

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Л.И. Дорофеева

**РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ
МЕМБРАННЫМИ, ОБМЕННЫМИ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК

ББК

Д

Дорофеева Л.И.

Д Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами / Л.И. Дорофеева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 111 с.

В учебном пособии изложены физико-химические основы теории разделения, рассмотрены эффективные методы разделения и очистки веществ. Приводятся оптимальные схемы организации двухфазных процессов, описываются свойства современных ионообменных материалов. Даны методики расчётов электрохимических, мембранных и обменных процессов разделения и водоподготовки.

Учебное пособие предназначено для магистрантов программы «Физика кинетических явлений», а также студентов специальности 140303 физико-технического факультета.

УДК

ББК

Рецензенты

Доктор физико-математических наук,
профессор ТГУ

В.Г. Бутов

Доктор физико-математических наук,
профессор НИИПММ

В.А. Архипов

© Дорофеева Л.И., 2008

© Томский политехнический университет,
2008

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ	6
§ 1. Методы деионизации растворов	6
§ 1.1. Дистилляция	7
§ 1.2. Ионный обмен	9
§ 1.2.1. Ионообменные смолы	11
§ 1.3. Мембранные методы деионизации	15
§ 1.3.1. Обратный осмос	24
§ 1.3.2. Электродиализ	29
§ 2. Методы разделения веществ	43
§ 2.1. Интенсификация ионообменных процессов	44
§ 2.2. Электрохимическое обращение фаз в процессе электродиализа	54
Контрольные вопросы и задания	61
ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ	63
§ 2.1. Комбинированные схемы разделения	63
§ 2.2. Оптимальные схемы обессоливания	66
§ 3. Технологическое и экологическое совершенствование очистительных установок	68
Контрольные вопросы и задания	81
ГЛАВА 3. РАСЧЕТЫ МЕМБРАННЫХ, ОБМЕННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	82
§ 1. Расчёт скорости движения фронта концентрационной волны	82
§ 2. Расчёт процесса деионизации никельсодержащих растворов	84
§ 3. Определение критической скорости и объёмного расхода в многокамерном электродиализе	87
§ 4. Расчет водоподготовительной установки	90
§ 4.1. Осветлитель	97
§ 4.2. Механические фильтры	99

§ 4.3. Декарбонизатор	102
§ 4.4. Регенерация	104
Контрольные вопросы и задания.	106
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	108

ВВЕДЕНИЕ

Технологии разделения и очистки веществ нашли широкое применение во многих отраслях промышленности, где требуются операции по деонизации растворов, поступающих с технологических циклов, водоочистка и улавливание отходов производства, селективное выделение компонентов из смеси, концентрирование и получение высокочистых веществ. Особое внимание при организации данных процессов уделяется созданию безотходных технологий и замкнутых производственных схем.

Повышенная минерализация воды, используемой на производстве, приводит к отложению солей на конструкционных материалах, деталях аппаратуры, что вызывает коррозию, нарушение технологического режима, а иногда и аварийные ситуации, поэтому предварительная водоподготовка и очистка растворов от имеющихся в них примесей является актуальной проблемой. Эффективные методы деонизации растворов, разделения и очистки веществ в двухфазных системах, их теоретические основы рассматриваются в первой главе пособия

Оптимальные схемы разделения при объединении нескольких процессов, применяемые при этом современные материалы описываются во второй главе пособия.

Наиболее востребованными являются методы, основанные на электромембранных и обменных процессах, которые наряду с очисткой позволяют проводить концентрирование и получение высокочистых веществ. Расчёт процессов замещения ионных и изотопных форм в процессе электролиза, определение скорости перемещения фронта концентрационной волны приводится в третьей главе пособия, где также подробно описаны методики расчётов водоподготовительного оборудования.

ГЛАВА 1.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время интенсивно развиваются поисковые исследования, направленные на повышение эффективности процессов разделения изотопов и очистки растворов промышленных предприятий. Данная область исследований развивается в связи с увеличивающимся загрязнением окружающей среды, необходимостью интенсификации применяемых процессов. Исследования в области мембранных, обменных, электрохимических технологий разделения и очистки открывают большие перспективы в данном направлении.

§ 1. Методы деионизации растворов

Непосредственное использование природных вод для промышленных и бытовых нужд является в большинстве случаев неприемлемым. Многие производства требуют мягкой воды, т. е. не содержащей солей кальция и магния. Для охлаждения обмоток ускорительных, плазменных и магнитных установок в качестве теплоносителя используют диэлектрик – глубоко обессоленную воду с удельной электропроводностью $\leq 10^{-4} \div 10^{-5}$ См/м. Таким образом, надёжная работа большинства производств, включая ядерные реакторы и атомные электростанции в целом, во многом зависит от системы водоподготовки.

В настоящее время насчитывается более 300 различных видов производств, требующих ту или иную предварительную обработку природной воды. Особенно высокие требования к потребляемой воде предъявляет энергетика. Водный теплоноситель для заполнения энергетических контуров и их подпитки готовят из природных вод на водоподготовительных установках различных типов. Наиболее высокие требования к качеству воды предъявляются в основном энергетическом цикле, так как надёжность и экономичность работы оборудования электростанций определяются многими факторами и в значительной степени содержанием примесей в рабочем теле, т. е. в воде и водяном паре.

Очистка воды может быть осуществлена либо удалением из нее солей, либо извлечением из нее молекул H_2O . Применение первой группы методов, как правило, не сопровождается фазовым переходом воды в парообразное или твердое состояние; применение второй группы методов обычно основывается на изменении агрегатного состояния воды.

К методам опреснения воды без изменения ее агрегатного состояния относятся ионообменный метод осаждения растворенных соединений, электродиализ, обратный осмос и др.

Методы деионизации воды с изменением её агрегатного состояния включают дистилляцию, нагрев воды до сверхкритических параметров и др. Опреснение солёных вод можно проводить также с помощью холодильных методов при неограниченном показателе минерализации (производительность до 10 м³/сут). Они основаны на вымораживании из раствора воды или образование из него газовых гидратов.

Однако методы извлечения солей теоретически представляются более экономичными, так как количество растворенных в опресняемой воде солей в 30 ÷ 100 раз меньше количества молекул Н₂О, что можно увидеть в табл. 1.

Таблица 1

Основные экономические показатели работы водоочистительных установок

Метод	Удельные энергозатраты, кВт ч/м ³	Затраты, усл. ед. на 1 м ³ воды:	
		капитальные	эксплуатационные
Дистилляция	До 18	До 0,7	0,4 ÷ 0,5
Электродиализ	3,0 ÷ 6,5	До 0,4	0,3 ÷ 1,0
Обратный осмос	2 ÷ 2,5	До 0,2	0,30 ÷ 0,48
Вымораживание	9,2 ÷ 10	0,2 ÷ 0,3	0,4 ÷ 0,45

Использование электродиализа для получения деминерализованной воды с общим солесодержанием 0,5 ÷ 0,8 г/л из соленоватых вод с общим солесодержанием 3 ÷ 10 г/л является достаточно традиционным приложением [11, 16, 32, 34, 42]. Известно [44], что в этой области концентраций экономически более выгодно применение электродиализа, чем обратного осмоса, который становится более эффективным при солесодержании исходной воды > 10 г/л.

Таким образом, наиболее распространёнными методами, используемыми при деионизации природных вод, являются: дистилляция, обратный осмос, электродиализ и ионный обмен.

§ 1.1. Дистилляция

Дистилляция является одним из способов водоподготовки и очистки жидких радиоактивных отходов на атомных электростанциях и заключается в отделении воды от солей с изменением ее агрегатного состояния. Дистилляция применима при показателе минерализации – 1500 ÷ 7000 мг/л (при производительности до 5000 куб. м/сут).

Принцип действия состоит в том [6], что исходная вода нагревается до температуры кипения, а затем ей сообщается дополнительное количество тепла, определяемое скрытой теплотой парообразования (539,55 ккал/кг при 100°C). В результате этого происходит переход воды в пар. При конденсации пара тепло фазового перехода «отнимается» у пара и может быть вновь использовано в процессе. Степень рекуперирования тепла фазового перехода характеризует экономичность установки.

Метод дистилляции можно применять для очистки вод от любых загрязнений (взвешенных и растворенных), кроме летучих и газообразных. Очищенный конденсат можно использовать в технологических циклах АЭС, так как содержание в нем солей меньше 1 мг/л, а жесткость, щелочность и кремнекислота полностью отсутствуют. Очистка продувочной и переработка трапных вод методом дистилляции практикуется на энергетических блоках, сооруженных по ранним отечественным проектам. К ним принадлежит первый блок Нововоронежской АЭС, первый и второй блоки Белоярской АЭС им. И.В. Курчатова, Мелекесская АЭС. При проектировании водоочистных средств исходили из того, что выпарные установки, хотя и более громоздки и сложны в эксплуатации, предпочтительны на определенном этапе работы, так как гарантируют высокую эффективность водоочистки и облегчают решение основных задач, связанных с особенностями реакторов, отработкой ответственных узлов контура и др.

По использованию тепла и степени рекуперации тепла фазового перехода испарительные установки разделяют на одноступенчатые, многоступенчатые и термокомпрессионные. Более экономичными являются многоступенчатые выпарные установки (рис. 1). Они успешно эксплуатируются на АЭС для очистки продувочной воды реакторов, которая поступает на выпарку при контурном давлении и температуре 250 ÷ 270 °С. Так как выпарная установка работает при низких давлениях, воду следует дросселировать, в связи с чем из нее выделяется некоторое количество пара, которое недостаточно для снабжения основных корпусов установки. Поэтому греющий пар приходится подводить дополнительно от отборов турбин. В качестве первой ступени многоступенчатой выпарной установки можно использовать корпус обычного испарителя без промывки пара. После первого корпуса вода последовательно питает последующие ступени основных выпарных аппаратов, каждая из которых снабжается вторичным паром предшествующего корпуса. Давление в аппаратах последовательно снижается. Температурные напоры и тепловые нагрузки во всех корпусах поддерживаются одинаковыми.

Данный метод опреснения имеет следующие недостатки:

1. Высокий расход энергии, обусловленный конструктивными особенностями установок и свойствами растворов. Основное энерго-

потребление обусловлено работой водоподогревателя, обычно большим количеством ступеней установки, работой парокompрессора и эжектора.

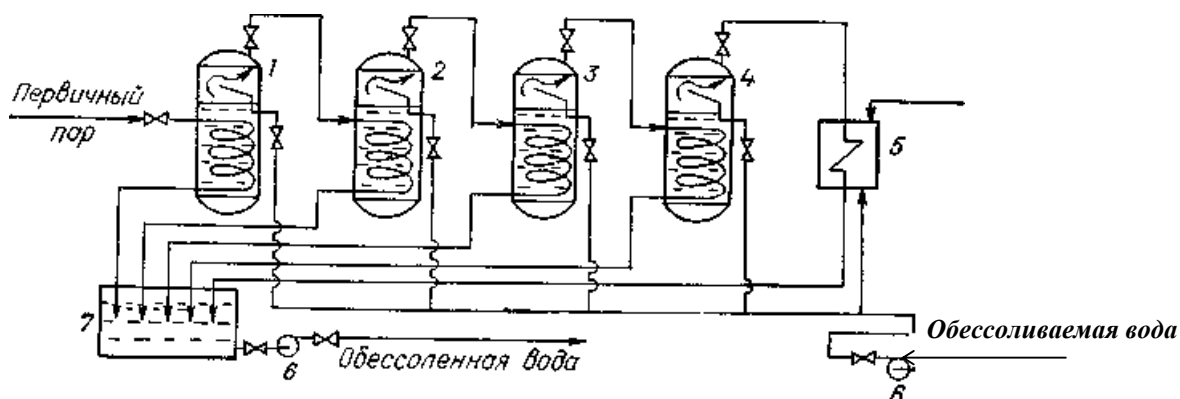


Рис. 1. Схема многоступенчатой испарительной установки:

1 ÷ 4 – первая, вторая, третья и четвертая ступени испарительной установки;
5 – поверхностный охладитель; 6 – насос; 7 – сборный бак

2. Значительные капитальные затраты обусловленные применением дорогостоящего оборудования и материалов, а также необходимостью использования больших производственных площадей.
3. Возможность загрязнения водных объектов минерализованными стоками в виде концентрированных осадков или рассолов и необходимостью захоронения отходов, получаемых в процессе дистилляции.

§ 1.2. Ионный обмен

Деионизация и очистка растворов с помощью ионного обмена рекомендуется при содержании в исходной воде: солей до 1500 ÷ 2000 мг/л, хлоридов и сульфатов – не более 5 мг/л, взвешенных веществ не более 8 мг/л, перманганатной окисляемости не более 7 мг/л. При большей окисляемости необходимо предусматривать фильтры, загруженные активированным углем (АГ-3, АГ-М, БАУ, КАД) или микропористыми анионитами (АВ-17×8 и АВ-17×8чс)

В технологии обработки воды методами ионного обмена можно использовать самые разнообразные материалы [6, 17, 23], выбор которых определяется их свойствами, технологическими требованиями и принятой схемой водоснабжения.

При выборе ионообменного материала необходимо также оценивать целесообразность его регенерации [4], проблему захоронения отходов с позиций защиты окружающей среды. В технологии водоподготовки и водоочистки могут применяться ионообменные синтетические смолы, природные и синтетические неорганические сорбенты, классификация которых приведена на рис. 2. При существующем многообра-

зии природных и синтетических ионитов, методов модификаций ионообменного материала, допускаются всевозможные сочетания неорганических и органических матриц и функциональных групп.



Рис. 2. Классификация ионитов

Наиболее широкое распространение получили ионообменные смолы. Это связано с тем, что при их создании удается получить иониты с нужными характеристиками по избирательности, химической и радиационной стойкости, размеру частиц и другим параметрам, важным в процессах эксплуатации таких материалов. Таким образом, основные требования, предъявляемые к ионообменным материалам:

- 1) нерастворимость в солевых средах;
- 2) высокая химическая стойкость к растворам кислот и щелочей;
- 3) избирательность
- 4) высокая механическая прочность

Метод ионного обмена также можно использовать для очистки жидких радиоактивных отходов с небольшим содержанием солей (< 1 г/л). При большей минерализации исходной воды и наличии взвеси

применение ионитного обессоливания эффективно лишь в сочетании с другими методами (химическое осаждение и упаривание).

§ 1.2.1. Ионообменные смолы

Ионообменные смолы представляют собой нерастворимые высокомолекулярные соединения [6] с функциональными ионогенными группами, способными вступать в реакции обмена с ионами раствора. Некоторые типы ионов обладают способностью вступать в реакции комплексообразования, окисления – восстановления, а также способностью к физической сорбции ряда соединений.

Иониты имеют гелевую, макропористую и промежуточную структуру. Гелевые иониты лишены истинной пористости и способны к ионному обмену только в набухшем состоянии. Макропористые обладают развитой поверхностью из-за наличия пор и поэтому способны к ионному обмену как в набухшем, так и в ненабухшем состоянии.

Гелевые иониты характеризуются большой обменной емкостью, чем макропористые, но уступают им по осмотической стабильности, химической и термической стойкости. Иониты представлены анионитами – материалами, способными к обмену ионов, и катионитами – материалами, обменивающими катионы.

Аниониты подразделяются на:

- сильноосновные, способные к обмену анионов любой степени диссоциации в растворах при любых значениях рН;
- слабоосновные, способные к обмену анионов из растворов кислот при рН 1 ÷ 6;
- промежуточной и смешанной активности.

Катиониты подразделяются на:

- сильнокислотные, обменивающие катиониты в растворах при любых значениях рН;
- слабокислотные, способные к обмену катионитов в щелочных средах при рН >7.

Как правило, иониты выпускаются в солевых (натриевая, хлоридная) или смешанно-солевых формах (натрий-водородная, гидроксильно-хлоридная). Кроме того, выпускаются иониты, практически полностью переведенные в рабочую форму (водородную, гидроксильную и др.). Эти материалы используются в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности и для глубокой очистки конденсата на атомных электростанциях. Выпускаются также готовые смеси ионитов для использования в фильтрах смешанного действия (ФСД). В табл. 2–4 представлены отечественные и зарубежные ионообменные смолы, применяемые для водоподготовки.

Таблица 2

Марки ионитов

Страна	Производитель	Марка ионита	Катиониты сильноосновные	Катиониты карбоксильные	Аниониты слабоосновные	Аниониты слабоосн. акриловые	Аниониты сильноосновные	
							Тип № 1	Тип № 2
Россия	АО ТОКЕМ АО АЗОТ АО ОМИС		КУ-2×8				AB-17×8	
Украина	АО АЗОТ ПХЗ		КУ-2×8 КУ-2×8Н КУ-23*	KM-2П*			AB-17×8 AM-8 AB-17П	
Венгрия	Нитрокемия	Варион	KS, KSM*	KCO			AT-600 AT-400	
Германия	Хеми АГ, Биттерфольд- Вольфрен	Вофатит	KPS, KS10*	CA-20	AD-41* AD-42*		SBW	AD ADM*
		Леватит	S 100, S120	SNP	MP-62*	AP-49	M-500 MP-500*	SBK
США – Франция	Ром энд Хаас	Амберлит	IR-120 IR-200*	IRC-76	IRA-93* IRA-94*	IRA-67	IRA-420 IRA-900*	M 600 MP 600*
		Дуалит	C-20, C-26*	C 433	A 368* A 378*		A 101Д	IRA-410 IRA-910*
США	Дау Кемикл	Дауэкс	HCR-S MSCI*	CC 3	NWA-I		SBR-p	
Индия	Термакс	Тульсион	WT-42	CXO-9	A-2x-mp*			
Китай			0017 Д 001*	Д 113*	Д 301*			

* – ионит макропористой структуры

Таблица 3

Классификация отечественных ионитов

Катиониты сильно- кислотные	Катиониты слабо- кислотные	Аниониты сильно- основные	Аниониты слаб- основные	Иониты для смешанных слоев	Иониты специального назначения	Ионо-обменные мембраны	Иониты особой чистоты
КУ-2×8	КБ-2	АВ-17×8	АН-31	КУ-2-8ФДС	АВ-17Тч	МК-40	КУ-2×8чс
КУ-2×8чс	КБ-2Н×2.5	АВ-17×8чс	ЭДЭ-10П	АВ-17ФДС	АН-25I	МА-40	АВ-17×8чс
КУ-2×4	КБ-2×4	АВ-17×2П	АН-18×10П		КУ-23С	МК-44	АВ-17×8ЯК
КУ-2×20	КБ-4	АВ-17-10П/08	АН-511			МА-41И	КУ-2×8ЭС
КУ-23	КБ-2П×2	АВ-29×12П					АВ-17×8ЭС
	КБ-2-7П						
	КБ-2×10П						
	КБ-4×10П						

Таблица 4

Классификация зарубежных ионитов

Катиониты сильно- кислотные	Катиониты слабо- кислотные	Аниониты сильно- основные	Аниониты слабо- основные	Готовые смеси смол Пьюро-лайт	Иониты специального назначения	Иониты ядерного класса	
						Катионо- и анионо-обменники	Смолы для ФСД
C 100*	C 104*	A 400*	A 100*	MB 400	C 100E Ag	NRW 35	NRW 100*
C 100E*	C 104E*	A 420S*	A 103S*	MB 400IND	A 200 MB OH IND	NRW 36	NRW 160
C 120*	C 106*	A 600*	A 123S*	MB 400QR	A 400 MB OH IND	NRW 37	NRW 400*
C 100 10*	C 107E	A 200*	A 830	MB 450VC	A 520E	NRW 37 Li7	NRW 505
C 150*	C 115E*	A 300*	A 830W	MB 46/ MB 46LT	A 501P	NRW 37 Li	NRW 600*
C 160*		A 500*	A 845	MB 476LT	OL 100	NRW 40	
SGC 100 10		A 500P*	A 847	MB 59VC	S 108	NRW 354	
SGC 650		A 510*			S 910	NRW354Li7	
SST 60		A 850			S 920		
SST 80		A 860			S 922		
		A 870			S 930		
		SGA 550			S 940		
					S 950		
					S 985		
					PCR		
					PCA		

Основным производителем зарубежных ионообменных смол является корпорация «Пьюролайт Интернэшнл Лимитед». В состав корпорации Пьюролайт входят две компании: Пьюролайт, США и Пьюролайт Интернэшнл Лимитед, Великобритания, где и расположено управление корпорацией. Заводы Пьюролайт находятся в Великобритании, США, Румынии и Китае, производят более 400 наименований различных продуктов.

Рассмотрим характеристики некоторых катионообменников. Среди сильнокислотных катионообменников отечественного производства можно выделить КУ-2×8 чс. Получают его сульфированием гранульного сополимера стирола с 8 % дивинилбензола КУ-2×8чс по структуре и свойствам близок к следующим зарубежным сульфокатионитам особой степени чистоты: амберлиту IRN-77 (США), зеролиту 325 NG (Англия), дауэксу HCR-S-H (США), дуалиту ARC-351 (Франция), вофатиту RH (Германия). По внешнему виду – сферические зерна от желтого до коричневого цвета, размером $0,4 \div 1,25$ мм, удельный объем не более $2,7 \text{ см}^3/\text{г}$. Полная статическая обменная емкость не менее 1,8 г-экв/л, динамическая обменная емкость с полной регенерацией не менее 1,6 г-экв/л.

В настоящее время нашли широкое применение сильнокислотные катиониты фирмы Пьюролайт: С100, С100Е, С120Е (аналоги отечественных смол КУ-2×8, КУ-2×8чс). Применяется ионообменная смола фирмы Пьюролайт С100Е Ag (обменная емкость 1,9 г-экв/л, насыпная масса $800 \div 840$ г/л), представляющая собой серебросодержащий катионит для водоумягчения, обладающий бактерицидным действием. Существует отечественный аналог КУ-23С – макропористый катионит бактерицидного действия (статическая обменная емкость 1,25 г-экв/л, насыпная масса $830 \div 930$ г/л). Применяется для умягчения питьевой воды как в промышленности, так и в быту катионит Пьюрофайн С100ЕF – он имеет ряд преимуществ по сравнению с общепринятыми смолами для водоумягчения. Обладает намного большей рабочей емкостью при обычных скоростях потока, повышенной рабочей емкостью при высоких скоростях потока, при меняющемся и прерывающемся потоке. Минимальная общая обменная емкость 2,0 г-экв/л. Особенность катионита С100ЕF состоит в том, что он требует меньшего объема и количества регенеранта (NaCl).

§ 1.3. Мембранные методы деионизации

Мембранная технология очистки воды обладает универсальностью, позволяя в одну ступень удалять из воды большинство растворенных в ней загрязнений. Применение мембран гарантирует высокое качество очищенной воды [8, 20, 25–26]; кроме того, мембранные установки отличаются компактностью, простотой конструкции и эксплуатации. К мембранным методам обессоливания воды относятся обратноосмоти-

ческий и электродиализный методы. Обработка воды с помощью мембранных методов требует значительно меньшего расхода реагентов, чем ионообменная водоподготовка. Мембранные методы водоподготовки в сочетании с ионным обменом позволяют эффективно и экономично обессоливать воду с высоким исходным солесодержанием вплоть до солесодержания морской воды – 35 г/л. При этом сброс солей в сточных водах лишь незначительно превышает их содержание в исходной воде.

Утилитарный интерес к мембранным методам разделения в первую очередь проявляется в связи с перспективами создания непрерывных безотходных, легко автоматизируемых технологических процессов. В свою очередь прототипами многих химико-технологических процессов, в том числе и мембранных, часто становятся методы пробоподготовки и препаративные методы химической технологии, включающие процедуры разделения веществ. Мембранные методы разделения и концентрирования сегодня широко применяются при определении компонентов природных вод, атмосферного воздуха, технологических сред, биологических и медицинских препаратов.

Характеристическими признаками любого мембранного метода являются: тип применяемых в нем мембран и движущая сила процесса переноса вещества через мембраны.

В последние годы наибольшие перспективы использования мембран открылись в связи с развитием проточных методов анализа, похожих по своей сути на миниатюризированные технологические процессы. При этом наиболее адекватными возможностям мембранных методов разделения явились задачи определения газообразных или легколетучих веществ, а объектами анализа – содержащие их газовые и жидкие среды. Решение подобных задач основано на применении газодиффузионных методов. При этом селективность методов анализа, включающих стадию газодиффузионного выделения, практически полностью определяется селективностью метода конечного определения.

В проточных методах анализа: проточно-инжекционном и непрерывно-проточном, мембранные методы разделения выполняют две функции. Первая из них – осуществление пробоподготовки в потоке, вторая – концентрирование и выделение веществ в агрегатном состоянии, наиболее удобном для последующего аналитического определения с помощью проточных детекторов. Примером пробоподготовки в потоке является создание кислотности раствора, необходимой для образования аналитической формы определяемого вещества. Близким по технике эксперимента к пробоподготовке в потоке является применение мембранных методов для решения препаративных задач, таких как генерирование щелочного элюента для ионохроматографического опре-

деления слабоудерживаемых анионов, генерирование стандартных газовых смесей для градуировки газоанализаторов и стандартных образцов. Основным же направлением применения мембранных методов является разделение веществ. В зависимости от агрегатного состояния отдающей и принимающей фаз здесь можно выделить два основных направления: выделение из газовой фазы в жидкую и наоборот. Первый вариант обычно реализуется при анализе атмосферного воздуха, второй – в парофазном анализе водных сред.

В подавляющем большинстве вышеупомянутых примеров применения мембранных методов наиболее предпочтительным является вариант газодиффузионного выделения через инертные к выделяемым веществам пористые или непористые гидрофобные полимерные мембраны. Среди пористых мембран, применяемых для газодиффузионного разделения веществ, наибольшее распространение нашли мембраны из политетрафторэтилена и полипропилена. Материалом непористых мембран чаще всего служит силиконовая резина. Известны и исключения из этого правила, когда для выделения определяемых веществ используются инертные гидрофильные мембраны. Например, для проточно-инжекционного определения фенолов предложена схема их диализного выделения через инертную гидрофильную мембрану «Spectrapot» в поток принимающего щелочного раствора. Методы газодиффузионного выделения по определению применимы для выделения веществ, существующих в газообразном состоянии. Изначально они могут находиться в газовой фазе или в водных растворах. При этом в растворенном состоянии они могут существовать в форме тех же химических соединений, как и в газовой фазе, или в других формах, характерных для данного вещества в водных растворах. В первом случае процесс их диффузионного выделения через мембраны будет полностью идентичен процессу выделения из газовой фазы. Во втором, чтобы создать условия для их газодиффузионного выделения, необходимо ввести в водный раствор реагент, обеспечивающий перевод выделяемого вещества в форму газообразного соединения. Например, для перевода карбонатов или сульфитов в форму соответствующих диоксидов необходимо подкислить раствор сильной минеральной кислотой.

Выделение веществ из газовой фазы в водные растворы осуществляется в специальных устройствах – проницаемых денудорах (скрубберах). Функционирование проницаемых денудоров основано на том, что определяемые вещества диффундируют через газопроницаемую мембрану, отделяющую поток газовой фазы от потока жидкости. Мембраны изготавливаются из пористого гидрофобного материала (например, политетрафторэтилена, полипропилена и др.), размер пор, как правило, не

превышает 0,2 мкм. В настоящее время применяются два типа скрубберов и проницаемых денудоров. К первому типу относится трубочный денудор, в котором трубка из микропористой мембраны типа «полое волокно» помещена внутрь трубки большего диаметра – корпуса денудора. Анализируемый газ пропускается между внутренней и внешней трубкой, а жидкая фаза, используемая для поглощения определяемого газообразного соединения, прокачивается через внутренний канал «полого волокна». При этом газ диффундирует через мембрану и поглощается в поток водного раствора, направляемый непосредственно в проточный детектор.

Второй тип – планарный денудор, состоящий из двух горизонтально расположенных камер, разделенных микропористой мембраной. В этом случае газовый поток подается в верхнюю камеру, имеющую большие размеры. Для минимизации турбулентности потока газовой фазы каналы подачи и отвода газовой фазы располагаются под углом 30° по отношению к мембране, а для увеличения диффузионного потока выделяемых веществ из газовой фазы в жидкую фазу каналы потоков газа и жидкости располагаются под разными углами. После выделения целевого компонента из газовой фазы в принимающий водный раствор, последний из второй камеры денудора направляется в проточный детектор или в систему ввода пробы ионного хроматографа.

Трубочный денудор (скруббер) используется для выделения микропримесей неорганических газов (таких как диоксид серы, азотистая кислота, хлороводород и др.) из воздуха. Для определения образовавшихся в поглощающем растворе анионов чаще всего применяется метод ионной хроматографии. Данная система позволяет определять реакционноспособные неорганические загрязнители (диоксиды азота и серы, аммиак и т. п.) в атмосферном воздухе на уровне долей. Серьезной проблемой при использовании мембранных диффузионных денудоров является конденсация влаги, приводящая к образованию капель воды на поверхности мембраны со стороны потока газовой фазы. Этот эффект вызывается не только влажностью анализируемого воздуха, но может являться и следствием испарения через мембрану поглотительного раствора. При этом образовавшиеся капли воды поглощают определяемые газообразные компоненты и препятствуют процессу их диффузии через мембрану в поглотительный раствор. Для минимизации проявлений этого эффекта рекомендуется поддерживать одинаковую температуру в газовом и водном потоках.

Диффузия определяемых веществ в слой поглотительного раствора через мембрану используется в специальных пробоотборниках, применяемых для пассивного мониторинга атмосферного воздуха. Выделение определяемых веществ в любом газодиффузионном процессе лимитиру-

ется скоростью диффузии через инертную по отношению к выделяемым веществам мембрану. Основным требованием к используемым в системах пассивного мониторинга мембранам является их устойчивость по отношению к длительному воздействию окислителей атмосферного воздуха. При анализе атмосферного воздуха используются тонкие (до тысячных долей см) мембраны из силиконовой резины (выделение хлора, диоксида серы, аммиака, циановодорода и др.), полихлорвинила (выделение диоксида азота). В этом случае мембраны из фторполимеров применяются реже, так как они обладают поверхностным электрическим зарядом, вызывающим электростатическое притяжение дисперсной фазы атмосферных аэрозолей, осаждение которой вызывает изменение проницаемости мембран.

Использование мембран в системах пробоотбора нашло свое дальнейшее развитие в масс-спектрометрии. В этом случае мембраны обеспечивают ввод проб в масс-спектрометр. В одном из вариантов систем мембранного ввода проб в масс-спектрометр для уменьшения диффузионных ограничений и ускорения ввода молекул в ионный источник используется лазерный разогрев. В качестве более простого и универсального решения проблемы повышения экспрессности и чувствительности масс-спектрометрического анализа с мембранным вводом проб использовались сверхтонкие композиционные мембраны толщиной 10 мкм. Подобные мембраны по сравнению с обычно применяемыми для этой цели силиконовыми мембранами толщиной 250 мкм обеспечивают снижение пределов обнаружения полярных органических веществ в $2 \div 3$ раза.

Мембранный пробоотбор реализован не только в случае определения газообразных веществ. Для автоматического определения лекарственных веществ в биологических жидкостях используют пластинки для микротитрования с углублениями, в которые помещены мембраны для твердофазного извлечения определяемых веществ. Выделенные вещества элюируются в минимальный объем растворителя. Другим примером применения мембранных методов в биохимическом анализе является сочетание диализа в режиме реального времени с капиллярным электрофорезом для определения кислых лекарственных препаратов. Сочетание непрерывной мембранной экстракции с ВЭЖХ широко применяется при проведении многокомпонентных анализов, например, при определении с фенолов в сырой нефти.

На эффективность переноса помимо проницаемости применяемых мембран влияют геометрические параметры газодиффузионных ячеек, скорости потоков отдающего и принимающего растворов: чем медленнее скорости потоков, тем более эффективен перенос. Разработаны различные конструкции газодиффузионных ячеек, позволяющих интенсифицировать процесс переноса.

фицировать массообмен. При выборе конструкций ячеек принимаются во внимание следующие факторы:

Наибольшая эффективность массообмена наблюдается при соотношении скоростей отдающего и принимающего раствора, равном 1, и она падает при отклонении от 1 в любую сторону. Соответственно, оптимальные условия реализуются, когда давление в отдающем и принимающем каналах одинаково.

Эффективность массообмена несколько возрастает при противоточной схеме подачи отдающего и принимающего раствора, что проявляется в ПИА в увеличении амплитуды концентрационного пика выделяемого вещества.

Интерес к проточным в сочетании с мембранными методами выделения веществ определяется в первую очередь простотой автоматизации процедур выделения при создании систем непрерывного контроля. Но известно и множество исключений из отмеченной тенденции, применения мембранных методов выделения в проточных методах анализа. Помимо уже отмечавшихся выше примеров сочетания газодиффузионных мембранных методов с масс-спектрометрией, чаще всего в качестве методов конечного определения используются электрохимические методы.

Газодиффузионные методы выделения веществ из газовой фазы, как уже отмечалось выше, широко используются при анализе атмосферного воздуха в режиме активного и пассивного мониторинга. Кроме того, одной из важнейших задач, решаемых с помощью газодиффузионных методов при анализе воздуха, является генерирование стандартных газовых смесей, необходимых для градуировки газоанализаторов. Наиболее удобной схемой подобного генерирования, когда речь идет о введении заданной добавки определяемого вещества в воздух, является использование ампул из газопроницаемого полимера, обычно политетрафторэтилена, заполненных раствором дозируемого вещества необходимого состава для выделения его газообразной формы. Эти ампулы помещаются в поток воздуха. Содержание дозируемой примеси в генерируемой газовой смеси, как правило, рассчитывается по убыли массы ампулы за заданный промежуток времени при фиксированной скорости потока газа.

Еще одной областью применения газодиффузионного метода, активно развиваемого в последние годы, является парофазный анализ. Здесь пористые гидрофобные мембраны используются для отделения газового экстракта от анализируемого водного раствора.

Газодиффузионные методы основаны на применении мембран, инертных по отношению к выделяемым веществам и, соответственно, являются неселективными. Для селективного выделения целевых ком-

понентов из анализируемых сред используются мембраны, способные исполнять роль поглотительных фильтров по отношению к определенным классам веществ или, в идеале, по отношению к индивидуальным веществам. В этом случае процесс выделения веществ – мембранная фильтрация по схеме осуществления становится тождественным сорбционным методам и теряет одно из главных достоинств мембранных методов – непрерывность. Так при анализе воздуха для выделения веществ, составляющих дисперсную фазу аэрозолей, используют политетрафторэтиленовые мембраны. Для группового выделения из воздуха примесей, относящихся к так называемым «кислым газам» применяют нейлоновые фильтры.

В качестве одного из вариантов мембранной фильтрации при выделении веществ из водных растворов используется схема, основанная на образовании выделяемым веществом соединений с органическими реагентами и их выделении на мембранном фильтре. В этом случае обычно применяются фильтры, растворимые в тех же растворителях, что и выделяемое соединение. Эта схема использована, например, для определения тяжелых металлов. Тяжелые металлы выделяются в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаматом на мембране с порами 2 мкм, которую растворяют в метилцеллюлозе. Аналогичная схема была использована для определения следов Cr (VI). Хром (VI) определялся в форме тройного комплекса с салицилфлуороном и тетрадецилпиридинием на нитроцеллюлозном фильтре, который растворялся в H_2SO_4 , для определения урана использовали тройные комплексы U (VI) – арсеназо-КПАВ и U (IV, VI) – тиазолилазонафтол-2.

Для определения газообразных соединений в присутствии аэрозолей, содержащих определяемые вещества, используют составной фильтр и нейлоновые мембраны. При этом жидкая дисперсная фаза, содержащая абсорбированные анионы, поглощается на мембранах, а газообразные соединения – на 3-х последовательно расположенных нейлоновых фильтрах. Для определения элементного состава твердофазной составляющей аэрозольных выбросов в непрерывном режиме применяется сочетание мембранной фильтрации с рентгенофлуоресцентным анализом и лазер-индуцированной плазменной спектроскопией. Большую группу фильтрующих материалов составляют импрегнированные фильтры, т. е. фильтры, пропитанные каким-либо поглотительным раствором. В качестве носителя поглотительного раствора используют целлюлозу, гранулы силикагеля, специальную бумагу, обращенно-фазовый сорбент Ser-Pak C₁₈ и др. Группу импрегнированных фильтров можно подразделить на основные фильтры, импрегнированные водными растворами щелочей или карбонатов щелочных металлов, и филь-

тры, импрегнированные поглотительными растворами специальных реагентов. Такие фильтры являются неселективными.

Фильтры, импрегнированные растворами специальных реагентов, обычно являются селективными к выделяемому веществу. Например, селективным по отношению к NO_2 является фильтр, импрегнированный сульфаниламидом, который был предложен для определения NO_2 в воздухе.

Промежуточное положение занимают фильтры, пропитанные водными растворами триэаноламина. С одной стороны при выделении SO_2 происходит кислотно-основное взаимодействие, и фильтр проявляет свойства типичные для основного. В то же время, при выделении NO_2 кислотно-основное взаимодействие не является определяющим фактором, так как установлено, что извлечение NO_2 на простых основных фильтрах составляет всего несколько процентов от его общего содержания вследствие низкого значения коэффициента распределения.

Как уже отмечалось выше, метод мембранной фильтрации в какой-то степени решает проблему селективного выделения, но по схеме осуществления процесса может быть отнесен к мембранным методам условно. Поэтому продолжают поиски селективнопроницаемых мембран, которые могли бы позволить осуществлять непрерывное селективное выделение веществ. Одновременно продолжают исследования в области создания селективнопроницаемых мембран для выделения газообразных веществ из газовой фазы и мембран для выделения веществ из водных растворов. Транспорт газовых молекул через мембрану может регулироваться гибкими сочетаниями полимерных цепей. Поиски селективнопроницаемых мембран для выделения веществ из водных растворов сосредоточены в области жидких мембран. При этом используются все известные схемы их технического воплощения: объемные, на носителе и эмульсионные. Обычно скорость переноса возрастает с повышением температуры, концентрации переносчика и кислотности раствора. Наиболее совершенная схема выделения с использованием объемной жидкой мембраны. Жидкие мембраны на подложке могут использоваться в схемах концентрирования, аналогичных мембранной фильтрации.

Из других типов мембран, необходимо кратко остановиться на ионообменных. Продолжаются работы, направленные на совершенствование техники электродиализа для препаративных и промышленных целей. Предложен оригинальный метод и устройство для электродеионизации жидкости с использованием переполюсовки и изменения направления потоков. Устройство включает ряд камер, разделенных попеременно катионо- и анионообменными мембранами. Камеры запол-

нены ионообменными материалами. При определенном направлении потоков и специальном режиме переполюсовки электродов устраняется образование осадка солей на мембранах.

Рассмотренные примеры схем анализа с использованием селективнопроницаемых мембран могут рассматриваться как дальнейшее расширение областей применения известных ранее методических приемов. Какие-либо оригинальные общие решения, подобные жидким мембранам на подложках в виде полых волокон или эмульсионным мембранам, в последние годы отсутствуют. При отсутствии принципиально новых идей в создании селективнопроницаемых мембран и, соответственно, в отсутствии новых мембранных методов селективного выделения веществ в непрерывном режиме, необходимом для проточных методов анализа, возникла необходимость в альтернативных решениях, которые бы заполнили экологическую нишу непрерывных методов разделения.

Таким альтернативным решением, открывшим новые возможности в первую очередь для непрерывного разделения веществ в потоке, явился хроматомембранный способ осуществления массообменных процессов в системах жидкость-жидкость и жидкость-газ и основанные на нем многочисленные хроматомембранные методы разделения веществ.

Метод основан на капиллярных эффектах в пористых гидрофобных средах. Массообмен между потоками несмешивающихся жидкостей или жидкости и газа реализуется в пористой среде из гидрофобного материала с открытыми порами. Независимое движение потоков двух фаз осуществляется благодаря тому, что пористая среда имеет поры двух типов (макро- и микропоры), существенно различающиеся по размерам. Макропоры выбираются такими, чтобы капиллярное давление в них было пренебрежимо мало и не препятствовало прохождению полярной жидкой фазы. Микропоры, наоборот, являются настолько малыми, чтобы капиллярное давление препятствовало проникновению в них полярной жидкой фазы. В то же время они должны обеспечивать достаточную проницаемость пористой среды для потока газа или неполярной жидкости. Хроматомембранный процесс может быть реализован в двух режимах: 1) непрерывном – при одновременном прохождении через ячейку потоков двух фаз; 2) дискретном – когда потоки двух фаз последовательно пропускаются через хроматомембранную ячейку с перекрытием каналов на входе и выходе из ячейки той фазы, которая является неподвижной в данный момент. Для ввода/вывода потока неполярной жидкой фазы или газа из хроматомембранной ячейки применяются микропористые мембраны. Материалом гидрофобной пористой матрицы в хроматомембранной ячейке является политетрафторэтилен, имеющий максимальные краевые углы смачивания водными растворами.

Размеры макропор варьируются в диапазоне $0,1 \div 1,0$ мм в зависимости от желаемой проницаемости ячейки для водного раствора. Размеры микропор составляют $0,1 \div 0,5$ мкм.

§ 1.3.1. Обратный осмос

Обратный осмос или гиперфльтрация основаны на процессе освобождения раствора от растворённого в нём вещества на молекулярном уровне [15] методом фильтрования через полупроницаемые мембраны при давлении, превышающем осмотическое. Гиперфльтрация применима при показателе минерализации – до 40000 мг/л (при производительности до 200000 м³/сут).

Технология водоподготовки с использованием мембранных установок включает: дозирование в исходную воду специальных ингибиторов осадкообразования в количестве $1 \div 5$ мг/л; обработку воды на мембранных установках; регулярные гидравлические промывки мембранных фильтров со сбросом давления; регулярные химические регенерации мембранных фильтров с помощью специальных растворов; в ряде случаев при подготовке питьевой воды на выходе очищенной воды из установки предусматриваются ультрафиолетовые бактерицидные лампы [27]. Данные установки, различной производительности, изготавливаются и обслуживаются фирмой «Уотерлэб» по технологии, разработанной лабораторией опреснения и обессоливания воды НИИ ВОДГЕО.

Современные обратноосмотические мембраны задерживают на молекулярном и ионном уровнях такие загрязнения, как ионы жесткости, железа, фторидов и др. Однако в некоторых отраслях промышленности существуют особые требования к качеству воды, которые порой невозможно выполнить, применяя методы обратного осмоса или нанофльтрации. Трудность заключается в том, что мембраны задерживают различные ионы пропорционально величине селективности мембран.

Селективность и проницаемость являются основными критериями [14], характеризующими качество полупроницаемых мембран. Селективность, определяется качеством фильтрата и рассчитывается по формуле:

$$\varphi = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_1} \right) \cdot 100, \quad (1)$$

где C_1 и C_2 – концентрации растворенного вещества в исходной смеси и в фильтрате соответственно.

Проницаемость характеризуется объемом прошедшего фильтрата в единицу времени через поверхности и рассчитывается по формуле:

$$G = \frac{V}{F\tau} \left[\frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{ч}} \right], \quad (2)$$

где G – количество фильтрата, получаемого в единицу времени с единицы рабочей поверхности мембраны (пленки) F .

Большинство экспериментальных данных свидетельствует о капиллярном [12] течении жидкостей в набухающих мембранах. Селективность таких мембран объясняется особыми свойствами жидкостей в капиллярах. Капиллярная модель полупроницаемой мембраны хорошо объясняет снижение селективности с ростом концентрации раствора, а также изменение задерживающей способности ацетатцеллюлозных мембран в водных растворах.

Предполагают, например, что в водном растворе электролита на поверхности гидрофильной мембраны в результате отрицательной адсорбции появляется слой чистой воды, поэтому если размер пор в мембране не превышает удвоенной толщины такого слоя (рис. 3), через них может проходить только чистая вода. Осмотическое давление растворов, близких по составу к природным водам, даже при небольшой степени минерализации их достаточно велико. Например, для морской воды, содержащей до 3,5 % солей, оно составляет примерно 2,5 МПа.

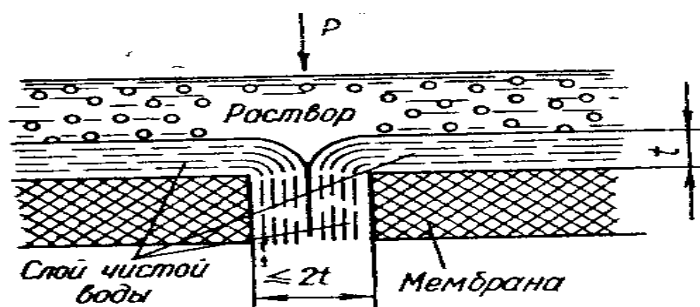


Рис. 3. Механизм полупроницаемости мембраны
(по гипотезе Сурнраджана)

Такие мембраны изготавливаются из полимерных материалов, пористого стекла, графитов, металлической фольги и прочего [13]. Отечественной промышленностью выпускаются ацетатные гиперфильтрационные и ультрафильтрационные мембраны. За рубежом изготавливают ацетатные мембраны следующих типов: КО-90, КО-95, КО-97, КО-98 (США), КК-94, КК-97 (Франция) и др.

Ацетатцеллюлозные мембраны обладают высокой селективностью и проницаемостью. Технология их применения отличается простотой и надежностью. Недостатки мембран таковы: химическая неустойчивость в кислых и щелочных растворах, подвержимость к химической

деструкции, невысокая механическая прочность и нестабильность характеристик при длительной эксплуатации.

Полиамидные мембраны могут успешно применяться при значении показателей рН в интервале от 4 до 11, при температуре до 35 °С. Однако такие мембраны чувствительны к свободному хлору, поэтому концентрация последнего в обрабатываемой воде не должна превышать $0,1 \div 0,25$ мг/л в зависимости от показателей рН.

Все аппараты на основе обратноосмотических мембран не зависимо от типа применяемых фильтрующих элементов являются непрерывнодействующими. По виду мембранных элементов (рис. 4) обратноосмотический и ультрафильтрационный (на основе крупнопористых полупроницаемых мембран) аппараты [7] делятся на плоскокамерные, рулонные, трубчатые, с полыми волокнами.

Схема аппарата с трубчатыми мембранами, помещаемыми внутри пористых труб из стеклопластика и способными выдерживать давление 10 МПа, приведена на рис. 4. Установка состоит из 100 сборок труб диаметром 13 мм и длиной 2,5 м. На первой ступени установки концентрация солей снижается с 35 до 2 г/л (давление 5,6 МПа), на второй – с 2 до 0,2 г/л (давление 3,5 МПа). Расход электроэнергии с учетом работы рекуперационной турбины составляет $5,4$ кВт · ч/м³.

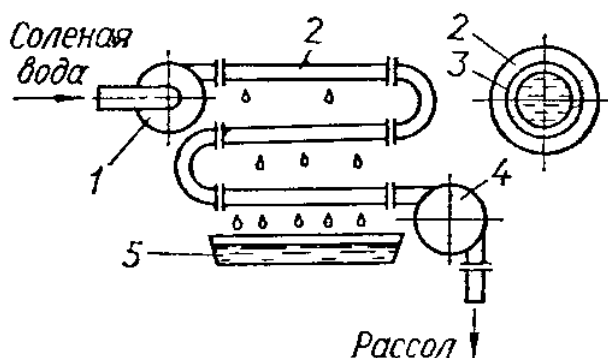


Рис. 4. Схема аппарата с трубчатым креплением мембран
1 – насос; 2 – пористая труба; 3 – мембрана;
4 – турбина; 5 – сборник пресной воды

К достоинствам таких аппаратов можно отнести низкую металлоёмкость, простоту конструкции, лёгкость турбулизации. Однако высокая стоимость изготовления и сложная замена вышедших из строя мембран являются существенными недостатками.

В аппаратах с плоскокамерными элементами (рис. 5) соленая вода опресняется при движении вдоль мембран параллельными потоками. Полезная поверхность аппарата увеличивается многокамерной укладкой мембран по типу фильтр-пресса.

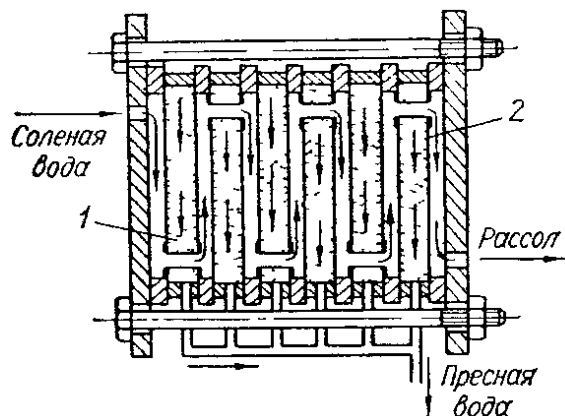


Рис. 5. Схема аппарата с плоскокамерными элементами
1 – пористые пластины; 2 – мембраны

Преимуществом аппарата фильтр-прессного типа является простота монтажа и замены мембран, к недостаткам относительно высокая металлоёмкость (плотность упаковки мембран в аппаратах составляет $200 \div 250 \text{ м}^2$). При таких конструкциях аппарата процесс очистки протекает при сравнительно высоких скоростях прохождения очищаемого раствора (вследствие незначительного зазора между соседними мембранами), что позволяет снизить влияние поляризации.

Аппараты рулонного [28] типа (рис. 6) состоят из корпуса 1, представляющего собой трубу длиной до 9 м и диаметром $7 \div 20 \text{ см}$, в которую вставляются рулонные фильтрующие элементы 2, соединенные между собой муфтами 5. Поступающая в корпус аппарата соленая вода попадает в напорные каналы фильтрующих элементов, движется вдоль их образующих, опресняется и в виде концентрата отводится. Опресненная вода направляется по спиралевидным каналам к центру фильтрующего элемента и трубой 4 отводится из аппарата. Попадание соленой воды в зазор между фильтрующими элементами 2 и корпусом аппарата 1 предотвращается установкой уплотняющих колец 3.

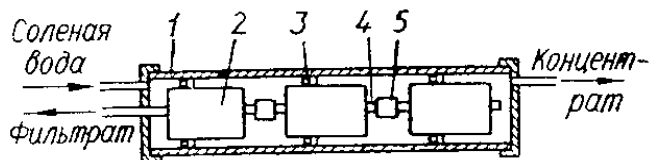


Рис. 6. Схема аппарата рулонного типа
1 – корпус; 2 – рулонный фильтрующий элемент;
3 – уплотняющее кольцо; 4 – водоотводная трубка; 5 – муфта

Аппараты с мембранами из полых волокон (рис. 7) являются наиболее перспективными. Они представляют собой полимерные трубки диаметром $50 \div 200 \text{ мм}$ (отношение диаметра к толщине равно $4 \div 5$),

которые способны выдерживать большое давление и поэтому не требуют монтажа поддерживающих дренажных устройств.

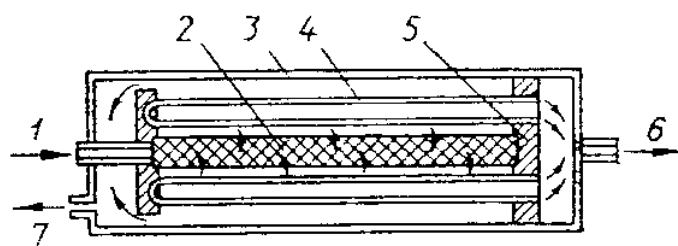


Рис. 7. Схема аппарата с полыми волокнами

1 – подача исходной воды; 2 – распределительная трубка исходной воды;
3 – корпус; 4 – полые волокна; 5 – перегородка камеры фильтрата;
6 – выход фильтрата; 7 – выход концентрата

Такие волокна наматываются слоями вокруг центральной пористой трубы диаметром $120 \div 220$ мм и помещаются в напорный цилиндрический контейнер. Концы волокон закрепляются в пробке из эпоксидной смолы, образуя в торце камеру фильтрата, а концентрат солей отводится из корпуса контейнера.

Удельная рабочая поверхность в таких аппаратах зависит от диаметра используемых волокон и достигает $20000 \div 30000$ м²/м³. Отличительной особенностью данных аппаратов является высокая плотность упаковки, позволяющая создавать компактные высокопроизводительные установки.

Однако современные требования к определенным соотношениям жесткости и щелочности, а так же жесткости и железа, выполнить с помощью мембран не представляется возможным. В табл. 5 приведены требования к качеству воды, которые можно получить с помощью различных мембран.

Как видно из табл. 5, с помощью мембран (п. 1 и 9) невозможно одновременно снизить жесткость и щелочность, если жесткость воды снизить в 100 раз, то щелочность снижается только в $5 \div 10$ раз. Используя нанофильтрационные мембраны (п. 6), невозможно довести одновременно состав обессоливаемой воды до содержания растворенного железа 0,01 мг/л.

Для выполнения таких требований наиболее эффективным средством представляется применение фильтров – патронов доочистки. Очищенная вода (фильтрат) после мембранной установки проходит через дополнительные фильтры для удаления железа или ионов жесткости.

При этом «нагрузка» на фильтр очень мала, и применяемые фильтры могут быть очень малого размера. Регенерация фильтров доочистки может осуществляться в лабораторных условиях. Расчет и подбор фильтров доочистки осуществляются исходя из соображений удобства сер-

висной службы – проведение регенерации или замены фильтров доочистки одновременно с регенерацией мембранных фильтров.

Таблица 5

Качество воды, прошедшей мембранное обессоливание

№ п/п	Элемент	Исходная вода	Состав воды, который обеспечивают мембраны		
			ESPA, США фирма «Hydranautiks»	ESNA, США фирма «Hydranautiks»	ЭРН, Россия г. Владимир
1	Ca ²⁺ , мг/л	9,55	0,92	1,425	1,213
2	Mg ²⁺ , мг/л	3,0	0,29	0,448	0,356
3	Na ⁺ +K ⁺ , мг/л	4,56	2,56	2,344	2,050
4	Cl ⁻ , мг/л	1,29	0,21	0,370	0,366
5	SO ₄ ²⁻ , мг/л	2,33	0,06	0,144	0,140
6	Fe _{общ} , мг/л	2	0,02	0,020	0,018
7	Общее соледержание, мг/л	70,8	14,66	16,731	15,047
8	pH	7,81	6,10	7,20	7÷7,10
9	HCO ₃ ⁻ , мг/л	48,07	10,60	11,98	10,91

Обратный осмос с применением ацетатцеллюлозных мембран используют также для очистки и концентрирования жидких отходов с невысокой активностью. На Белоярской АЭС для переработки жидких отходов используют обратноосмотические аппараты рулонного типа.

Преимуществами метода являются малые энергозатраты, простота эксплуатации, возможность автоматизации процесса, малые занимаемые производственные площади и возможность получения воды питьевого качества. Энергетические затраты данных установок зависят от величины давления (при обратном осмосе его рост приводит к увеличению расхода электроэнергии) на модулях, скорости потока на мембранах воды и степени её предварительной очистки. Основную часть себестоимости процесса составляют эксплуатационные затраты, связанные с заменой отработанных мембран.

§ 1.3.2. Электродиализ

Электродиализ, как процесс разделения ионов солей при помощи селективных мембран [10], осуществляемый под действием силы электрического тока, применим при показателе минерализации – более 10 г/л (при производительности до 50 м³/сут).

Под действием постоянного электрического тока в растворе возникает движение катионов к катоду, а анионов – к аноду. На пути движения ионов устанавливаются ионообменные мембраны, катионитовые и анионитовые, пропускающие только один вид ионов. Катионитовые мембраны содержат ионогенные группы с фиксированным отрицательным зарядом, отталкивающим отрицательные ионы, а анионитовые мембраны содержат ионогенные группы с фиксированным положительным зарядом, отталкивающим положительные ионы. Электропроводность мембран зависит [33] от электрических характеристик противоионов и находится в обратно пропорциональной зависимости от толщины мембран.

В результате компоненты раствора распределяются схематически по трем камерам; в камерах, примыкающих к электродам, концентрация ионов увеличивается, а в центральной камере – уменьшается.

Если теоретическое количество электричества, расходуемое на перенос 1 г-экв вещества [35], согласно закону Фарадея равно 26,8 А·ч, то для обессоливания 1 м³ воды от концентрации C_1 , до концентрации C_2 , расходуется теоретическое количество электричества, равное:

$$Q_{теор} = (It)_{теор} = 26,8 (C_1 - C_2),$$

где I – сила тока в растворе; t – время.

Фактический расход электричества больше [20], чем теоретически необходимое количество, из-за сопутствующего переноса ионов H^+ и гидроксила, неполной селективности ионообменных мембран, необратимых омических потерь. Процесс электролиза характеризуется коэффициентом выхода по току $\eta_э$:

$$\eta_э = \frac{(I \cdot \tau)_{теор}}{I \cdot \tau}. \quad (3)$$

При обессоливании пресных вод коэффициент выхода по току составляет $0,85 \div 0,98$, при опреснении солоноватых вод – $0,8 \div 0,85$ и при опреснении морской воды – $0,7$.

Электролиз применяется в системах оборотного водоснабжения, ввиду снижения общей минерализации обрабатываемой воды. Электролизные установки с ионитовыми мембранами нашли применение в очистке производственных сточных вод, основной целью которой является извлечение ионизированных примесей. Электролиз целесообразен, если извлекаемые при этом примеси повторно используются в производственных целях.

Впервые электролиз был применен в 1890 году для очистки сахарных растворов от минеральных солей. Катионы кальция и магния

мигрировали из анодной секции в катодную через пергаментную мембрану, и сахарный раствор в анодной секции становился свободным от катионов, придающих воде жесткость. Дальнейший прогресс метода был связан с установлением избирательности мембран по отношению к катионам (катионоселективные) или анионам (анионоселективные) и открытию принципа чередования анионселективных и катионселективных мембран. Сразу после того, как в 1950 году были синтезированы высокоселективные мембраны из катионообменников (катионообменные) и анионообменников (анионообменные), электродиализ с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами был применен для разделения смеси ионов, очистки растворов неэлектролитов и опреснения воды [34].

Лазерно-интерферометрические исследования [33] показали, что сущностью процесса является образование на межфазных границах ионоселективных мембран и растворов диффузионных пограничных слоев. Причиной их образования являются различия электрических потоков в растворах – дипольных проводников второго рода и ионообменных мембранах – униполярных проводниках второго рода. Для компенсации разности электрических потоков через границу раствора и мембраны, имеющих разные числа переноса, возникает диффузионный поток, который является основной причиной изменения концентраций в системе. Вследствие этого, на межфазной границе мембраны и раствора имеем граничное условие:

$$\frac{\partial C_i}{\partial X} = (-1)^k \left(\bar{t}_i - t_i \right) I(Y), \quad (4)$$

где C_i – безразмерная концентрация, представляющая собой отношение локальной концентрации в данной концентрационном поля c_i и c_0 – начальной концентрации, равной подаваемой в электродиализатор во все секции, X – безразмерная координата по направлению протекания постоянного электрического тока, равная отношению размерной координаты x и величины межмембранного расстояния ℓ ; \bar{t}_i , t_i – числа переноса ионов в мембране и растворе. Безразмерная плотность тока:

$$I = \frac{i \ell}{F D c_0}, \quad (5)$$

в которой i – размерная плотность тока, ℓ – межмембранное расстояние в секции электродиализатора, F – число Фарадея, D – коэффициент диффузии электролита, безразмерная координата по направлению подачи раствора:

$$Y = \frac{y}{\ell} \quad (6)$$

Нестационарное плоское концентрационное поле на границах мембран и раствора описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V \frac{\partial C_i}{\partial Y} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2} \right), \quad (7)$$

где τ – безразмерное процесса, безразмерная скорость раствора по y , нормированная на среднюю скорость подачи раствора v :

$$U = \frac{u}{\bar{v}}, \quad (8)$$

безразмерная скорость раствора по координате x :

$$V = \frac{v}{\bar{v}}, \quad (9)$$

число Пекле, характеризующее отношение конвективного и диффузионного потоков:

$$Pe = \frac{v\ell}{D}. \quad (10)$$

Если электродиализ проводится без разделителей межмембранного пространства, то при ламинарном гидродинамическом режиме имеется параболическое распределение скоростей:

$$V(X) = 6X(1 - X). \quad (11)$$

После установления стационарного состояния:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = 0 \quad (12)$$

и оценки порядка отдельных членов:

$$U \frac{\partial C_i}{\partial X} \leq V \frac{\partial C_i}{\partial Y}; \quad \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} \geq \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2} \quad (13)$$

уравнение стационарной конвективной диффузии получает вид:

$$6X(1 - X)U \frac{\partial C_i}{\partial Y^*} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2}, \quad (14)$$

безразмерная координата Y^* :

$$Y^* = \frac{y}{Pe} \bar{v}. \quad (15)$$

Граничное условие на входе в секции:

$$C(X,0) = 1. \quad (16)$$

Аналогично формулируется краевая задача для секции обессоливания, которой присваиваются индексы C' . К каждой краевой задаче добавляются граничные условия для поверхности мембрана-раствор (выражение 4), а затем две краевые задачи связываются выражением для безразмерной разности электрических потенциалов

$$\begin{aligned} \Delta\Phi = & \frac{1}{z^+} \ln \frac{C'(0, Y^*)}{C(1, Y^*)} + \frac{1}{z^-} \ln \frac{C(0, Y^*)}{C'(1, Y^*)} + \left(\frac{t^+}{z^+} + \frac{t^-}{z^-} \right) \ln \frac{C(1, Y^*)C'(1, Y^*)}{C(0, Y^*)C'(0, Y^*)} + \\ & + t^+ t^- \left(\frac{1}{z^+} - \frac{1}{z^-} \right) I(Y^*) \left[\bar{R} + \int_0^1 \frac{dX}{C(X, Y^*)} + \int_0^1 \frac{dX}{C'(X, Y^*)} \right], \end{aligned} \quad (17)$$

здесь безразмерный электрический потенциал:

$$\Phi = \frac{\varphi F}{RT}, \quad (18)$$

где φ – размерный электрический потенциал, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура,

$$\bar{R} = \left(\frac{d_a}{k_a} + \frac{d_c}{k_c} \right) \frac{k_o}{\ell}, \quad (19)$$

где d_a и d_c – толщина анионообменной и катионообменной мембран, k_a и k_c – удельные электропроводности анионообменной и катионообменной мембран, электрическая проводимость раствора на входе в секции:

$$k_o = (z^+ D^+ - z^- D^-) F^2 c_o / RT, \quad (20)$$

z^+ и z^- – числа зарядов катионов и анионов.

Полученная краевая задача [33] учитывает сопряжения процессов в растворах секций обессоливания и концентрирования, даёт возможность использования в качестве аргумента плотности тока, задаваемой постоянной при традиционном для электродиализа гальваностатическом режиме, а также возможность получить аналитическое решение.

Аналитическое решение поставленной краевой задачи находится интегральным методом. Полученная при решении зависимость, графиче-

чески представлена на рис. 8, показывающем плоское концентрационное поле в растворах электродиализатора.

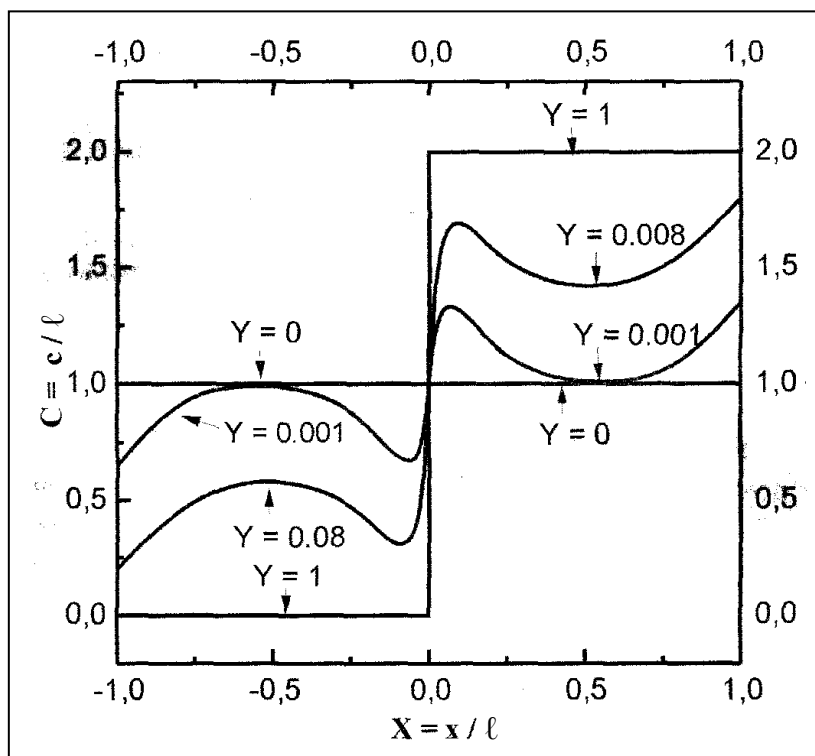


Рис. 8. Концентрационные профили в растворах секции обессоливания (слева) и секции концентрирования (справа) для разных значений безразмерной координаты Y

На входе в секции обессоливания и концентрирования $Y^* = 0$, нет изменений концентрации подаваемого раствора. При значении координаты по направлению подачи раствора $Y^* = 0,001$, концентрационные изменения ограничены только диффузионными пограничными слоями, а ядро потока сохраняет начальное условие. При дальнейшем росте расстояния от входа в аппарат ($Y^* = 0,8$) происходит особенно важный процесс перекрывания диффузионных пограничных слоев и снижения концентрации в ядре потока. В достаточно длинной секции электродиализатора при подборе оптимальных параметров процесса достигается практически полное обессоливание и из четных секций аппарата вытекает раствор с концентрацией близкой к нулю.

Математическое моделирование с помощью полученного решения позволяет найти параметры процесса, при которых минимизируется свободный объем в аппарате за счет перекрывания диффузионных пограничных слоев. Численные эксперименты с виртуальными показали определяющую роль селективности мембран при электродиализе и относительно малый вклад электросопротивления мембран в энергетические затраты.

Если межмембранное расстояние заполняется инертным или ионопроводящим материалом, который предотвращает слипание мембран и способствует турбулизации потоков, то уравнение (7) решается совместно с дифференциальными уравнениями переноса импульса (Навье-Стокса):

$$\begin{aligned} U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} &= -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right), \\ U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} &= -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right), \end{aligned} \quad (21)$$

где число Рейнольдса (ν^* – кинематическая вязкость):

$$\text{Re} = v \ell / \nu^*, \quad (22)$$

безразмерное давление P определится как:

$$P = \frac{p}{\rho^*} \bar{v}, \quad (23)$$

здесь p – давление, ρ^* – плотность раствора.

Система уравнение (21) включает также уравнение непрерывности

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0 \quad (24)$$

Для решения уравнений Навье-Стокса в качестве условий однозначности используются условия прилипания

$$U = V = 0 \quad (25)$$

Краевая задача, включающая уравнения стационарной диффузии, Навье-Стокса, непрерывности и условия однозначности для ионопроводящих турбулизаторов была численно решена методом контрольного объёма. Принципиальный результат математического моделирования массопереноса при электродиализе с незаполненным межмембранным расстоянием (гладкие каналы), экспериментального моделирования электродиализа с инертными турбулизаторами и с электропроводящими турбулизаторами из ионообменников представлен в виде критериальных соотношений обобщенных переменных:

$$Sh = A_1 \text{Re}^{0,33} \text{ (гладкие каналы)}, \quad (26)$$

$$Sh = A_2 \text{Re}^{0,48} \text{ (инертные турбулизаторы)}, \quad (27)$$

$$Sh = A_3 \text{Re}^{0,64} \text{ (ионопроводящие турбулизаторы)}, \quad (15)$$

здесь Sh – числа Шервуда, характеризующие интенсивность массопереноса.

$$Sh(Y) = grad C_x = (c_0 - c_s)l / c_0 \delta, \quad (29)$$

δ – толщина диффузионного пограничного слоя Нернста.

Полученные соотношения показывают большую интенсивность массопереноса при электродиализе с заполнением межмембранного пространства ионопроводящими турбулизаторами в сравнении с другими вариантами процесса

Существующие к настоящему времени микроскопические теории транспорта ионов в мембранах не позволяют даже приближенно прогнозировать кинетические характеристики. Н.И. Николаев предложил для коэффициентов диффузии ионов в мембранах модель «квазикристалла» и применил уравнение для коэффициента диффузии, которое широко используется в теории конденсированного состояния [10]:

$$D = \frac{l^2}{6(\tau_1 + \tau_2)}, \quad (30)$$

где D – коэффициент диффузии, l – величина скачка, равная расстоянию между фиксированными ионами, τ_1 и τ_2 – время «оседлости» и блуждания. Н.И. Николаев применил уравнение (30) для расчета времён «оседлости» и блуждания по экспериментальным величинам энергии активации и коэффициентов диффузии.

Рассмотрим возможность прогнозирования коэффициентов диффузии и выводимых из них других кинетических характеристик ионов в ионообменных мембранах. Если принять $\tau_1 \gg \tau_2$, то используя уравнение Больцмана для тепловой флуктуации p_i , получаем

$$p_i = \frac{n_i}{n_0} = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (31)$$

p_i – число частиц с энергией E_a , n_0 – общее число частиц, k – постоянная Больцмана. Эргодическая гипотеза позволяет заменить среднее по ансамблю средним по времени

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{\tau_0}{\tau_i}, \quad (32)$$

τ – время единичного колебания.

В результате получаем для коэффициента диффузии

$$D = \frac{l^2}{6 \tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (33)$$

Расстояние между фиксированными ионами в предположении об их равномерном распределении рассчитывается по уравнению

$$l = \sqrt[3]{\frac{1}{N_a c}}, \quad (34)$$

где N – число Авагадро, c – концентрация [моль/см³]. Для серийной катионообменной мембраны МК-40 расстояние между фиксированными ионами $l = 1,035 \cdot 10^{-7}$ [см].

В работе [33] была исследована структура ионогенной группы в сульфокислотной катионообменной мембране МК-40 и рассчитана величина сдвига частот валентных колебаний S-O в сульфогруппе и O-H в молекулах воды для разных структурных моделей гидратированных и негидратированных ионогенных групп и противоионов. Экспериментальные сдвиги частот, найденные методом инфракрасной спектроскопии, согласуются с моделью, в которой расстояние между зарядами фиксированных ионов и противоионов натрия равно 8 Å. На таком расстоянии вполне могут расположиться две молекулы воды, которые ослабляют электростатическое взаимодействие между фиксированным ионом и противоионом, что, собственно, делает возможным как ионный обмен, так и электромембранный транспорт. В этом случае потенциальный барьер, который необходимо преодолеть ионам для перехода в новое равновесное положение складывается из энергии разрыва водородной связи, образующейся между гидратными молекулами воды, и электростатической энергии разрыва ионной связи противоиона с фиксированным ионом.

Для оценки энергии разрыва водородной связи и времени единичного колебания будем исходить из предположения, что разрыв водородной связи происходит при возбуждении минимального энергетического уровня внутримолекулярных колебаний воды. Им является переход с фундаментального уровня на первый энергетический уровень деформационных колебаний воды

$$E(0;0;0) \rightarrow E^*(0,1;0). \quad (35)$$

Энергию перехода рассчитываем по уравнению Планка

$$E = h c \omega_2, \quad (36)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света, ω_2 – волновое число деформационных колебаний молекул воды. Для димера воды ($\omega_2 = 1620$ см⁻¹), полученная величина энергии $4,2 \times 10^{-13}$ эрг или 4,6 ккал/моль. Время единичного колебания $\tau_0 = 2,03 \cdot 10^{-14}$ с.

Для перехода из одной потенциальной ямы в другую требуется не только разорвать водородную связь, но и преодолеть электростатическое притяжение ионов. Электростатическая работа может быть рассчитана по уравнению

$$E_{el} = \int_{r^+ + r^-}^{\infty} \frac{z^+ z^- e^2}{\varepsilon r^2} dr = \frac{z^+ z^- e^2}{\varepsilon (r^+ + r^-)} \quad (37)$$

Расстояние между фиксированным ионом и

ионом натрия (рис. 9) равно 8 Å. Для диэлектрической проницаемости в ионообменниках Кузнецова используем соотношение (38):

$$\varepsilon = 2 + 0,286 (100 - y), \quad (38)$$

где y – процентное содержание кросс-агента (дивинилбензола) в полимере.

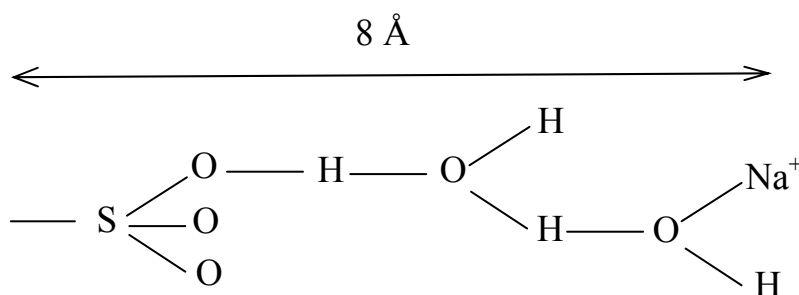


Рис. 9. Схема ионогенной группы сульфокатионообменной мембраны в натриевой форме

Для катионообменной мембраны МК-40 при $y = 8\%$, $\varepsilon = 28,3$. Электростатическая работа отрыва ионов натрия от сульфогруппы, рассчитанная по (37), имеет величину $1,02 \cdot 10^{-13}$ эрг. Общая величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть для элементарного транспортного акта при электромиграции ионов натрия в катионообменной мембране МК-40 будет суммой энергии разрыва водородной связи $4,21 \cdot 10^{-13}$ эрг и электростатической работы отрыва ионов натрия от сульфогруппы $1,02 \cdot 10^{-13}$ эрг, статистическая температура при стандартных условиях $E = kt$ составляет $4,11 \cdot 10^{-14}$ эрг. Расчет коэффициентов диффузии по уравнению (33) даёт значение

$$D = \frac{(1.035 \cdot 10^{-7})^2}{6 \cdot 2,03 \cdot 10^{-14}} \exp\left(-\frac{5,23}{0,411}\right) = 2,6 \cdot 10^{-7} \left[\frac{cm^2}{c} \right]. \quad (39)$$

Данную методику можно использовать для прогнозирования других коэффициентов диффузии и вычисляемых из них подвижностей ионов, молярных электропроводностей и коэффициентов трения.

Своего первого крупного успеха электродиализ с ионообменными мембранами добился при решении проблемы опреснения шахтных вод в Южно-Африканской республике [34]. В 1959 году была начата работа опреснительной установки производительностью 11000 м³/сутки, которая позволяла из жесткой воды с солесодержанием 4 г/л получать питьевую воду с солесодержанием 0,5 г/л и обеспечивать потребности в воде шахтерского города в штате Гедулд. С тех пор электродиализ утвердился как самый экономный и экологически целесообразный метод опреснения подземных солоноватых вод, которые имеются даже в пустынных или полупустынных регионах.

В настоящее время использование электродиализа для получения пресной питьевой воды с общим солесодержанием 0,5 ÷ 0,8 г/л из солоноватых вод с общим солесодержанием 3 ÷ 10 г/л является достаточно традиционным приложением. В этой области концентраций экономически более выгодно применение электродиализа, чем обратного осмоса, который становится более эффективным при солесодержании исходной воды > 10 г/л.

Среди наиболее крупных производителей электродиализных установок можно отметить три завода: Тамбовский механический завод (ТамбовМаш), Пятигорский механический завод (ПМЗ) и Алма-Атинский электромеханический завод (АЭЗ).

Производителем электродиализаторов марки «Родник» и опреснительные установки на их основе являлся ТамбовМаш. Например, установка ЭОУ-НИИПМ-12-25М производительностью 1 м³/ч опреснённой воды, обеспечивает выход опреснённой воды (0,5 ÷ 0,85 г/л) 40 ÷ 60 % от общего количества воды, подаваемой на установку при первоначальном солесодержании 3 ÷ 6 г/л, расход электроэнергии – не более 1 кВт·ч на 1 кг удалённой соли. Опресняемая вода вначале проходит фильтр предварительной очистки, а затем направляется в электродиализатор «Родник-3М», концентрат направляется на сброс, а опреснённая вода фильтруется через колонку с активированным углём БАУ. В электродиализаторе «Родник-3М» использовались мембраны марки МК-40 и МА-40 площадью 0,165 м², число парных камер равнялось 400. На основе электродиализаторов «Родник-21К» и «Родник-23К» были созданы установки ЭОУ-2Р-23К и ЭОУ-2Р-21К производительностью, соответственно, 100 и 50 м³/ч.

В настоящее время производство электромембранных установок осуществляется компанией «Membrane Technologies» (Алма-Аты – Москва). Компания производит широкий спектр установок: от бытового

опреснителя типа EDD производительностью $0,05 \div 0,2 \text{ м}^3$ пресной воды в час (степень обессоливания 75 %, масса без воды $15 \div 30 \text{ кг}$) до установок типа ЕДУ1-400×2 или ЕДУ2-600×6 производительностью, соответственно, 120 и 600 м^3 обессоленной воды в сутки. Потребление электроэнергии составляет $2 \div 2,4 \text{ кВт ч/м}^3$ при обессоливании от 3 до 1 г/л. Высокопроизводительные установки используют электродиализаторы типа ЕДА с мембранами МК-40 и МА-40 с реверсивным или импульсным режимом работы. Электродиализатор ЕДА-1500×1000 с 600 рабочими камерами и размером мембран $1500 \times 1000 \text{ [мм]}$ является самым крупным среди выпускавшихся ранее, его производительность по обессоленной воде равна $70 \text{ м}^3/\text{ч}$ при степени обессоливания 30 %.

Все производители электродиализаторов-опреснителей в России используют мембраны МК-40 и МА-40. Эти мембраны по некоторым своим характеристикам уступают ионообменным мембранам японского или американского производства. Прежде всего, это касается толщины мембран МК-40 и МА-40; относительно большая толщина ($0,45 \div 0,60 \text{ мм}$) приводит к увеличению габаритных размеров аппаратов и к перерасходу электроэнергии, что становится особенно заметным в области высоких концентраций обрабатываемых растворов. Однако с разбавлением раствора доля падения напряжения, приходящаяся на материал мембран, уменьшается. В то же время низкая цена этих мембран, их достаточно высокая селективность, высокая механическая прочность, нечувствительность к высыханию делают их вполне привлекательными при использовании в электродиализаторах для деминерализации и глубокого обессоливания воды.

Применение электродиализа для глубокой очистки контурных и других маломинерализованных радиоактивных вод приводит к возможности полного удаления из неё ионных компонентов. Важным фактором в данном случае является и то, что радиоактивные примеси, извлекаемые из раствора, можно сконцентрировать в одном месте – в потоке раствора из рассольных камер аппарата. Концентрацию и соответственно объём «рассола» можно регулировать в результате изменения плотности тока и скорости потока в камерах. Использование электродиализа в схемах очистки радиоактивно загрязнённых вод обеспечивает полное удаление солей из растворов и концентрацию их в минимальном объёме, идущем на захоронение.

Эффективность обессоливания воды методом электродиализа зависит главным образом от электропроводности, ионной селективности и срока службы ионитовых мембран.

Мембранные методы обессоливания нуждаются в надёжной предподготовке, исключающей «отравление» ионообменных мембран и осад-

кообразование солевых отложений. Для сохранения основного преимущества электродиализа и обратного осмоса как безреагентных методов, подготовка в принципе также должна осуществляться без внешних химических реагентов. В этом смысле перспективны электрохимические (электроокисление, электрохимическое умягчение, электрокоагуляция) методы. Другое преимущество электрохимических методов заключается в том, что, по сравнению с традиционными химическими методами, процесс удаления мешающих примесей не сопровождается дополнительным введением в обрабатываемую воду «балластных» примесей (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и т. п.), на удаление которых при последующем обессоливании необходимы дополнительные затраты электроэнергии и увеличенные массогабаритные характеристики обессоливающего оборудования.

При умягчении в электролизёре с диафрагмой (мембраной) в катодном пространстве происходит удаление катионов жёсткости путём осаждения карбоната кальция, гидроокиси магния, и смешанной соли магниезиального кальцита (рис. 10), а в анодном пространстве происходит декарбонизация. Введение в катодное пространство ионообменного наполнителя во взвешенном состоянии обеспечивает протекание процесса во всём объёме прикатодного слоя – удаление солей жёсткости с поверхности катода и гранул ионита, измельчение осадка и последующий его вынос из аппарата.

Повышенный расход электроэнергии на подготовку ($3 \div 10$ кВт·ч/м³ обработанной воды) сужает область применения электрохимического умягчения. Оно может использоваться самостоятельно и в мембранных обессоливающих комплексах относительно невысокой производительности (от нескольких литров до двух кубометров в час). В установках большей мощности применяется технологическая схема подготовки на основе биполярного электродиализа и электрокоагуляции (рис. 11).

В тонкослойном осветлителе осуществляется режим идеального перемешивания щёлочи и исходной воды и формируется устойчивый слой осадка, градиент плотности которого совпадает с направлением силы тяжести. Значительное ускорение процесса осаждения (в особенности $\text{Mg}(\text{OH})_2$ достигается путём добавления в осветлитель с очищаемой водой гидроксида железа, генерированного электрохимически в электрокоагуляторе с железными анодами. Гидроксид железа не только способствует процессу осаждения твёрдой фазы солей жёсткости, но и играет роль коагулянта по отношению к органическим примесям, кремнию и тяжёлым металлам. Декарбонизация воды осуществляется в дегазаторе, биполярный электродиализатор обеспечивает поддержание $\text{pH} = 10,5 \div 11,5$ в осветлителе и $\text{pH} = 3,5 \div 4,5$ в дегазаторе.

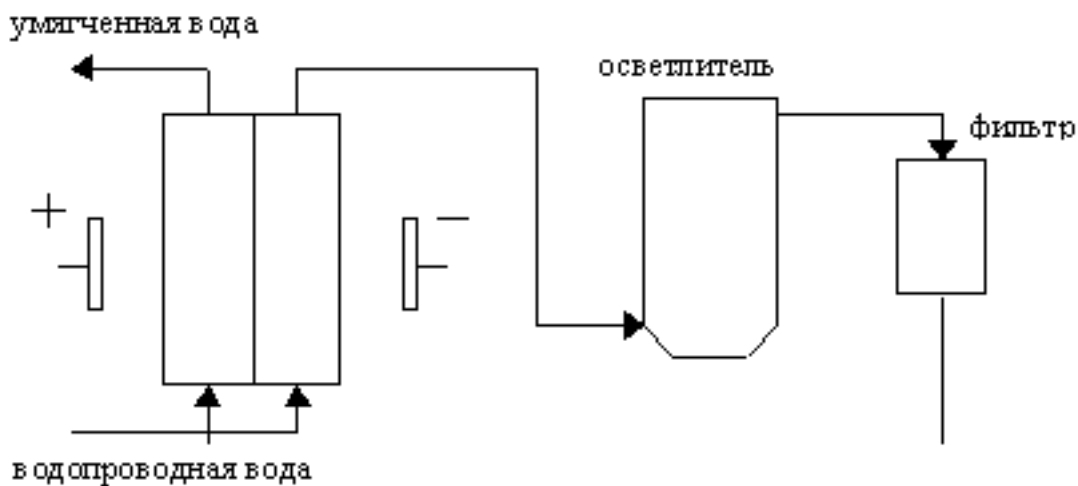


Рис. 10. Схема установки электрохимического умягчения воды

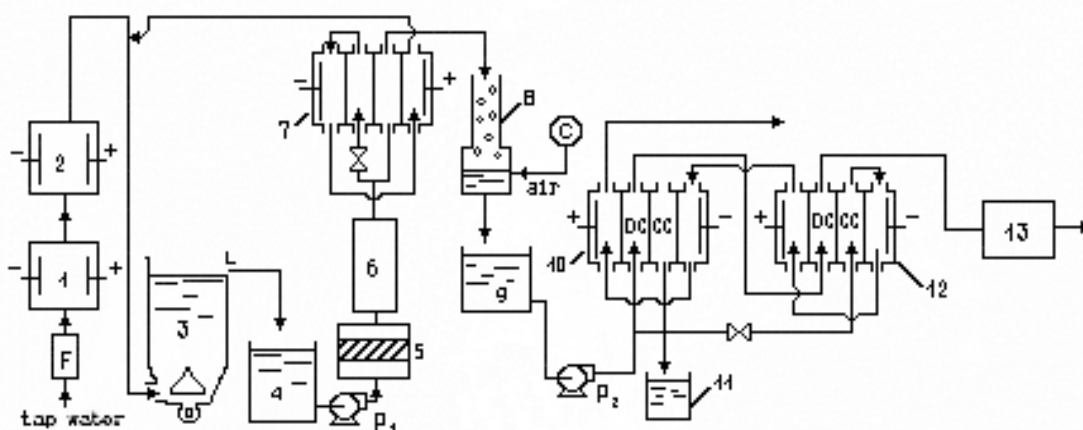


Рис. 11. Схема для глубокой деминерализации поверхностных и грунтовых вод:

- 1 – электродиализатор; 2 – электроокислитель; 3 – осветлитель;
 4 – емкость для осветлителя воды; 5 – микрофильтр; 6 – слой катионита;
 7 – биполярный электродиализатор; 8 – деаэратор; 9 – емкость для умягченной воды;
 10 – электродиализатор-концентратор; 11 – накопитель концентрата;
 12 – электродиализатор-деминерализатор; 13 – стерилизующий фильтр;
 F – измеритель скорости потока; P1, P2 – насосы; C – компрессор;
 DC – камера обессоливания; CC – камера конце

Снижение затрат электроэнергии в приведённой схеме подготовки по сравнению с электрохимическим умягчением достигается ценой её усложнения и необходимостью согласования режимов работы каждого из представленных в ней блоков.

Для природных вод с высоким содержанием органических примесей оправданно применение метода ультрафильтрации. Основным производителем ультрафильтрационных мембран и мембранных модулей на их основе является НПО «Полимерсинтез» во Владимире.

§ 2. Методы разделения веществ

В качестве основного классификационного признака методов разделения ионных и изотопных смесей в литературе часто рассматривается наличие и характер фазовых переходов. Принимая во внимание данное обстоятельство, можно выделить четыре группы методов, которые учитывают:

- образование выделяемым веществом новой фазы (осаждение, электроосаждение, вымораживание, кристаллизация, отгонка, дистилляция, ректификация и другие разновидности с учётом агрегатных состояний исходной смеси и разделяемой фазы),
- различия в распределении веществ между фазами (экстракция, осаждение, зонная плавка, сорбция и ионный обмен, и другие, основанные на однократном равновесии в системе, многократном повторении процесса, хроматографические),
- различия в массопереносе, проявляющихся при индуцированном переходе вещества из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембранные методы разделения: электродиализ, ультрафильтрация, газодиффузионное разделение и т. п., учитывающие градиент химического потенциала, электрического потенциала, градиент давления),
- механизмы внутрифазного разделения, при действии сил (электрического, магнитного, гравитационного поля или центробежной силы, теплового поля, либо механического перемещения), вызывающих пространственное перемещение ионов, атомов и молекул (электромиграция, масс-сепарация, ультрацентрифугирование и другие).

Любая классификация не может претендовать на абсолютность. Поэтому отдельно можно выделить фотохимические, в частности лазерные методы разделения, основанные на инициировании процесса разделения электромагнитным излучением. Данные методы ориентированы преимущественно на разделение изотопов в препаративных целях. В данном случае сложность процесса компенсируется уникальной селективностью метода, определяемой малой спектральной шириной лазерного излучения. Эффективность разделения здесь достигается при совпадении длины волны лазерного излучения и длины волны перехода из основного в возбуждённое состояние одного из изотопов.

Различия в колебательно-вращательных спектрах радиочастотной области также позволяют проводить изотопное разделение. Радиочастотный метод основан на известном явлении парамагнитного резонанса – избирательном поглощении электромагнитных волн в парамагнитном веществе, находящемся в магнитном поле. Под действием магнитного поля уровни энергии молекул расщепляются на магнитные подуровни (эффект Зеема-

на). При облучении молекул электромагнитным излучением радиочастотного диапазона с энергией равной «шагу» магнитного расщепления для молекул с определённым изотопным составом, происходит резонансное поглощение излучения, вызывающее изменение их угловых моментов и далее в магнитном поле осуществляется пространственное разделение изотопов. Данные методы позволяют провести разделение за один цикл, практически полностью, однако в настоящее время они требуют дорогой аппаратуры и ставят много других проблем. Высокая стоимость получаемого продукта не оправдывает конечных целей разделения, поэтому для разделения в технологических масштабах данные методы непригодны.

Практический интерес представляют многоступенчатые процессы, позволяющие непрерывно умножать величину элементарного эффекта разделения.

§ 2.1. Интенсификация ионообменных процессов

Эффективность процесса разделения при ионном обмене зависит от типа ионита, его заряда и размеров, структурных характеристик, размеров в гидратированном и дегидратированном состоянии, температуры среды, природы аниона, связанного с катионом в растворе.

Рассмотрим двухфазные обменные системы с использованием органических и неорганических катионитов. Заметное влияние на условия ионообменной сорбции и разделение ионов с близкими свойствами оказывают добавки органических растворителей к водным растворам солей. Увеличение коэффициентов разделения ионов щелочных металлов в водно-пропаноловых растворах можно объяснить тем, что при переходе от водных к водно-спиртовым растворам для равновесных ионов коэффициент разделения определяется энергией сольватации и диэлектрической постоянной среды, увеличиваясь с возрастанием энергии сольватации. В водно-пропаноловых растворах диэлектрическая постоянная уменьшается с возрастанием концентрации пропанола, увеличивается энергия сольватации ионов, а, следовательно, увеличиваются и коэффициенты разделения.

Значения коэффициентов разделения ионов щелочных элементов, полученные при использовании слабокислотного карбоксильного катионита КБ-4П×2 и сильнокислотного КУ-2, содержащих 2 и более % дивинилбензола соответственно, представлены в табл. 6.

Сравнение полученных значений показывает, что на катионите КУ-2 коэффициенты разделения выше, чем на КБ-4П×2. Это объясняется тем, что катионит КУ-2 из водно-пропаноловых растворов преимущественно поглощает воду, как более полярную составляющую, а, следовательно, вязкость среды внутри зерна ионита меньше, в то время как в катионите КБ-4П×2 при набухании количество пропанола не намного

уменьшается по сравнению с внешним раствором и вязкость среды внутри зерна ионита выше, что непосредственно влияет на условия обменной сорбции. Кроме того, фиксированные карбоксильные группы менее диссоциированы, чем сильнокислотные сульфогруппы, что также влияет на эффективность ионного обмена.

Таблица 6

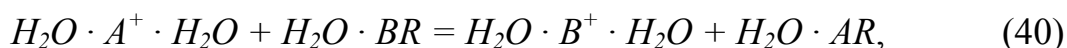
Коэффициенты разделения ионов лития – натрия ($K_{Li/Na}$) и лития – калия ($K_{Li/K}$) в водно-пропаноловых растворах

Содержание пропанола, %	КБ-4П×2		КУ-2×8	
	$K_{Li/Na}$	$K_{Li/K}$	$K_{Li/Na}$	$K_{Li/K}$
0	1,23	1,51	1,76	2,72
10	1,26	2,04	2,13	2,81
30	1,49	2,42	2,38	3,74
50	1,52	2,50	2,83	4,68

Для разделения близких по свойству ионов предпочтительны иониты с высокой степенью сшивки и активными фиксированными группами. С ростом степени сшивки ионообменника в зависимости от процентного содержания дивинилбензола, закрепляющего каркас ионита, повышается возможность проникновения ионов лития в фазу ионита. Это связано с тем, что ионы лития обладая высокой энергией гидратации ($\Delta G = 121$ ккал/г-ион), имеют наибольший среди щелочных элементов радиус гидратированного иона. Увеличение степени сшивки ионита в данном случае увеличивает и селективность к ионам. Кроме того, применение высокоселективных катионитов позволяет интенсифицировать как ионное, так и изотопное разделение.

Сравнительный анализ изотопного обогащения в обменных системах проводился при определении β -фактора фазы ионита. Коэффициент изотопного разделения представляет собой отношение β -факторов двухфазной системы. Величина β -фактора показывает степень термодинамической неравноценности изотопов в молекуле соединения и однозначно зависит от энергии связи между изотопом и матрицей данного соединения. Следовательно, с увеличением энергии связи возрастает значение β -фактора и соответственно коэффициента разделения изотопов.

Рассмотрим взаимосвязь термодинамических параметров, оказывающих влияние на процесс ионного обмена. При взаимодействии ионообменника с водным раствором электролита уравнение ионного обмена для однозарядных щелочных элементов будет иметь вид:



где $H_2O \cdot A^+ \cdot H_2O$ – аквокомплекс иона A^+ в растворе, $H_2O AR$ – комплекс иона A^+ с обменником, $H_2O B^+ \cdot H_2O$ – аквокомплекс иона B^+ в растворе, $H_2O \cdot BR$ – комплекс иона B^+ с обменником.

При переносе катионита A^+ с радиусом r_A из раствора к однозарядной ионообменной группе с радиусом r_a высвобождается энергия электростатического взаимодействия:

$$\Delta U = \frac{e^2}{r_a + r_A} \quad (41)$$

и затрачивается энергия гидратации. Вместе с тем, изменение внутренней энергии реакции (41) можно представить в виде:

$$RT \ln K = -\Delta F^0, \quad (42)$$

где K – константа равновесия, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, ΔF – изменение термодинамического потенциала.

Энергия взаимодействия состоит из суммы, учитывающей притяжение и отталкивание при взаимодействии ионов с обменными группами и диполем воды, тогда

$$\Delta F^0 = -\Delta U_n^0 + \Delta U_o^0 - T \times \Delta S^0, \quad (43)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии, ΔS – изменение энтропии.

Второй и третий члены уравнения (43) противоположны по знаку и компенсируют друг друга, таким образом

$$\Delta F^0 \approx -\Delta U_n^0. \quad (44)$$

Для случая ион-дипольного взаимодействия с учётом поляризации в приближённом рассмотрении учитывается только поляризующее действие катиона и поляризуемость аниона, притяжение определится:

$$\begin{aligned} -U_n = & \frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a) \times \epsilon_0} - \\ & \frac{e^2 \times N}{(r_B + r_a) \times \epsilon_0} - \frac{e \times \mu \times N}{(r_A + r_b)^2 \times \epsilon_P} - \frac{e \times \mu \times N}{(r_B + r_b)^2 \times \epsilon_P} + \\ & \frac{e^2 \times N \times (\alpha_A + \alpha_a)}{2 \times (r_A + r_a)^4 \times \epsilon_0} - \frac{e^2 \times N \times (\alpha_B + \alpha_a)}{2 \times (r_B + r_a)^4 \times \epsilon_0} - \\ & - \frac{e^2 \times N \times \alpha_B}{2 \times (r_A + r_b)^4 \times \epsilon_P} - \frac{e^2 \times N \times \alpha_b}{2 \times (r_B + r_b)^4 \times \epsilon_P}, \end{aligned} \quad (45)$$

здесь e – заряд электрона; N – число Авогадро; T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная, μ – дипольный момент молекулы воды; r_b, r_a, r_A, r_B – кристаллохимические радиусы диполя воды, анионообменной группы, катионов A^+, B^+ ; $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_a, \alpha_b$ – поляризуемости соответственно катионов A^+, B^+ , аниона обменной группы, молекулы воды; $\varepsilon_0, \varepsilon_p$ – эффективные значения диэлектрической проницаемости в обменнике и в растворе.

Эффективное значение дипольного момента можно записать в виде [83]:

$$\mu = \mu_0 \times \left(1 + \beta \times y^2 \times \left\{ \frac{x_A \times e_1}{r_A^2} + \frac{(1-x_A) \times e_2}{r_B^2} - \frac{e_2}{r_a^2} \right\} \right), \quad (46)$$

где $\beta = \text{const}$ ($\beta = 0,35$); x_A, e_1 – доля иона А в смоле, его заряд; e_2 – заряд второго иона. Тогда уравнение (45) на основании уравнений (43–45) перепишется в виде:

$$\begin{aligned} RT \ln K = & \frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a) \times \varepsilon_0} - \frac{e^2 \times N}{(r_B + r_a) \times \varepsilon_0} \\ & + \frac{e^2 \times N \times (\alpha_A + \alpha_a)}{2 \times (r_A + r_a)^4 \times \varepsilon_0} - \frac{e^2 \times N \times (\alpha_B + \alpha_a)}{2 \times (r_B + r_a)^4 \times \varepsilon_0} \\ & - \frac{e \times \mu_0 \times N}{(r_A + r_b)^2 \times \varepsilon_P} - \frac{e \times \mu_0 \times N}{(r_B + r_b)^2 \times \varepsilon_P} \times \\ & \left(1 + \beta \times y^2 \times \left\{ \frac{x_A \times e_1}{r_A^2} + \frac{(1-x_A) \times e_2}{r_B^2} - \frac{e_2}{r_a^2} \right\} \right) - \\ & - \frac{e^2 \times N \times \alpha_B}{2 \times (r_A + r_b)^4 \times \varepsilon_P} - \frac{e^2 \times N \times \alpha_b}{2 \times (r_B + r_b)^4 \times \varepsilon_P}. \end{aligned} \quad (47)$$

В бинарной смеси ионов А и В коэффициент селективности ионита может быть записан в следующем виде:

$$K = \frac{\pi}{R \times T} (\bar{V}_A - \bar{V}_B) - \ln \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_R + \ln \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_S, \quad (48)$$

где π – осмотическое давление в смоле; $(\bar{V}_A - \bar{V}_B)$ – разность молярных объёмов набухания смолы в форме иона А и В; $(\gamma_B / \gamma_A)_R, (\gamma_B / \gamma_A)_S$ – отношение коэффициентов активности ионов в ионите и в растворе.

Если в пределах одной подгруппы периодической системы выбрать ион сравнения, с которым и производить обмен всех других ионов этой подгруппы, тогда при постоянстве мольной доли иона сравнения, внутренняя концентрация в фазе ионита данной сшитости будет плавной функцией кристаллохимических радиусов ионов. На основании этого можно перейти к коэффициентам разделения изотопов.

Определяя, коэффициенты селективности лёгкого и тяжёлого изотопа по отношению к иону сравнения, можно записать:

$$K_L = \frac{X_L \times M^+}{M \times X_L^+}, \quad K_T = \frac{X_T \times M^+}{M \times X_T^+}, \quad (49)$$

где X_L, X_m – мольные доли лёгкого и тяжёлого изотопа в фазе смолы, M – иона сравнения в фазе смолы; X_m^+, X_L^+, M^+ – соответствующие величины для внешнего раствора.

Тогда величина коэффициента разделения запишется:

$$\alpha = \frac{K_L}{K_T} = \frac{X_L \times X_T^+}{X_T \times X_L^+} \quad (50)$$

Так как коэффициент селективности является монотонной функцией кристаллохимических радиусов ионов, т. е. $K = K(r)$, то изменение радиуса на величину Δr приводит к изменению величины K на ΔK :

$$\Delta K = K'(r) \times \Delta r. \quad (51)$$

$$\alpha = \frac{K_r + \Delta K_r}{K_r} = \frac{K_r + K'(r) \times \Delta r}{K_r} = 1 + \frac{1}{K_r} \left(\frac{\partial K}{\partial r} \right)_r \times \Delta r. \quad (52)$$

Следовательно, с учётом выражений (47) и (52), величина коэффициента обогащения может быть представлена:

$$\varepsilon = \frac{1}{K_r} \left(\frac{\partial K}{\partial r} \right)_r \times \Delta r = \left(\frac{\partial}{\partial r} \ln K \right) \Delta r, \quad (53)$$

т. е.

$$\boxed{\varepsilon = \left(\frac{\partial}{\partial r} \ln K \right) \Delta r} \quad (54)$$

После проведённых преобразований, очевидно, что дифференцирование уравнения (47) позволит получить выражение для коэффициента обогащения, учитывающее взаимосвязь термодинамических параметров системы.

Из уравнения (47) следует:

$$\frac{e^2 \times N}{(r_B + r_a) \times \varepsilon_0}$$

$$\ln K = \left[\frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a) \times \varepsilon_0} - \frac{e^2 \times N \times (\alpha_A + \alpha_a)}{2 \times (r_A + r_a)^4 \times \varepsilon_0} - \frac{e^2 \times N \times (\alpha_B + \alpha_a)}{2 \times (r_B + r_a)^4 \times \varepsilon_0} - \frac{e \times \mu_0 \times N}{(r_A + r_b)^2 \times \varepsilon_P} - \frac{e \times \mu_0 \times N}{(r_B + r_b)^2 \times \varepsilon_P} \times \left(1 + \beta \times y^2 \times \left\{ \frac{x_A \times e_1}{r_A^2} + \frac{(1 - x_A) \times e_2}{r_B^2} - \frac{e_2}{r_a^2} \right\} \right) \right] / R \times T. \quad (55)$$

На основании (53) уравнение (55) будет иметь вид:

$$\varepsilon = \frac{\Delta r}{R \times T} \times \left[- \frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a) \times \varepsilon_0} - \frac{2 \times e^2 \times N \times (\alpha_A + \alpha_a)}{(r_A + r_a)^5 \times \varepsilon_0} - \frac{e^2 \times N \times \alpha_B \times 2}{(r_A + r_b)^5 \times \varepsilon_P} + \frac{2 \times e \times N \times \mu_0}{(r_A + r_b)^3 \times \varepsilon_P} \times \left(1 + \beta \times y^2 \times \left\{ \frac{x_A \times e_1}{r_A^2} + \frac{(1 - x_A) \times e_2}{r_B^2} - \frac{e_2}{r_a^2} \right\} \right) + \frac{e \times N \times \mu_0}{(r_B + r_b)^3 \times \varepsilon_P} + \frac{2 \times e \times N \times \mu_0}{(r_A + r_b)^3 \times \varepsilon_P} \times \beta \times y^2 \times \frac{2 \times x_A \times e_1}{r_A^3} \right] \quad (56)$$

Дифференцирование по r_A выражения (56) даёт систему уравнений (57):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a) \times \varepsilon_0} \right) &= - \frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a) \times \varepsilon_0}; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e^2 \times N \times (\alpha_A + \alpha_a)}{2 \times (r_A + r_a)^4 \times \varepsilon_0} \right) &= - \frac{e^2 \times N \times (\alpha_A + \alpha_a) \times 4 \times (r_A + r_a)^3}{2 \times (r_A + r_a)^8 \times \varepsilon_0} = \\
 &= - \frac{2 \times e^2 \times N \times (\alpha_A + \alpha_a)}{(r_A + r_a)^5 \times \varepsilon_0}; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e^2 \times N \times \alpha_B}{2 \times (r_A + r_b)^4 \times \varepsilon_P} \right) &= - \frac{e^2 \times N \times \alpha_B \times 4 \times (r_A + r_b)^3}{2 \times (r_A + r_b)^8 \times \varepsilon_P} = \\
 &= - \frac{e^2 \times N \times \alpha_B \times 2}{(r_A + r_b)^5 \times \varepsilon_P}; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e \times N \times \mu_0}{(r_A + r_b)^2 \times \varepsilon_P} \right) &= - \frac{2 \times e \times N \times \mu_0 \times (r_A + r_b)}{(r_A + r_b)^4 \times \varepsilon_P} = - \frac{2 \times e \times N \times \mu_0}{(r_A + r_b)^3 \times \varepsilon_P}; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e^2 \times N \times (\alpha_B + \alpha_a)}{2 \times (r_B + r_a)^4 \times \varepsilon_0} \right) &= 0; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e^2 \times N \times \alpha_b}{2 \times (r_B + r_b)^4 \times \varepsilon_P} \right) &= 0; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e^2 \times N}{(r_B + r_a) \times \varepsilon_0} \right) &= 0; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(\frac{e \times N \times \mu_0}{(r_B + r_b)^2 \times \varepsilon_P} \right) &= 0; \\
 \frac{\partial}{\partial r_A} \left(1 + \beta \times y^{\frac{1}{2}} \times \left\{ \frac{x_A \times e_1}{r_A^2} + \frac{(1 - x_A) \times e_2}{r_B^2} - \frac{e_2}{r_a^2} \right\} \right) &= -\beta \times y^{\frac{1}{2}} \times \frac{2 \times x_A \times e_1}{r_A^3}.
 \end{aligned}$$

Перегруппируем члены в выражении (57):

$$\varepsilon = \left[\frac{1}{\varepsilon_0} \left\{ \frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a)^2} \times \left(1 - \frac{2 \times (\alpha_A + \alpha_a)}{(r_A + r_a)^3} \right) + \frac{2 \times e^2 \times N}{(r_A + r_b)^3 \times \varepsilon_P} \times \left(\mu_0 + \frac{\alpha_B}{(r_A + r_b)^2} \right) + y^{\frac{1}{2}} \left\{ \frac{\beta \times 2 \times e \times N \times \mu_0}{(r_A + r_b)^3 \times \varepsilon_P} + \frac{(1 - x_A) \times e_2}{r_B^2} - \frac{e_2}{r_a^2} + \frac{x_A \times e_1 \times (r_A + r_B)}{r_A^3} - \frac{x_A \times e_2 \times (r_A + r_B)^3}{r_A^3 (r_B + r_b)^2} \right\} \right] \times \frac{\Delta r}{R \times T} \quad (58)$$

Введём обозначения (59):

$$\begin{aligned} 1. \quad & \frac{e^2 \times N}{(r_A + r_a)^2} \times \left(1 - \frac{2 \times (\alpha_A + \alpha_a)}{(r_A + r_a)^3} \right) = a, \\ 2. \quad & \frac{2 \times e^2 \times N}{(r_A + r_b)^3 \times \varepsilon_P} \times \left(\mu_0 + \frac{\alpha_B}{(r_A + r_b)^2} \right) = b, \\ 3. \quad & \frac{\beta \times 2 \times e \times N \times \mu_0}{(r_A + r_b)^3 \times \varepsilon_P} + \frac{(1 - x_A) \times e_2}{r_B^2} - \frac{e_2}{r_a^2} + \\ & + \frac{x_A \times e_1 \times (r_A + r_B)}{r_A^3} - \frac{x_A \times e_2 \times (r_A + r_B)^3}{r_A^3 (r_B + r_b)^2} = c, \end{aligned}$$

получим выражение для коэффициента обогащения в следующем виде:

$$\varepsilon = \left[\frac{-a}{\varepsilon_0} + b + c \times y^{1/2} \right] \times \Delta r. \quad (60)$$

Где a , b , c – константы, рассчитанные для смолы КУ-2 при $T = 298 \text{ K}$, значения которых приведены в табл. 7.

Полученное выражение позволяет определить коэффициенты обогащения для изотопов различных элементов.

Эффективное значение диэлектрической проницаемости ε_0 зависит от процентного содержания дивинилбензола:

$$\varepsilon_0 = k - n \cdot y, \quad (61)$$

k и n – константы.

У смолы с содержанием дивинилбензола $y = 7$ значение $\varepsilon_0 = 28,6$.

Если предположить, что при $y = 100$, величина $\varepsilon_0 = 2$, то получим

$$\varepsilon_0 = 2 + 0,286 (100 - y) \quad (62)$$

Проведём расчёт констант, входящих в выражение (62) для коэффициента обогащения (табл. 7).

Таблица 7

Константы изотопного обмена, рассчитанные при температуре 25 °С

Элемент	a	b	c	$\Delta r, A^0$
Li	59,2280	1,0009	1,6684	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Na	52,0745	0,7107	1,0494	$4,8 \cdot 10^{-5}$
K	42,6102	0,4228	0,6183	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Rb	39,7892	0,3514	0,5244	$3,9 \cdot 10^{-6}$
Cs	36,4918	0,2749	0,4247	$0,9 \cdot 10^{-6}$
Ca	46,6976	0,6918	0,6635	$4,6 \cdot 10^{-5}$
Sr	42,3701	0,5253	0,6488	$3,7 \cdot 10^{-6}$

Таблица 8

Значения коэффициента обогащения изотопов при изменении степени сшивки смолы

Изотопы	У %							
	2 %	4 %	5,5 %	8 %	10 %	12 %	16 %	24 %
Li ⁶ -Li ⁷	5,5e-4	9,3e-4	1,15e-3	1,45e-3	1,65e-3	1,84e-3	2,18e-3	2,67e-3
Na ²² -Na ²⁴	3,6e-5	6,4e-5	8,1e-5	1,03e-4	1,18e-4	1,32e-4	1,57e-4	1,93e-4
Rb ⁸⁵ -Rb ⁸⁷	1,0e-6	5,0e-08	7,0e-7	1,50e-6	2,10e-6	2,6e-6	3,60e-6	5,20e-6
Ca ⁴⁰ -Ca ⁴²	3,0e-6	2,0e-5	3,0e-5	4,20e-5	5,10e-5	5,80e-5	7,30e-5	9,70e-5
Sr ⁸⁶ -Sr ⁸⁸	1,0e-7	1,4e-6	2,2e-6	3,10e-6	3,80e-6	4,40e-6	5,60e-6	7,0e-6

С помощью аналитически полученных соотношений проведены расчёты для изотопов Li⁶⁻⁷, Na²²⁻²⁴, Ca⁴⁰⁻⁴², Sr⁸⁶⁻⁸⁸. Изменение значений β -факторов в зависимости от степени сшивки катионита показано на рис. 12.

Оценка эффективности разделения в различных обменных системах позволит оптимизировать процесс. Так как коэффициент разделения может быть выражен через отношение β -факторов:

$$\alpha = \frac{\beta_{\text{ионит}}}{\beta_{p-p}} \quad (63)$$

$\beta_{\text{ионит}}$ – β -фактор в фазе ионита, β_{p-p} – β -фактор в фазе раствора. А $\varepsilon = \alpha + 1$, то выражение (63) примет следующий вид:

$$\beta_{\text{ионит}} = \beta_{p-p} \times \left[\left(\frac{-a}{\varepsilon_0} + b + c \times y^{1/2} \right) \times \Delta r + 1 \right] \quad (64)$$

Полученное выражение позволяет оценить перспективность работы ионообменника в различных средах.

Как правило, селективность определяется типом ионогенных групп, числом поперечных связей и размером пор ионообменника. При точном соответствии размеров пор радиусу гидратированного иона элемента проявляется ситовый эффект. При этом практический интерес представляют неорганические соединения, показывающие высокие коэффициенты разделения относительно выделяемого иона.

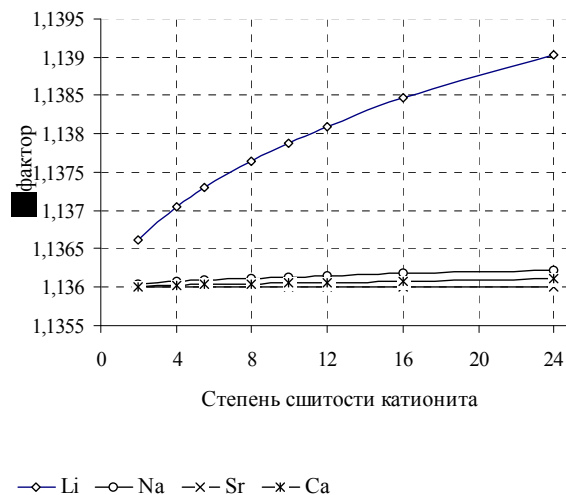


Рис. 12. Изменение значений β -факторов в фазе ионита

В экспериментах по разделению изотопных и ионных смесей использовались как природные, так и синтезированные неорганические иониты. Расчёт селективности производился на основании ёмкости по ионам лития и натрия, а также содержания этих ионов в исходной смеси. Значения приведены в табл. 9.

Анализируя, полученные результаты можно отметить, что оба сорбента проявляют селективность по отношению к ионам лития. Однако наибольшую селективность показывает сорбент ионно-ситового типа (ИСМ). Изотерма сорбции, показывающая распределение концентрации

между катионитом ИСМ и раствором в ходе процесса поглощения ионов из смеси, представлены на рис. 13.

Таблица 9

Селективность неорганических катионитов

Катионит	Емкость, мг-экв/г	$K_{Li/Na}$
ИСМ	1,1835	7,49
Клиноптилолит	0,1767	2,20

Концентрация выражена в относительных единицах. Пунктирная линия (1) отражает равновесное распределение ионов в системе и представляет собой зависимость суммарной концентрации ионов в сорбенте от суммарной концентрации в растворе. Изотерма сорбции ионов лития относится к классу S (по Смитту), она характерна для систем с неорганическими ионитами.

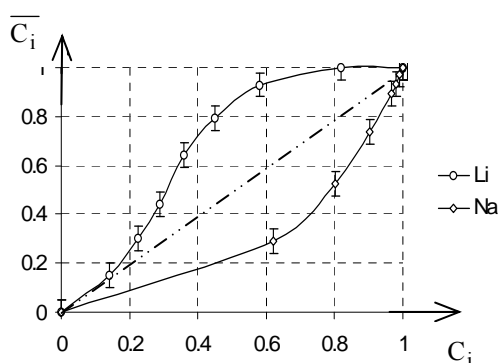


Рис. 13. Изотермы сорбции на катионите ИСМ

\bar{C}_i, C_i – концентрации ионов в фазе ионита и в фазе раствора соответственно

В отличие от кривой, представляющей распределение ионов натрия, в данном случае, можно отметить преимущественное концентрирование лития в фазе сорбента (выпуклость кривой обращена вверх, что характерно для условий, когда константа обмена $K_{Li/Na} > 1$). Для распределения ионов натрия характерен тот случай, когда $K_{Li/Na} < 1$ (выпуклость кривой обращена вниз)

§ 2.2. Электрохимическое обращение фаз в процессе электролиза

Рассмотрим особенности разделения изотопов и ионов щелочных элементов при обмене в двухфазной системе ионит – раствор. Разделение изотопов обменными способами на твёрдофазных катионитах в колоннах с использованием противоточного режима движения фаз пред-

полагает разработку узла обращения потоков фаз, при этом возникает несколько задач, которые необходимо совместно решить. Это регенерация катионита, использованного в процессе обмена, для извлечения из него целевого изотопа, перевод выделенного изотопа в фазу раствора для его последующего использования на стадиях разделения.

Здесь возможны два способа проведения процесса: с использованием шестикамерного аппарата, состоящего из двух трехкамерных, или организация одновременного замещения обогащённой фракции зоной, обеднённой по выделяемому изотопу, в трехкамерном электродиализаторе.

В первом случае замещающими ионами служат ионы водорода, выделяющиеся на аноде первого электродиализатора, а в соединённом последовательно втором электродиализаторе эти ионы вновь замещаются ионами обеднённой фракции раствора из третьей камеры электродиализатора (см. рис. 14), таким образом, поступивший в пятую камеру электродиализатора катионит вначале переводится в водородную форму, затем подаётся во вторую камеру, в которой вновь переводится в литиевую, но уже обеднённую по лёгкому изотопу форму. В раствор четвёртой камеры переходит обогащённый литий. Чтобы избежать потерь по веществу, предусмотрена анионитовая мембрана, разделяющая третью и четвёртую камеры электродиализатора. Отбор целевого продукта производится из четвёртой камеры.

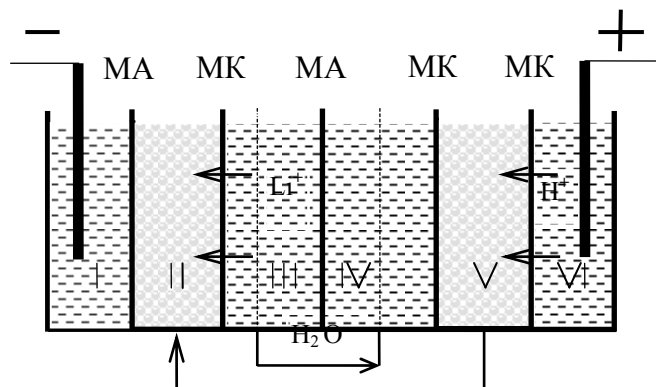


Рис. 14. Схема шестикамерного (I – VI) электродиализатора:
МА, МК – анионитовая, катионитовая мембраны

Такой вариант не требует специального учёта времени прохождения зоной камеры электродиализатора, а также времени движения концентрационного фронта. Однако необходимы дополнительные затраты на транспортировку катионита между камерами аппарата, а также сложно провести автоматизацию при учёте процессов, происходящих в ионообменной колонне, откуда поступает раствор.

В случае одновременного замещения зоны одной изотопной концентрации на другую, упрощается аппаратное оформление процесса

(см. рис. 15), сокращаются потери энергии на транспортировку ионита и раствора между соседними камерами.

В дальнейшем обменный разделительный процесс организуется таким способом, что, пройдя обменную колонну, обогащённый по лёгкому изотопу катионит, поступает в электродиализный аппарат, где под действием электрического поля зона более подвижного изотопа бинарной смеси из фазы ионообменника через катионитовую мембрану мигрирует в катодное отделение установки (рис. 15, 17).

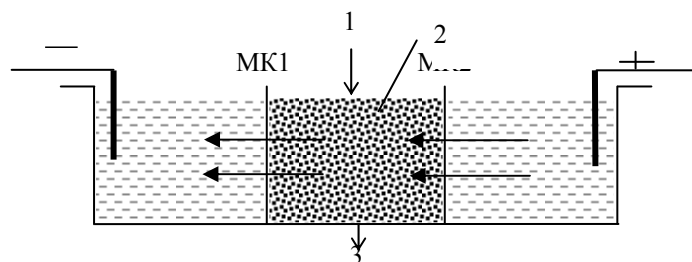


Рис. 15. Схема электродиализатора:

1, 3 – соответственно вход и выход ионита из средней камеры электродиализатора, 2 – ионит, МК1 и МК2 – катионитовые мембраны

Катионит при этом насыщается изотопом с меньшей подвижностью из анодной камеры аппарата и затем далее вновь поступает в обменную колонну.

При осуществлении данного процесса возникает вопрос о чёткости границы между ионами с различной степенью изотопного обогащения, т. е. осложняется ли процесс возможным «размытием» фронта, поэтому исследования проводились в двух направлениях:

- 1) экспериментальное изучение движения границы, разделяющей два вида ионов;
- 2) оценка перемещения границы зоны между ионами одного вида с различным изотопным обогащением по средней камере электродиализатора.

Изменение степени замещения ионов $\text{Li}^+ - \text{H}^+$ в интервале плотности тока от 10 до 100 mA/cm^2 при ёмкости ионита 5 мг-экв/г показано на рис. 16.

С повышением плотности тока увеличивается скорость движения границы, что приводит к увеличению степени замещения, достигнутая степень замещения в данном случае составляет 96 ÷ 98 %.

В основе электромиграционного метода разделения лежат различия в скоростях движения разделяемых компонент в электрическом поле в зависимости от величины заряда и ионного радиуса. Если допустить, что ионы имеют сферическую форму, то для определения их подвижности (u) в растворе можно использовать формулу Стокса:

$$u = \frac{z e E}{6 \pi r \eta}. \quad (65)$$

Здесь e – заряд электрона, z – число элементарных зарядов, E – градиент электрического потенциала, r – радиус частицы, η – коэффициент вязкости. При этом подвижность ионов однозначно связана с коэффициентом диффузии (D_i) уравнением Нернста – Эйнштейна:

$$u_i = \frac{D_i z F}{R T}, \quad (66)$$

здесь F – число Фарадея.

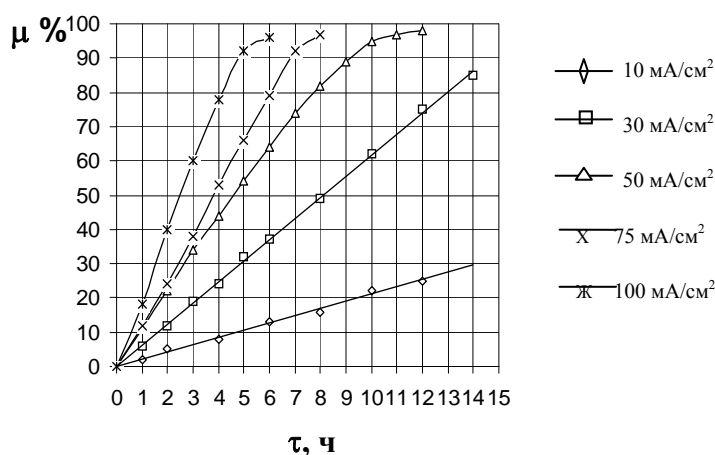


Рис. 16. Изменение степени замещения ионов (μ) в зависимости от времени процесса регенерации

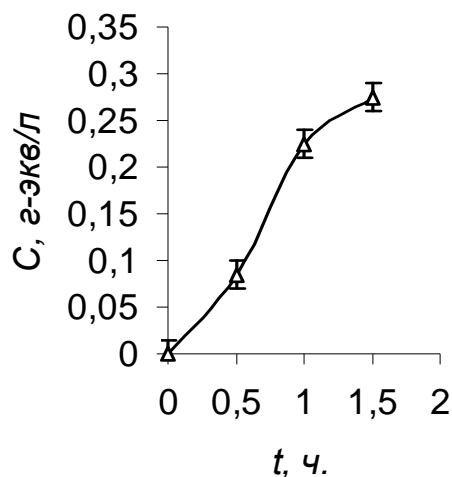


Рис. 17. График зависимости изменения концентрации лития в катодной камере

Электрический режим работы электродиализатора может быть определён при заданной временной зависимости либо тока $i(\tau)$, либо напряжения $U(\tau)$.

Выражение для плотности тока, с учётом того, что концентрация раствора низка, имеет вид:

$$\frac{i}{F} = \left(C_A u_A + C_B u_B \right) E = C_E \left(J_A u_A + J_B u_B \right) E, \quad (67)$$

где C_A, C_B – концентрации ионов A и B ; C_E – ёмкость ионита; u_A, u_B – подвижности ионов A и B ; J_A, J_B – доли ионов A и B ; E – напряжённость электрического поля.

Если отношение подвижностей ионов не зависит от состава ионита, тогда однократный коэффициент разделения α можно выразить как через отношение скоростей электромиграции, так и через отношение подвижностей:

$$\frac{u_A}{u_B} = \alpha = const. \quad (68)$$

За время τ через единичную площадь мембраны пройдёт количество ионов A равное:

$$dq_A = C_A u_A E d\tau, \quad (69)$$

тогда уравнение материального баланса для зернистого слоя в одномерном случае запишется в виде:

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} \int_0^L C_A dx = \frac{dq_A}{d\tau} \Big|_{x=L} - \frac{dq_A}{d\tau} \Big|_{x=0}, \quad (70)$$

$$\frac{dq_A}{d\tau} \Big|_{x=0} = 0,$$

т. к. C_A не зависит от x , то уравнение упрощается:

$$dq_A = -L \cdot dC_A. \quad (71)$$

С учётом уравнений (68) – (70), получим выражение:

$$\frac{dq_A}{d\tau} = \frac{J_A \alpha}{J_A \beta + J_B}, \quad (72)$$

Подставляя (71) в (72) и учитывая, что

$$q = \int_0^{\tau} \frac{i d\tau}{F}. \quad (73)$$

находим выражение (74), определяющее количество электричества (Q), прошедшее через систему за время τ .

$$Q = \frac{q}{L C_E} \quad (74)$$

Тогда уравнение, описывающее кинетическую кривую процесса замещения, будет иметь вид

$$Q = \mu - \frac{1}{\alpha} [\ln(1 - \mu) + \mu], \quad (75)$$

где μ – степень замещения ($\mu = I - J_A$).

Удельная электропроводность определится как:

$$\kappa(\mu) = F C_E u_A \beta(\mu), \quad (76)$$

$$\beta(\mu) = \left[1 + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \mu \right] \quad (77)$$

Электрическое сопротивление R зависит от площади поперечного сечения аппарата S и удельной электропроводности слоя ионита, длина которого изменяется в пределах от 0 до L :

$$R = \frac{1}{S} \int_0^L \frac{dx}{\kappa} \quad (78)$$

Из выражений (76) – (77) получаем:

$$R = \frac{L}{S \kappa(\mu)} = \frac{L}{S F C_E u_A \beta(\mu)} - \frac{R_0}{\beta(\mu)}, \quad (79)$$

где R_0 – сопротивление слоя ионита.

Выражение для плотности тока будет иметь вид:

$$i = \frac{U \kappa(\mu)}{L}, \quad (80)$$

Мощность, отнесённая к единице площади поперечного сечения аппарата:

$$\frac{W}{S} = i U. \quad (81)$$

При этом количество использованной электроэнергии на единицу площади определится из выражения:

$$\frac{A}{S} = \int_0^{\tau} \frac{W}{S} d\tau = \int_0^{\tau} \frac{W}{S} \frac{d\tau}{d\mu} d\mu, \quad (82)$$

где $\frac{d\tau}{d\mu}$ определяется с помощью уравнения кинетики (75):

$$\frac{d\tau}{d\mu} = \frac{L F C_E}{i(\mu)} \cdot \frac{dQ}{d\mu}. \quad (83)$$

Работа, затраченная на каждый замещённый мг-экв ионов A :

$$\sigma = \frac{A}{S q_A} = \frac{A}{S L C_E \mu}, \quad (84)$$

$$q_A = \int_0^{\tau} C_A(L, \tau) u_A E d\tau = L C_E \mu. \quad (85)$$

Основные зависимости, описывающие электрохимический процесс замещения зоны, обогащённой по лёгкому изотопу, зоной, обеднённой фракции по выделяемому компоненту, можно получить с помощью уравнений (80) – (85).

Рассмотрим режимы работы электродиализатора, так, например, при $U = const$, получаем время процесса:

$$\tau = \frac{L^2}{U u_A} \cdot \ln \frac{1}{1-\mu}, \quad (86)$$

для достижения степени замещения μ .

Однако при $\frac{q}{L C_E} < \alpha$ время процесса определится как:

$$\tau = \frac{L^2}{U u_A} \cdot \frac{\alpha}{6} \left(5 + \alpha^3 \right) \quad (87)$$

Контрольные вопросы и задания

1. Назовите известные вам методы деионизации растворов.
2. Какие диапазоны концентраций исходных растворов указывают на область применения метода очистки?
3. Приведите критерии классификации ионообменного материала?
4. Опишите принцип работы денудорных устройств?
5. Перечислите материалы, на основе которых изготавливают ионообменные мембраны?
6. Приведите примеры использования композиционных, нанофильтрационных мембран и на основе силиконовой резины.
7. Что Вам известно о размерах пор в мембранах?
8. Работа, каких устройств в масс-спектрометрии, основана на использовании мембран?
9. Запишите формулы для определения селективности и проницаемости мембран.
10. Какие виды конструкций устройств обратного осмоса Вам известны?
11. Каким образом можно описать нестационарное плоское концентрационное поле на границах мембран и раствора?
12. С помощью какого критерия можно охарактеризовать соотношение конвективного и диффузионного потоков?
13. Проведите расчёт энергии перехода с фундаментального уровня на первый энергетический уровень деформационных колебаний воды.
14. Определите коэффициенты диффузии, используя значения, полученные в п. 13 для оценки энергии разрыва водородной связи при условии, что расстояние между фиксированными ионами катионообменной мембраны МК-40 составляет $1,035 \cdot 10^{-7}$, время единичного колебания $\tau_0 = 2,03 \cdot 10^{-14}$ с.
15. Для каких характеристик используется число Шервуда, запишите определяющую формулу?
16. Приведите обобщенные критериальные уравнения для массопереноса при электродиализе с незаполненным межмембранным расстоянием (гладкие каналы), для электродиализа с инертными и электропродящими турбулизаторами.
17. По каким признакам можно проводить классификацию методов разделения ионных и изотопных смесей?
18. Чем определяется эффективность процесса разделения при ионном обмене?
19. Чем можно объяснить увеличение коэффициентов разделения ионов щелочных металлов при переходе от водных к водно-пропаноловым растворам?

20. Поясните на примере, каким образом увеличение содержания дивинилбензола в структуре ионообменника влияет на его селективность? Какие методы увеличения селективности ионообменного материала Вам известны?
21. Запишите формулу, определяющую взаимосвязь коэффициентов обогащения и селективности.
22. Запишите уравнение, с помощью которого можно определить изменение коэффициента обогащения в зависимости от степени сшивки смолы.
23. Запишите выражение для однократного коэффициента разделения с учётом β -факторов соединений.
24. Запишите уравнение, описывающее кинетическую кривую процесса замещения ионных и изотопных форм при электродиализе.
25. Как можно определить время необходимое для достижения заданной степени замещения при электродиализе?

ГЛАВА 2. СПОСОБЫ ОРГАНИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

Проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований процессов разделения имеет важное научное и практическое значение, обусловленное потребностями атомной промышленности. Исследования в области разделения и очистки веществ направлены на усовершенствование имеющихся способов разделения и разработку новых технологий разделения изотопов, ионов с близкими свойствами.

§ 2.1. Комбинированные схемы разделения

Практический интерес представляют многоступенчатые процессы, позволяющие непрерывно умножать величину элементарного эффекта разделения. В простейшем случае в ионообменных процессах повышение полноты разделения достигается применением новых порций сорбента. Более сложными являются противоточные многоступенчатые процессы, в которых наряду с повторной сорбцией свежей порции разделяющей фазы производится десорбция с объединением богатых и бедных потоков разделяемых веществ.

При большом числе вариантов сочетания фаз в различном агрегатном состоянии, способов проведения процессов межфазного распределения методы разделения подразделяются на четыре группы: жидкость-жидкость, флюид-твёрдое тело (жидкость), жидкость-газ, жидкость-твёрдое тело.

Первая группа методов основана на общих закономерностях распределения веществ между фазами и характеризуется их агрегатным состоянием. Вторая и третья группа методов кроме агрегатного состояния фаз, характеризуется природой движущих сил процесса. Методы четвёртой группы, основаны на общих закономерностях распределения веществ между фазами, и характеризуются их агрегатным состоянием и способом осуществления процесса межфазного распределения.

Кроме того методы ионного и изотопного разделения в системе твёрдое тело-раствор можно подразделить в зависимости от типа применяемых сорбентов. При этом хроматография, как способ осуществления процесса межфазного распределения в системе жидкость-твёрдое тело, имеет также ряд самостоятельных направлений, различающихся, как правило, в определении механизма удерживания разделяемых веществ твёрдой фазой. Это жидкостно-адсорбционная хроматография, основанная на различии в молекулярной адсорбции компонентов смеси

на поверхности сорбента; аффинная хроматография, в основе которой лежит механизм специфического взаимодействия биологически активных веществ с привитыми к носителям аффинными лигандами; гель-хроматография, разделение при которой основано на ситовом эффекте, характерном для гелей с определённым радиусом пор; ионная хроматография на ионитах с малой обменной ёмкостью ($0,001 \div 0,003$ от ёмкости обычных ионитов), а также ионообменная хроматография, в основе которой лежит обратимый обмен ионами между фазами.

Методы осуществления процесса разделения и выбор оптимальной конструкции аппарата зависит от состояния слоя ионита, организации движения и контакта взаимодействующих фаз, что в итоге определяет конструктивное оформление аппарата, устройство его отдельных вспомогательных элементов и блоков.

Научно обоснованный подход к разработке аппаратного оформления процесса разделения, обеспечивающего производительность и эффективность системы, требует совместного учёта и рассмотрения таких параметров как конструкционный тип аппарата, принцип его действия и технические характеристики для заданного процесса, что в свою очередь в значительной степени определяет экономическую сторону процесса

Режим работы аппарата выбирается в зависимости от структуры слоя ионообменного материала. Так, например, для плотного слоя подходит периодический режим подачи ионита в колонну, а для разреженного – непрерывный или полунепрерывный. Для непрерывного режима характерно как прямоточное, так и противоточное движение фаз, однако полунепрерывный режим требует лишь противоточное перемещение. При этом движение ионита можно организовать гравитационным способом, а также принудительно. Наряду с прямоточными и противоточными режимами движения фаз, можно организовать двумерный процесс, когда обе фазы перемещаются под углом друг к другу.

В зависимости от метода осуществления процесса разделения можно выделить критерии классификации ионообменного оборудования, определяющие принципы их действия и режимы работы. Схематично принципы направленного выбора метода и условий разделения, конструкции аппарата и режимов его работы представлены на рис. 18.

Таким образом, способ организации процесса зависит от большого числа факторов, необходимость учёта которых играет важную роль при дальнейшем определении технико-экономических показателей работы. Предварительный выбор типа ионообменного аппарата для проведения процесса разделения основывается на анализе конструктивных, технологических параметров устройства, а также экономических показателей его работы. В настоящее время единого критерия для такой оценки не

существует, однако можно выделить следующие основные показатели: удельная производительность или нагрузка, рабочий объем аппарата, обеспечивающий заданную производительность и степень разделения, количество ионита, загружаемое в аппарат, высота слоя ионита, обеспечивающая одну теоретическую ступень изменения концентрации.

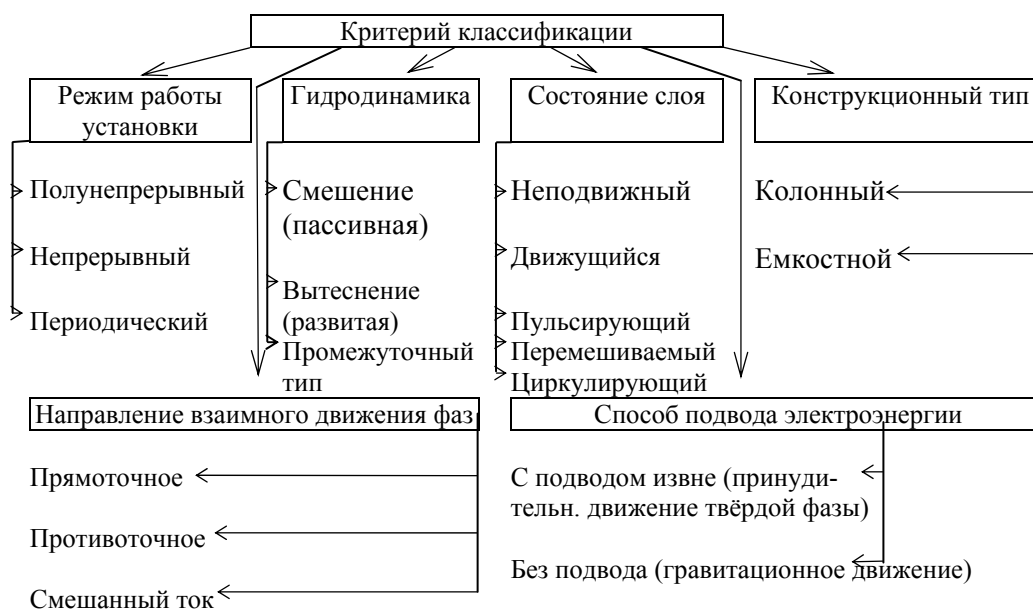


Рис. 18. Методы осуществления процесса разделения

Границы проводимых процессов ионного и изотопного разделения могут быть в значительной мере расширены при сочетании двух или нескольких массообменных процессов в единой технологической схеме. Это позволяет также снизить затраты на производство конечного продукта. Сочетание различных массообменных процессов [110] сейчас довольно часто используется на практике. Повышение требований к чистоте получаемых продуктов, а также усложнение технологии свидетельствует о том, что такие процессы найдут более широкое применение.

Комбинированные методы, позволяют суммировать эффекты разделения, присущие методам, относящимся к разным классификационным группам, так, например, при сочетании хроматографического и масс-сепарационного разделения. Существуют варианты электрохроматографического разделения, при котором объединены принципы электромиграции и ионообменной хроматографии, электромембранного разделения изотопов водорода на металлических водопроницаемых мембранах, в котором суммируются изотопные эффекты, проявляющиеся при электролизе и диффузии через мембрану. Рассматривается возможность разделения не только в однофазных, но и двухфазных потоках при создании дополнительного, перпендикулярно направленного пере-

мещения фазы – носителя разделяемых веществ, т. е. действующей силой является механическое перемещение разделяемых веществ с потоком жидкости. Таким образом, каждый метод характеризуется целым набором классификационных признаков. На практике же используют характеристику наиболее важную для решения конкретной задачи, остальные следуют из условий проведения эксперимента.

При разработке комбинированных процессов можно выделить некоторые задачи, решение которых в значительной степени определит эффективность процесса разделения. К ним можно отнести изучение возможных вариантов разделения и нахождение их оптимального сочетания, определение оптимальных параметров и режимов работы разделительной установки, анализ взаимосвязи осуществляемых процессов на отдельных стадиях разделения. Важным также является решение задач организации при непрерывности единого технологического процесса, объединяющего отдельные звенья (разделение, регенерацию и т. п.) в единую технологическую цепочку.

В зависимости от поставленной задачи осуществляется выбор способа проведения разделительного процесса, разрабатываются новые методы и технологические схемы. Однако достаточно полную оценку эффективности определённого метода проведения процесса можно произвести лишь при расчёте приведённых затрат или стоимости единицы продукции.

Таким образом, комбинирование массообменных процессов в единой технологической схеме расширяет возможности метода разделения, снижает энергетические затраты, а тем самым и затраты, приходящиеся на единицу произведённого продукта.

§ 2.2. Оптимальные схемы обессоливания

Оптимальные схемы обессоливания предусматривают максимально возможное предварительное снижение исходного солесодержания безреагентными методами: обратным осмосом или электродиализом и последующее полное дообессоливание и обескремнивание предочищенной воды с помощью ионного обмена преимущественно ионитными фильтрами смешанного действия.

Обратный осмос и электродиализ требуют предварительной очистки исходной воды. Чтобы предотвратить забивание пор полупроницаемых мембран взвешенными и коллоидными частицами, в комбинированные схемы вводят оборудование для коагуляции и осветления воды, а часто и для ее известкования или подкисления.

При выборе состава оборудования для сочетания обратный осмос – ионный обмен учитывается, что с помощью обратноосмотических мем-

бран задерживается около 90 ÷ 95 % солей; поэтому, если в исходной воде солесодержание не превышает 1000 мг/л, то для дообессоливания воды в состав технологической схемы достаточно включить фильтр смешанного действия, что резко сокращает количество стоков.

Аналогичный результат для сокращения стоков можно получить и при более высоком солесодержании исходной воды, если использовать две ступени обработки воды обратным осмосом. Использование двух и более ступеней обратного осмоса снижает требования к селективности мембран и повышает надежность схемы. Недостатком подобных схем является увеличение солесодержания концентрата каждой последующей ступени, вследствие чего растет осмотическое давление, что вынуждает повышать рабочее давление установки.

Когда содержание солей после обработки обратным осмосом превышает 200 ÷ 300 мг/л, в схему вводятся включенные перед фильтром смешанного действия катионитные и анионитные фильтры. Продувка из аппаратов обратного осмоса в обоих вариантах возвращается на предочистку, где очищается в осветлителе реагентными методами.

Требования к питательной воде для обработки ее методами электродиализа, а также состав необходимого оборудования мало отличаются от таковых для обработки на аппаратах обратного осмоса. Поэтому в схемах с использованием электродиализа предочистка вторично не упоминается.

При выборе технологической схемы обессоливания воды электродиализом и ионным обменом следует иметь в виду, что одна ступень электродиализа удаляет приблизительно 20 ÷ 30 % солей, содержащихся в исходной воде, а обработка электродиализом вод с солесодержанием ниже 100 мг/л экономически нецелесообразна из-за низкой электропроводности воды. Поэтому схемы обессоливания воды с помощью электродиализа дополняются Н-катионитными и анионитными фильтрами и барьерными фильтрами смешанного действия.

Для жестких вод, во избежание выпадения осадка в камерах концентрирования электродиализатора, воду иногда предварительно умягчают Na-катионированием. Продувка электродиализатора в этом случае представляет собой раствор NaCl, который может быть использован повторно для регенерации предвключенного Na-фильтра.

Использование предвключенного перед электродиализом Н-катионитного фильтра позволяет использовать кислую продувочную воду электродиализатора для регенерации Н-фильтра. При использовании в качестве исходной воды повышенной и высокой минерализации применяется несколько ступеней электродиализа, каждая из которых снижает солесодержание примерно на 20 ÷ 30 %.

§ 3. Технологическое и экологическое совершенствование очистительных установок

Все выше перечисленные усовершенствования технологии обессоливания можно разделить на следующие группы [39–41]:

- 1) оптимизация технологии химического обессоливания на основе действующих установок, направленная на сокращение расхода реагентов и стоков;
- 2) создание схем химообессоливания на основе новых фильтров и методов (технология АПКОР (UPCORE) и т. д.);
- 3) разработка схем химообессоливания на основе мембранных методов деминерализации воды;
- 4) реконструкция схем химообессоливания с целью многократного использования реагентов и максимального сокращения стоков;
- 5) создание малоотходных технологий на основе термохимического метода;
- 6) сочетание химической и термической схем обессоливания с учетом сложившихся традиций и установленного оборудования.

Из всего разнообразия схем [1, 3, 10] обессоливания можно выделить восемь основных действующих и перспективных:

- 1) традиционное химическое обессоливание;
- 2) термическое обессоливание;
- 3) химическое обессоливание воды с упариванием стоков;
- 4) термохимическое обессоливание при смешении всех жестких стоков Na-катионитовых фильтров с исходной водой;
- 5) термохимическое обессоливание со сбросом части жестких стоков Na-катионитовых фильтров;
- 6) термохимическое обессоливание при смешении части жестких стоков Na-катионитовых фильтров с холодной водой;
- 7) химообессоливание по технологии АПКОР;
- 8) усовершенствованная схема двухпоточно-противоточного химообессоливания.

Расчет внутренних параметров схем строится на основе входных данных и базируется на уравнениях материального баланса и неразрывности, для чего составлены математические модели отдельных элементов: осветлитель, фильтры и т. д.

Следует отметить следующее: наилучшими экологическими характеристиками обладают термохимические схемы обессоливания воды, хотя для слабоминерализованных вод ($(\text{Cl}^-) + (\text{SO}_4^{2-}) \leq 2 \text{ мг-экв/дм}^3$) экологические показатели для всех схем близки. Для слабоминерализованных вод схемы на основе химообессоливания по технико-экономическим показате-

лям превосходят все остальные. Областью равной экономичности схем химического и термического обессоливания может быть названа область в пределах минерализации исходной воды $3,5 \leq (\text{Cl}^-) + (\text{SO}_4^{2-}) \leq 6$ мг-экв/дм³. Сдвиг в пределах этих границ определяется совершенством сравниваемых схем. В этой же области наблюдаются худшие экологические характеристики для всех схем химобессоливания.

Усовершенствованная схема химобессоливания и схема по технологии АПКОР имеют улучшенные технологические, экологические и технико-экономические характеристики по сравнению с традиционной, поэтому эти схемы могут быть рекомендованы к использованию вместо последней. Однако следует иметь в виду, что схема АПКОР работает на воде, прошедшей коагуляцию с известкованием в осветителе, и требует повышенного внимания к химконтролю.

В воде содержатся примеси в виде нерастворимых или полностью растворимых веществ. В процессе водоочистки растворенные вещества переводят в нерастворимую форму, образующиеся микрочастицы собираются затем в более крупные агрегаты частиц, которые легко удаляются осаждением, флотацией или фильтрацией. Процесс агломерации очень сложный и часто рассматривается как процесс коагуляции-флокуляции, эффективность которого оказывает влияние на качество воды независимо от способа ее механического осветления.

Однако во многих случаях процесс коагуляции-флокуляции можно рассматривать как способ предварительной дезинфекции воды, при котором снижается возможность образования вторичных биологических загрязнений, происходит окисление сероводорода или удаление железа и марганца. В процессе коагуляции так же образуются побочные продукты дезинфекции из-за самого высокого показателя природных органических соединений на этой стадии процесса. Интенсификация коагуляции является одним из методов увеличения эффективности удаления природных органических соединений из воды и может быть достигнута добавлением избытка коагулянта, снижением величины рН воды или же использованием более эффективного коагулянта.

При добавлении коагулянта в воду некоторые, полностью растворенные природные органические соединения переходят в нерастворимое состояние. Этот процесс может протекать в результате:

- нейтрализации заряда. Катионы алюминия взаимодействуют с анионами природных органических соединений, образуя нейтрально заряженные молекулы;
- захвата частиц. Осажденный $\text{Al}(\text{OH})_3$ захватывает природные органические соединения;
- адсорбции природных органических соединений на поверхности частиц $\text{Al}(\text{OH})_3$.

При добавлении коагулянта к воде, содержащей нерастворимые полидисперсные примеси, многие из которых заряжены отрицательно, происходит образование агломератов частиц, которые легко удаляются из жидкой фазы. Этот процесс назвали коагуляцией, и его механизм включает следующие стадии:

- 1) сжатие двойного слоя – эффективность коагуляции возрастает с увеличением заряда коагулирующего иона;
- 2) адсорбция – нейтрализация заряда; образование агрегатов частиц (флокул);
- 3) адсорбция – мостикобразование между частицами.

Первые три из вышеперечисленных механизмов являются наиболее важными в процессе коагуляции при использовании солей металлов.

До последнего времени в технологии очистки природных вод на водоочистных станциях России применяли в основном только два традиционных реагента: коагулянт – сульфат алюминия (СА) и флокулянт – полиакриламид (ПАА).

Лабораторией технологии и очистки природных вод НИИ КВОВ проведено обследование ряда водоочистных станций в различных городах и регионах России и установлено, что во многих случаях невозможно обеспечить постоянное, стандартное качество питьевой воды. Чаще всего на многих станциях постоянно или периодически возникают трудности с выполнением требований нормативов по мутности и остаточному алюминию, что связано непосредственно с эффективностью протекания процессов коагулирования и последующих процессов осветления воды. Это происходит потому, что СА имеет довольно узкий диапазон значений основных параметров процесса и малоэффективен при низких температурах воды, а качество воды поверхностных водоисточников изменяется не только по сезонам года, но иногда и несколько раз в течение суток.

В последние годы появился большой ассортимент реагентов отечественного и зарубежного производства. В связи с этим специалистами различных исследовательских и производственных организаций проводятся работы по применению и выбору наиболее эффективных коагулянтов и флокулянтов. В «Горводоканале» г. Новосибирска выполнены лабораторные исследования по использованию оксихлорида алюминия (ОХА) и флокулянта ВПК-402, в г. Новокузнецке осуществлен выбор различных типов ОХА и других коагулянтов и флокулянтов для очистки воды р. Томи, на Кемеровском водопроводе проведены испытания трех видов катионных флокулянтов в сравнении с ПАА. На основании выполненных исследований на ряде водопроводов осуществлена опытная проверка новых видов реагентов:

- ОХА производства Новосибирского предприятия «Нива» на НФС-1 г. Новосибирск;

- гидроксилхлорида алюминия (ГХА) и гидроксилхлоридсульфата алюминия (ГХСА) на водопроводных станциях г. Перми при очистке камской воды;
- коагулянтов финского производства фирмы «Кемира» на ряде объектов и на камских очистных сооружениях г. Ижевска.

Широкое применение нашел ОХА на ряде водопроводных станциях городов Сибири суммарной производительностью 700 тыс. м³/сут. С 1996 г. в МГП «Москводоканал» используется жидкий ОХА производства АО «АУРАТ», который доставляется транспортом на московские водопроводные станции.

Это далеко не полный перечень работ по изучению различных реагентов для очистки воды. Сегодня существует большое разнообразие реагентов, предлагаемых к применению. Одними из основных задач в технологии очистки воды являются выбор оптимальных видов реагентов для конкретного водоисточника, определение требуемых доз и условий их применения. Однако судить об эффективности имеющихся реагентов без экспериментальной проверки не представляется возможным.

Современное развитие производства коагулянтов предполагает использование как органических, так и неорганических веществ [30]. В России применяются неорганические коагулянты на основе алюминия и железа, причем основной объем реагентов выпускается на основе алюминия.

В настоящее время в России, широкое распространение получили только два способа получения оксихлорида алюминия из сырьевых источников:

- 1) из металлического алюминия (прямое воздействие с соляной кислотой или водным раствором хлорида алюминия);
- 2) из оксида или гидроксида алюминия при высоких значениях температуры и давления.

Остальные способы не могут быть реализованы в коммерческом варианте по разным причинам.

В зарубежных странах промышленное производство оксихлоридов алюминия развивалось от дорогих реагентов, получаемых из металлического алюминия при давлении до 0,4 МПа и температуре до 160 °С. Стоимость коагулянтов является важнейшим фактором при реагентной обработке воды. В настоящее время стоимость 1 т. металлического алюминия на мировом рынке составляет 1500 ÷ 1600 USD, а стоимость 1 т. гидроксида алюминия – 350 ÷ 360 USD. Стоимость основного сырья по первому способу при производстве 1 т. 18 % по Al₂O₃ коагулянта составит 150 USD, а по второму способу – 75 USD.

Таким образом, эти процессы коммерчески сопоставимы только при использовании в первом процессе отходов алюминиевой промышленно-

сти (в нашей стране, к сожалению, при использовании вторичного цветного металла с линий электропередачи или другого разукомплектованного оборудования), либо при двукратном уменьшении дозы коагулянта по Al_2O_3 , получаемого по первому процессу, по отношению к дозе коагулянта, получаемого по второму процессу. Вопрос коммерчески выгодного производства коагулянтов определяется потребителями по соотношению «цена/качество». В зарубежных странах вопрос решен в пользу производства по второму способу, хотя в некоторых случаях возможны и другие варианты.

В табл. 10 представлены полиоксихлориды алюминия (ПОХА) различных производителей, расположенные по мере уменьшения основности. Большинство продуктов зарубежных фирм имеет основность в пределах $40 \div 60 \%$.

Таблица 10

Полиоксихлориды алюминия зарубежного производства

Фирма производитель	Торговая марка полиоксихлорида алюминия	Содержание, %		Основность, %
		Al_2O_3	SO_4	
Hoechst	Locron L	22,1	0	89
Soltech	Soltech HB	10,5	1,6	73
Kemira	PAX-XL1	10	1	70
АУПАТ	Аква-аурат-10	10	0	70
Breasted	PAC	12,1	0	69
Rhone-Poulenc	Aqualenc	8,1	2,7	58
Atochem	WAC	9,9	2,6	55
Montedison	Aploclar AB	9,9	2,7	54
Sachtleben	Sochtoklar	10	2,7	53
Sachtleben	PaperPacN	9,7	2,7	53
Caldic	PAC	9,7	2,6	52
Atochem	WAC	9,8	2,6	51
Veitsiluoto	Oulupac	17,4	0	48
Akzo	Redifloc	16,8	0	47
Atochem	PAC	17,3	0	45
АУПАТ	Аква-Аурат-18	17,1	0	43
Kemira	PAX-18	17	0	40
Montedison	Aploclar 200	17,2	1,2	40
Kemira	PAX-21	13,4	0	36
Hoechst	Povimal	12,5	0	34
Ekokemi	Ekoflock	10,1	0,8	29
Ekokemi	Ekoflock	9,8	1,2	28
Kemira	PAX-14	13,6	0	26

Для классификации изготавливаемых в России различных марок оксихлоридов алюминия и, соответственно, упрощения работы с современными коагулянтами необходима разработка ГОСТа. В качестве основы можно принять европейские стандарты. Это позволит без затруднений определять свойства различных реагентов и проводить их сравнение по единым методикам. Разработка стандарта может быть произведена в течение двух – трех лет. В результате условия конкуренции будут едиными для всех производителей коагулянтов. В табл. 11 представлены российские производители ПОХА и исходное сырье.

Таблица 11

Полиоксихлориды алюминия отечественного производства

Фирма	Город	Сырье
ОАО «АУРАТ»	Москва	Al(OH)3
ОАО «Капролактам»	Дзержинск, Нижегородская обл.	Al(OH)3, Al
ОАО «Бокситогорский глинозем»	Бокситогорск, Ленинградская обл.	Al(OH)3
ОАО «Химпром»	Волгоград	Al
ОАО «Химпром»	Кемерово	Al(OH)3
ЭФ «Вода Евразии»	Екатеринбург	Al
ЭФ «Вода Евразии»	Азов, Ростовская обл.	Al
ЗАО «Нива»	Новосибирск	Al
МУП «Водоканал»	Новосибирск	Al
МУП «Водоканал»	Хабаровск	Al
ОАО «Каустик»	Стерлитамак, Башкортостан	Al
ОАО «Сорбент»	Пермь	Al

Современный флокулянт, применяемый для водоочистки – полиалюмохлорид общей формулы $Al_n(OH)_m^{(3n-m)} + Cl_{(3n-m)}^-$ имеет следующие преимущества:

- постоянный расход, так как товарный коагулянт выпускается в жидком виде и с определенной концентрацией Al_2O_3 . Полиалюмохлорид требует меньшее количество щелочи для создания оптимальной величины рН, так как сам по себе (как видно из общей формулы) является частично нейтрализованным веществом;
- полимерную структуру коагулянта, что приводит к усилению электростатических взаимодействий между его положительно заряженными молекулами и отрицательно заряженными коллоидными частицами или растворенными веществами;
- по сравнению с сульфатом алюминия более эффективен при низких температурах. Полиалюмохлорид предварительно гидролизован,

вследствие чего его полный гидролиз протекает гораздо быстрее, чем при использовании сульфата алюминия, а это в свою очередь приводит к ускорению процесса коагуляции при низких температурах;

- ускоряет рост флокул и увеличивает их гидравлическую прочность благодаря своей полимерной структуре. Однако следует отметить, что хотя при использовании полиалюмохлорида в очищаемую воду вводится большое количество предварительно гидролизованых высоко заряженных макроионов, заряд иона Al в полиалюмохлориде несколько меньше, чем в сульфате алюминия;
- полиалюмохлорид марки Ekoflock 70, содержащий 7 % Al₂O₃, соотношение AlOH/Al = 1,5.

В табл. 12 представлены результаты лабораторных и промышленных испытаний по очистке поверхностных вод в Скандинавии с использованием полиалюмохлорида и сульфата алюминия. Очищаемые воды имели жесткость 1 ÷ 5 ммоль/л.

Таблица 12

Результаты испытаний по очистке поверхностных вод

Реагент	Доза, мг/л	NaOH, г/м ³	pH	Цветность, % снижения	ПО, % снижения	Остаточный алюминий, мг/л
Исходная вода: pH 6,5, цветность 70 град, перманганатная окисляемость (ПО) 17 мг/л						
Al ₂ (SO ₄) ₃ в условиях:						
промышленных	50	13	6,1	89	79	0,08
лабораторных	50	13	6,1	89	74	0,18
лабораторных для Ekoflock 91	40	7	6,4	93	72	0,1
Исходная вода: pH 6,4, цветность 47 град, перманганатная окисляемость 12 мг/л						
Al ₂ (SO ₄) ₃ в условиях:						
промышленных	100	30	6,1	93	82	0,03
лабораторных	70	20	6,3	94	82	0,05
лабораторных для Ekoflock 91	60	10	6,5	91	82	0,01

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод: при использовании полиалюмохлорида расход щелочи меньше; полиалюмохлорид более эффективен, чем сульфат алюминия; содержание остаточного алюминия ниже при применении полиалюмохлорида.

В настоящее время в Скандинавии полиалюмохлорид применяется на двух станциях водоочистки, третья станция перейдет на его использование в начале текущего года.

В табл. 13 представлены результаты лабораторных испытаний, проведенных на Рублевской станции водоочистки в августе 2000 г. специалистами станции. Качество исходной воды р. Москвы в период исследований был следующим: мутность 4,1 ÷ 5,5 мг/л, цветность 28 ÷ 33 град, рН 8,14 ÷ 8,3, щелочность 3,25 ÷ 3,3 мг-экв/л, перманганатная окисляемость 5,4 ÷ 5,9 мг/л. При проведении испытаний на Рублевской станции водоочистки использовали тот же тип коагулянта, что и в Скандинавии.

Таблица 13

Результаты лабораторных испытаний на Рублевской станции водоочистки

Показатель	Номер опыта									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Доза NaCl, мг/л	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Доза 1 Н раствора H ₂ SO ₄ для корректировки рН, мл/1000 мл	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	0,94	0,94	0,94	0,94	0,94
Коагулянт, мл/л:										
Al ₂ (SO ₄) ₃	–	–	–	–	–	4	5	6	7	8
Екоflock 91	4	5	6	7	8	–	–	–	–	–
рН во время коагуляции	6,55	6,52	6,5	6,49	6,47	6,56	6,56	6,53	6,5	6,49
Мутность, мг/л, при осаждении в течение, мин:										
10	0,66	0,47	0,42	0,45	0,46	0,52	0,5	0,45	0,55	0,44
20	0,6	0,37	0,36	0,26	0,29	0,49	0,47	0,41	0,45	0,32
30	0,45	0,31	0,32	0,31	0,23	0,47	0,45	0,39	0,34	0,34
Качество воды после осаждения в течение 30 минут										
Мутность, мг/л	0,14	0,14 6	0,13	0,13	0,2	0,32	0,36 6	0,44 2	0,31	0,28
Цветность, град	14	12	11	10	10	13	13	12	11	10
Остаточный алюминий, мг/л	0	0	0	0	0,03 7	0,20 6	0,32 3	0,21 7	0,26 2	0,22
рН	7,12	7,18	7,11	7,1	6,99	6,95	6,95	6,98	6,99	7,01

Показатель	Номер опыта									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Качество воды после фильтрации										
Мутность, мг/л	0,05	0,04	0,02 7	0,01 6	0,00 5	0,08 8	0,07 1	0,06	0,03 7	0,00 8
Цветность, град	9	7	7	6	6	10	9	9	7	7
Перманганатная окисляемость, мг/л	4,08	3,52	3,44	3,2	3,2	3,76	2,96	2,8	2,48	2,32
Остаточный алюминий, мг/л	0	0	0	0	0	0,15 3	0,07 1	0,04 7	0,04 2	0,05

Полученные результаты позволяют выявить следующие закономерности. Коагулянт Ekoflock 91 по сравнению с сульфатом алюминия показал лучшую эффективность снижения мутности, цветности и содержания остаточного алюминия при осветлении воды фильтрацией. Сульфат алюминия более эффективен для снижения величины перманганатной окисляемости. Для уменьшения содержания остаточного алюминия, устранения цветности и мутности оптимальная доза сульфата алюминия составляла 7 мг/л, а полиалюмохлорида марки Ekoflock 91 – 5 мг/л. Однако при использовании коагулянта Ekoflock 91 увеличивается доза серной кислоты для создания оптимальной величины рН, что характерно только для данного типа поверхностных вод. Фильтрующая способность воды значительно увеличивается при использовании коагулянта марки Ekoflock 91.

Среди других нововведений – смолы с одинаковыми по размеру гранулами и системы с «зажатым» слоем. Применение таких смол способствует увеличению производительности фильтров и уменьшению потребности в средствах регенерации. Производители предполагают возможность создания смол с гранулами, в которых функциональные группы расположены на наружной поверхности сферы. Эти смолы могут быстрее регенерироваться, меньше склонны к загрязнению, выдерживают больше циклов регенерации без растрескивания.

При сооружении новых ТЭС стандартным становится электродиализ, который часто применяется и при реконструкции электростанции. В электродиализных установках смола регенерируется под воздействием постоянного тока, кислоты и щелочи для этого не требуется. Одни фирмы предпочитают изготавливать тонкие, другие – более толстые мембраны. Потребителю приходится сравнивать их характеристики и выбирать те из них, которые обеспечивают требуемое качество воды.

Как и в обычных обессоливающих установках, слабо ионизированные соединения, такие как карбонаты и соединения кремния, удалить с помощью электродиализа труднее, чем другие. Вначале для улавливания следов кремнезема за электродиализными установками размещали обычные фильтры со смешанным слоем. В более современных системах содержание кремнезема после электродиализа бывает меньше $5 \cdot 10^{-7}$ %. Иногда перед этими установками приходится размещать мембраны для улавливания CO_2 .

Почти во всех новых системах водоподготовки используется различные мембранные технологии. Наряду с установками обратного осмоса мембранные системы применяются для замены песчаных фильтров, дегазаторов и установок для умягчения.

Использование антинакипинов [24], специально разработанных для обратноосмотических систем, позволило значительно снизить загрязнение мембран неорганическими отложениями, что, в свою очередь, привело к уменьшению капитальных затрат и эксплуатационных расходов благодаря минимизации необходимой поверхности мембран. Новые системы требуют меньшего внимания персонала, чем обессоливающие установки и установки для умягчения, и лучше работают в циклических режимах. При соответствующих условиях обратноосмотические установки могут очищать поверхностные воды и воды других источников, то несколько лет назад казалось невозможным.

Недавно освоенные изготовителями тонкопленочные композитные полиамидные мембраны работают при более низких давлениях, имеют большую пропускную способность, лучше улавливают соединения кремния и натрия. Единственным их недостатком по сравнению с первоначально использовавшимися ацетатцеллюлозными мембранами является несовместимость с хлором или другими окисляющимися биоцидами.

Все мембраны обратноосмотических установок независимо от материала, из которого они изготовлены, склонны к образованию на них отложений. Обычные полиамидные мембраны имеют отрицательный поверхностный заряд и являются гидрофобными. Недавно начат выпуск гидрофильных полиамидных мембран с нейтральным или положительным поверхностным зарядом. Полевые испытания таких мембран в течение 8 мес. при очистке городских сточных вод выявили снижение пропускной способности примерно на 20 %. После очистки мембран щелочным раствором пропускная способность быстро восстановилась до исходного уровня.

Кроме усовершенствования самих мембран были разработаны новые методы предварительной очистки для уменьшения опасности их загрязнения – микро- и ультрафильтрация. Микрофильтровальные мембраны могут быть изготовлены из полимерных (поливинилфторид,

полипропилен или полисульфон) или керамических материалов. Мембраны из полипропилена должны быть защищены от окислителей. Размеры ячеек типичных микрофильтров $0,1 \div 0,35$ мкм. Существуют три типа ультрафильтровальных мембран: трубчатые, полволоконные и рулонные; размеры их ячеек – $0,01 \div 0,05$ мкм. При определенном общем содержании твердых взвешенных частиц, их распределение и конструкции фильтра микрофильтрация в связи с проблемой закупорки может оказаться предпочтительнее ультрафильтрации. Ультрафильтрованные мембраны трубчатого и полволоконного типов закупорке не подвержены. До использования микро- и ультрафильтрации необходима грубая механическая очистка воды с помощью сит ячейками размером $100 \div 150$ мкм.

При использовании микро- и ультрафильтрационных мембран для коагуляции или осаждения

- не требуется химические добавки, которые могут вызвать вынос полимерных частиц в обратноосмотические установки;
- индекс мутности фильтрата после них обычно менее двух;
- удаление общего органического углерода превышает 60 %; мембраны обратноосмотических установок служат дольше, требуют значительно менее частых очисток;
- такие установки могут работать с большими расходами, имея меньшее количество мембран и, следовательно, меньшую стоимость при повышенном качестве пермеата;
- микро- и ультрафильтрационные установки занимают меньшую площадь, чем обычные осветлительно-фильтрационные системы;
- уменьшается частота замены дорогих патронных фильтров;
- системы очень маневренны, пуск и останов осуществляются практически простым нажатием кнопки;
- обслуживание их требует минимального внимания оператора; снижаются эксплуатационные расходы, так как химикаты не используются.

Диоксид углерода в газообразном состоянии может свободно проходить через мембраны, а затем ионизироваться с образованием бикарбоната. Это повышает электропроводимость пермеата обратноосмотических установок. Если такая установка расположена перед электродиализной системой, то повышенная электропроводимость может неблагоприятно повлиять на работу последней.

Диоксид углерода улавливается в стандартных обессоливающих установках, использующих вакуумный или вентиляторный дегазатор (декарбонизатор). Такой аппарат размещается обычно за сильнокислотным катионитным фильтром, так как благодаря низкому значению pH воды после этого фильтра улавливание CO_2 облегчается.

В системах с обратным осмосом и электродиализом применение башенных вентиляторных декарбонизаторов нецелесообразно из-за их больших размеров и опасности попадания загрязнений в воду, очищенную в обратноосмотической установке. В этом случае лучше использовать систему с газопроницаемыми мембранами: они гидрофобны и имеют поры с размерами около 0,03 мкм. Для удаления прошедшего через мембраны CO_2 применяется очищенный воздух. Системы с газопроницаемыми мембранами могут работать под вакуумом, что способствует как CO_2 , так и растворенного кислорода.

Важную роль играет и повторное использование воды [38]. В Японии в среднем повторно используется 76 % промышленных стоков, в США – 10 %. На электростанциях можно применять стоки других промышленных процессов, например, обработанные стоки городских станций очистки или стоков самой электростанции.

Ранее повторно использовались лишь стоки воды высокой чистоты – например, продувочная вода котлов или стоки после промывки обессоливающих установок. В настоящее время рассматривается возможность применения продувочной воды градирен, стоков обессоливающих установок и золоудаления.

Продувочная вода градирен и даже рассол обратноосмотических установок успешно очищаются мембранами систем микро- и ультрафильтрации. Отходы очистки можно подвергнуть кристаллизации. Очищенные стоки обратноосмотических установок используется в качестве добавочной воды в системах золоудаления и десульфатизационных установках.

На ТЭЦ High Desert в штате Калифорния применяют уникальную комбинацию осветления, фильтрации и обратного осмоса и планируют повторно использовать более 98 % продувочной воды градирен и других стоков.

В восточной части штата Техас введена ТЭС San Marcos мощностью 1100 МВт с четырьмя одновальными ПГУ KA24-1 компании ALSTOM Power и испарительными градирнями. Фирма Ionics обеспечила бессточную обработку продувочной воды градирен с повторным использованием не менее 98 % ее исходного количества. Для обработки были применены ультрафильтрационная, двухступенчатая обратноосмотическая и электродиализная установки, конденсатор и кристаллизатор. Остатки после обработки в виде кека вывозятся на лицензированную свалку. При полной нагрузке ТЭС система обработки стоков производит около 3 тыс. м³/сут. обессоленной воды, которая используется в качестве добавочной. Стоимость системы водоподготовки и обработки стоков составляет около 10 млн дол. Эта сумма включает в себя проектирование, инжиниринг, поставку оборудования, монтаж и наладку.

Другой тенденцией в энергетике является полное исключение очистки стоков на электростанциях с передачей этой функции муниципальным станциям очистки, которые затем поставляют очищенную воду для любых электростанций, а так же привлечение к подготовке воды внешних фирм.

Если устаревшая водоподготовительная установка электростанции уже не удовлетворяет предъявляемым требованиям, то при решении вопроса о целесообразности ее модернизации или замены учитывается большое число факторов. Обессоливающая установка старейшей шотландской АЭС Chapelcross мощностью 200 Мвт была введена в 1955 г. За прошедшие годы качество используемой сырой воды ухудшилось, а потребность в ней возросла. Увеличились расходы и на ремонт вследствие снижения надежности установки. Результаты технико-экономических расчетов показали, что оптимальным вариантом в данном случае будет заключение долгосрочного контракта на обслуживание этой АЭС с английской компанией Ecolochem International Inc. Контракт предусматривает снижение расходов на эксплуатацию и ремонт водоподготовительной установки (ВПУ), замену используемой водопроводной воды на речную при минимуме капитальных затрат на оборудование. Новая система водоподготовки была установлена на АЭС в январе 2000 г.

Следует сказать, что при выполнении ВПУ внешними фирмами [43] различают четыре основных категории обслуживания: аварийное (при выходах из строя станционных ВПУ или нехватке обработанной воды), временное, длительное или гибридное.

Потребность в аварийном обслуживании возникает при механических повреждениях системы водоподготовки, проблемах с ионитами, увеличении содержания в сырой воде твердых растворимых частиц, течах труб котла или конденсатора и увеличении в связи с этим числа продувок и т. д.

Временное обслуживание планируется заранее и рассчитывается для эффективного производства воды заданного качества в требуемом количестве и по приемлемой цене. Такое обслуживание может быть долгосрочным или дополнительным в связи с временным увеличением потребности в воде.

Длительное обслуживание продолжается год или более. Его обычно и имеют в виду, когда говорят об обслуживании внешними фирмами.

Гибридное обслуживание является комбинацией трех предыдущих. При этом система включает в себя как принадлежащее заказчику оборудование, так и оборудование внешней компании. Например, электростанции может принадлежать обессоливающая установка, а внешней компании – фильтрационная и обратноосмотическая установки, которые обслуживаются ее же персоналом.

Наиболее популярно длительное обслуживание. Оно позволяет электростанции работать более эффективно, сократив персонал и сконцентрировав внимание на основном производстве. Появляется возможность использования нового оборудования без капитальных затрат; расходы на эксплуатацию и обслуживание становятся более предсказуемыми; проведение регенерации фильтров вне территории электростанции улучшает экологическую обстановку; отпадает необходимость обучения персонала новым технологиям.

Атомная электростанция Chapelcross заключила контракт на длительное обслуживание. Ее новая система водоподготовки состоит из:

- приемного бака для речной и водопроводной воды, в который вводятся химикаты для корректировки значения pH, биоциды и коагулянт;
- многослойных фильтров для снижения содержания бактериальных и коллоидных материалов и общих органических соединений;
- одноходовой обратноосмотической установки с ацетатцеллюлозными мембранами;
- четырехячейковой установки с газопроницаемыми мембранами и из мобильных обессоливающих установок MobileFlow компании Ecolochem.

Со времени пуска система работает очень хорошо. Электропроводимость воды после обратноосмотической установки составляет менее 8 мкСм/см. Мобильные обессоливающие установки между заменами дают 30 тыс. м³ воды.

Электропроводимость воды после системы водоподготовки составляет 0,055 мкСм/см, содержание кремнезема – около 10⁻⁷ %, общих органических соединений – менее 10⁻⁵ %, растворенного O₂ < 0,5·10⁻⁴ %. Расходы на эксплуатацию и ремонт этой системы сократились на 15 ÷ 20 %.

Контрольные вопросы и задания

1. Чем определяется выбор метода осуществления процесса разделения и оптимальной конструкции аппарата?
2. Перечислите возможные направления усовершенствования технологии обессоливания воды.
3. Поясните суть процессов коагуляции, из каких стадий они состоят?
4. Какие виды коагулянтов, применяемых для водоочистки Вам известны?
5. Перечислите преимущества и недостатки тонкопленочных композитных мембран.
6. Назовите электропроводность умягчённой воды, прошедшей систему водоподготовки.
7. Назовите известные Вам методы повышения эффективности процессов разделения и очистки веществ.

ГЛАВА 3. РАСЧЕТЫ МЕМБРАННЫХ, ОБМЕННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Среди большого числа способов разделения изотопов и тонкой очистки веществ эффективными являются обменные и электрохимические, в частности с применением ионообменных материалов. Простота и высокая эффективность суммарного или отдельного извлечения из растворов, реализуемая в большом диапазоне масштабов (от лабораторных колонок и тонких слоев до промышленных фильтров), явились причиной прочной позиции данных методов в науке и технике.

§ 1. Расчёт скорости движения фронта концентрационной волны

Рассмотрим процесс электрохимической регенерации при движении ионов, во время которого замещаемый ион A и замещающий ион B образуют фронт волны.

Фронтальное движение может возникнуть тогда, когда впереди быстрых ионов есть медленные, т. е. при условии $\alpha \leq 1$ (см. выражение (68)). Тогда для плотности электрического тока можно записать уравнение [11]:

$$\frac{i}{F} = C_E \left(J_A \bar{u}_A + J_B \bar{u}_B \right). \quad (88)$$

Условие электронейтральности:

$$J_A + J_B = 1. \quad (89)$$

Уравнение материального баланса [10] для ионов A :

$$\frac{\partial J_A}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \left(J_A \bar{u}_A \right). \quad (90)$$

Уравнение сохранения заряда:

$$\operatorname{div} \vec{r} = 0 \quad (91)$$

В одномерном случае решения системы (68), (88) – (90) даёт уравнение, описывающее распределение концентрации ионов A :

$$\frac{\partial J_A}{\partial \tau} = \frac{i}{F C_E} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\alpha J_A}{1 - (1 - \alpha) J_A} \right\}. \quad (92)$$

$J_A = \frac{C_A}{C_E}$, при $J_A = const$ получим расчётное уравнение для определения скорости движения фронта:

$$\frac{\partial J_A}{\partial \tau} = - \frac{i}{F C_E} \left\{ \frac{\alpha \left(1 - [1 - \alpha] J_A \right) + \alpha [1 - \alpha] J_A}{\left\langle 1 - (1 - \alpha) J_A \right\rangle^2} \right\} = \quad (93)$$

$$= - \frac{i}{F C_E} \left\{ \frac{\alpha}{\left\langle 1 - (1 - \alpha) J_A \right\rangle^2} \right\}.$$

Таким образом: $X_0^2 = - \frac{i}{F C_E} \frac{\alpha}{\left\langle 1 + (1 - \alpha) J_A \right\rangle^2}$ (94)

где $X_0^2 = V$ – скорость движения точки фронта.

В выражении (94) минус указывает на уменьшение концентрации замещаемых ионов в процессе вытеснения зоной, обеднённой по лёгкому изотопу.

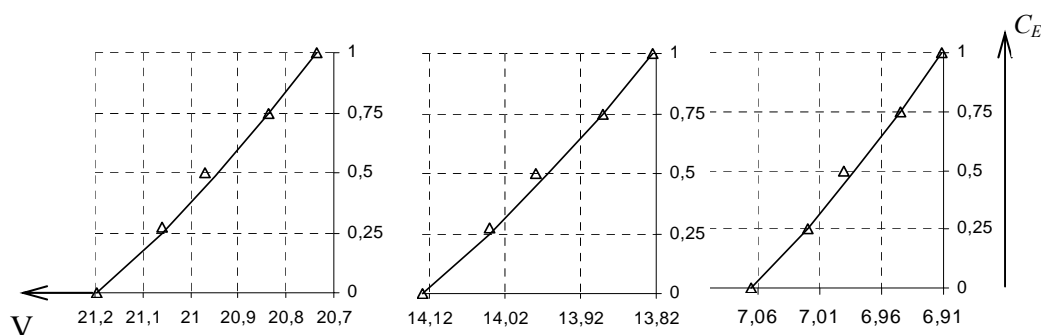


Рис. 19. Движение концентрационного фронта по длине межмембранного пространства при $i = 150 \text{ мА/см}^2$

Определим скорости перемещения концентрационного фронта по длине межмембранного пространства электродиализного аппарата (рис. 19). Так, например, при отношении подвижностей изотопов 1,01 (изотопы лёгких щелочных элементов) скорость движения зоны составляет $4 \div 8 \text{ см/ч}$ в зависимости от плотности тока, оптимальным является интервал $150 \div 300 \text{ мА/см}^2$. С учетом этого найдём оптимальные условия электропитания электродиализатора и конструктивные особенности аппарата.

Скорость движения фронта концентрационной волны по средней камере электродиализатора также во многом зависит от ионообменной ёмкости ионообменника и рН раствора. Анализ сравнительных показателей работы электродиализатора при изменении рН среды показывает, что процесс разделения целесообразно проводить в щелочной среде, где ниже затраты электроэнергии (см. табл. 14).

Таблица 14

Сравнительные показатели работы электро-диализатора в зависимости от вида ионообменной системы при $I = 6 \text{ A}$, $i = 150 \text{ mA/cm}^2$

Показатели работы электродиализатора	Ионообменная система:	
	Катионит – гидроокись	Катионит – соль металла
U , В	15	25,5
R , Ом	2,6	4,25
α , ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	0,05	0,03
σ , Вт · ч/мг-экв.	0,289	0,724

Из полученных результатов следует, что двухфазная ионообменная система может быть использована как среда для электромиграционного разделения, так и эффективное средство обращения потоков фаз, что расширяет области практического применения электроионитных процессов. Применение разделительных установок с электрохимическим обращением потоков фаз перспективно для процессов разделения изотопов, ионов с близкими свойствами и тонкой очистки веществ.

§ 2. Расчёт процесса деионизации никельсодержащих растворов

Очистка сточных вод промышленных предприятий актуальна в связи с постоянно увеличивающимся загрязнением окружающей среды. Одним из наиболее серьёзных источников загрязнения являются производства различных предприятий, в сбросных водах которых содержатся более десятка вредных веществ, в основном тяжёлые металлы. Для очистки сточных вод гальванических производств используют различные методы или их сочетания: реагентный, сорбционный (физико-химический), физический, электрохимический.

Для более глубокой очистки сбросных растворов перспективны электрохимические методы, позволяющие снизить концентрацию ионов металлов в выходных растворах до $0,1 \div 0,2 \text{ мг/л}$. Хорошие результаты показали также исследования по использованию электродиализаторов с межмембранным ионитовым заполнением для очистки сбросных растворов.

Извлечение ионов никеля из растворов никелирования гальванического производства проводится при заполнении средней камеры трёхкамерного электродиализатора смешанным слоем ионитов КУ-2×8 и АВ-17. В данном случае используется электродиализатор, принципиальная схема которого приведена на рис. 1, с размерами катионитовой (МК-40) и анионитовой мембран (МА-40) 15,5 × 31 см и межмембранным расстоянием 0,9 см. Средняя камера заполнялась смесью набухших ионитов: катионита КУ-2×8 в Н⁺-форме и анионита АВ-17 в ОН⁻-форме, в соотношении 1:1,4 по весу, соответственно.

Исследования проводятся при прикладываемых напряжениях 40 ÷ 100 В. Предварительно оценивается время движения ионов никеля под действием постоянного электрического поля:

$$t_u = \frac{d_k}{V_u} = \frac{d_k \cdot F}{\mathcal{G}_u \cdot E} = \frac{d_k \cdot L_{AK} \cdot F}{\mathcal{G}_u \cdot U}, \quad (95)$$

где d_k – межмембранное расстояние в средней камере; V_u – скорость движения ионов; F – число Фарадея; E – напряженность постоянного электрического поля; \mathcal{G}_u – подвижность иона; U – прикладываемое напряжение; L_{AK} – межэлектродное расстояние.

Время прохождения ионов никеля в вертикальном направлении с потоком раствора:

$$t_p = \frac{H_k}{V_p}, \quad (96)$$

где H_k – высота рабочего пространства средней камеры; V_p – линейная скорость движения раствора.

Для нормальных условий переноса ионов должно соблюдаться равенство:

$$t_u = t_p, \quad (97)$$

когда время переноса ионов в горизонтальном направлении (t_u) равно времени переноса в вертикальном направлении.

Тогда необходимый объёмный расход раствора через среднюю камеру:

$$Q_p = \omega_k \cdot d_k \cdot V_p \cdot f = \frac{\omega_k \cdot H_k \cdot \mathcal{G}_u \cdot U \cdot f}{L_{AK} \cdot F}, \quad (98)$$

где ω_k – ширина средней камеры; f – коэффициент пористости, $f = 0,4$.

Затем, с учётом указанных оценок и исходных концентраций никеля выбираются рабочие расходы растворов через среднюю камеру, которые составляют $1 \div 8$ л/ч. Результаты представлены в табл. 15, 16 (расход раствора 1,2 л/ч).

Таблица 15

Изменение удельного сопротивления раствора (ρ), выходящего из средней камеры электродиализатора

Время работы, t, мин.	U, В			
	60		100	
	I, А	ρ , кОм · см	I, А	ρ , кОм · см
0	0,40	0,96	0,8	0,96
30	0,36	6,55	1,0	18,00
60	0,38	12,60	1,1	27,00
90	0,42	18,00	1,1	30,00

Таблица 16

*Изменение концентрации ионов никеля (C_{Ni}) и удельного сопротивления (ρ) исследуемых растворов**

Камера электродиализатора	U, В			
	60		100	
	C_{Ni} , мг/л	ρ , кОм · см	C_{Ni} , мг/л	ρ , кОм · см
Анодная	0,0025	0,162	0,0975	0,080
Катодная	0,8750	0,504	1,1500	0,450
Средняя	не обнаружено	18,000	не обнаружено	30,000

* Концентрация никеля в исходном растворе 8,58 мг/л, время работы электродиализатора 1,5 ч.

Концентрация ионов никеля в растворах определяется фотоколориметрическим методом. Проведённые исследования показали, что при электродиализе в смешанном слое ионитов происходит эффективное удержание ионов никеля в ионообменной насадке с последующим перемещением их в катодную камеру электродиализатора, поскольку поглощаемые катионитом ионы металла перемещаются по зёрнам ионита под действием постоянного электрического поля. Одновременно с этим происходит перенос тех же ионов по свободному пространству между зёрнами ионита из раствора, проходящего через это пространство в процессе перемещения через слой ионообменной насадки.

§ 3. Определение критической скорости и объёмного расхода в многокамерном электродиализе

Обессоливание воды в производственных условиях осуществляется с использованием многокамерных электродиализаторов, изготовленных из электроизоляционного полимерного материала и разделенных на секции чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами, как это показано на рис. 20.

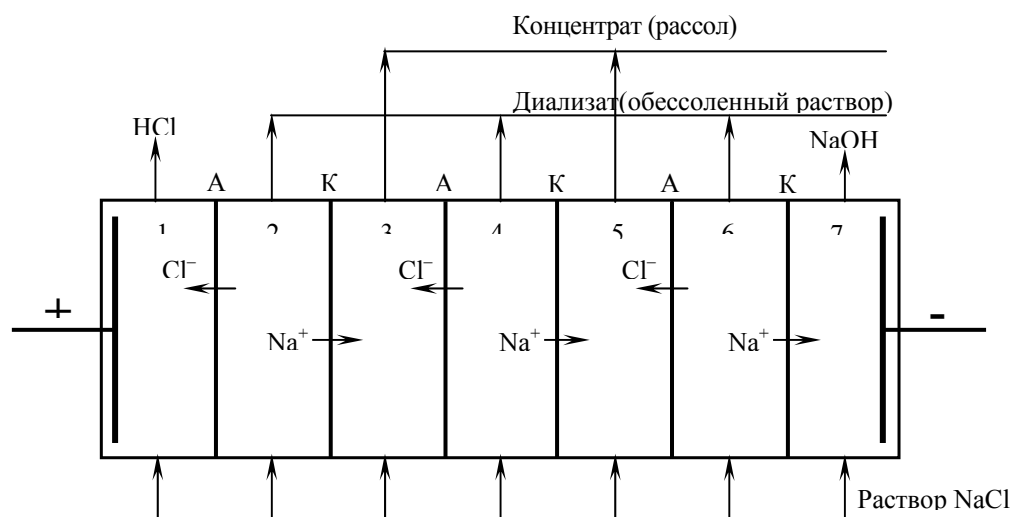


Рис. 20. Схема проточного многокамерного электродиализатора.
Обозначения: А, К – анионитовая, катионитовая мембраны

Анод аппарата, работающий в условиях сильной коррозии, изготавливается из платинированного титана, поэтому для экономии дорогостоящего материала и снижения габаритов промышленных установок серийные электродиализаторы содержат сотни и даже тысячи секций, построенных по единому матричному образцу из чередующихся анионообменных и катионообменных мембран. Для иллюстрации принципа работы таких установок достаточно проанализировать функции семи-секционного аппарата. Исходный раствор (NaCl) подаётся во все камеры. При наложении на систему градиента электрического потенциала из каждой четной секции электродиализатора, называемой секцией деионизации (обессоливания) – 2, 4, 6, катионы мигрируют к катоду и переносятся постоянным электрическим током через катионообменные мембраны в нечетные секции – 3, 5, 7. Дальнейшая электромиграция катионов к катоду ограничена малопроницаемыми для них анионообменными мембранами. Анионы из растворов секций деионизации – 2, 4, 6 мигрируют по направлению к аноду через анионообменные мембраны, однако на пути к аноду их миграцию ограничивают малопроницаемые

для анионов катионообменные мембраны и они накапливаются также, как и катионы, в нечетных секциях, которые называют секциями концентрирования (рассольными).

Таким образом, в чётных камерах происходит деминерализация раствора, а в нечётных (кроме крайних) – его концентрирование. В катодной камере раствор подщелачивается, а в анодной камере подкисляется. В результате растворы равных концентраций, поступающие во все секции, почти удваивают концентрацию в секциях концентрирования – 3, 5, а концентрация вытекающего раствора из секций деионизации близка к нулю. На выходе мы получаем два потока: поток, очищенный от ионов (диализат) и поток с повышенной концентрацией соли (рассол).

При определении оптимальных условий процесса необходимо учитывать критические значения потоков концентрата и диализата. Если скорость подвода вещества в камеры электродиализатора будет меньше критической, то возникает явление поляризации мембран, а также разложение воды с образованием ионов водорода H^+ и гидроксидов OH^- , которые начинают участвовать в процессе переноса тока. В результате выход по току падает, т. е. уменьшается перенос извлекаемых из раствора ионов. Для устранения данных явлений проводится расчёт критического значения расхода ($Q_{кр}$) по каждой линии: диализата и концентрата, в зависимости от числа ячеек на линии (n_d или n_k):

$$Q_{кр} = \frac{V_{кр} \omega d n}{0.278 S}, \quad \left[\frac{см^3}{с} \right] \quad (99)$$

$V_{кр}$ – критическая скорость движения раствора; ω – ширина камеры электродиализатора; d – межмембранное расстояние; n – число ячеек на линии диализата и концентрата (n_d или n_k); S – число ступеней обессоливания.

Скорость подвода вещества к ячейке электродиализатора ($V_{яч}$) выбирается с точки зрения создания условий депольаризации, когда её значение не ниже критической скорости ($V_{кр}$):

$$V_{яч} \geq V_{кр} \quad (100)$$

Критическая скорость определяется из графика (рис. 21), построенного на основе определения оптимальной плотности тока в аппарате:

$$V_{кр} = \frac{k' i_{опт}}{C_{ср} d}, \quad \left[\frac{см}{с} \right] \quad (101)$$

$i_{опт}$ – оптимальная плотность тока; $C_{ср}$ – средняя концентрация соли; k' – коэффициент, определяемый графически.

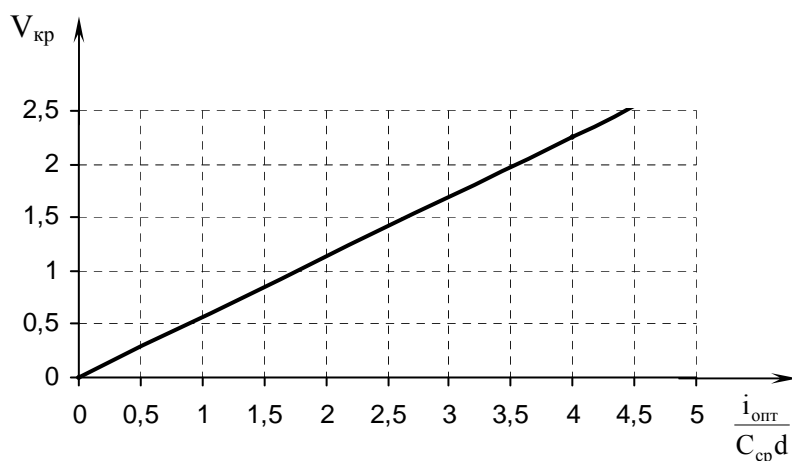


Рис. 21. График определения критической скорости подвода вещества к ячейке электролизатора

Средняя концентрация соли определяется по формуле:

$$C_{cp} = \frac{C_0 - C_1}{\ln \frac{C_0}{C_1}}, \quad \left[\frac{\Gamma}{\text{л}} \right] \quad (102)$$

C_0 – начальная концентрация соли; C_1 – конечная концентрация соли.

Таблица 17

Измеряемая величина	МК-40	МА-40	Раствор
Толщина образца, ℓ (см)	0,07	0,05	0,1
Удельное эл. сопротивление, ρ (Ом·см)	234	340	79,5

Оптимальная плотность тока находится из соотношения:

$$i_{опт} = \sqrt{\frac{1.042 \times 10^{-4} \frac{d_m}{P Y}}{0.46 \times 10^{-3} r_{cp} \frac{d_p}{m}}}, \quad \left[\frac{\text{А}}{\text{см}^2} \right] \quad (103)$$

d_m – стоимость 1 см² мембраны; P – эффективная площадь мембраны, 0,7 ÷ 0,9; Y – срок службы мембраны, 1 год; d_p – стоимость электроэнергии; m – коэффициент полезного действия; r_{cp} – среднее эл. сопротивление ячейки, определяется с учётом удельно-го сопротивления (ρ) и толщины (ℓ) в расчёте на мембраны и раствор:

$$r_{cp} = (\rho_{МА} \cdot \ell_{МА} + \rho_{МК} \cdot \ell_{МК} + 2\rho_p \cdot \ell_p) \cdot M \quad (104)$$

M – коэффициент, учитывающий увеличение эл. сопротивления в ячейке при наличии прокладок в электродиализаторе, $2 \div 3$

Значения ρ и ℓ определяются по табл. 17.

§ 4. Расчет водоподготовительной установки

Водоподготовительные установки электростанций являются крупнейшими производителями обессоленной и умягченной воды для собственных нужд, подпитки теплосетей и других потребителей. Хотя новые методы хозяйствования и стимулировали работу по снижению потерь воды, пара и конденсата, водоподготовительные установки электростанции России ежегодно вырабатывают свыше 260 млн т. обессоленной воды и свыше 870 млн т. умягченной. В России, как и подавляющем большинстве других стран, для обессоливания используется либо метод химического обессоливания с применением ионообменных материалов, либо термический с применением энергетических испарителей. Метод умягчения воды на ионообменных фильтрах [5] является основным и используется в 75 % случаев из 100. В США широкое распространение получили обратноосмотические технологии обессоливания, которые в других странах только начинают использовать.

Традиционным для отечественных технологий химического обессоливания является применение двух- и трехступенчатых схем водоподготовки [36], которые комплектуются большим количеством параллельноточных ионообменных фильтров с арматурой, контрольно-измерительными приборами и фронтowymi трубопроводами.

Фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени для Na-катионирования используются на водоподготовительных установках промышленных и отопительных котельных для обработки воды с относительно малой карбонатной жесткостью. Образование бикарбоната натрия в этом случае не требует чрезмерного увеличения продувки котлов, а щелочность котловой воды не увеличивается более чем на $15 \div 20$ %.

В ряде случаев Na-катионирование комбинируют с другими методами обработки, что снижает щелочность Na-катионированной воды до нужной величины. С этой целью применяется параллельное, последовательное Na-катионирование или совместное H-Na-катионирование, предварительное известкование обрабатываемой воды с последующим Na-катионированием, Na-катионирование с последующим подкислением.

Цикл работы фильтра состоит из следующих операций: умягчение, взрыхление, регенерация, отмывка. Рабочий цикл фильтра заканчивается, когда жесткость фильтрата превышает $0,1$ мг-экв/кг.

Умягчение воды путем обмена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на эквивалентное количество ионов Na^+ ионитовой загрузки происходит при поступлении

воды в фильтр под давлением 0,6 МПа и прохождении ее через слой катионита в Na-форме в направлении сверху вниз.

Взрыхление предназначено для устранения уплотнения катионита, препятствующего свободному доступу регенерационного раствора к его зернам.

Регенерация катионита для обогащения его ионами Na^+ производится 5 ÷ 8%-м раствором NaCl.

Отмывка катионита после регенерации производится неумягченной водой до тех пор, пока содержание хлоридов в фильтрате не станет примерно равным содержанию их в отмывочной воде.

Фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени для Na-катионирования представляют собой вертикальный однокамерный цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса, нижнего и верхнего распределительных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки (рис. 22).

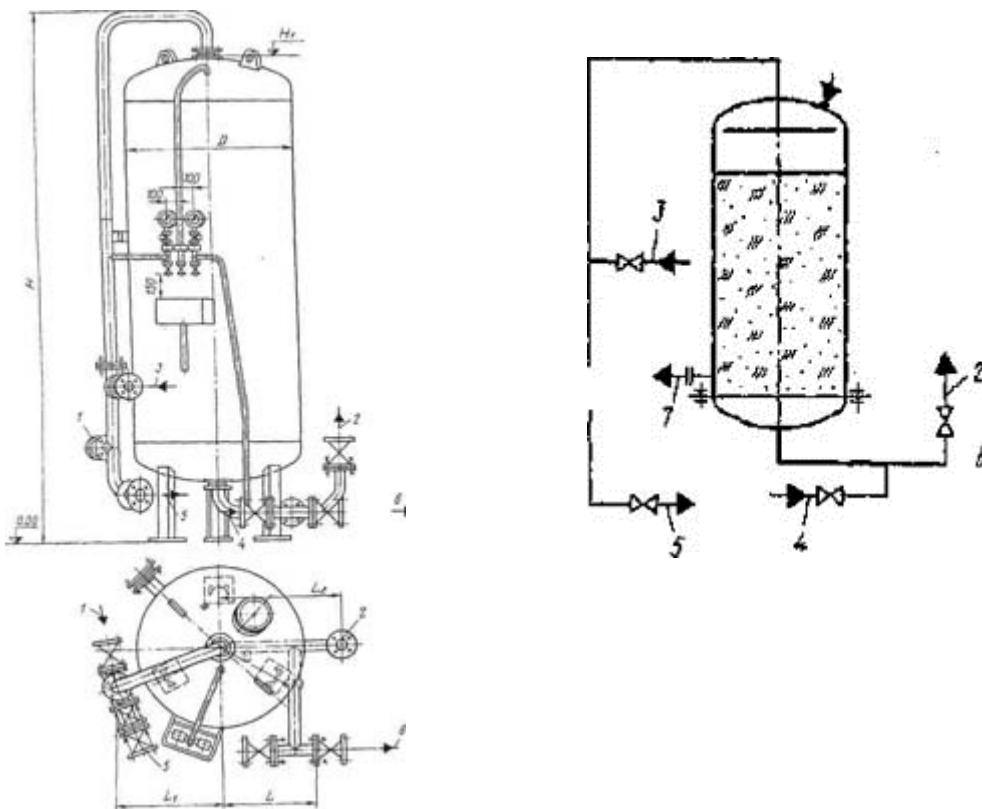


Рис. 22. Фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени для Na-катионирования ФИПаI-1,0-0,6-Na-1 и ФИПаI-1,4-0,6-Na-2

Корпус сварной – из листовой стали, с эллиптическими штампованными верхним и нижним днищами. Нижнее распределительное устройство представляет собой трубчатую систему с колпачками типа

К-500. Штуцера на отводах направлены к днищу и за счет разной длины «копируют» форму днища. Верхнее распределительное устройство, выполненное в виде перфорированного стакана, предназначено для подвода исходной воды, регенерационного раствора и отвода взрыхляющей воды. Корпус и трубопроводы фронта фильтров, а также нижнее распределительное устройство изготавливаются из углеродистой стали. Верхнее распределительное устройство выполняется из полиэтилена, а целевые колпачки – из полимеров.

Таблица 18

Обозначение по схеме и чертежу	Назначение трубопровода или штуцера	Присоединительный размер D_y , мм, фильтра ФИПаI-1,0-0,6-Na-1
1	Подвод исходной и отмывочной воды	50
2	Отвод обработанной воды	50
3	Подвод регенерационного раствора	50
4	Подвод разрыхляющей воды	50
5	Отвод взрыхляющей воды	50
6	Отвод регенерационного раствора, отмывочной воды и первого фильтрата	50
7	Гидровыгрузка фильтрующего материала	80

Фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени для Н-катионирования предназначены для замены катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ исходной воды на катионы H^+ в схемах умягчения и химического обессоливания воды, используются на водоподготовительных установках промышленных и отопительных котельных

В зависимости от требований к качеству обработанной воды и от состава исходной метод Н-катионирования осуществляется в схемах Н-катионирования с «голодной» регенерацией фильтров, Н-Na-катионирования (параллельного и последовательного) и частичного или полного обессоливания. Цикл работы фильтра состоит из следующих операций: умягчение, взрыхление, регенерация, отмывка. Рабочий цикл фильтра заканчивается при проскоке катионов натрия в фильтрат.

Умягчение воды происходит при поступлении ее в фильтр под давлением 0,6 МПа и прохождении через слой катионита в Н-форме в направлении сверху вниз. При этом катионит поглощает из воды ионы

Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ в соответствии с принятой схемой обработки, обменивая их на ион H^+ и разрушая бикарбонатный ион. Анионы солей постоянной жесткости в процессе водород-катионирования образуют эквивалентное количество минеральных кислот.

Взрыхление предназначено для устранения уплотнения катионита, препятствующего свободному доступу регенерационного раствора к его зернам. Регенерация катионита для обогащения его ионами H^+ производится 1 ÷ 2%-м раствором H_2SO_4 .

Отмывка ионообменного материала от регенерационного раствора и продуктов регенерации производится в направлении сверху вниз.

Фильтры ионитные параллельно-точные первой ступени для H -катионирования представляют собой вертикальный однокамерный цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса, нижнего и верхнего распределительных устройств, трубопроводов, запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки.

Корпус фильтра цилиндрический, сварной, из листовой стали с фланцевым разъемом. Фланцевый разъем корпуса фильтра дает возможность осуществлять монтаж и ремонт всех устройств, находящихся внутри корпуса фильтра, наносить противокоррозионное покрытие. Нижнее распределительное устройство трубчатого типа со щелевыми колпачками К-500. Штуцера на отводах направлены к днищу и за счет разной длины «копируют» форму днища. Корпус и трубопроводы фронта фильтра изготавливаются из углеродистой стали, внутренние поверхности, соприкасающиеся с агрессивной средой, подлежат защите коррозионно-стойким покрытием. Верхнее распределительное устройство выполняется из полиэтилена; нижнее распределительное устройство – из коррозионно-стойкой стали; щелевые колпачки – из полимерных материалов.

Фильтры ионитные параллельно-точные второй ступени для Na -катионирования используются на водоподготовительных установках электростанций, промышленных и отопительных котельных и предназначены для глубокого умягчения исходной воды, а также улавливания проскоков солей жесткости после первой ступени обработки.

Умягчение происходит следующим образом: вода, прошедшая обработку на Na -катионитных фильтрах первой ступени, под давлением 0,6 МПа поступает в Na -катионитный фильтр второй ступени и проходит через слой зернистого ионообменного материала в направлении сверху вниз. При этом катионит поглощает из воды ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , обуславливающие ее жесткость, и заменяет их эквивалентным количеством ионов Na^+ .

Фильтры ионитные параллельно-точные второй ступени для Na -катионирования представляют собой вертикальный однокамерный цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса, нижнего и верхнего

распределительных устройств, трубопроводов и запорной арматуры, пробоотборного устройства и фильтрующей загрузки (рис. 22). Корпуса фильтров сварные из листовой стали, с эллиптическими штампованными верхним и нижним днищами.

Верхнее распределительное устройство в виде перфорированного стакана предназначено для подвода исходной воды, регенерационного раствора и отвода взрыхляющей воды. Нижнее распределительное устройство фильтра – трубчатого типа со щелевыми колпачками. Штуцера на отводах направлены к днищу и за счет разной длины «копируют» форму днища. Корпус и трубопроводы фронта фильтра изготавливаются из углеродистой стали. Верхнее распределительное устройство выполняется из полиэтилена. В нижнем распределительном устройстве трубчатая система – стальная, щелевые колпачки – из полимеров.

Фильтры ионитные параллельно-точные второй ступени для Н-катионирования предназначены для улавливания катионов Na^+ в схемах полного химического обессоливания в качестве второй и третьей ступени Н-катионирования и используется на водоподготовительных установках электростанций, промышленных и отопительных котельных.

Для загрузки ионообменных фильтров водоподготовительных установок [31] ежегодно приобретают $6 \div 7$ тыс. т. отечественных и $2.2 \div 2.8$ тыс. т. импортных ионообменных смол, стоимость которых превышает 20 млн дол. США. Для регенерации фильтрующей загрузки [37] обессоливающих и водоумягчительных ионообменных фильтров в год расходуется около 150 тыс. т. серной кислоты, 80 тыс. т. едкого натрия и около 240 тыс. т. поваренной соли. Поскольку эксплуатационные расходы реагентов на регенерацию ионитов в $2 \div 4$ раза превышают стехиометрическое количество, большая часть этих реагентов в виде жидких нейтральных стоков оказываются в поверхностных водоемах и водотоках.

Все эти проблемы в значительной мере могут быть решены с помощью противоточной регенерации ионообменных фильтров. В настоящее время выполнен большой объем исследований, разработаны научно-технические основы, отработана конструкция и подобраны соответствующие современным требованиям комплектующие изделия, необходимые для создания современных противоточных фильтров. Научно обоснованы и экспериментально подтверждены предельная скорость фильтрования, расход блокирующей воды, режимы взрыхления, регенерации и отмывки. Для этих целей Таганрогское АО «Красный котельщик» серийно выпускает катионитные и анионитные противоточные фильтры диаметром $2,0 \div 3,4$ м.

Водоподготовительные установки (ВПУ) России насчитывают многие тысячи параллельноточных фильтров. Разработаны технология

их переоборудования в противоточные фильтры и перевод ВПУ на работу в режиме скоростной противоточной технологии ионирования. Эта технология была реализована на Новочеркасской ГРЭС, Нижнекамской ТЭЦ-1, ВПУ-700 ТЭС-1 Архангельского ЦБК и на ряде других менее масштабных объектов. Результаты эксплуатации реконструированных установок соответствуют результатам, полученным при применении фильтров заводского изготовления, и не уступают фильтрам лучших зарубежных компаний (Rohm&Haas, Dow Chemical).

Цех химической водоподготовки состоит из водоподготовительной установки с полным химическим обессоливанием воды и предназначен для подготовки воды, идущей в качестве добавки к питательной воде.

Источником водоснабжения служит река Томь (анализ сырой воды р. Томь представлен в табл. 19).

Таблица 19

Анализ воды реки Томь

Наименование определения	Проба 1	Проба 2
рН	8,08	8,03
Аммиак, мг/дм ³	0,510	0,185
Щ. гид., мг-экв/дм ³	0	0
Щ. карб., мг-экв/дм ³	0	0
Щ. бикарб., мг-экв/дм ³	1,0	1,4
Щ. общая, мг-экв/дм ³	1,0	1,4
Хлориды, мг/дм ³	5,0	5,5
Сульфаты, мг/дм ³	45,16	12,45
Фосфаты, мг/дм ³	0,55	0,21
Нитраты, мг/дм ³	5,77	4,22
Нитриты, мг/дм ³	0,14	0,17
Железо, мг/дм ³	1,677	0,25
Медь, мг/дм ³	0,028	0,02
Алюминий, мг/дм ³	0,275	0,039
Крем. общая, мг/дм ³	56,3	12,9
Кальций, мг/дм ³	18,04	20,04
Магний, мг/дм ³	3,65	3,4
Окисляемость	6,4	3,36
Мутность	73,8	3,04
Цветность, град	25	10
Взв. вещества, мг/дм ³	84	0
Натрий, мг/дм ³	4,6	6,7
Калий, мг/дм ³	1,3	0,8
Нефтепродукт	0,14	0,09

Обработка воды производится по схеме:

1. Коагулирование в осветлителе, где оседают в шлам органические вещества;
2. Фильтрация на механических фильтрах, где вода осветляется;
3. Н-катионирование на фильтрах 1 ступени, где все соли воды переходят в кислоты слабые и сильные, и удаляются катионы;
4. Частичное обессоливание на низкоосновных анионитовых фильтрах 1 ступени, где удаляются все сильные кислоты.
5. Удаление свободной угольной кислоты в декарбонизаторе.
6. Н-катионирование на фильтрах 2-й ступени, где удаляются остаточные катионы натрия.
7. Обескремнивание на высокоосновных фильтрах 2-й ступени.

На химводоочистку поступает вода после конденсаторов турбин с $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и сырая вода, которая подогревается до $t = 30 \div 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ и подается в осветлитель. Из осветлителя коагулированная вода самотеком поступает в бак коагулированной воды, из которого перекачивается насосами через механические фильтры на Н-катионитовые фильтры 1 ступени, а затем на анионитовые фильтры 1 ступени. Частично обессоленная вода подвергается декарбонизации и из декарбонизатора сливается в бак частично обессоленной воды. Из бака насосами частично обессоленная вода подается на Н-катионитовые фильтры 2-й ступени, затем на анионитовые фильтры 2-й ступени и по линии обессоленной воды поступает в турбинный цех.

Исходные реагенты и ионообменные смолы, применяемые для процесса водоподготовки можно подразделить по их назначению:

- 1) в качестве реагента для коагуляции принят сернокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$;
- 2) механические фильтры загружены дробленным антропоцитом с диаметром зерен $3 \div 5\text{ мм}$;
- 3) Н-катионитовые фильтры 1 ступени загружены сульфоуглем с диаметром зерен $0,8 \div 1,2\text{ мм}$ марки СК-1 или СМ-1;
- 4) Н-катионитовые фильтры 2 ступени загружены катионитом марки КУ-2×8;
- 5) анионитовые фильтры 1 ступени загружены низкоосновным анионитом марки АН-31;
- 6) анионитовые фильтры 2 ступени загружены высокоосновным анионитом марки АВ-17×8.

Работа фильтра любой ступени состоит из взрыхления, регенерации, отмывки и фильтрования:

- Регенерация Н-катионитовых фильтров 1 ступени производится путем пропуска через него $1 \div 1,5\%$ раствора серной кислоты

(H₂SO₄). При концентрации раствора кислоты выше 2 % создается опасность загипсовывания катионита.

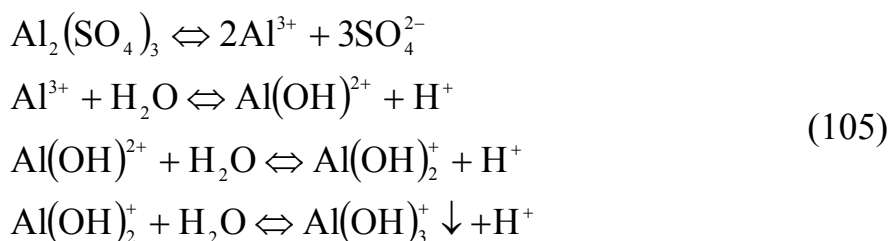
- Регенерация Н-катионитовых фильтров 2 ступени производится 3 ÷ 4 % раствором той же серной кислоты.
- Регенерация анионитовых фильтров 1 и 2 ступени производится путем пропуска через него раствора щелочи NaOH 1,5 ÷ 2,5 % и 5 ÷ 6 % соответственно.

Аммиак NH₄ вводят в трубопровод обессоленной воды постоянно насосами дозаторами для предотвращения углекислотной коррозии тракта трубопровода и для поддержания рН воды. Проектная производительность водообессолевающей установки 135 т/ч.

§ 4.1. Осветлитель

В качестве коагулянта для ускорения выпадения взвеси обычно используют Al₂(SO₄)₃·18H₂O. Действие сернокислого алюминия основывается [18] на его гидролизе, заканчивающемся образованием геля Al₂(OH)₃ и свободной углекислоты.

Ход реакции, после введения в воду Al₂(SO₄)₃:



Образующаяся гидроокись Al(OH)₃ представляет собой коллоидное вещество, частицы которого имеют положительный заряд. Между тем коллоиды, содержащиеся в природной воде (гуминовые кислоты, кремнекислота и др.), заряжены отрицательно. Это ведет к нейтрализации зарядов частиц обоих коллоидов, вызывающей их взаимную коагуляцию с образованием хлопьев.

Ионы водорода, выделившиеся после гидролиза сернокислого алюминия, связываются с находящимися в природной воде бикарбонатными ионами:



Благодаря этому кроме осветления воды достигается понижение ее карбонатной жесткости на 0,7 ÷ 1 мг-экв/л с одновременным таким же повышением некарбонатной жесткости воды.

Скорость гидролиза коагулянта зависит от температуры воды (резко уменьшается при низкой температуре) и от величины рН. При повы-

шении рН (более 8,2) частицы $Al(OH)_3$ получают отрицательный заряд, хлопья гидроокси алюминия не образуются и процесс осветления воды замедляется.

Анализ состава осветленной воды представлен в табл. 20.

Необходимое количество коагулянта на 30 дней, вводимого для обработки воды, можно ориентировочно определить из выражения:

$$D = 2 \cdot 100 \cdot 24 \cdot 30 \cdot 114 \cdot 0.5 = 8208, \text{ [кг]} \quad (107)$$

D – необходимое количество коагулянта на 30 дней;

2 – количество осветлителей;

100 – производительность осветлителя;

114 – удельный вес $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$;

0,5 – доза коагулянта в период полноводия.

Таблица 20

Состав осветленной воды

Наименование определения	Проба 1	Проба 2
рН	7,74	7,67
Аммиак, мг/дм ³	0,22	0,13
Щ. гид., мг-экв/дм ³	0,00	0,00
Щ. карб., мг-экв/дм ³	0,00	0,00
Щ. бикарб., мг-экв/дм ³	1,00	0,90
Щ.общая, мг-экв/дм ³	1,00	0,90
Хлориды, мг/дм ³	4,50	5,00
Сульфаты, мг/дм ³	31,07	41,56
Фосфаты, мг/дм ³	0,17	0,12
Нитраты, мг/дм ³	4,93	3,72
Нитриты, мг/дм ³	0,03	0,03
Железо, мг/дм ³	0,42	0,06
Медь, мг/дм ³	0,02	0,01
Алюминий, мг/дм ³	0,11	0,225
Крем.общая, мг/дм ³	14,00	4,90
Кальций, мг/дм ³	22,04	18,04
Магний, мг/дм ³	1,22	4,82
Окисляемость	2,00	1,52
Мутность	5,40	0,23
Цветность, град	15,00	8,00
Взв. вещества, мг/дм ³	0,00	0,00
Натрий, мг/дм ³	4,80	6,90
Калий, мг/дм ³	1,30	0,80
Нефтепродукт	0,11	0,08

§ 4.2. Механические фильтры

Механические фильтры предназначены для очистки воды от механических примесей и от остаточного шлама при коагуляции. Работа механического фильтра состоит из взрыхления и фильтрования.

Взрыхление осуществляется для удаления механических загрязнений, осевших на поверхности и в толще фильтрующего материала в процессе фильтрации воды через фильтр. Взрыхление длится 25 ÷ 30 минут с использованием коагулированной водой (расход воды до 240 ÷ 260 т/ч). Взрыхление фильтра заканчивается, когда промывочная вода станет совершенно прозрачной. Вода после взрыхления механического фильтра поступает на 1-й осветлитель предочистки.

Н-катионитовые фильтры 1-й ступени.

Н-катионитовые фильтры 1-й ступени предназначены для поглощения всех катионов, содержащихся в обрабатываемой воде, и замены их обменным катионом водорода, имеющимся в Н-катионите.

Фильтры загружены сульфугоглем с диаметром зерен 0,8 ÷ 1,2 мм марки СК-1 или СМ-1. Необходимый объем сульфугогля для загрузки первой ступени определяется по формуле:

$$W_{H1} = \frac{\alpha_1 \cdot Q_{\text{сут}} \cdot \sum K}{n \cdot E_{\text{раб}}} = \frac{1,2 \cdot 3240 \cdot 25,7}{4 \cdot 300} = 83,268 \quad (108)$$

$\alpha_1 = 1,1 \div 1,35$ – коэффициент учета воды на собственные нужды установки;

$Q_{\text{сут}} = 135000 \text{ кг/ч} = 135 \text{ м}^3/\text{ч} = 3240 \text{ м}^3/\text{сут.}$;

$\sum K = 25,7$ – сумма катионитов в обессоленной воде, [г-экв/ м³];

$n = 4$ – число фильтроциклов в сутки;

$E_{\text{раб}} = 250 \div 300$ – рабочая объемная емкость сульфугогля (г-экв/ м³);

При высоте загрузки $h = 2,5$ метра суммарная площадь сульфугольных фильтров будет:

$$\sum F_1 = \frac{W_{H1}}{h} = \frac{83,268}{2,5} = 33,3072, [\text{м}^2]. \quad (109)$$

Выбираем четыре рабочих фильтра площадью по 7,5 м² и один резервный тех же размеров. Общая площадь составит:

$$\sum F_1 = 7,5 \cdot 5 = 37,5, [\text{м}^2]. \quad (110)$$

Скорость фильтрования воды при нормальном режиме:

$$g_{\phi} = 10 \div 25 \text{ [м/ч]} \quad (111)$$

Считаем, что колпачковый дренаж в фильтрах должен быть заменен щелевыми отверстиями. При наружном диаметре труб ответвлений равном 50 мм, общее число щелей найдем по формуле:

$$n_{щ} = \frac{F \cdot 3 \cdot 10^6}{400 \cdot 3.14 \cdot b \cdot d} = \frac{7.5 \cdot 3 \cdot 10^6}{4 \cdot 10^2 \cdot 3.14 \cdot 0.5 \cdot 50} = 716.561, \quad (112)$$

F – площадь фильтра, м²;

b – ширина щели = 0,5 мм;

d – диаметр отверстий = 50 мм.

Полученное число щелей должно быть равномерно распределено по длине всех труб ответвлений. Скорость фильтрования воды через Н-катионитовые фильтры 1 ступени должна быть не более 30 м/ч.

Анионитовый фильтр 1-й ступени.

Анионитовые фильтры 1-й ступени предназначены для удаления из обрабатываемой воды анионов сильных кислот SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- . Загружены фильтры анионитом марки АН-31.

Расчетная скорость фильтрации анионитовых фильтров определяется по формуле:

$$g_p = \frac{E_{\text{раб}} \cdot h_A - 5 \cdot h_A \cdot A}{T \cdot A + 0.02 \cdot E_{\text{раб}} \cdot \ln A - 0.1 \cdot A \cdot \ln A}, \quad (113)$$

$E_{\text{раб}} = 1300 \div 1500$ – рабочая объёмная емкость АН-31, [г-экв/ м³].

$h_A = 2,5$ – высота загрузки анионитовых фильтров;

$A = 17$ – содержание анионов сильных кислот в исходной воде;

$A = \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} = 2,37 + 14,63 = 17$ г-экв/м³

$T = 336$ – продолжительность работы каждого фильтра между регенерациями.

$$g_p = \frac{1400 \cdot 2.5 - 5 \cdot 2.5 \cdot 17}{336 \cdot 17 + 0.02 \cdot 1400 \cdot \ln 17 - 0.1 \cdot 17 \cdot \ln 17} = \frac{3287.5}{5786.513511} = 0.568 \text{ [м/ч]}. \quad (114)$$

Площадь анионитовых фильтров:

$$\sum F_{A1} = \frac{\theta_{\text{сум}}}{n \cdot T \cdot g_p} = \frac{3240}{336 \cdot 0.568} = 17. \quad (115)$$

Принимаем три рабочих фильтра и один резервный площадью $7,5 \text{ м}^2$ каждый. Общая площадь рабочих фильтров:

$$\sum A_1 = 7,5 \cdot 3 = 22,5 \text{ м}^2. \quad (116)$$

Н-катионитовые фильтры 2-й ступени.

Н-катионитовые фильтры 2-й ступени предназначены для более глубокого поглощения катионов, содержащихся в частично обессоленной воде и «проскочивших» в незначительных количествах перед отключением на регенерацию Н-катионитовых фильтров 1-й ступени. Фильтры загружены катионитом КУ-2×8.

Рабочая обменная емкость КУ-2×8 составляет $400 \div 500 \text{ г-экв/м}^2$.

Объем катионитовой загрузки получаем:

$$W_{H2} = \frac{\alpha_1 \cdot Q_{\text{сум}} \cdot \sum K}{n \cdot E_{\text{раб}}} = \frac{1,2 \cdot 3240 \cdot 25,7}{9 \cdot 500} = 22,2048. \quad (117)$$

При высоте загрузки $h = 1,5 \text{ м}$, площадь фильтров 2-й ступени будет равна:

$$\sum F_2 = \frac{W_{H2}}{h} = \frac{22,2048}{1,5} = 14,8. \quad (118)$$

Принимаем два рабочих фильтра площадью $7,05 \text{ м}^2$ каждый. Скорость фильтрования воды для второй ступени можно повысить до 50 м/ч .

Анионитовые фильтры 2-й ступени.

Анионитовые фильтры 2-й ступени предназначены для удаления из обрабатываемой воды анионитов кремневой кислоты H_2SiO_3 . Загружаются высокоосновным анионитом марки АВ-17×8.

Расчетная величина обменной способности:

$$E_{\text{рас}} = E_{\text{раб}} - 0,5 \cdot g \cdot C_{\text{SiO}_3}^{2-} = 420 - 0,5 \cdot 8 \cdot 0,63 = 417,48, [\text{г-экв/м}^3] \quad (119)$$

g —удельный расход осветленной воды в м^3 на 1 м^3 загрузки.

$C_{\text{SiO}_3}^{2-} = 0,63 \text{ мг-экв/л}$, содержание $C_{\text{SiO}_3}^{2-}$ в исходной воде.

$$W_{A2} = \frac{Q_{\text{сум}}}{n \cdot T \cdot g_p} = \frac{3240}{30 \cdot 4,235} = 25,50, [\text{м}^2] \quad (120)$$

При высоте загрузки $h=1,5 \text{ м}$, площадь фильтров будет равна:

$$\sum F_{A2} = \frac{W_{A2}}{h} = \frac{25,50}{1,5} = 17. \quad (121)$$

Принимаем два рабочих фильтр и один резервный площадью 7,1 м² каждый. Тогда при работе фильтров скорость фильтрования:

$$Q_p = 15 \div 30 \text{ м/ч.}$$

Кроме фильтров можно считать основным оборудованием ионитовых обессоливаемых установок следующее [3]:

1. Кислотное хозяйство для обеспечения регенерации Н-катионитовых фильтров.
2. Щелочное хозяйство для обеспечения регенерации анионитовых фильтров.
3. Декарбонизатор.
4. Баки для воды и растворов.
5. Трубы.
6. Арматура.
7. Контрольно-измерительные приборы.

§ 4.3. Декарбонизатор

Декарбонизатор – аппарат скрубберного типа, служащий для удаления свободной углекислоты, выделяющейся в процессах Н-катионирования или подкисления воды. В водоподготовительных установках получили распространение декарбонизаторы двух типов: с насадками из колец Рашига размером 25×25×3 и деревянно-хордовой насадкой.

К недостаткам декарбонизаторов с хордовой насадкой следует отнести большой удельный расход воздуха, небольшую удельную поверхность десорбции, требующую увеличение габаритов декарбонизатора, неудобство изготовления на месте монтажа щитов с тонкой подгонкой размеров, неудобство в эксплуатации при перегрузки тяжелых, набухших в воде щитов.

Декарбонизаторы с насадками из керамических колец Рашига позволяют уменьшить площадь и высоту декарбонизатора, уменьшить расход воздуха и одновременно получить более глубокий эффект декарбонизации, кроме того кольца Рашига более долговечны и удобны в эксплуатации при загрузке их в металлический корпус с противокоррозионным покрытием.

Удаление свободной углекислоты из воды.

Удаление угольной кислоты производится путем аэрации [18], т. е. вода поступает в верхнюю часть декарбонизатора и распыляется по кольцам Рашига вниз, а воздух двигается навстречу воде, захватывая с собой угольную кислоту.

Удаление угольной кислоты необходимо для:

- создания более экономичных условий эксплуатации сильноосновного анионита, т. к. угольная кислота хорошо поглощается анионитом, а для ее регенерации требуется дополнительное количество каустической воды;
- использования емкости поглощения сильноосновного анионита прямо по назначению, т. е. для удаления из воды только кремневой кислоты;
- получения воды глубоко обескремненной, т. к. угольная кислота, поглощаясь анионитом, резко снижает его емкость поглощения по кремневой кислоте;
- предотвращения коррозии бетонных сооружений и металлических труб, т. к. избыточная свободная (или агрессивная) углекислота весьма активна.

Содержание свободной углекислоты в воде перед декарбонизатором найдем по формуле:

$$(\text{CO})_n = (\text{CO}_2)_{\text{исх}} + 44Щ = 74,7 + 44 \cdot 2,5 = 184,7 \approx 190 \text{ мг/л}$$

$$(\text{CO}_2)_{\text{исх}} = (\text{CO}_2)_{\text{таб}} \cdot \beta \cdot \tau = 90 \cdot 0,83 = 74,7 \text{ мг/л, где } (\text{CO}_2)_{\text{таб}} = 90 \text{ мг/л;}$$

$\beta = 1$ – поправка на солесодержание (солесодержание воды 200 мг/л);

$\tau = 0,83$ – поправка на температуру.

$Щ = 2,5$ – щелочность исходной воды в мг-экв/л.

Площадь требуемой поверхности насадки:

$$F_{\text{нас}} = \frac{G}{Ж_{\kappa} \cdot \Delta C_{\text{p}}} = \frac{190}{2,6 \cdot 0,015} = 4871,8, [\text{м}^2] \quad (123)$$

$G = (\text{CO}_2)_n$ – количество углекислоты подлежащей удалению.

$Ж_{\kappa} = 2,6$ – карбонатная жесткость воды перед Н-катионитовыми фильтрами 1-й ступени, [мг-экв/л].

$\Delta C_{\text{cp}} = 0,015 \text{ кг/м}^3$ – средняя движущая сила процесса десорбции, зависящая от перепада концентраций удаляемого газа в H_2O и в омываемом ее воздухе.

Диаметр декарбонизатора: $d_b = 7,5 \text{ м}$

Площадь поперечного сечения декарбонизатора:

$$f_{\text{д}} = \frac{Q_{\text{сум}}}{P_o} = \frac{3240}{60} = 54, [\text{м}^2] \quad (124)$$

P_o – плотность орошения на 1 м^2 площади декарбонизатора в $\text{м}^3/\text{ч}$.

Высота слоя насадки в декарбонизаторе определим в зависимости от содержания CO_2 и от типа насадки: $h_{\text{нас}} = 4$ м

Вентилятор декарбонизатора должен обеспечивать подачу удельного расхода воздуха 30 м^3 на 1 м^3 воды.

Расход воздуха на декарбонизацию:

$$Q_{\text{возд}} = Q_{\text{сут}} \cdot 30 = 3240 \cdot 30 = 97200, [\text{м}^3/\text{ч}].$$

Необходимый напор, развиваемый вентилятором, определяется с учетом сопротивления насадки из колец Рашига, которое принимается равным 30 мм. вод. ст. на 1 м высоты слоя насадки, а также величины прочих сопротивлений, составляющих $30 \div 40 \text{ мм. вод. ст.}$

Аэродинамическое сопротивление декарбонизатора:

$$H_{\text{д}} = h_{\text{нас}} \cdot 30 + 40 = 4 \cdot 30 + 40 = 160, \text{ мм. вод. ст.}$$

§ 4.4. Регенерация

Регенерирующие растворы используют:

1. Исходную воду для Н-катионитовых фильтров.
2. Частично обессоленную воду (после анионитовых фильтров первой ступени) для анионитовых фильтров второй ступени.

Анализ обессоленной воды представлен в табл. 21.

Таблица 21

Состав обессоленной воды

Наименование определения	Содержание
Щ.общая, мкг-экв/дм ³	10
Хлориды, мг/дм ³	0,01
Железо, мг/дм ³	0,231
Медь, мг/дм ³	—
Алюминий, мг/дм ³	0,02
Кремнекислота, мг/дм ³	0,02
Окисляемость	0,8

Таблица 22

Максимально допустимые содержания примесей в питательной воде

Показатель	Номинальное давление за котлом, кг/см ³ (МПа)	
	100 (9,8)	140 (13,8)
Общая жесткость, не более [мкг-экв/дм ³]	3	1
рН, не более	9.1 ± 0.1	9.1 ± 0.1

Показатель	Номинальное давление за котлом, кг/см ³ (МПа)	
	100 (9,8)	140 (13,8)
Содержание кремнекислоты, не более [мкг-экв/дм ³]	120	60
Содержание натрия, не более [мкг-экв/дм ³]	не нормируется	50
Содержание соединений железа, не более [мкг-экв/дм ³]	30	20
Содержание соединений меди перед деаэратором, мкг-экв/дм ³ не более	5	5
Содержание растворенного кислорода в воде после деаэратора, мкг-экв/дм ³ не более	10	10
Суммарное содержание нитритов и нитратов, мкг-экв/дм ³ не более	20	20
Содержание нефтепродуктов, мкг-экв/дм ³ не более	300	300

Нормы качества питательной воды представлены в табл. 22.

Расход воды на собственные нужды.

Расход воды для приготовления регенеративных растворов:

$$Q_p = \frac{24 \cdot Q_{\text{час}}}{10^4} \left(\frac{\sum K \cdot a_1}{b_1} + \frac{\sum A \cdot a_2}{b_2} \right), [\text{м}^3/\text{сут}] \quad (125)$$

$\sum K$ – сумма катионов в фильтрате анионитовых фильтров первой ступени, в г-экв/м³ (0,3 г-экв/м³)

$\sum A$ – сумма анионов сильных кислот:

$$\sum A = \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} = 2,37 + 14,63 = 17 \text{ г-экв/м}^3$$

a_1, a_2 – удельный расход 100 % кислоты в г-экв и щелочи соответственно, $a_1 = 120$ г/г-экв, $a_2 = 60$ г/г-экв.

b_1, b_2 – концентрация регенерирующих растворов, $b_1 = 1 \div 1,5$ %, $b_2 = 2 \div 2,5$ %.

$$Q_p = \frac{24 \cdot 3240}{10^4} \left(\frac{0,3 \cdot 120}{1,5} + \frac{17 \cdot 60}{2,5} \right) = 3359,2, [\text{м}^3/\text{сут}] \quad (126)$$

Расход воды на взрыхление ионита в фильтрах второй ступени:

$$Q_{взр} = 0.06 \cdot t_b \left(m_1 \cdot n_1 \cdot F_{H1} \cdot \varpi_1 + m_2 \cdot n_2 \cdot F_{A1} \cdot \varpi_2 + m_3 \cdot n_3 \cdot F_{H2} \cdot \varpi_3 + m_4 \cdot n_4 \cdot F_{A2} \cdot \varpi_4 \right) \quad (127)$$

t_b – продолжительность взрыхления (30 ÷ 40 мин).

n_1, n_3 – число регенераций каждого из катионитовых фильтров первой, второй ступени за сутки;

n_2, n_4 – число регенераций каждого из анионитовых фильтров первой, второй ступени за сутки;

m_1, m_2, m_3, m_4 – количество фильтров соответствующих групп;

$\varpi_1, \varpi_2, \varpi_3, \varpi_4$ – интенсивность взрыхления ионита в фильтрах (3,8 ÷ 4),

F_{H1}, F_{H2} – площади Н-катионитовых фильтров (m^2).

$$\begin{aligned} Q_{взр} &= 0.06 \cdot 40 \cdot (4 \cdot 7.5 \cdot 4 + 3 \cdot 7.5 \cdot 4 + 2 \cdot 7.05 \cdot 4 + 2 \cdot 7.1 \cdot 4) = \\ &= 775.68 \text{ [м}^2\text{/сут]}. \end{aligned}$$

Регенерационное хозяйство ионитовой установки.

Необходимую емкость цистерн для хранения запаса концентрированной H_2SO_4 (при условии доставки ее железнодорожными цистернами) найдем по формуле:

$$W_{ц} = \frac{Q_{сут} \cdot \sum K \cdot a \cdot m}{10^4 \cdot b \cdot \gamma} = \frac{3240 \cdot 25.7 \cdot 30 \cdot 0.35}{10^4 \cdot 1.5 \cdot 1.84} = 32 \text{ м}^3 \quad (128)$$

a – расход регенерата;

b – концентрация реагента (1 ÷ 1,5 %);

m – число дней на которое предусмотрен запас реагента (30 суток);

Контрольные вопросы и задания.

1. Исходя из каких величин можно определить время движения ионов под действием электрического поля в электродиализаторе?
2. Из каких условий выбирается скорость подвода вещества к ячейке электродиализатора? Поясните на примере.
3. Как определяется критическая скорость при деионизации растворов методом электродиализа?
4. Определить критическую скорость и критический расход раствора в семисекционном аппарате по линии диализата и концентрата при следующих исходных данных: $\omega = 4,3$ см, $d = 0,7$ см, $C_0 = 0,6 \div 4,5$ [г/л], $C_1 = 0,3$ г/л.

5. Запишите формулу, определяющую скорость движения точки фронта концентрационной волны по рабочей камере электродиализатора с межмембранным заполнением ионообменным материалом.
6. Проведите расчёт, используя выражение, полученное в п.1 для следующих условий: ёмкость смолы $C_E=5,5$ мг-экв/см³, подвижность 1,01 (изотопы лёгких щелочных элементов), плотность тока 10 мА/см², при изменении относительной концентрации в диапазоне $(1 \div 0)C_E$.
7. Проведите расчёт трёхступенчатой ионитовой установки производительностью 1450 м³/сут. при перепаде концентраций на входе и выходе установки: $C_0 = 34$ мг-экв/л, $C_1 = 0,6$ мг-экв/л.
8. Чем определяется величина загрузки Н-катионитового фильтра первой ступени обессоливания?
9. От каких величин зависит скорость фильтрации на анионитовых фильтрах?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосова Э.Г., Иванов А.Г., Гутнокова Р.И., Пудикова Л.В. Усовершенствование режима эксплуатации химводоочистки Волгоградской ТЭС // Водоснабжение и санитарная техника, 2000. – № 7. – С. 22–24.
2. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
3. Вергун А.П., Пуговкин М.М., Шаров Р.В. Разделение изотопов и тонкая очистка веществ электроионитными и обменными методами. Учебное пособие. – Томск: Изд. ТПУ, 2000. – 68 с.
4. Волжанский А.И., Константинов В.А. Регенерация ионитов. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
5. Воронов В.Н., Петрова Т.И. Проблемы организации вводно-химических режимов на тепловых электростанциях // Теплоэнергетика. – 2002. – № 7. – С. 2–3.
6. Гельферих Ф. Иониты. – М.: Изд. ин. лит-ры., 1962. – 490 с.
7. Герзон В.М. и др. Управление водоподготовительным оборудованием и установками. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 232 с.
8. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. Электромембранное разделение смесей. – Киев: Наук. думка, 1992. – 183 с.
9. Гребенюк В.Д., Соболевская Т.Т., Махно А.Г. Состояние и перспективы развития методов очистки сточных вод и гальванических производств // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 5. – С. 407–421.
10. Гребенюк В.Д. Электродиализ. – Киев: Техніка, 1976. – 160 с.
11. Гребенюк В.Д. Электродиализное опреснение природных вод // Ж. Всесоюзного хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1987. – Т. 32. – № 6. – С. 648–652.
12. Григоров О.Н., Козьмина З.П., Маркович А.В., Фридрихсберг Д.А. Электрокинетические свойства капиллярных систем. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1956. – 352 с.
13. Гурвич С.М., Кострикин Ю.М. Оператор водоподготовки. – М.: Энергоиздат, 1981. – 304 с.
14. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П. Повышение эффективности реагентной обработки воды на водоподготовительных станциях // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 5. – С. 11–14.
15. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. – М.: Химия, 1978. – 352 с.

16. Заболоцкий В.И. и др. Развитие электродиализа в России // Информационно-аналитический журнал «Мембраны». – 2000. – № 4. – С. 2–17.
17. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990.– 256 с.
18. Коженев. Очистка питьевой и технической воды. – М.: Издат. Литры по строительству, 1971. – 304 с.
19. Корольков Н.М. Теоретические основы ионообменной технологии. 1968 г. – Рига: Лиесма, 1968. – 296 с.
20. Колотыркин Я.М. О проблемах физикохимии мембранных процессов // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, № 6. – С. 873–875.
21. Кульский Л.А., Гребенюк В.Д., Савлук О.С. Электрохимия в процессах очистки воды. – Киев: Техніка, 1987. – 222 с.
22. Ларин Б.М., Бушуев Е.Н. Бушуева Н.В. Технологическое и экологическое совершенствование водоподготовительных установок на ТЭС // Теплоэнергетика. – 2001. – № 8. – С. 23–27.
23. Меквабишвили Т.В., Лукьянова Н.Л., Гефтер Е.Л. Ионитное умягчение воды перед её обессоливанием электродиализным методом // Химия и технология воды. – 1996. – Т. 18. – № 3. – С. 258–269.
24. Пасков В.В. Применение водных растворов технического моющего средства на основе сульфомалеинового ангидрида для очистки внутренних поверхностей нагрева котлов // Теплоэнергетика. – 2002. – № 7. – С. 71–73.
25. Первов А.Г., Дудкин Е.В., Рудакова Г.Я., Хаханов С.А., Антипов В.В. Производство и сервис систем водоподготовки с применением мембран // Водоснабжение и санитарная техника. – 2000. – № 5. – С. 17–19.
26. Первов А.Г., Резцов Ю.В., Кандаурина Л.М. Мембранная технология в подготовке питьевой воды // Водоснабжение и санитарная техника – 1995. – № 11.
27. Потапченко Н.Г., Савлук О.С. Использование ультрафиолетового излучения в практике обеззараживания воды // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13. – № 12. – С. 1117–1129.
28. Полимерные мембраны. Рулонные фильтрующие элементы. Каталог АО «Мембраны». – Владимир, 1998. – 17 с.
29. Саломонов А.А. Развитие методов водоподготовки за рубежом // Теплоэнергетика. – 2003. – № 7. – 76 с.
30. Соловьев В.Е., Фролов К.И., Чипкина Л.С. Опыт применения новых коагулянтов на основе солей алюминия на станциях водоподготовки г. Перми // Водоснабжение и водоотведение: качество

- и эффективность: Тез. докл. междунар. науч.-практ. конф. – Кемерово, 1999.
31. Сперанский Л.В., Сперанский В.С. Анализ пригодности местных зернистых материалов для загрузки фильтровальных сооружений // Водоснабжение и санитарная техника. – 2001. – № 10. – С. 28
 32. Технологические процессы с применением мембран / под. ред. Р. Лейси и С. Леба. – М.: Мир, 1976. – 370 с.
 33. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. – Воронеж: ВГУ, 1989. – 175 с.
 34. Шапошник В.А., Мазо А.А., Фрелих П. Экологические аспекты глубокой очистки воды // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – № 11. – С. 2469–2483.
 35. Шельдешов Н.В., Ганыч В.В., Заболоцкий В.И. Числа переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды через катионообменные и анионообменные мембраны // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – № 1. – С. 15–19.
 36. Юргевский Е.Б. Современное отечественное водоподготовительное оборудование для обессоливания и умягчения воды на ТЭС // Теплоэнергетика. – 2002. – № 3. – С. 62.
 37. Ярошивская Н.В., Муравьев В.Р. Сопоставительная оценка загрузок водоочистительных фильтров // Химия и технология воды. – 2002. – Т. 24. – № 1. – С. 71.
 38. Danitls D. Powerplants learn to reuse, recycle // Power. – 2001. – Vol. 145. – № 5. – P. 45–54.
 39. Speth T.E., Miltner R.J. Technical note: adsorption capacity of GAC for synthetic organics // J. AWWA. – 1990. – V. 82. – № 2. – P. 72–75.
 40. Tucker M.E., Dominick S. Explore new technologies for RO pretreatment // Power. – 2000. – Vol. 144. – № 5. – P. 68–74.
 41. On-site water treatment for 1100-MW merchant // Gas Turbine World. – 2001. – Vol. 31. – № 1. – P. 24.
 42. Shaposhnik V.A., Kessore K. An early history of electro dialysis with permselective membranes // J. Membr. Sci. – 1997. – V. 136. – P. 35–39.
 43. Stewart A.J., Sperring S.T., Evaluating the economics of water treatment outsourcing // Power. – 2001. – Vol. 145. – № 6. – P. 67–72.
 44. Strathmann H.J. // Membr. Sci. – 1981. – V. 9. – № 1. – P. 121.

Учебное издание

ДОРОФЕЕВА Людмила Ивановна

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ
МЕМБРАННЫМИ, ОБМЕННЫМИ
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Учебное пособие

Научный редактор,
доктор физико-математических наук,
профессор *А.П. Вергун*

Редактор

Верстка


Дизайн обложки

Подписано к печати 04.07.2011. Формат 60x84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 6,46. Уч.-изд.л. 5,84.
Заказ 000-11. Тираж 35 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.