

Мембранно-реагентная очистка воды

Научный руководитель – Свитцов Алексей Александрович

Зидан Ольга Дмитриевна

Студент (бакалавр)

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Факультет инженерной химии (ФИХ), Москва, Россия

E-mail: zidaneolga7@gmail.com

Добрый день,

Прошу Вас, если выберите нашу статью, оставить почту tecoas@yandex.ru в тезисе. (не zidaneolga7@gmail.com)

С уважением,
Ольга Зидан

p.s. формат изменился в списке литературы, мы можем прислать в формате Word, рисунки не прикрепятся. Есть готовая презентация.

Также, я свободно говорю на английском (жила, училась иам), готова выступить с докладом на английском.

Спасибо.

Мембранно-реагентная очистка воды

Свитцов А.А., Зидан О.Д., Тхурейн Со

РХТУ им. Д.И.Менделеева

кафедра мембранной технологии, Москва, Россия

Email : tecoas@yandex.ru

Очистка воды, будь то водоподготовка или переработка сточных вод, обычно заключается в необходимости удалять из воды вредные, лишние или токсичные компоненты. Но при этом нет необходимости выводить из неё балластные нейтральные, а иногда даже полезные вещества. Как правило, доля этих вредных компонентов в общей массе сухого остатка водной смеси очень мала, иногда исчезающе мала. Но водная смесь является крайне опасной или негодной для использования.

Для избирательного вывода из многокомпонентной водной смеси только целевых компонентов необходимы высокоселективные методы очистки, которых практически нет в промышленности или они сопряжены со вторичным загрязнением воды. Подчеркнём, что речь идёт о загрязнениях ионной и молекулярной природы, т.е. о растворах.

Необходимо учитывать, что любая очистка воды сопровождается образованием концентратов выводимых компонентов, вредность которых для окружающей среды многократно выше. В проектах очистных сооружений редко можно встретить технические решения по этой проблеме. Если в процессах дистилляции, обратного осмоса и электродиализа концентраты - это только компоненты самой смеси, то в остальных процессах в концентрат

попадает значительное количество вводимых дополнительно реагентов. Некоторая часть этих реагентов остаётся в очищенной от вредных компонентов воде (вторичное загрязнение), что снижает качество очистки.

Умягчение воды - одна из обязательных стадий любой водоподготовки во многих случаях является главной целевой задачей. Жёсткая вода содержит ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые за счёт поглощения водой углекислого газа образует малорастворимые карбонаты, которые при нагревании или концентрировании отлагаются на поверхностях, выводя оборудование из строя.

Эта проблема должна быть решена в энергетике, теплоснабжении, в пищевой промышленности, микроэлектронике, в биотехнологии, фармацевтике, в водоподготовке, в газодобывающей промышленности, ещё во многих отраслях. По статистическим данным, всего в мире умягчается около 15 млрд $\text{м}^3/\text{год}$, из воды выводится порядка 15 миллионов тонн солей кальция и магния.

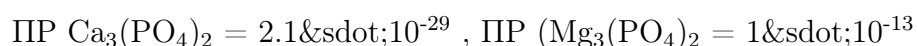
Сегодня умягчение воды проводят двумя методами. Первый - ионный обмен. Для этого катионообменную смолу сначала насыщают ионами Na^+ , пропуская через колонну раствор NaCl . Затем после промывки водой пропускают обрабатываемую воду, из которой выводятся ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , а со смолы в неё переходят ионы Na^+ . После насыщения смолы ионами жесткости проводят её регенерацию опять же концентрированным раствором NaCl . При выводе из воды 1 моля CaCl_2 надо затратить около 2.5 молей NaCl , т.е. количество вторичных отходов в 2.0-2.5 раза превышает количество полезных затрат реагентов. Решений по утилизации образующихся отходов нет. Капитальные и эксплуатационные затраты велики из-за высокой стоимости ионообменной смолы и химических реагентов.

Второй метод - реагентное умягчение. Он заключается во введении в раствор химических реагентов, образующих с ионами жёсткости нерастворимые осадки. Удаление осадков проводят обычно в жалюзийные отстойники. Для эффективной работы отстойников необходимо формирование крупнозернистого кристаллического осадка, что требует двух, трёх кратного избытка осадителя по отношению к расчётному стехиометрическому количеству. Избыток осадителя остаётся в умягчённой воде, являясь её вторичным загрязнителем. Жалюзийные отстойники - это крупногабаритное металлоёмкое дорогое оборудование. Решений по утилизации образующихся влажных осадков нет.

Наше предложение основано на использовании мембранного разделения модифицированной исходной смеси, что позволит добиться и высокой селективности, и снижения капитальных затрат, и возможности утилизировать образующиеся концентраты.

Химическая модификация заключается в добавлении в исходный раствор реагента, образующего с ионами жёсткости нерастворимое в воде соединение. Это могут быть сульфаты, карбонаты, оксалаты и фосфаты натрия. Был выбран последний реагент в виде тринатрийфосфата Na_3PO_4 по следующим причинам :

- образуются малорастворимые соединения со всеми ионами жёсткости с очень низкой величиной произведения растворимости :



- стоимость тринатрийфосфата меньше, чем оксалатной соли, у которой аналогичные свойства по растворимости;

- фосфаты Ca и Mg могут быть утилизированы, как простые фосфорные удобрения.

По мере добавления осадителя система проходит следующие этапы :

Ионы

Ca^{2+} , Mg^{2+}
Молекулы
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$,
 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$
Ассоциаты
по несколько молекул
Зародыши кристаллизации (до 1000 молекул)
Частицы кристаллические
 $d > 1$ мкм

Таково сегодня теория кристаллизации, которую применяют для соединений и минеральной, и органической природы, для кристаллизации из пересыщенных растворов при охлаждении, для отверждения расплавов. Всё же применяют и для объяснения действия ингибиторов кристаллизации, которые замедляют процесс. На самом же деле никакой теории не существует, множество фактов не может найти объяснения. И самое главное - причина (или механизм) образования ассоциатов и зародышей кристаллизации не выяснена.

Обнаружить и даже оценить их количество можно на фотоэлектроколориметре по величине оптической плотности водной смеси. На графике видны и момент появления частиц, и процесс их нарастания до состояния насыщения. Насыщение наступает практически при введении стехиометрического количества осадителя.

Размер частиц мы сейчас учимся определять, но очевидно, что они на порядки больше, чем размер молекул. Это значит, что их полностью можно задержать на пористой микрофильтрационной мембране.

Эту операцию мы проводили с помощью трубчатых керамических мембран отечественной компании «Керамик-фильтр». Испытания показали, что полное задержание частиц происходит на мембранах со средним размером пор около 200 нм (0.2 мкм).

Введение осадителя в исходной раствор следует проводить постепенно и при интенсивном перемешивании, чтобы избежать появления локальных зон пересыщения. Показано. Что скорость образования частиц довольно велика и для полной модификации раствора достаточно выдержки при перемешивании 2-3 минут.

Для предотвращения отложений частиц на поверхности мембраны необходимо соблюдать два условия :

- 1 - размер самых малых частиц должен быть больше размера самых больших пор ;
- 2 - модифицированный раствор необходимо прокачивать вдоль поверхности мембран со скоростью больше 1.5 м/сек.

При этих условиях частицы не попадают внутрь мембраны и не застревают на её поверхности.

Общий вид экспериментальной установки иллюстрирует процесс разделения. Насосом исходная смесь прокачивается последовательно через два последовательных мембранных элемента, умягчённая вода выводится, а концентрат возвращается в ёмкость. Постепенно в ней содержание частиц растёт, и по производительности мембран можно определить предельную концентрацию.

В зависимости удельной производительности мембран от концентрации частиц, концентрацию мы определяли весовым методом. Допустимо достижение ~ 80 г/л, что означает объём концентрата составит менее 1% от начального объёма смеси, т.е. 99% воды будет получено как продукт.

При промышленной реализации мембранно-реагентной технологии умягчения воды будут достигнуты следующие преимущества :

- 1 - расход осадителя значительно сокращается до расчётной стехиометрической величины
- 2 - умягчённая вода не претерпевает вторичного загрязнения избытком осадителя
- 3 - степень сгущения концентрата в несколько раз выше, чем в отстойниках, не требуется дополнительных фильтр-прессов для сгущения
- 4 - образующийся концентрат солей представляет собой практически готовые к реализации простые фосфорные удобрения
- 5 - компактность оборудования намного выше, рабочие площади, капитальные затраты - в десятки раз ниже

В России имеются отечественные производители мембран и мембранного оборудования. На фото представлены промышленные мембранные аппараты и установки с керамическими мембранами.

Литература

1. Технический справочник по обработке воды. Т.1. СПб. «Новый журнал». 2007. 775 с/
2. Свитцов А. А., Копылова Л. Е., Голованева Н. В. Особенности комбинированного реагентно-мембранного метода очистки минерализационных вод // *Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение*. — 2015. — № 5 (89). — С. 28-31.
3. Свитцов А.А., Копылова Л.Е, Голованева Н.В. Обзор технологий оценки эффективности антискалантов при обратноосмотическом разделении // *Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение*. -2019 - №8 - с. 20