

## ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ И ИОНОВ МАРГАНЦА

V.Z. Abdrakhimov

## WATER PURIFICATION FROM HUMUS SUBSTANCES AND MANGANESE IONS

УДК: 502.55:621 (043)

*В статье изложены способы удаления из воды гумусовых веществ и ионов марганца электродиализом.*

*The article describes how to remove water from the humus substances and manganese ions by electro dialysis.*

В настоящее время проблема борьбы с «отравлением» органическими веществами ионитовых мембран, используемых в процессе электродиализа, решается с применением на стадии подготовки различных коагулянтов, окислителей (озона, хлора), адсорбентов (активных углей и ионитов). Нами для процесса электродиализа использовался модельный раствор, содержащий 0,05 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 30 мг/л фульвокислот (ФК) или 30 мг/л гуминовых кислот (ГК).

Для защиты от «отравления» мембран применялись методы окислительной деструкции (как метод подготовки перед электродиализом), реверса тока и использования ультрафильтрационных (УФ) мембран в качестве защитного слоя для анионитовой мембраны. Окислительную деструкцию проводили: 1) озono-воздушной смесью; 2) воздухом в сочетании с УФ-излучением; 3) озono-воздушной смесью в сочетании с УФ-излучением. Окислительному воздействию подвергали солевые растворы ФК в озонаторной колонке высотой 2 м и диаметром 50 см, через которую осуществлялся барботаж озono-воздушной смеси, концентрация озона в которой составляла 10 мг/л. Фотоокисление проводили лампой ОРТ-230, расположенной внутри озонаторной колонны, с одновременным барботажем через раствор озono-воздушной смеси. Фотоокислительная деструкция озонем солевых растворов ФК значительно эффективнее окислительного воздействия озono-воздушной смеси. С ее помощью в течение 2 часов достигается полное обесцвечивание раствора.

Электродиализ модельного раствора с продуктами фотоокислительной деструкции в течение 100 часов не сопровождается ростом напряжения на мембранах, что свидетельствует об отсутствии их «отравления».

Эффективным оказалось также применение реверсивного электродиализа. При реверсе тока с периодом 24 часа напряжения на мембране возвращается к исходному значению. Выход по току при этом равен  $0,92 \pm 0,04$ .

Наложение УФ-мембран (УАМ-50, УАМ-100, УАМ-300) в качестве защитного экрана на анионитовую мембрану МА-40 при электродиализе гумусодержащих растворов не дало эффекта, поскольку наблюдался рост напряжения на таких бислойных мембранах. Кроме того, подобные мембраны отличаются низкими значениями электропроводности. Применение УФ-мембран (типа УАМ) вместо анионитовых для электродиализа

гумусодержащих растворов позволяет избежать роста напряжения на мембранах, однако в этом случае солесодержание концентрата не превышает 30 г/л, что почти в 6 раз меньше солесодержания концентрата, полученного с ионитовыми мембранами МК-40 и МА-40.

Замена анионитовой мембраны на УФ-мембрану в электродиализаторе позволяет вести электродиализ коллекторно-дренажных вод с сохранением ГВ в диализаторе. Эти моменты хорошо согласуются с результатами других исследователей /15/.

Во всех случаях применения вышеописанных методов защиты анионитовых мембран от «отравления» электродиализ вели непрерывно в течение 72 часов в гальваностатическом режиме при  $t=10 \text{ мА/см}^2$ . Скорость протока в камерах обессоливания составляла 15-17 см/мин, в камерах концентрирования и электродных - 5-7 см/мин. Применение реверсивного электродиализа для переработки коллекторно-дренажных шахтных вод также сопровождается сохранением ГВ в диализате. Однако применение реверса тока вносит значительное осложнение в аппаратное оформление процесса.

СНиП 2.04.02-84 «Водоснабжение. Наружные сети и сооружения» регламентирует содержание  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в подаваемой на электродиализное опреснение воде на уровне 0,05 мг/л, что объясняется «отравлением» ионообменных мембран соединениями этих элементов.

По поводу одинакового (судя по ПДК) воздействия соединений  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  на ионообменные мембраны возникают некоторые сомнения. Во-первых, общеизвестно, что подвижность трехзарядных ионов в ионообменных материалах ниже, чем подвижность двухзарядных. Поэтому можно ожидать, что отрицательное влияние  $\text{Mn}^{2+}$  (распространенная в природных водах растворимая форма марганца) на катионитовые мембраны меньше, чем Fe. Во-вторых, в то время как гидролиз ионов железа с образованием малорастворимых соединений наблюдается уже в нейтральной среде, аналогичный процесс в случае марганца имеют место лишь при высоких значениях pH-8. Следовательно вероятность «отравления» ионитовых мембран путем отложения на их поверхности малорастворимых соединений в марганец содержащих растворах также ниже, чем в железосодержащих. И, наконец, образуя гораздо более прочные, чем марганец, комплексные соединения с гумусовыми веществами, которые сами по себе отрицательно влияют на ионитовые мембраны, железо, безусловно, более опасно для последних /16/.

Нами изучен перенос соединений марганца через гетерогенные мембраны МК-40 и МА-40 и выяснено влияние их на электрохимические характеристики

этих мембран при различных значениях pH опресняемого раствора.

Электродиализу подвергали раствор, содержащий 11,7 г/л NaCl и 10 мг/л  $Mn^{2+}$  (т.е. концентрация марганца в модельном растворе в 200 раз превышала его ПДК). Опыты проводили при плотности тока 1,0 А/дм<sup>2</sup>.

В процессе электродиализа контролировали внешний вид мембраны, удельное электрическое сопротивление и V-A характеристики мембран. Установлено, что в процессе электродиализа марганец содержащего раствора, имеющего pH=7,3, в течение 85 часов никаких видимых изменений мембран не происходит. Удельное электрическое сопротивление мембран при этом не только не увеличивается, но даже уменьшается. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1.

**Изменение удельного электрического сопротивления мембран**

Продолжительность опыта, ч	S, Ом см		S, Ом см	
	pH=7,3		pH=9,5	
	МК-40	МА-40	МК-40	МА-40
0	114	350	122	397
40	104	258	102	245
68	90	217	94	244
85	90	215	92	214
103			90	214

Изучение V-A характеристик мембран показало, что напряжение на мембранах не падает.

В процессе электродиализа марганец содержащего раствора, имеющего pH=9,5, в течение 103 часов на мембранах со стороны камеры обессоливания обнаруживается рыхлый бурый осадок (на мембране МК-40 в большем количестве, чем на мембране МА-40), который легко снимается с поверхности. Однако измерения удельного сопротивления мембран показали, что как в случае катионитовой, так и в случае анионитовой мембраны оно постепенно уменьшалось (табл. 1). В то же время уменьшалось и напряжение на мембранах.

Таким образом, при электродиализе марганец-содержащих растворов ухудшения электрохимических характеристик мембран не наблюдается. Поскольку при pH менее 8,7 (процессы гидролиза в окисления  $Mn^{2+}$  отсутствуют) не меняется и внешний вид мембран, то можно сделать вывод о возможности электродиализного опреснения растворов без предварительного удаления из них ионов Mn. Это очень важно в практическом отношении, поскольку полное удаление  $Mn^{2+}$  путем окисления его до  $Mn^{2+}$  происходит только при pH=9,5+10,0.

Для практической реализации результатов исследований на практике необходимо определить требуемого количества электродиализных аппаратов.

Расчет требуемого количества аппаратов для опреснения воды методом электродиализа сводится к определению силы постоянного тока, подводимого к

электродам установки, а также к выбору площади мембран и их числа.

Для коллекторно-дренажной воды, характерной для территории Кыргызстана, содержащей:

$$Na^+ - 1523 \text{ мг/л}; \text{СГ} - 1635 \text{ мг/л};$$

$$Ca^{2+} - 142 \text{ мг/л}; HCO_3^- - 622 \text{ мг/л};$$

$$Mg^{2+} - 145 \text{ мг/л}; SO_4^{2-} - 139 \text{ мг/л},$$

при общем солесодержании 4 г/л, средняя эквивалентность раствора составляет:

$$\bar{Э}_{ср} = \frac{4000}{123} = 32,5 \text{ мг/мг-же.}$$

Число SAR для этой воды - около 22, т.е. для полива она непригодна. Снижение солесодержания до 1 г/л, при котором SAR равно 4,5, позволит использовать эту воду для полива сельскохозяйственных культур.

В настоящее время самым крупным электродиализатором является аппарат ЭДА-1500x1000 производительностью 70 м<sup>3</sup>/ч. Аппарат содержит 300 рабочих ячеек, 3 электрода из платинированного титана (один электрод - промежуточный). Размер мембран 992x1492 мм, их полезная площадь - 880x1260 мм, толщина корпусной рамки - 1,2 мм, тип рамки - прямоточно-сетчатый с закладной сепараторной сеткой. Максимально допустимое напряжение постоянного тока на аппарате - 500 В, выход по току - 85%, максимальное давление на выходе - 0,3 МПа, съем соли за один проход при нормальной производительности - 30%, габариты - 1980x1615x1900 (длина, ширина, высота), масса с водой - 3125 кг, стоимость аппарата - 45124 руб., в ценах 1990 г.

Количество удаляемых солей составляет:

$$Q(C_n - C_k) = 70 \left( \frac{100}{32,5} \right) = 6461 \text{ г-экв/ч,}$$

где F - число Фарадея;  $\eta$  - выход по току; n - число рабочих камер.

$$[It] = \frac{26,8 \left( 123 \frac{1000}{32,5} \right) 70}{0,85 \cdot 300} = 679 \text{ Ач.}$$

При эффективной площади (S) мембран электродиализатора ЭДА- 1500x1000 1,1 м<sup>2</sup> плотность тока составляет:

$$i = \frac{I}{S} = \frac{679}{1,1 \cdot 10^4} = 0,062 \frac{\text{А}}{\text{см}^2} \approx 60 \text{ mA/cm}^2.$$

Известно (1), что величина предельной плотности тока в 0,1 и растворах хлоридов не превышает 10 мА/см<sup>2</sup>. Поэтому процесс обессоливания при плотностях тока, не превышающих предельное значение, необходимо осуществлять в несколько ступеней.

На первой ступени величина электрического тока равна:

$$I_1 = S_{\text{эф}} \cdot i,$$

где  $S_{эф}$  - эффективная площадь мембран, составляющая  $0,7 \times 99,2 \times 148,2 = 10260,4 \text{ см}^2$ ;  $i$  - предельная плотность тока в растворе концентрацией  $C_n \text{ мА/см}^2$ ;  
 $I_1 = 10360 \cdot 12,3 = 127,4 \text{ А}$ .

Концентрация раствора после деминерализации при токе  $I$  определяется из уравнения:

$$I t \eta = FQ(C_n - C_k),$$

откуда

$$C_k = C_n - \frac{I t \eta}{FQ}.$$

Таким образом, после первой ступени обессоливания воды:

$$C_k = 123$$

$$\frac{127,410,85 \cdot 300}{26,8 \cdot 70} = 106 \text{ мг} - \text{экв} / \text{л}.$$

На второй ступени обессоливания величина предельного тока:

$I = 10,5 \text{ ма/см}^2$ , а  $C_k = 106 - 14,7 = 91,3 \text{ мг-экв/л}$ :

В результате последовательных расчетов указанным способом установлено, что деминерализации воды с исходным солесодержанием  $4 \text{ г/л}$  до концентрации солей в очищенной воде  $1 \text{ г/л}$  должна

проводиться в девять ступеней. Для этого потребуется девять аппаратов ЭДА-1500х1000.

Стоимость воды  $B$  (руб/м<sup>3</sup>), опресненной на установке, состоящей из электродиализатора ЭДА-1500х1000, может быть определена следующим образом (II):

$$B = (0,42 A + 0,02 B + C) D,$$

где  $A$  - стоимость установки  $61300 \text{ м}^3/\text{год}$ , ее стоимости -  $407116 \text{ руб.}$ , стоимость опресненной воды с учетом амортизационных затрат эксплуатации составляла (в ценах 1990г.):

$$B = \frac{170988,72 + 6000}{61300} = 0,29 \text{ руб} / \text{м}^3.$$

**Выводы.**

Опреснение КДВ с числом SAR около 22 на электродиализаторе ЭДА-1500х1000 производительностью  $70 \text{ м}^3/\text{ч}$  можно обеспечить снижение значения числа SAR до 4,5.

#### Литература:

1. Гребенюк В.Д. Электродиализ.-Киев: Техника, 1976.-160с.
2. Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ., под ред. Р.Е. Лейси и С.Леб. - М.: Мир, 1976.-370с.
3. Van Wely J.W. Electrodialysis Reversal for surface and Waste Water desalination // Tech. Mitt. 1985.-V.78, N 12.-P.619-623.
4. Гребенюк В.Д., Стрижак Н.П., Славинская Г.В. Реверсивный электродиализ растворов, содержащих гуминовые и фульвокислоты. // Химия и технология воды,- 1987.-9, №6.-С.524-525.
5. Мельник Л.А., Меляева Б.К., Гребенюк В.Д., Евжанов Х.Н. Электродиализ марганецсодержащих растворов с применением гетерогенных мембран МК-40 и МА-40.// Химия и технология воды,- 1990.-12, №7.-С.630- 632.
6. Санин М.В. Применение электродиализных установок на железнодорожном транспорте // Научно-техн. реф. Сб. ЦНИИТЭМ МПС СССР,- Сер. Строительство. - Вып. 1 (107).-М., 1982,- С.20-24.
7. Смагин В.Н. Обработка воды электродиализом. - М.: Стройиздат, 1986.-171 с.
8. =  $0,29 \text{ руб/м}^3$ .
9. Гребенюк В.Д., Жигинас Л.Х. и др. Электросодержание и десорбция полиэлектролита ПЭ-1 на мембране МК-40 и изменение ее зарядовой селективности // Химия и технология воды.-1990.-12, №11. - С. 1024-1026.

Рецензент: д.т.н. Осмонов К.А.