействие, т. е. способны механически повредить барьерный слой мембраны. Все это, как правило, приводит к необратимому повреждению мембранного элемента.

В некоторых случаях загрязнение напорного канала обратно-осмотического элемента может привести к выходу аппарата из строя. Так, например, при загрязнении прокладки-турбулизатора-разделителя спирального мембранного элемента перепад давления с его разных торцов может увеличиваться до тех пор, пока не наступит разрушение элемента из-за телескопического сдвига слоев рулона (спирали) относительно друг друга (так называемый «телескопирование», от англ. – *telescoping*). При этом произойдет «проскок» исходной воды в пермеат, что будет видно по резкому внезапному увеличению производительности установки и росту солесодержания пермеата.

Микрочастицы более мелких размеров и коллоиды в совокупности с другими отложениями, относящимися, как правило, ко второй группе (о ней речь пойдет ниже), и микроорганизмами формируют на поверхности мембраны осадок, препятствующий ее нормальной работе.

На практике количество взвешенных частиц в воде чаще всего связывается с показателем мутности, аналитический контроль которого производится оптическими и фотометрическими методами (ГОСТ 1625–2016). Однако, что касается разрешающей способности этих методов измерения, т. е. размеров микрочастиц, присутствующих в анализируемой воде, то при использовании фотометров (турбидиметрический или нефелометрический методы измерения) можно с уверенностью заявить, что их реальная разрешающая способность составляет 1,0–1,5 мкм, а при визуальном определении мутности (по степени мутности столба высотой 10–12 см в мутномерной пробирке) – более 2–3 мкм.

Таким образом, при измерении показателя мутности частицы размером менее 1 мкм, в том числе коллоиды, этими методами не регистрируются. Здесь необходимо отметить, что по результатам многолетних исследований при эксплуатации баромембранных аппаратов наиболее опасными считаются микрочастицы, размеры которых менее 0,45 мкм. Микрочастицы с такими размерами можно «посчитать» с помощью лазерного счетчика микрочастиц, принцип действия которого основан на методе определения размеров микрочастиц по интенсивности малоуглового светорассеяния. Приборы этого класса способны не только распознать размер микрочастицы, но и определить их количество в определенном диапазоне. Правда,

данный метод измерения количества микрочастиц может быть только лабораторным, помимо того, он достаточно трудоемкий и дорогой.

Для того чтобы упростить процедуру определения количества микрочастиц, поступающих на мембранные установки с исходной водой, в свое время стандартами ASTM был введен **коллоидный индекс**, или **индекс плотности осадка** – **SDI** (сокр. от англ. *Silt Density Index*), который послужил как характеристика степени загрязнения воды механическими и коллоидными примесями и ее пригодности для подачи в мембранные установки. В настоящее время согласно требованиям ASTM D-4189 SDI индекс является обязательным первичным тестом качества исходной воды, в самом общем виде показывающим вероятность образования осадков коллоидных и взвешенных веществ, способных загрязнить поверхность мембранных элементов.

Измерение SDI коллоидного индекса является экспресс-тестом, который выполняется ежедневно (или по мере необходимости, например, еженедельно – после набора статических данных, свидетельствующих о стабильности SDI коллоидного индекса исходной воды). Отбор проб воды производится, как правило, после патронных фильтров перед подачей воды на мембранную установку. Тест может быть также использован для контроля эффективности работы осветлителей, напорных механических фильтров, как насыпных, так и патронных (сетчатых, глубинных, поверхностных и т. д.), фильтров обезжелезивания и пр. Методика SDI не может быть использована для оценки ресурса мембранных элементов, так как нет четких корреляций между составом исходной воды и величиной SDI-индекса.

Silt Density Index (SDI-индекс) – это индекс плотности взвешенных частиц в единице объема воды, он определяет снижение производительности мембран за счет образования на их поверхности загрязнений, состоящих из взвешенных и коллоидных микрочастиц. Методика его определения основана на замере времени фильтрования заданного объема исходной воды (как правило, 500 мл) через калиброванную микрофильтрационную мембрану с размером пор 0,45 мкм при постоянном перепаде давления на фильтре 0,207 МПа (30 psi) и постоянной температуре. Выбор размера пор мембраны 0,45 мкм обоснован тем, что величина эквивалентного диаметра микрочастиц 0,45 мкм является переходной от растворенного состояния к взвешенному.

По значениям **SDI** можно судить о сложности требуемой предварительной подготовки воды для мембранных процессов:

- **SDI < 5** – предварительная подготовка не требуется;
- **SDI 5 – 10** – требуется одноступенчатая предварительная подготовка;
- **SDI > 10** – требуется двухступенчатая предварительная подготовка.

По величине допускаемого критического значения SDI-индекса можно судить о классе мембранных элементов (для ведущих фирм-производителей величина SDI-индекса исходной воды (**SDI₁₅**) допускается: для артезианской воды – до 5; для поверхностной воды – до 18).

Для снижения величины SDI применяется предварительная подготовка исходной воды. Как правило, для удаления взвешенных веществ и коллоидов используют такие хорошо известные методы, как фильтрование и коагуляция.

Специалисты, которые занимаются обслуживанием установок обратного осмоса, постоянно сталкиваются с таким явлением, как накопление некой слизи внутри мембранного модуля, т. е. на поверхности ОО-элемента и его держателя. Это то, что лежит на поверхности. Такая же слизь находится и внутри самой ОО-мембраны. Более правильное название этой слизи – биопленка, т. е. колонии микроорганизмов, закрепившиеся и развившиеся на поверхности мембранного модуля. Процесс закрепления микроорганизмов на поверхности мембраны в основном определяется ее свойствами: материалом, из которого изготовлена мембрана, шероховатостью ее поверхности, гидрофобностью и поверхностным зарядом мембраны. Образовавшаяся биопленка может выступать в качестве «ловушки» для взвешенных частиц (о них речь шла немного раньше), которые, в свою очередь, могут быстро создать плотные отложения на мембране.

Оказалось, что лучшим способом ограничения роста микроорганизмов является эффективное удаление как собственно микроорганизмов, так и питательных веществ, которые они используют в процессе своей жизнедеятельности. Поэтому для предварительной обработки исходной воды используют такие процессы, как *обеззараживание воды биоцидами, пропорциональное дозирование*

коагулянтов и флокулянтов, и многостадийная фильтрация: механическая фильтрация, каталитическое обезжелезивание, адсорбционная очистка, микрофильтрация, а при необходимости умягчение. Эти же процессы используют и для удаления из исходной воды взвешенных частиц.

И наконец, надо отметить, что немаловажную роль в профилактике биообрастания и удаления биопленки при эксплуатации ОО-установки играют процессы периодической химической очистки и дезинфекции ОО-модулей с помощью установок химической промывки.

Реагенты для очистки ОО-мембран и способы очистки могут меняться в зависимости от состава отложений. Нередко ситуация осложняется тем, что в отложениях может присутствовать более одного загрязнителя. Наиболее частыми загрязнениями являются:

- отложения карбоната кальция;
- сульфатные отложения кальция, бария или стронция;
- оксиды металлов: железа, марганца, алюминия и др.;
- отложения кремния;
- коллоидные отложения (неорганические или смешанные неорганические (органические));
- органические вещества природного или искусственного происхождения;
- биологические (биослизь, плесень или грибки).

Нередко для достижения оптимальной очистки в определенной последовательности приходится использовать несколько различных очищающих химикатов. Бывают случаи, когда сначала используется очистка с низким рН для удаления минеральных отложений (органические и неорганические кислоты), а затем производится повторная очистка с высоким значением рН (растворы едкого натрия). В одни чистящие растворы добавляются моющие средства, помогающие удалить тяжелые биологические и органические отложения, другие содержат хелатообразующие агенты, например такой как ЭДТА, которые добавляют для ускорения удаления коллоидных, органических и биологических веществ, а также сульфатных отложений. Важно помнить, что неправильный выбор чистящего химического вещества или неверная последовательность введения химического вещества могут усугубить загрязнение.

5.7. Микрофльтрация

Микрофльтрация – это процесс отделения из фильтруемой среды крупных коллоидных частиц или взвешенных микрочастиц размером 0,02–25,00 мкм. Мембраны для микрофльтрации обычно имеют изотропную структуру. Они обладают высокой производительностью, особенно в начальный период эксплуатации. Микрофльтрацию, как правило, осуществляют при небольших перепадах давлениях (до 0,2 МПа) на мембране (или мембранном элементе) во избежание значительных деформаций, которым подвержены мембраны (или мембранный элемент) при приложении на них нагрузки извне.

Как правило, процесс микрофльтрации осуществляется в две стадии:

– *предфльтрация*, т. е. одностадийная или многостадийная очистка на фильтрующих элементах глубинного и (или) поверхностного типа;

– *микрофльтрация на мембранах или мембранных элементах*.

Фильтры, входящие в состав установки микрофльтрационной очистки, располагаются последовательно (каскадные установки очистки). Каждый фильтр в каскаде отвечает за удаление из очищаемой среды определенного набора примесей.

На первый взгляд микрофльтрация кажется достаточно простым процессом. Ведь в самом деле: «грязная» жидкость проходит через фильтр и становится «чистой». Такой подход к микрофльтрации – большое заблуждение. Образ наших мыслей, как правило, должен определяться выбором между тем, что в том или ином процессе нас интересует больше: извлечение как можно большего количества частиц, которые могут помешать нам в дальнейшем, или же стерилизующая фльтрация, при которой должны быть удалены *все* частицы и микробиологические примеси, чтобы получить конечный продукт.

Механизм микрофльтрации достаточно сложен и включает в себя захват механических частиц фильтрующей перегородкой за счет инерционных столкновений, адгезии и суффозии частиц, а также адсорбции.

В общем, этот механизм можно описать следующим образом: жидкость, содержащая частицы, при прохождении через мембрану образует сложную проточную систему. Через мембрану, т. е. поры мембраны, как через сито, поток жидкости дробится на маленькие струи. Первыми в этот процесс, естественно, вовлекаются поры большего диаметра, затем средние и после достижения на мембране определенного перепада давления начинается движение жидкости и через мелкие поры. Взвешенные в жидкости частицы движутся в ее потоке по инерции. Если их размер меньше размера поры мембраны, то они проходят сквозь нее и становятся частью фильтрата. Остальные частицы либо остаются на поверхности мембраны, либо задерживаются внутри.

При этом вполне понятно то, что на поверхности мембраны удерживаются частицы, размеры которых больше размера пор. Но мембраной извлекаются и частицы, размеры которых меньше размера пор. За счет чего это происходит? Вот здесь и вступают в силу те явления, которые позволяют осуществить захват механических частиц фильтрующей перегородкой (мембраной), а именно:

– **инерционное столкновение** – результат соударения частицы с барьером в виде фильтрационной перегородки, которая ограничивает дальнейшее продвижение частицы в потоке. Захват частицы фильтрующей перегородкой в этом случае происходит тогда, когда габаритные размеры частицы превышают размер пор (отверстий в фильтрующей перегородке) или когда частица попадает на ту поверхность перегородки, которая в данном месте не имеет пор;

– **адгезия** – процесс «прилипания», «приклеивания» одной частицы к другой. Осуществление этого процесса во многом зависит от природы «склеивающихся» частиц, их сродства и электростатического заряда;

– **суффозия** – процесс уноса механических примесей из слоя какого-либо материала (в нашем случае из слоя фильтрующего материала).

– процесс **адсорбции**, как правило, протекает в том случае, когда механические частицы приобретают отрицательный заряд при прохождении фильтруемой среды через фильтрующую перегородку. За счет наведенного отрицательного заряда частицы прикрепляются к любой нейтральной поверхности, которой может служить как фильтрующая перегородка, так и стенки оборудования,

трубопроводов и т. д. Немаловажную роль при задержке частиц наряду с адсорбцией играют капиллярные явления;

– определенную роль в процессе микрофльтрации играет так называемый *побочный поток*, т. е. поток жидкости, который возникает в глубине мембраны и направлен параллельно ее поверхности или же перпендикулярно направлению основного потока. Данное явление обусловлено возникновением перепада давления и разностью краевых углов смачивания на соседних участках матрицы мембраны. Наиболее отчетливо побочный поток проявляется в глубоких фильтрах; остается значительным, хотя в меньшей степени, в микропористых мембранах с сетчатой структурой; фактически отсутствует в трековых мембранах. Различия в процессах фльтрации на указанных видах фльтрующих мембранных перегородок мы рассмотрим ниже (см. с. 80).

В итоге процессы, протекающие на фльтрующих перегородках, зависят от свойств задерживаемых частиц, фльтруемой жидкости и фльтрующей перегородки.

5.8. Свойства частиц и жидкости, влияющие на процесс микрофльтрации

Размер, форма, плотность и способность к деформации – это свойства частиц, которые влияют на процесс фльтрации.

Размер частиц – очевидный показатель, который объясняет, почему фльтрующие материалы оцениваются по их способности удалять частицы именно этого размера.

Форма частиц – показатель, ответственный за способность частиц образовывать так называемый «дополнительный фльтрующий слой». Частицы неправильной формы за счет эффектов адгезии и суффозии могут формировать на поверхности фльтрующего материала проницаемые «мостики», в то время как частицы правильной и плоской формы способны окружить поверхность фльтра водонепроницаемым слоем.

Плотность частиц – показатель, влияние которого практически определяет эффективность удержания микрочастиц на фльтрующей перегородке. Чем больше разница в соотношении удельных весов частиц и растворителя, тем больше эффект инерционного взаимодействия. Эта разница объясняет, почему эффективней работа

одного и того же фильтра в газовом потоке, чем в потоке жидкости. Чтобы иллюстрировать такой процесс, вообразите, что Вы выпускаете шарик пинг-понга и мяч для гольфа в воздушный поток. Естественно, что шарик пинг-понга будет унесен намного дальше воздушным потоком, чем мяч для гольфа. По этим же законам частицы захватываются фильтрующей перегородкой из потока.

Способность частиц к деформации – показатель, определяющий возможность частицы изменять свою форму, разрушаться под действием инерционных сил, образовывать агломераты и конгломераты. Наименьшей способностью к деформации обладают твердые частицы (песок, металлическая стружка и т. д.), наибольшей – коллоидные частицы (оксиды железа, желатин и пр.). Частицы с высокой способностью к деформации вызывают эффект экранирования поверхности фильтрующей перегородки. При подборе фильтров способность к деформации частиц, содержащихся в потоке, определяет порядок расположения фильтрационных перегородок в каскадных системах очистки с целью защиты фильтров тонкой (финишной) очистки от «зарастания».

В процессе микрофильтрации частицы, размер которых больше размера пор используемого мембранного фильтра, задерживаются на его поверхности, тогда как более мелкие частицы способны проходить через фильтр. Поэтому теоретически можно произвести разделение частиц по их величине. Такое фракционное фильтрование возможно, однако, лишь для растворов с чрезвычайно низким содержанием взвешенных частиц и только в тех случаях, когда адсорбционные и другие эффекты не играют большой роли. На практике обычно частицы, собирающиеся на фильтре, образуют на его поверхности дополнительный фильтрующий слой, который задерживает самые мелкие фракции. Чем крупнее частицы, взвешенные в фильтруемой жидкости, тем быстрее происходит образование этого слоя, наличие которого вызывает постепенное снижение скорости фильтрации до тех пор, пока слой не станет настолько плотным, что полностью затормозит фильтрование.

Частицы, которые дают фильтрующий слой, наиболее быстро забивающий фильтр, – это волокна, слизеподобные частицы и коллоиды (такие, как желатин, растительные экстракты, кремниевая кислота). Частицы с размером, близким к размеру пор мембранного фильтра, быстрее забивают его, чем сравнительно грубые частицы,

так как образуемый ими эффективный фильтрующий слой более проницаем. При фильтровании воздуха и газов забивание фильтра пренебрежимо мало, что обусловлено очень низким содержанием «грязи» и сильным электростатическим зарядом, возникающим на поверхности мембранного фильтра.

После того, как мембранный фильтр полностью забьется, жидкость больше не может проходить через него. Фильтрование прекращается, и ни повышение давления, ни его пульсирующие изменения не способны продавить собранные частицы или бактерии через фильтр. Таким образом, отсутствует опасность «прорыва» фильтра, что часто встречается при работе с намывными фильтрами.

Основными факторами, влияющими как на **скорость фильтрации жидкости**, так и на ее эффективность, являются:

- **количество и вязкость очищаемой жидкости**;
- **химический состав очищаемой жидкости**: значение рН, ионная сила и пр.;
- **содержание механических примесей** (хотя бы ориентировочное);
- **химическая совместимость** очищаемой среды с конструкционными материалами, из которых изготовлен фильтр и фильтродержатель;
- **рабочее давление и температура очищаемой среды**.

Если любое из этих свойств игнорируется, результаты процесса фильтрации могут быть достаточно плачевны. Например, если давление среды будет очень высоким – выйдут из строя уплотнения фильтродержателя, что приведет к разгерметизации как фильтрующих патронных элементов, так и внешних прокладок. В дополнение к упомянутому выше: при увеличении вязкости жидкости потери давления на процесс «продавливания» этой жидкости через фильтрующую перегородку увеличиваются логарифмически.

5.9. Свойства фильтрующей перегородки, влияющие на процесс фильтрации

Обычно термин «**мембрана**» применяют для обозначения тонких листов, пленок и фольг, обладающих определенной жесткостью и эластичностью. Такие мембраны могут быть изготовлены

из металлов, пластмасс или природных материалов. Они могут быть как *проницаемыми*, так и *полупроницаемыми* или *непроницаемыми* для твердых частиц, жидкостей или газов. Однако общее свойство всех мембран состоит в том, что они образуют между двумя системами пограничный слой, который либо полностью изолирует их друг от друга, либо разъединяет лишь некоторые вещества, не создавая какого-либо барьера для других компонентов.

Фильтрующая способность мембран и изготовленных на их основе мембранных фильтров обусловлена взаимно соединяющимися сквозными отверстиями (так называемыми порами), допускающими прохождение жидкостей и твердых частиц, размер которых меньше диаметра пор. Фильтрующая способность мембран связана с еще одной важной характеристикой с точки зрения их применения – *смачиваемостью мембраны*. Мембранам из эфиров целлюлозы и некоторых полимеров присуща *гидрофобность*, т. е. они сами по себе не смачиваются водой. Для устранения этого такие мембраны перед их употреблением обрабатывают специальными смачивающими агентами, которые, в свою очередь, могут стать источниками нежелательных примесей в фильтрате.

В зависимости от способа производства мембран они отличаются однородностью по толщине (т. е. от верхней стороны мембраны к нижней). Мембраны относят к *изотропным* при хорошей их однородности, при плохой – к *анизотропным*. Степень анизотропности мембран зависит только от технологии производства мембраны.

Мембраны, используемые в фильтрации частиц, имеют открытую структуру, т. е. небольшая часть объема мембраны занята связующим веществом (полимером, металлом, керамикой и т. д.). Остальная часть мембраны – открыта или взаимосвязана и насыщена порами, размер и количество которых определен технологией изготовления мембраны.

Как правило, для мембраны указывают либо номинальный, либо абсолютный размеры пор. Номинальный размер означает, что мембраной задерживается доля (в отдельных случаях до 99%) общего количества частиц указанного размера, в то же время абсолютный размер пор означает, что все 100% частиц указанного размера остаются на мембране. Чаще всего выпускаемые мембранные фильтры обычно имеют *номинальный размер пор* от 25,00 мкм до 0,01 мкм,

при этом изготовитель обычно указывает величину эффективности удержания микрочастиц на поверхности мембраны с размерами твердых частиц для пор приведенного размера. Для нетканых материалов (как правило, глубинных фильтров) есть еще одна величина – это условный размер пор. Об этом мы поговорим чуть позже, когда будем рассматривать процесс глубинной фильтрации.

Свободный объем (объем полостей пор, пористость) мембранных фильтров лежит в пределах от 85% до 65% и падает с уменьшением размера пор, а **плотность пор** (число пор на 1 см² поверхности фильтра) обычно лежит в пределах от 108 до 109 и увеличивается с уменьшением размера пор. Столь высокая пористость микрофильтрационных мембран обеспечивает высокие скорости фильтрации.

Все эти характеристики мембран определяют две основные, которые наиболее часто приводятся: **производительность системы микрофильтрации** и **эффективность удержания микрочастиц на поверхности фильтрующей перегородки**.

Точную цифру *производительности системы микрофильтрации* можно дать лишь для начальной скорости фильтрации через данную систему, но не для всего срока ее службы. Последняя величина зависит от количества и типа твердых частиц или бактерий, которые присутствуют в фильтруемой жидкости.

Эффективность удержания микрочастиц на поверхности фильтрующей перегородки (по сути, это значение *эффективности работы установки микрофильтрации*) также зависит от количества и типа твердых частиц или бактерий, которые присутствуют в фильтруемой жидкости, и, как правило, увеличивается в процессе фильтрования, поскольку (как мы уже указывали) частицы, собирающиеся на фильтре, образуют на его поверхности дополнительный фильтрующий слой, который задерживает самые мелкие фракции. Поэтому в технических характеристиках микрофильтрационных установок дают только начальную эффективность (т. е. эффективность удержания микрочастиц на «чистой» фильтрующей перегородке).

Нетрудно заметить, что и производительность системы микрофильтрации, и эффективность ее работы напрямую связаны со сроком ее службы, т. е. сроком службы мембран или мембранных элементов.

Срок службы мембранного фильтра – время, в течение которого можно профильтровать объем жидкости до наступления момента, когда скорость фильтрации упадет ниже требуемого уровня или станет равной нулю, т. е. когда фильтр практически полностью забьется. Срок службы фильтра прямо пропорционален поверхности фильтрации. Добиться увеличения срока службы можно следующими способами:

- предварительным фильтрованием (предварительным осветлением, центрифугированием);
- применением вспомогательных фильтрующих материалов;
- перемещением жидкости по поверхности фильтра либо путем ее тангенциальной подачи на фильтр, либо путем ее перемешивания.

Данные о сроке службы системы для фильтрования конкретной жидкости, если это необходимо, можно получить при помощи предварительных испытаний, например с системами меньшего диаметра, т. е. путем моделирования процесса микрофильтрации в лабораторных условиях.

Мембраны для микрофильтрации чаще всего выпускают в виде дисков различных диаметров: 25, 35, 47, 90, 142 и 293 мм, а также пластин различных размеров и могут использоваться в дисковых держателях и фильтр-прессах как в аналитических целях, так и для промышленного мелкосерийного производства.

Для увеличения площади фильтрации в последнее время на основе микрофильтрационных мембран изготавливают патронные фильтры. Как правило, эти фильтры являются типичными мембранами в том отношении, что они обладают непрерывной однородной структурой, не способной **к выделению (отщеплению) каких-либо компонентов в фильтруемую среду**, т. е. соответствуют одному из главных требований, которые предъявляются к таким фильтрам Управлением по контролю за качеством пищевых и фармацевтических продуктов США: *«После соответствующей предварительной обработки, например промывки, фильтр не должен выделять в фильтруемый компонент или фармацевтический продукт никаких волокон».*

Поэтому **структура фильтра должна быть достаточно устойчива к воздействию давления** (верхний предел давления в системе для мембранного фильтрования должен соответствовать или превышать максимальное рабочее давление фильтродержателя, соединительных труб, фитингов, запорной арматуры и т. п.), чтобы

исключить возможность продавливания собранных частиц или бактерий через фильтр при резких пульсациях давления.

Области применения фильтрующих перегородок очень разнообразны. Типичные примеры их использования в зависимости от размеров пор приведены ниже:

– при диаметре пор 5 мкм и более – предварительная фильтрация взвесей в воде, высокоэффективная очистка газов от взвешенных частиц, очистка высоковязких жидкостей и фотохимикатов, гравиметрический анализ гидравлических масел, анализ пыли, цитофизиологические исследования;

– при диаметре пор 3 мкм – микрофильтрация масел и других вязких жидкостей, фильтрация тонких взвесей, цитофизиологические исследования;

– при диаметре пор 1,2 мкм – фильтрация суспензий, очистка растворителей, гидравлических жидкостей и воздуха для приборов управления, разделение аэрозолей, исследование планктона, цитофизиологические исследования;

– при диаметре пор 0,8 мкм – тонкая фильтрация реактивов, фильтрация газов, контроль чистоты помещений, анализ радиоактивных частиц, анализ дрожжей и плесневых грибов, исследование молочных продуктов, гравиметрический анализ и микроскопическое исследование топлива и минеральных масел;

– при диаметре пор 0,65 мкм – тонкая фильтрация химических, фармацевтических препаратов, микробиологическое исследование молочных продуктов;

– при диаметре пор 0,45 мкм – тонкая фильтрация растворителей, получение сверхчистой воды и фотохимикатов, анализ воздуха, обнаружение бактерии *E. coli* в питьевой воде, выделение дрожжей и плесневых грибов из жидких дисперсий;

– при диаметре пор 0,3 мкм – фильтрация сыворотки, анализ радиоактивных частиц, стерилизация жидкостей и газов;

– при диаметре пор 0,2 мкм – получение оптически чистых продуктов, концентрирование некоторых бактериофагов, стерилизация жидкостей и газов, в том числе фармацевтических и медицинских препаратов, а также питательных сред, стерилизационный контроль фармацевтических препаратов.

С целью наиболее полного использования специфических свойств микрофильтров разделяемые дисперсии рекомендуется подвергать *предварительной фильтрации* на специальных фильтрах.

Большинство мембран в сухом виде имеет большой отрицательный электростатический заряд (разность потенциалов может достигать значений до 300 мВ).

Модификацией базовых микрофильтрационных мембран являются мембраны, обладающие положительным дзета-потенциалом (от 4 до 40 мВ). Положительный заряд позволяет удерживать отрицательно заряженные микрочастицы, размеры которых ниже абсолютного размера пор мембраны. Положительный заряд мембран позволяет им удерживать не только вирусы, но и различные бактерии, токсины, микоплазму, пирогены, соответственно от 1 мкм и до молекулярного размера. Проведенными исследованиями установлено, что модифицированные таким образом мембраны способны при фильтрации зараженной воды задерживать до 100% колифагов и вирусов, в том числе вирус полиомиелита. Эти мембраны рекомендованы для обеззараживания воды, концентрирования и контроля содержания вирусов в водных объектах, депирогенизации водных растворов, получения апиrogenной воды.

5.10. Типы пористых фильтрующих перегородок

В качестве пористых фильтрующих перегородок в современных фильтрах применяют самые разнообразные материалы, которые различаются по физико-механическим свойствам и химическому составу самого материала и исходного сырья, способам и технологии изготовления, основным фильтрационным показателям и т. д.

Фильтрующие материалы, предназначенные для очистки различных жидкостей, должны иметь следующие свойства:

- малое гидравлическое сопротивление при достаточно высокой удельной пропускной способности;
- способность обеспечивать необходимую тонкость и полноту фильтрования, не снижающиеся в процессе эксплуатации;
- возможно большой ресурс работы, на всем протяжении которого сохраняются эксплуатационные свойства;
- высокую механическую прочность, в том числе при воздействии знакопеременных и вибрационных нагрузок, а также при нагревании и охлаждении во всем рабочем диапазоне температур;

- химическую стабильность по отношению к очищаемой жидкости, исключаящую разрушающее воздействие жидкости на материал и ухудшение свойств жидкости при контактировании с ним;
- технологичность, позволяющую достаточно легко подвергаться обработке, герметизации, соединению с другими элементами;
- экономичность, включающую невысокую стоимость, простоту производства, возможность изготовления из недефицитного сырья и т. д.;
- многократную регенерируемость после выработки ресурса работы, а в случае однократного использования – полную утилизацию;
- минимальную склонность к электризации при очистке диэлектрических жидкостей.

Подавляющее большинство гибких фильтрующих материалов изготавливают из разнообразных волокон, применяемых как в чистом виде, так и в различных сочетаниях. Для получения фильтрующих материалов используют волокна органического и неорганического происхождения, как встречающиеся в натуральном виде, так и изготавливаемые химическим способом. К натуральным органическим волокнам относятся хлопок, древесина, шелк, шерсть, к неорганическим – асбест. Химические органические волокна могут быть искусственными (вискозные, ацетатные, казеиновые и т. п.) или синтетическими (капроновые, нейлоновые, амидные, лавсановые, фторлоновые, полиэтиленовые и т. д.). К неорганическим волокнам, изготавливаемым из химического сырья, относятся металлические, стеклянные и т. п.

Волокна широко применяют для изготовления тканей, нетканых текстильных материалов, бумаги и картона, войлока и фетра, различных волокнистых матов, которые используют в качестве фильтрующих материалов. Кроме того, волокна используются в несвязанном виде для устройства набивных и навивных фильтров.

Для получения фильтрующих материалов применяют также различные порошки органического и неорганического происхождения. Неорганические порошки могут быть изготовлены из минерального сырья (кварца, шамота, хромита, фаянса, стекла) или из металлов и их сплавов (стали, никеля, меди, титана, хрома, бронзы, монеля, пермалоя). К органическим натуральным порошкам относится кокс, а к синтетическим – полиэтилен, полипропилен, фторопласт и т. п. Порошки могут состоять из сферических зерен или

включать частицы неправильной формы. Они используются при изготовлении фильтрующих материалов из керамики, металлокерамики, пористых пластмасс, а также применяются в несвязанном виде для устройства насыпных и намывных фильтров. Находят применение также щелевые фильтры (проволочно-навивные, ленточные и пластинчатые). Существуют различные типы пористых фильтрующих перегородок.

Одним из распространенных фильтрующих материалов являются проволочные сетки, изготовленные из низкоуглеродистых или высоколегированных сталей, меди, латуни, бронзы, никеля и др. Сетки производят в соответствии с ГОСТ 3187–76, ГОСТ 6613–86 и ГОСТ 3584–73. Фильтрующие элементы, выполненные из сеток, могут работать в широком диапазоне температур от 0 до 727°C в агрессивных и неагрессивных средах. Тонкость очистки определяется размером ячейки сетки. Уменьшение размеров ячейки повышает тонкость очистки, однако ведет к увеличению ее гидравлического сопротивления.

Абсолютная тонкость очистки современными сетчатыми фильтрующими перегородками достигают пределов 5–20 мкм, однако при значительных перепадах давления на фильтре полотно сетки начинает деформироваться, ячейки теряют свою форму, что приводит к местному увеличению размеров проходных отверстий. Для устранения эффекта увеличения размеров проходных сечений применяют спекание узлов сетки после переплетения. Сетки со спеченными узлами обычно прокатывают для обеспечения однородности размеров пор. Применение синтезированных сеток (сетки со спеченными узлами) исключает деформацию проходных отверстий, однако значительно усложняет технологию изготовления сеток.

Неметаллические сетки вырабатывают, главным образом, из различных синтетических полимерных материалов – капрона, лавсана, полипропилена, фторлона и т. п. Их можно изготавливать из моноволокон ткаными. В этом случае они имеют структуру, аналогичную структуре металлических проволочных сеток такого типа. Сетки можно производить также сварными, тогда моноволокна, составляющие уток и основу, соединяют в местах пересечения термопластичной сваркой (горячее штампование).

Обычно тонкость фильтрования пластмассовых сеток составляет около 10 мкм, но можно изготовить сетку с ячейками размером

в десятые доли микрометра. Достоинством таких сеток является их высокая коррозионная стойкость.

Наибольшее распространение сетчатые материалы получили для грубой очистки воды от механических примесей, водорослей, песка, волокон и пр. Основным предназначением фильтров, у которых в качестве фильтрующей перегородки используются сетки, является защита системы водоподготовки от крупных посторонних механических включений.

Сетчатые фильтрующие элементы часто изготавливают многослойными, что несколько увеличивает тонкость и эффективность очистки, но приводит к росту гидравлического сопротивления фильтрующего элемента пропорционально количеству слоев сеток. Фильтрующие элементы из сеток, обладая рядом преимуществ по сравнению с фильтрующими элементами из тканей и войлока, уступают им по тонкости очистки, которая редко достигает 70%.

При **глубинном фильтровании** частицы задерживаются как на поверхности, так и, главным образом, в толще капиллярно-пористого фильтра. Пористая структура глубинного фильтра представляет собой волокнистый лист или цилиндр с произвольным расположением волокон в толще фильтрующей перегородки относительно друг друга.

Улавливание частиц в глубинном фильтре происходит:

- за счет механического торможения и удержания в месте пересечения волокон фильтрующей перегородки;
- в результате адсорбции на фильтрующем материале или на участке капилляра, имеющего изгиб или неправильную форму;
- за счет электрокинетического взаимодействия.

Глубинные фильтры производятся из волокнистых, зернистых и тканых материалов, спрессованных, спеченных или каким-либо другим образом соединенных между собой и образующих пористую структуру.

Примерами волокнистых материалов натурального происхождения, применяемых для изготовления глубинных фильтров, могут служить *шерсть, шелк, хлопчатобумажные ткани, вата, джут, льняная ткань, асбест, целлюлозное волокно*. Среди искусственных волокон можно выделить *ацетатное, акриловое, фторуглеродное волокна, стекловолокно, металлическое и металлокерамическое волокно, нейлон, капрон, лавсан*. В фармацевтической промышленности,

кроме того, используют бытовые и технические ткани: *медаполам, бельтинг, фильтробельтинг, миткаль, фильтромиткаль, хлорин, ткань ФПП, целлюлозно-асбестовые ткани.*

Фильтровальные ткани, широко применяемые для очистки жидкостей, имеют разные свойства, которые зависят от строения ткани, определяемого, в свою очередь, структурой и диаметром нитей, характером их переплетения, плотностью и толщиной ткани. Нити, идущие на изготовление фильтровальных тканей, могут состоять из штапельных волокон, т. е. коротких волокон, скручиваемых в нити непрерывной длины, и из моноволокон – единичных нитей непрерывной длины, имеющих сравнительно большой диаметр. Штапельные волокна могут быть натуральными и синтетическими, а моноволокна в подавляющем большинстве являются экструдированными нитями искусственного происхождения – полиэфирными, вискозными, стеклянными и т. п. Из натуральных волокон моноструктурой обладает только шелк.

Бумагу и картон широко применяют для очистки различных жидкостей, не обладающих ярко выраженными агрессивными свойствами, например нефтепродуктов.

Фильтровальную бумагу производят из немерсеризованных хлопковых волокон или из древесной целлюлозы. Она обладает хорошими фильтрационными показателями вследствие высокопористой структуры, которая имеет многоступенчатый характер: первый уровень образован целлюлозными волокнами, второй – составляющими их фибриллами, размеры которых на один-два порядка меньше размеров волокон, и третий уровень – микрофибриллами, размеры которых меньше еще на порядок. Такая структура, несмотря на очень высокую пористость бумаги, обеспечивает очень малый диаметр поровых отверстий и, соответственно, высокую задерживающую способность бумаги.

Керамические материалы изготавливают спеканием зернистых минеральных частиц (так называемого наполнителя) с добавлением связующего вещества или без него. Иногда в состав смеси вводят специальные добавки, увеличивающие пористость вещества. Свойства керамического фильтрующего материала, в первую очередь его стойкость к фильтруемой жидкости, зависят от свойств наполнителя и связующего вещества. Тонкость фильтрования этих материалов обусловлена, главным образом, размером частиц наполнителя.

Полимерные фильтрующие материалы представляют собой пористые пластмассы, получаемые включением в исходную композицию газообразующих или водорастворимых компонентов, после разложения или удаления (вымывания) которых материал приобретает пористую структуру. Пенопластовые материалы, получаемые с использованием газообразующих веществ, изготавливают на основе поливинилхлорида, полиуретана, полиэтилена, полипропилена и других полимеров. Эти фильтрующие материалы довольно экономичны, поскольку исходное сырье для их производства имеет сравнительно невысокую стоимость, а способ изготовления не требует больших трудозатрат и сложного оборудования. Недостатком пенопластовых материалов является неравномерность их поровой структуры, так как в процессе вспенивания затруднительно обеспечить стабильный размер пор.

Для исключения неравномерности поровой структуры полимерных материалов в настоящее время широко используют радикальную укладку слоев термоскрепленного полипропилена с переменной плотностью укладки (плотность увеличивается от наружных слоев к внутренним). Пористость фильтрующих элементов составляет порядка 80%. Последний тонкий внутренний слой фильтрующего элемента является «запирающим» (т. е. предотвращает выброс в фильтрат загрязнений при скачках перепада давления на элементе) и имеет эффективность удержания микрочастиц, близкую к абсолютной, – 99%.

Волокнистая структура (волокна с размерами около 20 мкм) и материал (полипропилен) обеспечивают при движении жидкости через фильтрующий слой возникновение наведенного электрического потенциала, который, в свою очередь, способствует разрушению двойного электрического слоя коллоидных микрочастиц и закреплению их внутри фильтрующего слоя.

Глубинные фильтрующие **материалы, получаемые с использованием водорастворимых компонентов** (главным образом, солей различных металлов), имеют более равномерную структуру, так как их пористость и размер пор зависят от количества и гранулометрического состава вспомогательного вещества.

Существуют два основных способа получения полимерных пористых материалов с вымыванием солей, различающиеся методом введения этих солей в полимеры. Довольно тонкие пленки получают

отливанием из раствора, содержащего одновременно полимер и соль. В результате обработки этих пленок водой в материале возникают разнообразные пористые структуры, строение которых зависит от размеров кристаллов соли, образующихся при их выпадении из раствора. Такие вещества, как хлориды аммония, натрия, калия, магния и стронция, образуют в полимерном материале поры размерами 10–20 мкм. Хлориды кальция после растворения в воде образуют сильно развитую систему пор, размер большинства которых составляет около 1 мкм.

При другом способе изготовления пористых полимеров, позволяющем получать фильтрующий материал любой толщины, в качестве исходной композиции применяют смесь порошкообразного полимера с измельченной солью. Этот порошок прессуется и подвергается термической обработке, после чего кристаллы соли удаляют кипячением в дистиллированной воде. Таким способом можно получать фильтрующие элементы в виде плит, дисков, цилиндров, стаканов и т. д. Так, отечественной промышленностью выпускается фильтрующий материал из пористого фторопласта, получаемый смешиванием хлорида натрия определенного помола с порошкообразным политетрафторэтиленом. При этом существует несколько типов пористого фторопласта с различным размером пор, зависящим от фракционного состава хлорида натрия; тонкость фильтрации составляет 5–35 мкм. Указанные фильтрующие материалы обладают очень высокой химической стойкостью и вследствие этого находят широкое применение при очистке различных жидкостей, с которыми взаимодействуют другие фильтрующие материалы. Технология изготовления пористого фторопласта позволяет получать объемный фильтрующий материал переменной пористости, что существенно увеличивает ресурс его работы. Однако распространение материалов этого типа для очистки сравнительно мало. Использование химически активных жидкостей сдерживается относительной дороговизной материала и тем, что при его утилизации образуются токсичные вещества.

Эффективность работы глубинного фильтра зависит от диаметра, толщины волокна и плотности укладки волокон при формировании структуры фильтра. Фильтрующие перегородки этого типа целесообразно применять для малоконцентрированных суспензий (с объемным содержанием твердой фазы менее 1%, так как

в процессе фильтрации постепенно происходит «зарастание» толщи фильтра и увеличивается сопротивление перегородки).

Хотя существует реальная техническая возможность изготовления фильтров глубинного типа со способностью извлекать из жидкости мелкие частицы, размер которых подобен размеру бактерий или вирусов, большая поверхность адсорбции толщи фильтрующей перегородки может привести к потерям действующих веществ на фильтре, а задержание в глубине перегородки микроорганизмов – к их размножению и загрязнению фильтрата. Поэтому глубинные фильтры в основном используют в качестве предварительной фильтрации в целях задержки крупных частиц, а также коллоидных частиц для защиты мембранных фильтров.

В качестве одной из модификаций глубинного фильтра можно рассматривать использование вещества, называемого вспомогательным и наносимого на поверхность волокон основного материала фильтра. При этом глубинный фильтр дополнительно приобретает фильтрующие свойства, характерные для внесенного вспомогательного материала. Из таких зернистых материалов наиболее распространены *диатомит*, *перлит*, *активные угли*, *сильнокислотные катиониты* и др. *Диатомит* получают из кремнеземных панцирей водорослей – диатомей. *Перлит* – это стекловидная горная порода вулканического происхождения, используется в основном для изготовления патронных фильтров. Зернистые материалы нашли свое применение для фильтрования труднофильтруемых жидкостей (биологические жидкости, раствор желатина для инъекций и т. д.).

Как было указано выше, глубинные фильтры используют главным образом для макрофильтрации, однако на шкале размеров частиц, близкой к нижней границе, они могут применяться и для микрофильтрации. Такие тонкие глубинные фильтры изготавливают обычно из гофрированного стекловолокна, и они способны удерживать микрочастицы с номинальным размером вплоть до 0,7 мкм. Преимуществом этих фильтров по сравнению с традиционными глубинными (т. е. в виде волокнистого листа или цилиндра) является то, что их производительность при задержке частиц тех же размеров существенно выше.

Мембранные фильтрующие перегородки Этот тип фильтрующих перегородок наиболее приемлем к термину «микрофильтрация». Существует множество мембран различной формы и размера

с широким диапазоном селективности. Мембраны, используемые в различных мембранных процессах, можно классифицировать по разным признакам. Наиболее общей является классификация всех мембран на природные (биологические) и синтетические, которые, в свою очередь, подразделяются на два подкласса исходя из свойств материала: органические и неорганические. В настоящей статье мы остановимся только на органических синтетических мембранах, причем на одном из видов – полимерных, которые нашли наибольшее применение в различных отраслях промышленности.

Традиционные мембранные фильтры имеют значительно меньшую толщину по сравнению с глубинными фильтрами, но также обладают сетчатой структурой и могут иметь свойства, отчасти сходные со свойствами глубинных тонких фильтров, и все же их главным отличием является то, что мембранные фильтры могут испытываться на целостность методом пузырька. Другие достоинства мембранных фильтров:

- частицы удерживаются снаружи матрицы мембранного фильтра (поверхностная фильтрация), и, следовательно, они могут быть использованы для анализа;

- мембранные фильтры не выделяют в фильтрат никаких волокон, частиц;

- из-за малой толщины мембран они не способны адсорбировать в своей толще большое количество компонентов фильтруемой жидкости, поэтому их процессы химической стерилизации, промывки и отмывки проходят значительно быстрее;

- в случае фильтрации под давлением первоначально задержанные фильтром частицы остаются на поверхности мембран и не могут оказаться в фильтрате (это очень важно при проведении процесса фильтрации жидкостей, не безопасных в микробиологическом отношении).

Большое количество требований, предъявляемых к процессам мембранного разделения, методов и материалов для получения мембран обусловили их многообразие. Мембраны делятся:

по морфологии или структуре:

- на *пористые и непористые*;

- *симметричные и асимметричные*;

- *изотропные, анизотропные, композитные (композиционные)*

и импрегнированные;

по геометрической форме:

- на *плоские* (полотна, листы, ленты и пр.);
- *трубчатые* (цилиндры диаметром от 5 до 15 мм и длиной до 2 м);
- *половолоконные*, которые в свою очередь подразделяются на *полые волокна* (внутренний диаметр менее 0,5 мм) и *капиллярные мембраны* (внутренний диаметр от 0,5 до 5 мм).

Подробное описание основных типов мембран можно найти в разделе, посвященном мембранам для обратного осмоса.

Фильтрующие материалы из негибких материалов. Фильтрующие элементы, изготавливаемые из негибких фильтрующих материалов (жесткие перегородки), чаще всего выпускают в виде простейших геометрических форм – плоских дисков, плит, полых цилиндров. Иногда уже при производстве фильтрующего материала элементы формируют в виде стаканов, полых конусов, выпуклых линз, а в отдельных случаях и более сложной конфигурации, например коробчатой (прямоугольной) или ребристой. И все же, как правило, фильтрующие элементы из негибких материалов более сложной формы получают соединением элементов простой формы между собой сваркой, склейкой, пайкой и т. п.

Жесткие перегородки обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью, термостойкостью и долговечностью. Вместе с тем фильтровальные перегородки этого типа громоздки и отличаются высоким гидравлическим сопротивлением.

Наиболее распространенными из негибких материалов являются:

- металлокерамические фильтры;
- керамические фильтры;
- жесткие фильтры из полимерных материалов;
- фильтры из древесноволокнистых материалов.

Адсорбционные методы широко применяют для глубокой очистки сточных вод от растворенных органических веществ после биохимической очистки, а также в локальных установках, если концентрация этих веществ в воде невелика, и они биологически не разлагаются или являются сильно токсичными. Применение локальных установок целесообразно, если вещество хорошо адсорбируется при небольшом удельном расходе адсорбента.

Адсорбцию используют для обезвреживания сточных вод от фенолов, гербицидов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и др. Достоинством метода является высокая эффективность, возможность очистки сточных вод, содержащих несколько веществ, а также рекуперации этих веществ.

Адсорбционная очистка может быть:

- регенеративной, т. е. с извлечением вещества из адсорбента и его утилизацией;
- деструктивной, при которой извлеченные из сточных вод вещества уничтожаются вместе с адсорбентом.

Эффективность адсорбционной очистки достигает 80–95% и зависит от химической природы адсорбента, величины адсорбционной поверхности и ее доступности, химического строения вещества и его состояния в водном растворе.

6.1. Физико-химические основы адсорбции

Адсорбция растворенных веществ – результат перехода молекулы растворенного вещества из раствора на поверхность твердого сорбента под действием силового поля поверхности. При этом наблюдается два вида межмолекулярного взаимодействия: молекул растворенного вещества с молекулами поверхности сорбента и с молекулами воды в растворе (гидратация). Разность этих двух сил и определяет возможность удерживания вещества на поверхности сорбента. Чем больше энергия гидратации молекул растворенного

вещества, тем большее противодействие испытывают эти молекулы при переходе на поверхность сорбента и тем слабее адсорбируется вещество из раствора.

В качестве сорбентов могут служить различные искусственные и природные пористые материалы, прежде всего активированные угли различных марок, силикагели, зола, шлак, торф и др. Минеральные сорбенты – глины, силикагели, алюмогели, гидроксиды используются мало, так как энергия взаимодействия их с молекулами воды велика и нередко превышает энергию адсорбции.

Наиболее универсальными сорбентами являются активированные угли.

Активированные угли, предназначенные для очистки сточных вод, должны быть:

- относительно крупнопористыми, чтобы они могли улавливать большие и сложные органические молекулы;
- обладать небольшой удерживающей способностью при регенерации;
- не подвергаться истиранию;
- не быть катализаторами по отношению к реакциям, которые могут протекать в водной среде;
- легко смачиваться водой;
- иметь низкую стоимость.

Для адсорбции из жидких сред применяют порошкообразные (размеры частиц менее 0,25 мм) и гранулированные (размеры частиц более 1 мм) активированные угли БАУ, КАД-молотый, КАД иодатный АГ-2 АР-3, СКТ и др.

В процессе адсорбционной доочистки активированный уголь удаляет из воды биохимически неокисляемые органические вещества, микроколичества ионов тяжелых металлов, радиоактивных изотопов, хлоридов ртути и золота, солей серебра, остаточный хлор, аммонийный азот, бактериальные и другие загрязнения.

Измеряемую на практике величину адсорбции a обычно относят к единице массы сорбента (моль/г). Она зависит от природы адсорбента и адсорбата, концентрации последнего в объеме, температуры и величины поверхности адсорбента S . Поскольку величина S для разных пористых и непористых адсорбентов отличается на несколько порядков, то для сравнения пользуются абсолютной величиной адсорбции A (ммоль/м²), отнесенной к единице поверхности.

Вещества, хорошо адсорбируемые из водных растворов активными углями, имеют выпуклую изотерму адсорбции, плохо адсорбируемые – вогнутую.

Абсолютная величина адсорбции при *определенной температуре и давлении* зависит **только от природы и структуры поверхности адсорбента.**

Избирательность адсорбции органических веществ из водных растворов определяет принципиальную возможность использования адсорбционного метода для очистки воды.

Технико-экономическое обоснование для этого метода в значительной мере зависит от величины удельной адсорбционной емкости, т. е. максимального количества органического вещества, которое может быть адсорбировано единицей массы или объема адсорбента. Удельная адсорбционная емкость зависит от свойств и структуры внутренних пор адсорбента. Удельный адсорбционный объем для каждого сорбента – величина постоянная.

В общем случае процесс адсорбции складывается из трех стадий:

- перенос вещества из сточной воды к поверхности адсорбента (внешнедиффузионная область);
- перенос вещества внутрь зерен адсорбента (внутридиффузионная область);
- собственно адсорбционный процесс.

Скорость собственно адсорбции невелика, следовательно, лимитирующей стадией может быть внешняя, либо внутренняя диффузия, либо обе вместе.

Во внешнедиффузионной области скорость массопереноса в основном определяется интенсивностью турбулентности потока, т. е. скоростью жидкости. Во внутридиффузионной области скорость массопереноса зависит от вида и размеров пор адсорбента, формы и размеров его зерен, размера молекул адсорбирующихся веществ.

Процесс сорбции может осуществляться в статических или динамических условиях. При статической адсорбции жидкость не перемещается относительно частицы сорбента, а движется вместе с последней. При этом проводится интенсивное перемешивание с использованием активированного угля, размеры частиц которого составляют 0,1 мм и менее, в одну или несколько ступеней. Затем сорбент отделяется от воды отстаиванием или фильтрованием. Статическая одноступенчатая адсорбция применяется, когда адсорбент дешев или является отходом производства.

Более эффективно процесс протекает при использовании многоступенчатых установок в прямоточном и противоточном вариантах.

Сорбент при последовательном его введении подают в каждую ступень, и из нее же отводят отработанный сорбент. В противоточной схеме адсорбент вводят однократно в последнюю ступень и он движется навстречу сточной воде. Противоточные сорбционные установки применяются значительно шире благодаря более экономичному расходованию адсорбента.

Наибольшее практическое применение до настоящего времени получили установки полупериодического действия (непрерывного по воде и периодического по углю), в которых осуществляется процесс адсорбции в динамических условиях. Вода фильтруется через слой сорбента высотой 1–2 м и крупностью зерен 0,8–5,0 мм. Скорость фильтрования зависит от концентрации растворенных в воде веществ и составляет 1–12 м/ч. Наиболее рациональное направление фильтрования снизу вверх для равномерного заполнения всего сечения колонны и вытеснения пузырьков воздуха из пор сорбента. Потери напора составляют до 0,5 м на 1 м слоя загрузки. Слои адсорбента отрабатываются постепенно, в одной колонне процесс ведут до проскока, затем адсорбент выгружают на регенерацию.

6.2. Виды и основные характеристики сорбентов. Регенерация сорбентов

Основная характеристика сорбентов – их пористость, в соответствии с которой они разделяются на три группы. Критерием выбран так называемый эффективный радиус пор – удвоенное отношение площади нормального сечения поры к ее периметру.

Макропоры в соответствии с этой классификацией имеют эффективный радиус более 100 нм. Поры с эффективными радиусами от 100 до 15–16 нм называются переходными (мезопорами), с эффективным радиусом менее 2 нм – микропорами.

Кроме того, нормируют **иодное число** – определяется массой иода, которую может сорбировать единица массы угля; **твердость** – сопротивление активированного угля истиранию.

Очевидно, что **микропоры**, размеры которых меньше, чем молекулы растворенных веществ, не принимают участия в процессе

адсорбции, и поэтому в процессе адсорбции сложных молекул органических веществ (например, поверхностно-активных веществ, красителей или полимеров) эти поры «не работают», тогда как в случае адсорбции относительно небольших молекул объем микропор представляет большую долю адсорбционного объема пор адсорбента.

Адсорбенты характеризуются *статической* и *динамической активностью*. Динамическая активность адсорбента – количество вещества, поглощенное единицей веса (объема) адсорбента за время от начала адсорбции до начала проскока. Статическая активность адсорбента – количество вещества, поглощенное тем же количеством адсорбента за время от начала адсорбции до установления равновесия.

Динамическая активность всегда меньше статической, поэтому расход адсорбента определяется по его динамической активности.

Технологически процесс адсорбционной очистки осуществляют главным образом в аппаратах трех различных типов:

- *фильтрующего типа с неподвижным слоем сорбента;*
- *с механическим перемешиванием;*
- *псевдооживленного слоя.*

Адсорбция с неподвижным слоем наиболее часто используется ввиду простоты конструкции и надежности. Время работы адсорбционного фильтра до проскока вещества, которое адсорбируется в фильтре, называют временем защитного действия слоя.

Для очистных сооружений большой производительности находят применение аппараты с псевдооживленным слоем сорбента и так называемые адсорберы со взвешенным слоем сорбента. Это оборудование имеет следующие важные преимущества: возможность использования зерен сорбента относительно небольших размеров (0,2–1,0 мм), т. е. частичек активированного угля с развитой поверхностью; невысокое гидравлическое сопротивление слоя; высокая подвижность частиц в псевдооживленном («кипящем») слое, которая позволяет осуществлять непрерывный процесс адсорбции.

В качестве адсорберов применяют конструкции безнапорных открытых и напорных фильтров с загрузкой в виде плотного слоя гранулированного угля высотой до 2,5–2,7 м. Различают горизонтальные и вертикальные фильтры, последние могут быть кольцевыми. Вода в таких аппаратах движется снизу вверх, заполняя все

сечение. Диаметры сорбционных фильтров от 1,0 до 3,4 м, высота принимается конструктивно. Условием применимости таких аппаратов является практически полное отсутствие взвесей в очищаемой воде, не более 5 мг/л, во избежание забивки адсорбента. Используются они при регенеративной очистке локальных сточных вод с целью утилизации выделенных веществ. В них осуществляется собственно адсорбция, десорбция (чаще всего водяным паром) и охлаждение.

Адсорбционные методы очистки воды экономично целесообразны только при условии многократного использования адсорбентов. Все методы регенерации сорбентов можно разделить на две большие группы: рекуперативные и деструктивные. Методы, принадлежащие к рекуперативным, позволяют выделить из отработанных сорбентов вещества в виде продуктов, имеющих техническую ценность. Наиболее широко **используют отгонку с водяным паром, отдувку нейтральным газом-носителем, экстракцию, обработку кислотами или щелочами.** Ко второй группе относятся методы регенерации сорбентов, которые основаны на полной деструкции адсорбированных веществ и их окислении до конечных простых продуктов – CO_2 , H_2O , H_2 .

Этот метод используется наиболее широко; он обеспечивает хорошую регенерацию сорбента, но имеет **два серьезных недостатка:**

– **значительные капитальные затраты;** в зависимости от обстоятельств можно использовать многоподовую печь, печь со взвешенным слоем или вращающуюся печь. Печь должна быть оснащена устройствами контроля и регулирования состава атмосферы и температуры, системой обезвоживания на входе и устройством быстрого охлаждения угля на выходе;

– **повышенные потери угля** (7–10% на каждую регенерацию).

Бактериальные биопленки, фиксирующиеся на сорбенте, полностью или частично минерализуют биоразлагаемую часть адсорбированных загрязнений. Этот процесс может рассматриваться как постоянная, но частичная биорегенерация угля; она не освобождает от необходимости термической регенерации, однако повышает полезную емкость адсорбции в отношении устойчивых молекул и продлевает срок службы сорбента между двумя последовательными процедурами термической регенерации.

Коагуляцию для очистки сточных вод начали активно применять в 30-х годах XX века. И в наше время коагуляция является одной из главных стадий очистки на водопроводных станциях во всем мире. Наиболее крупные станции, использующие коагуляционную обработку воды, работают в США, Японии, Швеции.

Методы коагуляции широко распространены для очистки сточных вод предприятий химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, легкой, текстильной промышленности и др. Эффективность очистки зависит от вида и концентрации коллоидных частиц, степени дисперсности, наличия в сточной воде электролитов и других примесей, величины электрокинетического потенциала.

Процесс коагуляции на практике состоит из коагуляции, флокуляции и сепарации. После коагуляции дестабилизированные коллоиды и другие осадки образуют малые агломераты, которые затем должны вырасти в большие, крепкие и компактные хлопья. Этот процесс называется флокуляцией и определяется как процесс контакта и адгезии, при котором дисперсные частицы формируют частицы большего размера. Агломерированные взвешенные частицы затем должны быть отделены методом отстаивания, флотации или фильтрования.

7.1. Физико-химические основы процесса коагуляции

Необходимость удаления из воды грубодисперсных и коллоидных примесей на первых стадиях очистки воды диктуется требованиями улучшения технико-экономических показателей последующих ступеней очистки природных вод от других видов примесей. Предварительную очистку воды осуществляют путем совмещения нескольких технологических процессов: коагуляции и осветления; коагуляции, известкования и осветления; коагуляции, известкования,

магнезиального обескремнивания и осветления воды. **Коагуляция** – это процесс, при котором происходит понижение степени дисперсности коллоидно-растворенных примесей в результате агломерации их частиц с образованием макрофазы. Для того чтобы понять сущность процесса коагуляции, рассмотрим сначала причины устойчивости коллоидных растворов, т. е. причины того, почему коллоидные частицы неопределенно долгое время находятся во взвешенном состоянии и не осаждаются. Коллоидные частицы, содержащиеся в воде, находятся в непрерывном и беспорядочном броуновском движении. Между ними действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Силы взаимного отталкивания объясняются тем, что однородные коллоидные частицы имеют электрические заряды одного знака. Наличие электрических зарядов объясняется следующими причинами. Каждая коллоидная частица обладает значительной адсорбционной способностью, благодаря чему она адсорбирует из раствора ионы электролитов одного знака, которые распределяются равномерно по ее поверхности, образуя адсорбционный слой. Коллоидная частица вместе с адсорбционным слоем называется гранулой. Ввиду наличия у гранулы электрического заряда вокруг нее концентрируются ионы с зарядами противоположного знака (противоионы). Противоионы не связаны прочно с гранулой; они сохраняют способность к диффузии в окружающую жидкость, образуя вокруг гранулы диффузный слой, в котором концентрация противоионов уменьшается по мере удаления от гранулы. Гранула вместе с диффузным слоем называется мицеллой.

При броуновском движении вместе с коллоидной частицей движется двойной электрический слой, состоящий из ионов адсорбционного слоя и части противоионов диффузного слоя, содержащихся в оболочке воды, окружающей частицу. Остальные противоионы, расположенные вокруг двойного электрического слоя, отрываются от движущейся частицы. Благодаря этому частица, потеряв часть противоионов, приобретает некоторый заряд, одинаковый по знаку с зарядом гранулы, но меньший по сравнению с ним по величине. Граница между двойным слоем и остальной частью диффузного слоя называется поверхностью скольжения коллоидной частицы в растворе. Так как все однородные частицы имеют на поверхности скольжения заряды одного знака, то между ними действуют силы взаимного отталкивания, которые, так же как и силы взаимного притяжения, уменьшаются с увеличением расстояния между частицами.

При уменьшении расстояния между частицами сначала действует результирующая сила взаимного отталкивания, возрастающая до своей максимальной величины, после которой она уменьшается до нуля, а затем результирующая сила взаимного притяжения, возрастающая до своей наибольшей величины при расстоянии между частицами, равном нулю. Для того чтобы произошла коагуляция, т. е. состоялось взаимное притяжение и слипание движущихся частиц, они должны преодолеть максимальную результирующую силу отталкивания – «силовой барьер». Чем выше «силовой барьер», тем труднее его преодолеть и вызвать коагуляцию. Чем меньше величина электрических зарядов, тем меньше сила взаимного отталкивания, тем ниже «силовой барьер».

Снижение величины зарядов частиц может быть достигнуто увеличением концентрации противоионов в растворе путем добавления к этому раствору соответствующих электролитов. При повышении концентрации противоионов в растворе требуется меньший объем диффузного слоя для нейтрализации ионов адсорбционного слоя, т. е. происходит как бы сжатие его. Это сжатие может произойти до такого объема, при котором диффузный слой не будет выходить за пределы поверхности скольжения, т. е. он будет находиться в пределах двойного электрического слоя и противоионы будут полностью уравновешены, и поэтому частицы лишаются электрических зарядов, а следовательно, и сил взаимного отталкивания. В результате между частицами будут действовать только силы взаимного притяжения, благодаря которым они начнут слипаться, укрупняться и далее выпадать из коагулированной воды. При дальнейшем увеличении концентрации противоионов диффузный слой может оказаться по объему меньше объема, ограниченного поверхностью скольжения. В этом случае произойдет перемена знака заряда частиц на поверхности скольжения и между частицами вновь начнут действовать силы взаимного отталкивания.

Содержащиеся в поверхностных природных водах коллоидные частицы соединений алюминия, железа, кремния и гумусовых веществ, которые подчиняются изложенным закономерностям, являются амфолитами, т. е. веществами, обладающими амфотерными свойствами. Их молекулы, находящиеся на поверхности частиц, соприкасающихся с водой, способны в определенных условиях в зависимости от рН диссоциировать в воде как кислоты или щелочи.

В результате этого вокруг каждой из коллоидных частиц образуется двойной электрический слой, причем величина заряда частицы зависит от степени диссоциации, а знак заряда – от того, как диссоциируют молекулы амфолита: как кислота или как щелочь. Степень и характер диссоциации зависят от концентрации ионов водорода, т. е. от значения рН. Для каждого амфолита существует такое значение рН среды, при котором его молекула не диссоциирует на ионы и заряд его частиц равен нулю. Такое состояние коллоидной системы называется изоэлектрическим, а соответствующее ему значение рН среды – рН изоэлектрической точки коллоидной системы. Если рН среды больше рН изоэлектрической точки амфолита, то молекулы амфолита диссоциируют как кислоты и частицы его имеют отрицательные заряды. Если рН среды меньше рН изоэлектрической точки амфолита, то молекулы амфолита диссоциируют как щелочь, и частицы его имеют положительные заряды. Чем больше разность между рН среды и рН изоэлектрической точки амфолита, тем больше величина зарядов его частиц, тем устойчивее коллоидная система. Изоэлектрическая точка глины достигается при рН = 5, гуминовых веществ – при рН = 4. Поверхностные воды обычно имеют рН в пределах 6–8. Следовательно, эти вещества, находясь в поверхностной воде, диссоциируют как кислоты: на поверхности их частиц располагаются анионы, а в диффузном слое концентрируются катионы. Благодаря этому частицы приобретают отрицательные заряды, и их система отличается относительно высокой степенью устойчивости. Понижая рН путем подкисления воды до рН изоэлектрической точки амфолитов, т. е. увеличивая концентрацию ионов водорода, являющихся в данном случае противоионами, можно нейтрализовать отрицательные заряды частиц. В результате этого устойчивость коллоидной системы уменьшается и становится возможным слипание однородных частиц. Однако силы прилипания, действующие между взвешенными частицами, имеющими заряды различных знаков, недостаточно велики, что препятствует образованию прочных и крупных агрегатов. Кроме того, этим процессом трудно управлять.

Более эффективным способом коагуляции является процесс взаимодействия различных по своей природе веществ, загрязняющих поверхностные воды, и реагентов, добавляемых в осветляемую воду при ее коагуляции. Сущность такой коагуляции, получившей

широкое практическое применение, базируется на слипании разнородных частиц в растворах электролитов. В смеси различных коллоидных и грубодисперсных веществ достаточно, чтобы частицы одного какого-либо вещества оказались неустойчивыми, чтобы вся система начала коагулировать. В воде при ее химической обработке таким неустойчивым компонентом являются гидроксиды алюминия или железа, образующиеся в результате гидролиза коагулянтов. Взвешенные частицы соединяются не непосредственно, а с помощью гидроксидов алюминия или железа, находящихся в изоэлектрическом состоянии. Частицы гидроксида сорбируются на поверхностях взвешенных частиц и одновременно образуют как бы «клеевые мостики», связывающие взвесь в достаточно крупные и тяжелые агрегаты, осаждающиеся с приемлемой скоростью.

Эффективность коагуляции определяется устойчивостью дисперсной системы, которая зависит от свойств, характеризующих данную систему в целом, а также от свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы. Поскольку природные и сточные воды содержат разнородные частицы, отличающиеся химической природой, знаком или величиной поверхностного заряда, то в этих случаях наблюдается взаимная коагуляция и гетерокоагуляция.

Вызвать коагуляцию можно, прибавив к какому-либо золью другой золь с противоположно заряженными частицами. В результате притяжения друг к другу разноименно заряженных частиц произойдет их слияние, укрупнение частиц дисперсной фазы с последующей коагуляцией золя. Довольно часто взаимная коагуляция может происходить и при взаимодействии различных по природе, но одинаково заряженных коллоидных частиц. При таком взаимодействии происходит отнятие стабилизатора коагулирующим золем.

Известны также случаи коагуляции коллоидных систем грубодисперсными частицами, вводимыми в коагулируемый золь. Этот вид коагуляции называют *гетерокоагуляцией*. Причиной гетерокоагуляции, как и в предыдущем случае, является десорбция ионов (молекул) стабилизатора с поверхности частиц коагулируемого золя и переход их на поверхность частиц коагулянта, обладающего более высокой адсорбционной способностью по отношению к частицам стабилизатора.

Взаимная коагуляция широко используется при очистке водопроводной воды от микродисперсных частиц грязи. Для этого в

очищаемую воду добавляют немного сульфата алюминия. Эта соль гидролизуеться и образует положительно заряженные коллоидные частицы на основе гидроксида алюминия, которые взаимодействуют с обычно отрицательно заряженными дисперсными частицами грязи, и в результате образуются крупные хлопья.

7.2. Виды коагулянтов и механизм их действия

Для осуществления технологического процесса коагулирования содержащихся в воде коллоидных примесей в качестве коагулянтов применяются сульфат алюминия, сульфат железа (II, III) и хлорид железа (III).

Сульфат алюминия неочищенный получают в результате обработки бокситов, нефелинов или глин серной кислотой. Он должен содержать не менее 9,5% оксида алюминия, или около 30% чистого сульфата алюминия. В его состав обычно входит около 30% нерастворимых примесей и до 35% влаги.

Очищенный сульфат алюминия получают при переработке неочищенного продукта или растворения глинозема в серной кислоте. В этом реагенте должно быть не менее 17% оксида алюминия, или 53% чистого сульфата алюминия. Глинозем обладает недостатком: повышенной чувствительностью к pH и температуре очищаемой воды. Изоэлектрическая область для гидроксида алюминия, в которой он имеет наименьшую растворимость, соответствует $\text{pH} = 6,5\text{--}7,8$.

Гидроксихлорид алюминия может быть представлен как в твердой форме – в виде белого порошка, так и в жидкой, приготовляемой растворением свежееосажденного гидроксида алюминия в 0,5–1,0%-ном растворе соляной кислоты. Преимущества гидроксихлорида в сравнении с сульфатом алюминия: снижение дозы вводимого коагулянта в 2–3 раза; уменьшение времени коагуляции в 1,5–3 раза; возможность эффективно очищать воду в широком диапазоне температур, включая диапазон 0,5–8,0°C; значительное уменьшение или полное отсутствие остаточного алюминия в очищенной воде; исключение применения дополнительных реагентов, используемых для корректировки pH среды. В технологии очистки сточных вод используются и **железосодержащие коагулянты**: хлорид железа (III), сульфаты железа (II и III), хлорированный железный купорос. Соли железа (III) имеют преимущества по сравнению с сульфатом

алюминия. Так, в случае их использования улучшается коагуляция при низких температурах воды; на ход процесса почти не влияет рН среды; ускоряется осаждение с коагулированных частичек; сокращается длительность отстаивания, так как плотность хлопьев гидроксида железа (III) больше, чем хлопьев гидроксида алюминия. Недостатком солей железа (III) является необходимость их тщательного дозирования, поскольку нарушение его приводит к проскакиванию железа в очищенную воду. Хлопья гидроксида железа (III) осаждаются неравномерно, в связи с чем много мелких хлопьев поступает на фильтры. Этот недостаток в значительной мере можно устранить, добавив сульфат алюминия.

В результате реакций гидролиза сульфата алюминия, сульфата железа (II, III) и хлорида железа (III) и последующего окисления гидроксида железа (II) растворенным в воде кислородом образуются почти нерастворимые в воде гидроксиды алюминия и железа, которые являются неустойчивыми компонентами коллоидной системы. Реакции гидролиза могут протекать лишь при условии, если образующаяся при этом серная или соляная кислоты будут частично нейтрализованы содержащимися в воде гидрокарбонатами кальция и магния, а при их отсутствии или недостатке – добавляемыми в воду щелочными реагентами: гашеной известью, содой или едким натром с доведением рН до оптимальной величины.

Образовавшиеся гидроксиды алюминия и железа обладают амфотерными свойствами. Например, гидроксид алюминия при $\text{pH} = 7,5$ диссоциирует как кислота. Благодаря выходу из твердой фазы аномально подвижных ионов H^+ частицы гидроксида алюминия приобретают отрицательные заряды, а положительные противоионы H^+ образуют атмосферу диффузного слоя. При значениях $\text{pH} > 8$ гидроксид алюминия диссоциирует практически полностью. Поскольку диссоциируют только молекулы электролитов, растворенных в воде, то можно считать, что при указанных значениях рН все молекулы гидроксида алюминия, диссоциированные на ионы, полностью растворены в воде при полном отсутствии в последней нерастворимых хлопьев гидроксида алюминия. При значениях рН в пределах 6,5–7,5 степень диссоциации гидроксида алюминия минимальна; он находится в изоэлектрическом состоянии и коллоидные частицы его или заряжены незначительно, или вовсе не имеют заряда и поэтому быстро коагулируют, слипаясь в хлопья. Одновременно с

автокоагуляцией коллоидных частиц гидроксида алюминия происходит слипание их с частицами коллоидных примесей воды. Двойной электрический слой защищает частицы взвеси только от слипания между собой, но не препятствует слипанию их с частицами гидроксида алюминия, с помощью которого и происходит соединение разнородных частиц в хлопья. Поэтому для того чтобы процесс коагуляции шел достаточно быстро, необходимо вести его близко к изоэлектрической точке гидроксида алюминия. В дистиллированной воде изоэлектрическая точка коагуляции коллоида гидроксида алюминия, образующегося в результате гидролиза сульфата алюминия, близка к $pH = 7,2$. Наличие в воде, помимо сульфата алюминия, других электролитов смещает изоэлектрическую точку коагуляции коллоида гидроксида алюминия. Реакция окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III) в кислой и нейтральной средах протекает медленно, и процесс коагуляции не завершается в очистных сооружениях. Так как при $pH > 6$ скорость этого процесса повышается, необходимо одновременно с введением в воду сульфата железа добавлять щелочь, сочетая коагуляцию, например, с известкованием воды.

Независимо от применяемого коагулянта процесс коагуляции протекает не мгновенно, а требует для своего завершения некоторого промежутка времени. Установлено, что в процессе укрупнения коллоидные частицы, сопровождаемые образованием хлопьев и осаждением их в осадок, проходят стадии «скрытой», а затем «явной» коагуляции. Хлопья, образующиеся непосредственно после присадки коагулянта и невидимые простым глазом, постепенно соединяются в крупные комплексы, происходит помутнение воды, которое с течением времени усиливается, после чего образуются еще более крупные рыхлые хлопья, осаждающиеся на дно и увлекающие за собой все грубодисперсные загрязнения. Постепенное осаждение хлопьев сопровождается повышением прозрачности воды. Для ускорения процесса коагуляции применяют подогрев коагулируемой воды до $30-40^{\circ}C$ и перемешивание ее, благодаря чему коллоидные частицы загрязнений и коагулянта испытывают более частые и сильные столкновения, приводящие к их слипанию. Однако перемешивание не должно производиться слишком энергично, чтобы не раздробить образовавшиеся хлопья. Повышение температуры сверх $40^{\circ}C$ ухудшает эффект осветления вследствие более быстрого

броуновского движения коллоидных частиц и торможения адсорбции их хлопьями. Процесс коагуляции в некоторых случаях можно ускорить также при применении смеси коагулянтов хлорида железа (III) и сульфата алюминия.

Для ускорения процесса коагуляции в последнее время все более широкое применение получает полиакриламид. Добавление полиакриламида в коагулируемую воду после образования хлопьев коагулянта даже в очень малых дозах (0,5–2,0 мг/кг) значительно укрупняет и утяжеляет хлопья коагулянта, что приводит к ускорению их осаждения и дает возможность повысить скорость подъема воды в осветлителях и их производительность. Полиакриламид выпускается в виде студнеподобной массы и применяется в виде раствора 0,1–0,2%-ной концентрации.

Сульфат железа (II), как коагулянт, имеет следующие преимущества по сравнению с сульфатом алюминия: а) процесс коагуляции сульфатом железа (II) не зависит от температуры воды и поэтому не требует ее подогрева; б) скорость осаждения гидроксида железа выше, чем гидроксида алюминия, так как плотность гидроксида железа в 1,5 раза больше плотности гидроксида алюминия, что позволяет уменьшить продолжительность отстаивания и размеры осветлителей.

Несмотря на эти преимущества сульфата железа (II), в прямоточных коагуляционных установках целесообразнее применять в качестве коагулянта сульфат алюминия, не требующий, как правило, подщелачивания воды при наличии достаточной для создания оптимального рН естественной щелочности (карбонатной жесткости).

Выбор вида и эксплуатационной дозы коагулянта, а также дозы щелочного реагента и оптимальной величины рН производят на основе результатов пробной коагуляции воды различными реагентами, проводимой в лабораторных условиях в характерные для источника водоснабжения периоды года.

7.3. Флокуляция

Одним из способов интенсификации существующих технологий очистки сточных вод является использование флокулянтов. Они принадлежат к классу линейных полимеров, для которых характерна цепочная форма макромолекул. Молекулярная масса флокулянтов

находится в пределах от десятков тысяч до нескольких миллионов; длина цепочки, состоящей из ряда повторяющихся звеньев, составляет сотни нанометров.

В качестве флокулянтов используют высокомолекулярные вещества, хорошо растворимые в воде. **Высокомолекулярные флокулянты** обычно делят на *органические* (природные и синтетические) и *неорганические*. В качестве природных используют крахмал, белковые гидролизные дрожжи, картофельную мезгу, жмыхи и др. Наиболее распространенным неорганическим флокулянтом является активированный силикат натрия – активная (активированная) кремниевая кислота. Крахмал представляет собой смесь двух углеводов: линейного полимера амилозы и сильноразветвленного полимера амилопектина. Его получают из клубней картофеля, зерен кукурузы, риса и других растений в виде гранул, нерастворяемых в холодной воде. Крахмал относится к флокулянтам анионного типа с небольшим отрицательным зарядом. Флокулирующее действие усиливается кислотной обработкой. В настоящее время широко используются высокомолекулярные органические флокулянты. Несмотря на сравнительно высокую стоимость органических флокулянтов, их применение экономически оправдано в следующих случаях: когда нет возможности расширить очистные сооружения из-за ограниченных площадей; в связи с ужесточением требований к качеству воды; при необходимости быстро получить желаемый результат, так как применение флокулянтов дает возможность без капитальных затрат или с небольшими затратами повысить эффект очистки на 30–40%; при отсутствии альтернативных способов очистки воды.

Отечественными и зарубежными фирмами предлагается обширный ассортимент флокулянтов, отличающихся молекулярной массой, основностью, товарной формой. Основными характеристиками органических флокулянтов, предлагаемых различными фирмами, является торговая марка, природа флокулянта, молекулярная масса, основность (природа и количество ионогенных групп), товарная форма, санитарно-гигиенические характеристики.

В зависимости от природы ионогенных групп все органические флокулянты можно разделить на четыре типа: катионные, анионные, неионные и амфотерные.

Катионные органические флокулянты при растворении в воде диссоциируют на положительно заряженный макроион и низкомолекулярные анионы, т. е. приобретают положительный заряд.

Анионные флокулянты при растворении в воде диссоциируют на отрицательно заряженный макроион и положительно заряженные низкомолекулярные катионы, причем в зависимости от количества ионогенных групп и их природы – на катионные или слабоосновные. Неионные, среднеанионные флокулянты не имеют ионогенных групп и растворяются в воде за счет образования водородных и других неионных связей.

Амфотерные флокулянты содержат катионные и анионные группы, т. е. сочетают в себе свойства катионных и анионных флокулянтов. Недостатком порошкообразных и гелеобразных флокулянтов являются сложности, возникающие при приготовлении растворов флокулянтов, так как для их растворения требуется специальное оборудование. В этой связи в настоящее время стали выпускать **эмульсионные флокулянты**, которые хорошо смешиваются с водой, несмотря на высокую молекулярную массу. Использование флокулянтов позволяет ускорить формирование хлопьев в камерах хлопьеобразования и их осаждение в отстойниках, повысить эффект осветления воды и увеличить скорость ее движения в очистных сооружениях.

7.4. Интенсификация процесса коагуляции

При низких температурах в зимнее время очистка воды сульфатом алюминия протекает неудовлетворительно: процессы хлопьеобразования и осаждения замедляются, хлопья образуются очень мелкие, в очищенной воде появляется заметное количество остаточного алюминия (вода опалесцирует). При **использовании гидроксихлорида** алюминия возможна эффективная очистка воды в широком диапазоне 0,5–8,0°C. Подвижность коллоидных частичек в процессе коагуляции возрастает при перемешивании растворов. Так, при 20°C процесс коагуляции в результате перемешивания ускоряется примерно в 2 раза, поскольку при этом происходят перикинетическая и ортокинетическая коагуляции. Ускорение процесса коагуляции и укрупнение хлопьев при низких температурах воды может быть достигнуто удлинением времени перемешивания. Процесс коагуляции можно ускорить, применяя метод коагулирования, при котором требуемое количество коагулянта подают лишь в часть обрабатываемой воды. После тщательного смешения с раствором

коагулянта поток обработанной воды объединяют (обычно в начале камер хлопьеобразования) с потоком остальной необработанной воды. Этот метод обладает некоторыми преимуществами: а) распределение всего коагулянта только в части воды создает условия для ускоренного хлопьеобразования; б) после смешения с необработанной водой хлопья, сформировавшиеся в условиях повышенной концентрации коагулянта, хорошо удаляют примеси воды.

К *физическим* (безэлектродным) *методам* интенсификации процесса коагуляции относится воздействие электрического и магнитного полей, ультразвука и ионизирующего излучения. Под воздействием электрического поля ускоряются процессы формирования и осаждения скоагулированной взвеси, получаемой при обработке сульфатом алюминия. Воздействие магнитного поля приводит к уменьшению структурно-механической гидратации ζ -потенциала частичек. Сорбционная емкость продуктов гидролиза коагулянтов по отношению к гуминовым веществам возрастает на 30–40%. При очистке сточных вод, содержащих минеральные взвеси, магнитная обработка:

- вызывает увеличение плотности и гидравлической крупности хлопьев скоагулированной взвеси;
- позволяет повысить производительность отстойников и осветлителей со взвешенным осадком;
- приводит к некоторому снижению мутности осветленной воды. Омагничивание цветной и железосодержащей воды позволяет увеличить объемную массу скоагулированной взвеси и в 2–10 раз снизить остаточные концентрации примесей.

Для интенсификации процесса коагуляции рекомендуется омагничивать воду за 10–60 с до ввода раствора коагулянта, скорость движения воды в рабочем зазоре магнитного генератора поддерживать 1 м/с, количество знакопеременных магнитных контуров в генераторе должно составлять 4–6, длительность омагничивания – 0,6–1,0 с. Можно омагничивать лишь часть (например, половину) обрабатываемой воды, а затем смешивать ее (до ввода коагулянта) с остальной водой.

Интенсифицировать процесс коагуляции можно магнитной обработкой раствора коагулянта. Эффект активации раствора зависит от напряженности магнитного поля. Улучшает процесс очистки воды коагулирование под током. По этому методу воду с добавленными

к ней небольшими дозами сульфата алюминия пропускают между алюминиевыми электродами, подключенными к источнику постоянного или переменного тока. В этом случае сохраняется преимущество метода электролитического коагулирования, а расход электроэнергии не превышает 10 Вт/м^3 воды.

Коагуляции примесей воды способствует обработка ее ультразвуком. Однако разрушение механических примесей, уменьшающее степень полидисперсности суспензии, может сказаться отрицательно. Исследования коагуляции ультразвуком показывают, что наилучшие результаты получаются при относительно низких частотах ультразвука. С увеличением частоты ультразвука возрастает скорость коагуляции; оптимальная продолжительность озвучивания составляет 1–3 мин. Действие ионизирующих гамма-, бета- и рентгеновских лучей преимущественно сводится к интенсификации окисления органических и минеральных примесей растворенным в воде кислородом, в результате вода обесцвечивается, обеззараживается, дезодорируется, а также ускоряется осаждение взвешенных примесей. Все перечисленные процессы облегчают обработку воды гидролизующимися коагулянтами, расширяют сферу их применения. Облучение не вызывает ядерных превращений в растворах коагулянтов и воде и, следовательно, безопасно.

Электрохимические методы находят широкое применение, когда традиционные способы механической, биологической и физико-химической обработки воды оказываются недостаточно эффективными или не могут использоваться, например, из-за дефицита производственных площадей, сложности доставки и использования реагентов или по другим причинам.

Установки по реализации этих методов компактны, высокопроизводительны, процессы управления и контроля сравнительно просто автоматизируются. Обычно электрохимическая обработка используется в сочетании с другими способами очистки и позволяет успешно очистить природные воды от примесей различного состава и дисперсности. Электрохимическими методами можно корректировать физико-химические свойства обрабатываемой воды, они обладают высоким бактерицидным эффектом, значительно упрощают технологические схемы очистки. Во многих случаях электрохимические методы исключают «вторичное» загрязнение воды анионными и катионными остатками, характерными для реагентных методов.

Электрохимическая очистка воды основана на электролизе, сущность которого заключается в использовании электрической энергии для проведения процессов окисления и восстановления. Процесс электролиза протекает на поверхности электродов, находящихся в электропроводном растворе, – электролите. Для процесса электролиза необходимы: раствор электролита – загрязненная вода, в которой всегда присутствуют ионы в той или иной концентрации, обеспечивающие электропроводимость воды; электроды, погруженные в раствор электролита; внешний источник тока; токоподводы – металлические проводники, соединяющие электроды с источником тока.

Вода сама по себе – плохой проводник, однако находящиеся в растворе заряженные ионы, образующиеся при диссоциации электролита, под действием напряжения, приложенного к электродам, двигаются по двум противоположным направлениям: положительные

ионы (катионы) – к катоду, отрицательные (анионы) – к аноду. Анионы отдают аноду свои «лишние» электроны, превращаясь в нейтральные атомы. Одновременно с этим катионы, достигая катода, получают от него недостающие электроны и также становятся нейтральными атомами или группой атомов (молекулами). При этом число электронов, получаемых анодом, равно числу электронов, передаваемых катодом. В цепи протекает постоянный электрический ток.

Таким образом, при электролизе протекают окислительно-восстановительные процессы: на аноде – потеря электронов (окисление), на катоде – приобретение электронов (восстановление). Однако механизм электрохимических реакций существенно отличается от обычных химических превращений веществ.

Отличительная особенность электрохимической реакции – пространственное разделение электрохимических реакций на два сопряженных процесса: процессы разложения веществ или получения новых продуктов происходят на границе электрод – раствор с помощью электрического тока. При проведении электролиза одновременно с электродными реакциями в объеме раствора происходит изменение рН и окислительно-восстановительного потенциала системы, а также фазово-дисперсные превращения примесей воды.

Электрохимические методы обработки воды можно разделить на три основные группы.

Первая группа обеспечивает изменение физико-химических характеристик загрязнений с целью их обезвреживания или более быстрого извлечения из воды. Из методов этой группы наиболее широко используется метод электрокоагуляции.

Вторая группа предназначена для концентрирования примесей в ограниченном объеме электролита без существенного изменения фазово-дисперсных или физико-химических свойств извлекаемых веществ. Разделение примесей и воды происходит в основном за счет флотации электрогенерируемыми пузырьками газа или силового действия электрического поля, обеспечивающего транспорт заряженных частиц в жидкости, – метод электрофлотации. Из электрохимических методов разделения наибольшее распространение получил метод электродиализа с целью обессоливания природных и промышленных сточных вод.

Третью группу составляют комбинированные методы, которые предполагают совмещение одного или нескольких методов превращения и разделения загрязнений в одном аппарате. Эта группа в основном применяется для очистки сточных вод.

8.1. Электрокоагуляция

Процесс электрокоагуляции можно разделить на следующие стадии:

- генерация ионов-коагулянтов анодным растворением металла (наиболее распространенные металлы – железо и алюминий). В сильнокислых средах возможна катодная генерация ионов алюминия;
- миграция ионов металла в объем раствора и их гидролиз либо образование других малорастворимых соединений;
- взаимодействие ионов металла и продуктов их гидролиза с компонентами раствора с образованием соединений сложного состава, в том числе и восстановительное взаимодействие ионов железа (II) с токсичными соединениями хрома (VI);
- совместная коагуляция коллоидных частиц раствора и генерированного коагулянта;
- сорбция органических веществ и эмульгированных загрязнений активной поверхностью коагулирующей системы.

Эффективность обработки в случае электрокоагуляции выше вследствие дополнительных электрохимических и физико-химических процессов: электрофорез и электродное разрушение коллоидов; катодное восстановление растворенных в стоках органических и неорганических веществ или их химическое восстановление, а также образование катодных осадков металлов; флотация твердых эмульгированных частиц обрабатываемой сточной воды пузырьками газообразного водорода, выделяющегося на катоде.

Подщелачивание прикатодного пространства вследствие интенсивного выделения водорода может привести к образованию гидроксидов металлов и пассивации катода.

Достоинства электрокоагуляции:

- компактность установок;
- малая чувствительность к изменениям условий проведения очистки (температуры, pH среды);

– получение утилизируемого в производстве стройматериалов шлама.

К недостаткам следует отнести:

– возможность глубокой пассивации электродов гидроксосоединениями железа и других металлов;

– необходимость применения различных реагентов для доочистки стоков;

– сложность электротехнического оборудования;

– значительный расход листового металла;

– необходимость грузоподъемных устройств для замены электродов;

– большой расход (до 16 кВт/ч на 1 м³ очищаемого стока) электроэнергии;

– невозможность извлечения из шлама тяжелых металлов из-за высокого содержания железа, необходимость предварительного разбавления стоков до суммарной концентрации ионов тяжелых металлов ≈ 100 мг/л.

Пассивация анодов и катодов, устраняемая механически при гальванокоагуляции, в случае электрокоагуляционных процессов значительно снижает технологичность метода. Возрастают напряжение на электролизере и затраты электроэнергии, снижается выход по току целевого процесса и его эффективность. Пассивация части анодной поверхности приводит к увеличению плотности тока на активных частях анода и его неравномерному растворению. Разрастание оксидных пассивирующих слоев в областях с невысокой скоростью протока электролита в межэлектродном зазоре может вызвать короткое замыкание в электродном блоке, так как оксиды железа обладают электронной проводимостью. Предотвращение возможности пассивации требует введения в обрабатываемый поток активирующих добавок, например хлорида натрия. При этом рекомендуется поддерживать в стоке соотношения анионов.

К физическим методам предотвращения пассивации относятся ультразвуковая очистка электродов, механическая вибрация, встряхивание, реверсный режим токовой нагрузки, высокая скорость движения воды в межэлектродном пространстве, подвижные (вращающиеся) электроды и др. Они обеспечиваются конструктивными особенностями аппаратов-электрокоагуляторов.

Для ускорения процесса окисления соединений железа и, соответственно, достижения более глубокой степени очистки раствора

при сокращении времени обработки стоков, усиления флотационного эффекта и оптимизации гидродинамического режима работы аппаратов электрокоагуляции целесообразно осуществлять продувку рабочего объема сжатым воздухом.

Электрокоагуляционную очистку целесообразно применять при исходной концентрации хрома (VI) в сточных водах не более 150 мг/дм³ и исходном солесодержании не более 300 мг/дм³. Низкое исходное солесодержание рН, а также близкий к нейтральному рН приводят к повышенному напряжению на электролизере (даже без пассивации анодов) и большим расходам электроэнергии на обработку стоков. В ходе электролиза рН стока увеличивается, прирост может составить 1–4 единицы. Оптимальные значения рН зависят от соотношения концентраций ионов тяжелых металлов и концентрации хрома (VI). При этом суммарная концентрация тяжелых металлов не должна превышать 100 мг/дм³, а концентрация каждого из них – 30 мг/дм³.

Полнота восстановления хрома (VI) зависит от интенсивности растворения железных анодов, которая определяется количеством пропущенного электричества. Теоретический расход электричества на восстановление 1 г хрома (VI) составляет 3,08 А·ч и рассчитывается исходя из количества электричества, затрачиваемого на растворение 1 г металлического железа (0,96 А·ч/г), и количества железа, необходимого для восстановления 1 г хрома (VI) (3,2 г (железа (II))/г (хрома (VI))).

При обработке сточных вод, в которых содержание обезвреживаемого хрома значительно превышает содержание ионов других тяжелых металлов, высокая степень очистки по всем видам примесей достигается при расходе электроэнергии и анодов в количествах, соответствующих содержанию хрома (VI). Если соединения хрома практически отсутствуют, высокая степень очистки может быть достигнута при исходной величине рН сточных вод, близкой к величине рН начала гидратообразования соответствующих гидроксидов металлов, а также при условии перевода в раствор определенного количества железа.

Метод электрокоагуляции можно использовать для очистки сточных вод от нефтепродуктов, масел, жировых загрязнений. Конструкции аппаратов электрокоагуляции, а также возможные технологические схемы обработки сточных вод широко представлены в соответствующей литературе.

8.2. Электрокоагуляционная очистка сточных вод

В настоящее время электрокоагуляционный метод используется для очистки сточных вод от суспензий, эмульсий и коллоидов, основу которых составляют нефтепродукты, жиры и масла от операций мойки и обезжиривания деталей. Возможно также удаление ионов тяжелых металлов, анионов хромовой кислоты, неорганических солей и водорастворимых ионо- и неионогенных органических веществ. В общем случае для реализации процесса электрокоагуляционной очистки сточных вод необходим набор соответствующего оборудования.

Сточная вода вначале поступает в резервуар-усреднитель, где происходит повышение рН обрабатываемой воды до необходимой величины. Чаще всего в промышленные стоки приходится добавлять кислоту, например, 10%-ный раствор серной кислоты. В зависимости от состава сточных вод в некоторых случаях для предотвращения пассивации анодов и повышения электропроводности сточной воды в поток инжектируется 5% хлорида натрия. После обработки воды в электрокоагуляторе она самотеком поступает в горизонтальный отстойник. Туда же из емкостей или с помощью насоса подается 10%-ный раствор гидроксида натрия для достижения рН гидратообразования присутствующих в сточной воде ионов. Для ускорения осаждения образующихся гидроксидов металлов добавляется также флокулянт (чаще всего полиакриламид, хотя в последнее время предложены и другие вещества-флокулянты).

Основным элементом такой схемы являются электрокоагуляторы. Электрокоагуляторы – это электролизеры с растворимыми анодами, конструкция которых зависит от состава загрязнений в сточной воде, экономичности процесса, способа подачи загрязненной воды и способа удаления отходов. Предлагаются к использованию электрокоагуляторы прямоугольные, цилиндрические, барабанные, насыпные (стружечные) и т. д.

Принцип работы электрокоагулятора любого типа основан на анодном растворении металла, последующем гидролизе образующихся при анодном растворении соединений с получением гидроксидов, способствующих коагуляции (укрупнению) диспергированных в воде частиц и ускорению их отстаивания. В качестве

анодного материала в процессе электрокоагуляционной очистки используется сталь или алюминий. Конструктивно коагуляторы с пластинчатыми электродами представляют собой прямоугольный резервуар, изготовленный из синтетических материалов (например, полипропилена) или футерованных ими. В обязательном порядке электрокоагулятор должен оборудоваться вытяжными устройствами для удаления образующихся при электролизе газов.

В корпусе размещают пакеты плоских пластинчатых электродов, расположенных вертикально и параллельно друг другу. При этом стальные пластины закрепляются на общей раме и подключаются через одну соответственно к анодной и катодной шинам. Рекомендуется придерживаться следующих размеров пластин: длина – 0,6–1,0 м; ширина – 0,3–0,6 м; толщина – от 3 до 6 мм; материал – Ст3, Ст4, масса одного электродного блока не должна превышать 50 кг.

Движение потока сточных вод в электрокоагуляторе вдоль поверхности электродных пластин осуществляется либо в вертикальном, либо в горизонтальном направлении. Для равномерного распределения обрабатываемой воды в электрокоагуляторе или в отдельных его секциях предусматривают приемные и сборные камеры. Приемные камеры отделяют от рабочего пространства дырчатými перегородками, которые рассчитывают как распределитель высокого сопротивления (отношение суммарного сечения отверстий в перегородках к общему сечению электрокоагулятора составляет более 0,3).

Электрокоагуляторы с засыпными стружечными анодами имеют различное конструктивное исполнение, у каждого из них есть свои преимущества и недостатки.

Растворимые аноды для процесса электрокоагуляции должны отвечать следующим требованиям:

– растворяться количественно с образованием гидроксидов металлов, которые обладают сорбционными и коагуляционными свойствами. Таким требованиям отвечают электроды из алюминия марок А00, АМг, АМц и др. Наиболее распространенные конструкционные сплавы типа Д16, хотя и плакированы алюминием повышенной чистоты (толщина плакированного слоя 0,1–0,3 мм), в своей основе содержат до 5% меди, которая образует на поверхности анода трудноудаляемые основные соли, препятствующие дальнейшему анодному растворению металла;

– растворяться с образованием переходной формы акваионов, обладающих восстановительными свойствами. Примером таких являются аноды из сталей марки Ст3. Переходя в раствор в виде гидратированного двухвалентного иона, они способны химически восстанавливать ионы хрома (VI) до трехвалентного состояния, окисляясь до железа (III), и далее совместно гидролизуются, образуя осадок, обладающий сорбционными и коагуляционными свойствами.

Общим недостатком электрокоагуляционного метода является относительная нестабильность процесса вследствие пассивации анодов и повышенного шламообразования. Поэтому в процессе работы рекомендуется периодически изменять полярность электродов.

Кроме того, нельзя допускать поступления на обработку стоков при $\text{pH} < 3$, так как в этом случае наблюдается химическое растворение железа и не происходит образования и коагуляции гидроксидов хрома (III) и гидроксидов железа (III).

При появлении пассивной пленки по данной технологии обычно процессом управляют регулированием диапазона величины тока путем повышения напряжения на электродах. Для активации поверхности анодов осуществляется периодическая перемена полярности электрического тока посредством его реверсирования с помощью источника питания. При уменьшении плотности тока ниже порогового значения и невозможности компенсировать его рост дальнейшим увеличением напряжения в ряде случаев в обрабатываемую воду вводят раствор поваренной соли для повышения электропроводности очищаемой воды и активации поверхности электродов. Однако при некоторых режимах электролиза во время протекания анодного процесса пассивная шламовая пленка успевает уплотниться и депассивирующее действие обратной (катодной) составляющей тока недостаточно для разрушения образовавшейся на поверхности электрода плотной окисной пленки. Для устранения таких недостатков применяется нестационарный электролиз.

К оптимальным условиям электрокоагуляционной очистки относят: pH при обработке эмульгированных стоков равен 3,5–4,0 (при $\text{pH} < 8$ процесс коагуляции протекает в объеме аппарата); интервал плотностей тока – 0,2–2,0 А/дм² (уточняется в зависимости от гидродинамического режима и природы образующихся дисперсий), потенциал анода не должен превышать 0,45–0,6 В; скорость протока жидкости должна составлять 1–10 мм/с. Присутствие в

растворе поверхностно-активных веществ приводит к ухудшению очистки от ионов тяжелых металлов, поскольку ПАВ преимущественно адсорбируются на частицах гидроксида железа или алюминия. В присутствии органических ПАВ скорость седиментации снижается с 0,3 до 0,15–0,12 мм/с. Для стружечных электрокоагуляторов степень плотности стружечной засыпки должна составлять 3,5–7,0 см²/см³. При очистке электрокоагуляционным методом сточных вод от ионов хрома рН должен составлять 4,5–5,5, при удалении ионов никеля – 6,5–7,5, меди – 4–6.

Для улучшения процесса укрупнения образующихся частиц в раствор рекомендуется добавлять вещества-флокулянты. Для технологического расчета электрокоагулятора необходимы следующие исходные данные:

- расход сточных вод $Q_{ж}$, м³/ч;
- исходное содержание масел или ионов тяжелых металлов $C_{исх}$, кг/м³;
- удельный расход электричества на обработку сточных вод, $q_{уд}$, А·ч/м³;
- допустимая анодная плотность тока, $i_{ан}$, А/м².

Работа электрокоагулятора может быть организована в непрерывном или периодическом режиме. В электрокоагуляторах непрерывного действия не допускается проскок жидкости вне межэлектродного пространства. Поэтому отсутствуют установочные зазоры между боковыми стенками и крайними электродами. Выпускаемое малыми сериями применительно к разрабатываемым проектам очистных сооружений оборудование для электрокоагуляционной очистки имеет производительность по обрабатываемой жидкости 8–20 м³/ч. Электродные блоки таких установок могут комплектоваться железными, алюминиевыми анодами или их комбинацией в зависимости от характеристик сточных вод.

8.3. Электродиализ

Одной из важнейших технологических операций, имеющих большое значение для многих отраслей промышленности, является разделение. Среди известных методов разделения важная роль принадлежит мембранным методам. Мембранные методы разделения

используются в химической и нефтехимической промышленности, микробиологии, фармацевтической промышленности и других областях народного хозяйства. Особенно широко эти методы применяются для обессоливания и очистки сточных вод.

Электродиализ – процесс удаления из растворов ионизированных веществ путем переноса их через мембраны в поле постоянного электрического тока. Процесс электродиализа широко используется для опреснения воды, а в последнее время его начинают изучать для локальной очистки промышленных сточных вод, в частности, обсуждается возможность организации локальных систем очистки промывных вод от отдельных видов гальванических покрытий. Электродиализ является разновидностью электролиза и основан на явлении избирательного переноса ионов через полупроницаемые ионообменные мембраны под действием постоянного электрического тока.

К преимуществам электродиализа относят возможность очистки стоков от растворенных примесей до уровня ПДК, возврат очищенной воды и регенерированных веществ в производство. Электродиализные установки характеризуются также относительной простотой и малогабаритностью.

К недостаткам применения электродиализных схем относят повышенный расход электроэнергии на переработку стоков и необходимость их тщательной предварительной очистки от механических и органических загрязнений перед подачей в электродиализатор. Так, содержание взвешенных веществ в исходной воде не должно превышать 2 г/м^3 , железа и марганца – $0,05 \text{ г/м}^3$, цветность воды не должна быть выше 20 град, а окисляемость – $5 \text{ г/м}^3 \text{ O}_2$.

Несоблюдение мер по предварительной очистке сточных вод приводит к следующим неблагоприятным последствиям в ходе электродиализа:

- взвешенные частицы способны осаждаться в камерах и вызывать повышенную поляризацию мембран;
- при работе электродиализатора возможно образование твердой фазы на поверхности мембран вследствие электрокоагуляции коллоидных частиц;
- необратимое накопление в мембранах поливалентных ионов, имеющих малую подвижность, приводит к «отравлению» мембран, т. е. к снижению их электрической проводимости.

Как правило, ухудшение параметров работы электродиализной установки в основном связано с изменением свойств мембран, прежде всего с увеличением их электрического сопротивления. Рост сопротивления мембран может происходить из-за выпадения на поверхности мембран карбоната кальция или гидроксида магния (при обработке жестких вод), а также из-за электрофоретического осаждения коллоидных частиц.

В коллоидном состоянии в сточной воде могут находиться соединения железа, марганца, кремнекислоты и других, характеризующиеся величиной электрокинетического потенциала (дзета-потенциала) до 10^{-2} вольта. Знак заряда частиц зависит от их природы и значения pH раствора. Так, органические вещества чаще всего имеют отрицательный заряд поверхности, соединения металлов в кислой среде – положительный, в щелочной – отрицательный.

Указанные трудности при использовании мембран приводят к существенному сокращению срока их службы. Для анионообменных мембран в некоторых случаях наблюдалась полная потеря емкости после 300 дней работы.

Основными мероприятиями, обеспечивающими длительную работоспособность электродиализных установок, являются: подкисление исходной воды или периодическая замена полярности электродов в аппарате; периодическое резкое изменение скорости воды в тех частях установки, где образуется осадок; промывка мембран кислотой с последующим их переводом в натриевую форму.

Электродиализные аппараты конструируются по типу фильтр-пресса и состоят из чередующихся обессоливающих рассольных камер, образованных прокладками-рамками из диэлектрика и отделенных друг от друга ионообменными мембранами. Рамки электродиализных камер изготавливают из полиэтилена, паронита, резины, поливинилхлорида, полипропилена толщиной 1–3 мм. Каналы для подвода и отвода исходной воды и рассола образуются проштампованными в рамках отверстиями. Сжатие рамок и мембран осуществляется торцевыми плитами с помощью стяжных болтов, винтовых и гидравлических домкратов. Катод и анод с изолированными токопроводами монтируются в торцевых плитах электродиализатора. Внутри рамок укладывают гофрированную сетку, которая дистанционирует мембраны и служит турбулизатором потока.

Для разделения пространств в основном используют мембраны типа МК-40, МК-40Л, МА-40, МА-41, Ма-41ИЛ, МК-100, МА-100,

графит, платино-титановые, оксидно-рутениево-титановые, диоксид-марганцевые, диоксидоловянные аноды. Как катоды применяются углеродистая или легированная сталь, никелированная сталь, титан, также используются сетчатые стальные и титановые электроды.

Электродиализные установки выпускаются производительностью от 25 до 1000 м³/сут. Например:

– аппарат производительностью 25 м³/сут состоит из 128 корпусных рамок из винипласта с мембранами МК-100 и МА-100, установка из четырех аппаратов рассчитана на опреснение воды с солесодержанием от 3–6 до 0,8–1,0 г/кг;

– ЭДУ-1000 (1000 м³/сут) состоит из двух пакетов по 301 мембране МКК и МАК с лабиринтно-сетчатыми прокладками. Электродиализная обработка ведется при следующих условиях: рН – 4–9; концентрация загрязнений – 0,1–5,0 г/л; плотность тока – 80–180 А/м²; скорость потока – 30–45 м³/ч; температура – 18–30°С.

При этом необходимо отметить, что степень концентрирования рассола во многом зависит от способа подачи растворов в электродиализатор и конструкции аппарата. В частности, подача обрабатываемой жидкости и отвод получаемых при работе электродиализной установки растворов могут быть организованы по циркуляционной или комбинированной схеме. Комбинированная схема предполагает работу контура обессоливания по прямоточному варианту, а контура концентрирования – по циркуляционному. При этом на выходе из электродиализатора имеются три потока: обессоленный (дилуат); концентрированный (рассол); смешанный (из анодной и катодной камер). Концентрированный сток направляется в сборник рассола, откуда возвращается в рассольный тракт для дальнейшего концентрирования. При этом в конструкции электродиализатора должна быть предусмотрена замкнутая схема непрерывной циркуляции рассола до достижения требуемой степени концентрирования.

При превышении допустимого для данного состава сточных вод содержания веществ в рассольных камерах все в большей степени становятся возможными процессы диализа, осмоса и электроосмоса, снижающие эффективность электродиализа по причинам, заключенным в самой сути этих процессов.

Диализ – это диффузионный процесс переноса растворенного вещества через мембрану за счет разности концентраций растворенного

вещества по разные стороны разделительной мембраны. Поскольку практически всегда концентрация растворенных веществ в рассольных камерах выше, чем в камерах обессоливания, то поток растворенных веществ через мембраны должен быть направлен противоположно потоку мигрирующих ионов, а это снижает массоперенос и, соответственно, эффективность электродиализа.

Осмоз является процессом переноса через мембрану растворителя из области с меньшей активностью растворенных веществ в область с большей их активностью. Перенос растворителя из камер обессоливания в камеры концентрирования приводит к разбавлению рассола, снижению производительности и повышению удельного расхода энергии в процессе электродиализа.

Электроосмос заключается в переносе через мембраны молекул растворителя, захватываемых мигрирующими ионами, и приводит к тем же отрицательным результатам, что и процесс осмоса.

8.4. Теоретические основы электродиализа

В основе метода мембранного электролиза лежит явление переноса ионов через ионообменные мембраны под действием электрического тока. Ионообменные мембраны отличаются от традиционно применяемых в электрохимии пористых перегородок тем, что с их помощью обеспечивается преимущественный перенос одноименно заряженных ионов. Через идеальную катионообменную мембрану осуществляется перенос только катионов, через анионообменную – только анионов. В реальных условиях мембраны переносят ионы обоих зарядов, поскольку не обладают идеальной селективностью.

Анодное и катодное пространства электролизера разделены ионообменной (катионообменной) мембраной, практически непроницаемой для газов и жидкостей в отсутствие электрического тока. В анодном пространстве имеются анионы (A_1), катионы (K_1), растворитель (S_1), недиссоциирующее соединение (N_1). В катодном пространстве находятся соответствующие компоненты раствора A_2, K_2, S_2, N_2 . Под действием электрического тока катион K_1 перемещается через катионообменную мембрану к катоду, захватывая при этом растворитель S_1 . Катион K_2 может перемещаться в катодную камеру только за счет диффузии, направление электрического

поля этому движению препятствует. Анионы A_1 и A_2 , недиссоциированные соединения N_1 и N_2 , растворитель S_2 через мембрану практически не переносят.

За счет электродных реакций в анодном пространстве электролизера происходит образование продукта окисления O и возможно выделение газа G_1 . В катодном пространстве получается продукт восстановления R и возможно выделение газа G_2 . Если продукт окисления O в анодной камере является катионом, он также может переноситься через мембрану в катодную камеру. Аналогично можно рассмотреть и двухкамерный мембранный электролизер с анионообменной мембраной, обеспечивающей перенос анионов и предотвращающей перенос катионов.

Направленное движение одних компонентов раствора и надежное отделение других позволяет осуществлять процессы в одном технологическом аппарате с высокой избирательностью (селективностью) и достигать достаточной чистоты целевых продуктов. Многие процессы, осуществляемые путем мембранного электролиза, не имеют аналогов.

Широкое распространение получил специфический вид мембранного электролиза – электродиализ, осуществляемый, как правило, в многокамерных мембранных электролизерах, в которых электроды размещаются только в крайних камерах.

В процессе электродиализа за счет направленного потока ионов образуются два потока: разбавленный в концентрации электролита раствор и концентрированный раствор. При электродиализе наблюдается главным образом изменение ионного состава жидкостей, а электродные реакции, протекающие в крайних камерах, играют вспомогательную роль.

8.5. Ионообменные мембраны

Ионообменные мембраны, используемые при электролизе, различаются по функциональному назначению, составу полимерной пленки, конструкции. По функциональному назначению мембраны могут быть катионообменными, анионообменными и биполярными. По составу полимерной пленки – гомогенными и гетерогенными. Гетерогенная мембрана представляет собой смесь ионита и связующего, в котором ионит не образует сплошную фазу. Пленка гомогенной

мембраны выполняется из ионообменного материала, образующего сплошную фазу. Как правило, гетерогенные мембраны из-за неоднородной структуры (наличие гелевых, инертных и промежуточных участков) имеют более низкие электрохимические характеристики.

В ионообменнике в зависимости от способа его получения и назначения может преобладать любой тип неоднородности: физическая или химическая, макро- или микронеоднородность. В одних случаях эта неоднородность специально формируется в процессе синтеза (например, макропористые иониты, грануляторы, гетерогенные мембраны), в других – она возникает самопроизвольно (например, гелевые иониты, гомогенные мембраны).

Неоднородность ионитов оказывает существенное влияние на многие физико-химические свойства ионообменных материалов и их эксплуатационные характеристики, а также на механизм массопереноса. В ионообменных мембранах имеются следующие ионообменные группы: SO_3^- , COO^- , SeO_2^- , $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{N}^+ \equiv$, $\text{N} \equiv$, $\text{HN} \equiv$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{N}^+(\text{R})_3$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NCH}_3$ и др. В зависимости от степени диссоциации кислотной или основной группы мембраны могут быть сильнокислотными, слабокислотными, сильноосновными и слабоосновными. Сила кислотной или основной группы существенно зависит от состава полимера. По конструкции ионообменные мембраны могут быть одно-, двух-, трех- и многослойными, а также с переменным составом по толщине одного или нескольких слоев.

Для повышения механической прочности полимерные пленки можно наносить на пористую основу, армировать тканями, сетками или волокнами из полимерных, углеродистых и металлических материалов, упрочнять путем образования объемной структуры в теле полимерной мембранной пленки при введении второго полимера. Поверхность или обе поверхности мембраны могут быть подвергнуты химической или физической обработке с целью изменения их электрохимических, сорбционных, адгезионных и других характеристик. По улучшению физико-химических свойств мембран ведутся широкие исследования их селективности и регенерации.

К основным свойствам ионоселективных мембран относятся высокая избирательная проницаемость и электрическая проводимость, малая скорость диффузии электролита, низкая осмотическая проницаемость, достаточная химическая и механическая прочности, однородное качество и малая степень набухания.

Важнейшим параметром мембран является селективность, т. е. способность мембраны пропускать определенный вид ионов. Селективность катионообменных мембран, как правило, ниже, чем анионообменных, для которых селективность достигает величины 0,95–0,99.

Существует, однако, еще несколько частных определений селективности. Например, различают селективность по отношению к ионам определенного знака заряда – перенос противоионов и коионов; селективность по отношению к определенному сорту противоионов при конкурентном переносе нескольких сортов противоионов; селективность по отношению к ионам с определенной величиной заряда. Количественно селективность определяется числами переноса (ЧП) ионов через мембрану. В свою очередь, имеет-ся большое число определений чисел переноса, что связано с различием экспериментальных методов их определения и способами обработки полученных данных.

Наиболее часто используемыми понятиями являются: 1) электромиграционное ЧП; 2) эффективное ЧП T_i , равное отношению количества электричества, переносимого через мембрану в стационарных условиях ионами i -го сорта, к общему количеству электричества, переносимого через мембрану, когда нет ограничений на градиенты концентраций и давления; 3) электрометрическое ЧП t_i^e определяется экспериментально по значениям мембранных потенциалов или ЭДС ячейки, содержащей обратимые электроды и растворы I и II с разной концентрацией электролита по обеим сторонам от мембраны.

Другой, не менее важной технологической характеристикой мембран является электропроводность. Электропроводность мембран, особенно гетерогенного типа, зависит не только от состава мембраны, но и от концентрации внешнего раствора. Причем поведение электропроводности мембраны в зависимости от концентрации раствора аналогично поведению электропроводности раствора: так же, как и для раствора, зависимость проходит через максимум. Увеличение электропроводности связано с ростом количества внедренных в объем мембраны переносчиков заряда, а последующее уменьшение электропроводности, по-видимому, связано с обезвоживанием мембран в концентрированных растворах. Между электропроводностью и селективностью существует определенная

функциональная связь. Приводятся данные, что с ростом эквивалентной доли одного из противоионов в растворе, содержащем, по меньшей мере, два сорта противоионов, наблюдается уменьшение электропроводности и селективности мембраны.

Отношение плотности тока к концентрации раствора является одной из величин, играющих существенную роль при проектировании электродиализных систем. Это соотношение, как мера использования токонесущей способности раствора, сохраняется сравнительно постоянным для широкого диапазона значений плотности постоянного тока. Очень большая величина указанного отношения свидетельствует о недостатке ионов для переноса желаемого тока. Это явление, наблюдаемое на границе раздела мембраны с раствором, называется поляризацией.

К основным эффектам, проявляющимся при поляризации, относятся: 1) возникающая разность концентраций вызывает увеличение мембранных потенциалов и общего сопротивления раствора, что приводит к увеличению расхода энергии, необходимой для переноса единицы заряда; 2) уменьшается выход по току, а следовательно, возрастает расход энергии, необходимой для получения единицы продукта; 3) при высокой поляризации в разбавленных растворах начинается «разложение» воды, что вызывает снижение выхода по току, увеличение омических потерь, а также изменение рН среды у поверхности мембран.

Производительность электродиализаторов ограничивается концентрационной поляризацией мембран и феноменом предельного тока. Поэтому актуально создание методов борьбы с концентрационной поляризацией, основанных на электроосмосе второго рода, формировании развитой неустойчивости, нестационарных процессах.

8.6. Теория массопереноса в электродиализной ячейке

Первые работы по исследованию свойств ионообменных мембран и разработке теоретических основ многокамерного электродиализа опубликованы в первой половине прошлого века. Отечественные разработки по электродиализу начаты в 1930–1935 гг. И. И. Жуковым. Попытки решения задач электропереноса через ионообменные мембраны вначале опирались на предположения

о гомогенном строении материалов ионитов, допускающие постоянство кинетических параметров в толще мембраны и др. Однако в последние годы разработаны методы решения, учитывающие неоднородное строение ионитов. Наличие в ионообменных мембранах распределенных по объему фиксированных ионогенных групп приводит к зависимости от координат потенциальной энергии подвижных ионов. Минимальной энергией противоион обладает, находясь непосредственно у ионогенной группы; коион, напротив, в этом положении имеет максимальную потенциальную энергию. Поэтому перенос ионов по объему ионита сопряжен с преодолением ряда потенциальных барьеров. Под влиянием тепловых флуктуации отдельные противоионы могут приобрести достаточную энергию для отрыва от фиксированной группы и выхода из потенциальной ямы. При этом образуются свободная фиксированная группа (ионная вакансия) и «внедренный» ион.

Таким образом, движение ионов в ионообменном материале по своему механизму напоминает движение ионов в кристалле. В то же время набухшие ионообменные мембраны содержат большое количество воды, что обеспечивает, по сравнению с кристаллами, аномально высокую степень диссоциации противоионов.

Во многих мембранах отмечается также аномально высокая подвижность ионов водорода (в катионообменных) и гидроксила (в анионообменных). Из представлений о структуре ионита сделано утверждение, что наиболее вероятными в ионообменных материалах являются три механизма переноса ионов: вакансионный, эстафетный и сольватационный. В любом случае перенос ионов в мембране представляется как совокупность скачков через некоторые потенциальные барьеры, что позволяет отождествлять элементарный акт переноса заряда и массы в мембране с протеканием элементарного акта химической реакции и воспользоваться для описания переноса частиц теорией абсолютных скоростей реакции.

Широкому распространению электродиализа препятствуют относительно высокие затраты электроэнергии. По имеющимся литературным данным, эти затраты изменяются в пределах от 1 до 1500 кВт·ч/м³.

При анализе литературы по вопросу влияния различных факторов на технико-экономические показатели при электродиализе

вод все действующие факторы условно можно разделить на три группы, зависящие:

- от конструкции аппарата;
- условий проведения процесса;
- природы раствора.

К первой группе относятся: тип аппарата, межмембранное расстояние, конструкции рамок, материал электродов, тип используемых мембран.

Ко второй группе относятся: гидродинамическая обстановка в камерах аппарата, плотность и форма тока.

Третья группа факторов: состав электролита, вид ионов, переносимых через мембрану, разность концентраций в камерах электролизера.

Традиционно совершенствование электродиализаторов связывается с оптимизацией межмембранного расстояния и формы сепаратора, турбулизующего поток жидкости в канале. При сравнении процессов электролиза с постоянной и переменной полярностями электродов пришли к выводу, что периодическое изменение полярности способствует снижению образования осадков. Использование других форм тока, отличных от постоянного, позволяет снизить затраты электроэнергии, увеличить обменную производительность и селективность мембран.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев, Л. С. Контроль качества воды / Л. С. Алексеев. – М.: ИНФРА-М, 2004. – 154 с.
2. Карелин, В. А. Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды: учеб. пособие / В. А. Карелин. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2012. – 97 с.
3. Очистка сточных вод промышленных предприятий: учеб.- метод. пособие [Электронный ресурс] / сост. Т. И. Халтурина. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2014. – Систем. требования: РСне ниже класса Pentium 1; 128MbRAM; Windows98/XP/7; AdobeReaderV8,0 и выше. – Загл. с экрана.
4. Ивлеева, А. М. Современные методы очистки воды: учеб. пособие / А. М. Ивлеева, С. В. Образцов, А. А. Орлов. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2010. – 78 с.
5. Жилинский, В. В. Электрохимическая очистка сточных вод и водоподготовка: конспект лекций для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». – Минск: БГТУ, 2013. – 191 с.
6. Фрог, Б. Н. Водоподготовка: учеб. пособие для вузов / Б. Н. Фрог, Л. Г. Первов. – М.: МГУ, 2015. – 214 с.
7. Водоподготовка и водно-химические режимы ТЭС и АЭС. Лабораторный практикум / В. А. Чиж [и др.]. – Минск: Выш. шк., 2012. – 159 с.
8. Белан, Ф. И. Водоподготовка: Расчеты, примеры, задачи / Ф. И. Белан. – М.: Энергия, 1980. – 256 с.
9. Кутолин, С. А. Химия и микробиология воды / С. А. Кутолин, Г. М. Писиченко. – Новосибирск: СГУПС, 2002. – 134 с.
10. Копылов, А. С. Процессы и аппараты передовых технологий водоподготовки и их программированные расчеты: учеб. пособие для вузов / А. С. Копылов [и др.]. – М.: МЭИ, 2009. – 222 с.
11. Антонченко, В. Я. Физика воды / В. Я. Антонченко. – Киев: Наукова думка, 1986. – 128 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Классификация природных вод.....	7
2. Физические и химические свойства воды	11
3. Качество воды	14
3.1. Физические показатели качества воды.....	14
3.2. Химические показатели качества воды.....	17
4. Методы ионного обмена	26
4.1. Физико-химические основы процесса.....	26
4.2. Характеристика и свойства ионитов.....	29
4.3. Водород-катионирование	33
4.4. Анионирование.....	36
4.5. Оборудование ионообменных водоподготовительных установок	39
5. Баромембранные процессы.....	45
5.1. Модели переноса воды и солей через обратноосмотическую мембрану.....	47
5.2. Требования к обратноосмотическим мембранам	48
5.3. Классификация ОО-мембран.....	49
5.4. Основные параметры обратноосмотических мембран.....	52
5.5. Концентрационная поляризация	53
5.6. Установки обратного осмоса.....	55
5.7. Микрофльтрация	64
5.8. Свойства частиц и жидкости, влияющие на процесс микрофльтрации	66
5.9. Свойства фильтрующей перегородки, влияющие на процесс фильтрации	68
5.10. Типы пористых фильтрующих перегородок	73
6. Адсорбция	83
6.1. Физико-химические основы адсорбции	83
6.2. Виды и основные характеристики сорбентов. Регенерация сорбентов.....	86
7. Коагуляция и флокуляция.....	89
7.1. Физико-химические основы процесса коагуляции	89
7.2. Виды коагулянтов и механизм их действия.....	94

7.3. Флокуляция	97
7.4. Интенсификация процесса коагуляции	99
8. Электрохимические методы обработки сточных вод	102
8.1. Электрокоагуляция.....	104
8.2. Электрокоагуляционная очистка сточных вод.....	107
8.3. Электродиализ	110
8.4. Теоретические основы электродиализа.....	114
8.5. Ионообменные мембраны.....	115
8.6. Теория массопереноса в электродиализной ячейке	118
Литература.....	121

Учебное издание

Зильберглейт Марк Аронович
Попова Марина Витальевна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНОЙ ВОДЫ

Пособие

Рдактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *В. А. Маркушевская*
Дизайн обложки *П. М. Никитина*
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 06.10.2023. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 7,2. Уч.-изд. л. 7,4.
Тираж 80 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.