

УДК 502.678.7+628.16

© 1991 г.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ*Шапошник В. А., Мазо А. А., Фрелих П.*

Рассмотрено влияние на экосистему продуктов крупномасштабной технологии получения ультрачистой воды для нужд электронной и радиотехнической промышленности. Дан сравнительный анализ дистилляционного, ионообменного и мембранного методов. Показано, что наиболее экологически целесообразным является мембранный метод глубокой очистки воды. Рассмотрены методы удаления нитратов из питьевой воды.

Библиография — 41 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2469
II. Дистилляционный метод глубокой очистки	2470
III. Ионообменный метод получения ультрачистой воды	2473
IV. Мембранный метод глубокой очистки воды	2478
V. Удаление нитратов из природных вод	2480

I. ВВЕДЕНИЕ

Получение ультрачистой воды превращается в одну из самых актуальных проблем химии и химической технологии в связи с определяющей ролью ее в производстве электронных приборов, интегральных схем, микропроцессоров и веществ особой чистоты. Процесс изготовления транзисторов, интегральных схем и микропроцессоров включает множество операций химической обработки, после которых требуется отмывка изделий предельно чистой водой. Существует прямая связь между чистотой воды и информационной емкостью интегральных схем. В частности, для получения информации в 64 Кбайта содержание органического углерода не должно превышать 500 мкг/л, а для достижения 4 Мбайт требуется использовать воду с концентрацией органического углерода не выше 30 мкг/л. Еще более строгие требования предъявляются к содержанию неорганических веществ и микроорганизмов. Поэтому не случайно, что широко известная работа Шокли, впервые получившего транзистор в 1951 г., была опубликована одновременно с работой Ринтса и Калера, впервые применивших смешанный слой катионообменников и анионообменников для глубокой очистки воды [1].

Прогресс электронной техники, получение особо чистых химических и фармацевтических препаратов способствовали превращению ионообменной технологии производства особо чистой воды в крупномасштабную. С помощью этой технологии достаточно легко решается проблема кондиционирования воды для промышленности. Однако впоследствии выяснилось, что ионообменный метод и основанная на нем ионообменная технология представляют собой «экологический бумеранг», так как сточные воды ионообменных установок содержат массу минеральных веществ, на порядок превышающую массу извлекаемых из природных вод примесей.

Возврат к методу многоступенчатой вакуумной дистилляции, разработанному Ф. Кольраушем [2], не привел бы к успеху, хотя первое впечатление было таково, что этот метод и основанная на нем технология не

связаны с выбросом веществ в окружающую среду. Парадокс очистки воды дистилляцией заключается в том, что высокая энергоемкость приводит к загрязнению среды не в области работы установок, а в районах работы тепловых электростанций, причем выбросы в атмосферу легко распространяются на большие расстояния. Результаты экологического анализа этих методов породили традиционный для нашего времени алармизм.

В это же время возникает новое направление в решении экологических проблем получения воды высокой чистоты. Это направление связано с использованием мембранных методов разделения веществ и основанной на них мембранной технологии. До сих пор многие специалисты скептически относятся к возможности замены дистилляции и ионообменных методов очистки воды мембранными методами, указывая при этом на ограничения баромембранных методов (микрофильтрации, ультрафильтрации и обратного осмоса), не позволяющих получать воду чище дистиллированной, или электромембранных методов (электродиализа с ионообменными мембранами) в связи с его ограниченными возможностями при очистке от органических неэлектролитов с низкими константами диссоциации. Однако они не учитывают того, что, во-первых, существует механизм электроосмотического транспорта молекул через ионообменные мембраны за счет сил сопряжения с потоками ионов (ион-дипольное взаимодействие), а во вторых, что возможно сочетание разных баромембранных и электромембранных методов, позволяющее создать последовательность операций, приводящих к получению предельно чистой воды. Отличительной особенностью мембранных методов очистки от прочих является приблизительно равное соотношение массы веществ, попадающих в стоки, и массы веществ, извлекаемых из природных вод при ее очистке. Экологическая целесообразность того или иного мембранного метода также зависит от эксплуатационных расходов, среди которых основное значение имеет расход электроэнергии. В настоящее время имеются мембранные методы, реализованные в лабораторных условиях или даже в промышленных условиях, позволяющие проводить глубокую очистку воды с малыми затратами электроэнергии. Ближайшее будущее потребует увеличения информационной емкости интегральных схем и микропроцессоров, а, следовательно, вызовет как экстенсивный, так и интенсивный рост производства ультрачистой воды, который уже стал крупномасштабным. Экологические промахи в такого рода технологии становятся в связи с этим совершенно недопустимыми и это предопределило цель настоящей публикации. Кроме того, проблема получения ультрачистой воды, будучи частной, в то же время содержит существенные признаки общего для решения других проблем экологической химии.

II. ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ

Очистка воды дистилляцией известна с древности [3], однако только в прошлом веке возник интерес к получению предельно чистой воды. После того, как Г. Квинке обнаружил, что при хранении чистой воды увеличивается ее удельная электропроводность, Ф. Кольрауш и Ф. Хейдвайлер [2] применили на заключительной стадии очистки последовательные вакуумные дистилляции, используя посуду из старого иенского стекла. После шестидесяти дней последовательных вакуумных дистилляций была получена вода с удельной электропроводностью $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (удельное электросопротивление $23,8 \text{ МОм} \cdot \text{см}$) при 18°C и $6,09 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (удельное электросопротивление $16,4 \text{ МОм} \cdot \text{см}$) при 25°C . Предварительная очистка была осуществлена методом вымораживания, предложенным В. Нернстом. Основные физические параметры воды, полученной в этих экспериментах, вошли в монографии и учебники по физической химии,

хотя сам Ф. Кольрауш считал, что он не получил предельно чистую воду. Однако, он нашел возможность оценивать электропроводность идеальной воды исходя из теории Вант Гофа. Расчет показал, что идеально чистая вода при 18°С должна иметь величину удельной электропроводности $3,8 \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹ (удельное электросопротивление 26,4 МОм·см). Оригинальный метод определения физико-химических параметров предельно чистой воды без ее очистки был развит Г. Харнедом и В. Хамером [4]. Ими была измерена потенциометрическим методом константа ионного произведения воды. В качестве индикаторного электрода в данной работе был использован водородный, а в качестве электрода сравнения хлорсеребряный. Электролитом служил стандартный раствор гидроксида и хлорида калия. Экстраполируя полученные величины электродных потенциалов на нулевое значение ионной силы Г. Харнед и В. Хамер [4] получили для ионного произведения воды следующее численное значение

$$K_w (25^\circ \text{C}) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = (1,008 + 0,001) \cdot 10^{-14} \quad (1)$$

где K — константа диссоциации воды. С помощью закона разбавления Оствальда

$$K = c\alpha^2 / (1 - \alpha), \quad (2)$$

где α — степень диссоциации слабого электролита, C — его концентрация, можно рассчитать величину степени диссоциации, из которой затем по известному соотношению Аррениуса вычисляется эквивалентная молярная электропроводность

$$\alpha = \Lambda / \Lambda_\infty \quad (3)$$

Полученных величин достаточно для расчета удельной электропроводности κ и удельного электросопротивления ρ

$$\kappa = 1/\rho = \Lambda \cdot c \quad (4)$$

Было найдено [5], что удельное электросопротивление идеально чистой воды при 18°С имеет величину 26,6 МОм·см, а при 25°С оно снижается до 18,25 МОм·см. Введем безразмерное удельное электросопротивление ρ^* , равное отношению экспериментально полученной величины удельного электросопротивления ρ к рассчитанному удельному электросопротивлению идеально чистой воды ρ_{lim}

$$\rho^* = \rho / \rho_{\text{lim}} \quad (5)$$

Используя в качестве ρ_{lim} значения удельного электросопротивления, взятые для той же температуры, при которой проведены экспериментальные измерения, мы имеем возможность оценить степень чистоты воды, не зависящую от температуры измерения. В частности, Ф. Кольраушу [2] удалось получить воду, имеющую $\rho^* = 0,8947$, что составляет 89,47% удельного электросопротивления идеально чистой воды.

В настоящее время метод дистилляции широко применяют для опреснения морских и океанских вод, используя различные усовершенствования для мгновенного вскипания, испарители тонкопленочного типа, гигроскопические и гидрофобные испарители, дистилляцию на мембранах. Вода, полученная однократной дистилляцией, имеет себестоимость от 3 до 13 руб/м³. Для дистилляционных установок характерна очень высокая металлоемкость при относительно низком качестве очищенной воды (содержание минеральных примесей составляет ~1 мг/л, содержание органических веществ ~4 мг/л). Увеличение числа ступеней очистки приводит к экспоненциальному увеличению стоимости воды, поэтому для получения особо чистой воды многоступенчатая дистилляция применяется только в лабораторных условиях [6].

Метод дистилляции создает иллюзию того, что он является экологически чистым, так как на месте эксплуатации установок не наблюдается выброс вредных веществ, а в стоках масса веществ не больше массы веществ, извлекаемых из природных вод. Тем не менее дистилляцию следует отнести к вредным технологиям и причиной этого является исключительно высокая энергоемкость. В связи с этим для анализа экологичности дистилляции необходима оценка экологичности производства электроэнергии.

Так как доля вырабатываемой тепловыми электростанциями электроэнергии составляет 80%, то мы и ограничимся анализом выбросов при сжигании невозобновляемого органического топлива. Установлено, что при производстве 1 кВт·ч электроэнергии путем сжигания угля выбрасывается в атмосферу 14 г шлака, 80 г золы, 1000 г диоксида углерода, 14 г диоксида серы (21 г серной кислоты) [7]. Обратим внимание на продуцирование диоксида серы, выбросы которого значительно превышают допустимые для круговорота серы в природе [8]. Превышение предельно допустимой концентрации (ПДК) оксидов серы приводит к заболеваниям астмой, бронхитом и эмфиземой [9]. Известно также, что диоксид серы нарушает процесс фотосинтеза, разрушая хлорофилл [9]. Кислотные дожди, содержащие серную кислоту, губят леса, рыбу, увеличивают коррозию металлов, разрушают памятники старины.

Выброс в атмосферу оксидов азота оказывает и положительное, и отрицательное воздействие на экосистему. Положительное влияние состоит в пополнении запасов связанного азота, который образуется в ограниченных количествах в результате функционирования на бобовых растениях азотфиксирующих бактерий, грибов, водорослей, а также из молекулярного азота атмосферы под воздействием электрических разрядов, однако более существенным оказывается отрицательное воздействие выбросов оксида азота в атмосферу, которые при взаимодействии с углеводородами в присутствии солнечного света образуют пероксиацетилнитрат и озон. Реакция является примером синергизма, когда некоторые загрязнители реагируют друг с другом в окружающей среде и образуют вторичные соединения еще более ядовитые. Как пероксиацетилнитрат, так и озон обладают слезоточивым, а также раздражающим действием на дыхательные пути человека. Кроме того, оба продукта токсичны для растений, так как озон усиливает дыхание листьев и растения гибнут от истощения, а пероксиацетилнитрат блокирует реакцию Хилла в фотосинтезе, что также приводит к гибели растений от малой интенсивности синтеза питательных веществ [8].

Кроме оксидов серы и азота в выбросах тепловых электростанций имеются также твердые отходы: шлаки, частицы пыли и сажи, которые в настоящее время занимают многие миллионы гектаров земель, бывших угодьями. С изменением структуры топливно-энергетического баланса, и, в частности, с ростом доли ядерной энергетики ситуация может принципиально измениться.

В связи с тем, что учесть все факторы, приводящие при дистилляционной очистке воды к загрязнению окружающей среды практически невозможно из-за разной степени их влияния, А. А. Мазо [10] предложил ограничить анализ выбросами оксидов серы и азота, превращающихся соответственно в серную и азотную кислоты. Было также учтено, что производство 1 кВт·ч электроэнергии приводит к выбросу 0,5 г-экв серной и азотной кислот. Коэффициент загрязнения окружающей среды при очистке воды можно выразить отношением массы образующихся кислот к объему воды V , обрабатываемой в течение года

$$Cd = \sum_i m_i/V + \sum_n m_n/nV \quad (6)$$

где Cd — коэффициент загрязнения среды, m_i — масса загрязнений, попадающих в окружающую среду при эксплуатации технологического комплекса, m_k — масса загрязнений, попавших в среду при создании технологического комплекса, n — продолжительность работы технологического цикла. Уравнение (6) выражает коэффициент загрязнения среды как величину, пропорциональную скоростям протекания реакций, продуцирующих продукты загрязнения окружающей среды. Вследствие этого коэффициент загрязнения является суммой

$$Cd = \sum_i \frac{\partial C_i}{\partial \tau} \quad (7)$$

в которой C_i — концентрация продуцируемых вредных веществ, τ — время протекания реакции.

Для того, чтобы иметь возможность сопоставить разные загрязнители среды, в работе [11] было предложено нормировать концентрации на предельно допустимые (ПДК). Введя безразмерную концентрацию

$$C_i^* = \frac{C_i}{C_{lim}} \quad (8)$$

представляющую отношение концентрации вредного компонента к его предельно допустимой концентрации C_{lim} , получаем для скорости производства компонента, загрязняющего окружающую среду, выражение

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = C_{lim} \frac{\partial C_i^*}{\partial \tau} \quad (9)$$

При этом следует учесть, что полученный продукт может также вступать в химическую реакцию. Причем в одном случае он усваивается экосистемой, превращаясь в безвредный компонент или смесь компонентов, а в другом случае, подобно оксидам азота, превращается в еще более опасный для жизни компонент (синергизм). Как в том, так и в ином случае следует учитывать скорость вступления в реакцию компонента

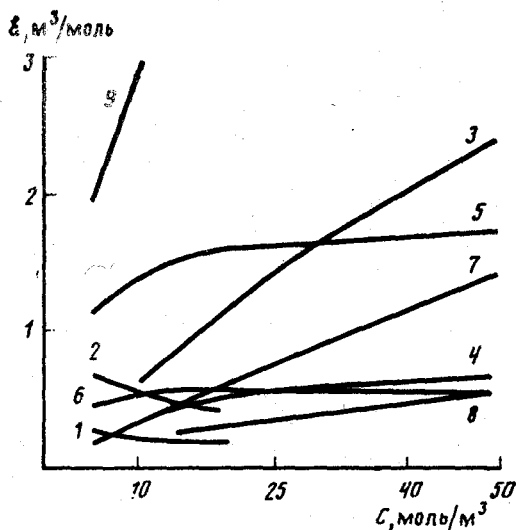
$$\frac{\partial C^*}{\partial \tau} = K_1 - K_2, \quad (10)$$

в котором K_1 — константа скорости реакции, приводящей к образованию загрязняющего среду компонента, K_2 — константа скорости реакции, приводящей к расходованию этого компонента. Уравнение (10) записано только для протекания реакций нулевого порядка. При $K_1 \leq K_2$, т. е. когда продукт реакции не вызывает загрязнений окружающей среды, можно оценить экологическую обстановку как благополучную, ибо в этом случае природа полностью перерабатывает вредные выбросы.

На рисунке показаны результаты расчета коэффициентов загрязнения окружающей среды при очистке воды, выполненные по уравнению (7) [10]. Анализ данных, представленных на рисунке показывает, что только ионообменная технология менее экологически целесообразна, чем дистилляционная, однако качество воды, получаемой ионным обменом, существенно выше, чем дистилляцией.

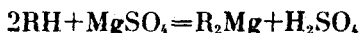
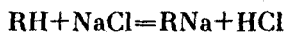
III. ИОНООБМЕННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАЧИСТОЙ ВОДЫ

К ионообменным относятся твердые или жидкие вещества, содержащие ионы, способные к обмену с другими ионами того же знака заряда, находящийся в растворе, в котором ионообменник нерастворим [12]. Впервые ионный обмен для водоподготовки был осуществлен с помощью



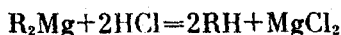
Зависимость коэффициента загрязнения окружающей среды (ϵ) от содержания соли в исходной воде при ее глубоком обессоливании разными методами: 1 — ионный обмен (катионообмен — декарбонизация — анионный обмен — деионизация смешанным слоем); 2 — поппый обмен с переработкой сточных вод электродиализом; 3 — электродиализ и ионный обмен; 4 — ионообменное умягчение — электродиализ — ионный обмен; 5 — обратный осмос — декарбонизация — ионный обмен; 6 — ионообменное умягчение — обратный осмос — декарбонизация — ионный обмен; 7 — многокорпусная выпарка — ионный обмен; 8 — ионообменное умягчение — многокорпусная выпарка — ионный обмен; 9 — обратный осмос — электродиализ с ионообменными мембранами и гранулами — ионный обмен в смешанном слое [10]

модифицированных активных углей [13], однако из-за малой устойчивости их в щелочах технология не получила широкого распространения. Кроме того, естественные и синтетические неорганические ионообменники имели сравнительно малую обменную емкость. После того как Адамс и Холмс [14] в 1935 г. установили, что фенолформальдегидная смола, полученная поликонденсацией, имеет значительно более высокую емкость по сравнению с известными ионообменниками, в Германии был организован серийный выпуск катионообменников для очистки воды. Менее чем десятилетие потребовалось для синтеза фенолформальдегидных катионообменников с сульфогруппами. Д'Алелио [12] синтезировал сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола — первый монофункциональный сильнокислотный катионообменник. Вскоре были синтезированы анионообменники слабоосновного и сильноосновного типов. С этого момента начинается современный этап использования ионного обмена для очистки воды. Получение ультрачистой воды начинается с катионного обмена. Исходный катионообменник сильнокислотного типа должен находиться в кислой форме и тогда реакции катионного обмена приведут к образованию соответствующих кислот



Реакции проводят до тех пор пока сохраняется в колонке катионообменник в кислой форме. После перехода катионообменников в солевые формы должна быть проведена их регенерация. В технологии, как правило, используют химическую регенерацию катионообменников кислотами. В не-

обходимости проведения реакций химической регенерации ионообменников

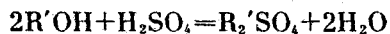


скрыта причина экологической нецелесообразности ионного обмена для глубокого обессоливания воды. Катионообменники с сульфогруппой в качестве ионогенной группы имеют наибольшее сродство к многозарядным ионам. Причиной этого является как непосредственное, более сильное электростатическое взаимодействие многозарядных противоионов с фиксированными ионами, так и упрочение водородных связей, образуемых молекулами гидратной воды, противоионами и фиксированными ионами. Ряд сорбируемости имеет последовательность



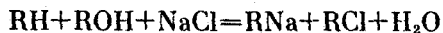
Десорбция ионов кальция и магния, поглощение которых описывается выпуклой изотермой, требует значительного избытка кислот для регенерации. Полная регенерация катионообменника в натриевой форме требует 2,5-кратного избытка кислоты. Для десорбции двухзарядных ионов из ионообменника требуется еще больший избыток кислот, поэтому регенерацию проводят, не восстанавливая полностью емкость кислотной формы [15], хотя это не приводит к устранению необходимости использования избытка кислот. В результате в сточных водах катионообменных колонок после регенерации имеется наряду с солями натрия, кальция и магния значительный избыток кислот.

Вода после катионного обмена подвергается декарбонизации, для удаления диоксида углерода, а затем поступает на анионный обмен. Процесс анионного обмена проводят последовательно сначала на низкоосновных, а затем на высокоосновных анионообменниках. Низкоосновные анионообменники содержат в качестве ионогенных групп первичные, вторичные или третичные амины, которые эффективно функционируют только в кислой среде. В связи с этим анионообменники этого типа сорбируют анионы сильных кислот



Необходимость применения низкоосновных анионообменников связана с их легкой регенерируемостью (затраты щелочей на регенерацию 1,2–1,5-кратные от стехиометрических). Однако низкоосновные анионообменники практически не сорбируют слабые кислоты, в частности, кремниевую кислоту. Важно, что высокоосновные анионообменники функционируют практически в любом интервале pH и сорбируют силикаты из природных вод. В то же время высокоосновные анионообменники гораздо труднее регенерировать (затраты реагентов 5–10-кратные по сравнению со стехиометрическими).

Исключительно важным шагом в развитии ионообменного метода и технологии получения глубокообессоленной воды было применение Ринтсом и Калером [1], а также практически одновременно с ними Куниным и Мак Джерви [16] смешанного слоя гранулированных катион- и анионообменников. В этом случае протекает реакция



Близость разнополярных ионообменников и наличие продукта с низкой константой диссоциации приводит практически к необратимой реакции,

позволяющей провести полную деминерализацию воды. Для полной деминерализации должны быть взяты как сильноокислотный катионообменник, так и сильноосновной анионообменник.

Так как электрохимическая регенерация смешанного слоя ионообменников [17] не получила распространения, то непрерывной стадией является разделение компонента смешанного слоя. Обычно операция проводится при подаче воды снизу вверх. При этом катионообменник, имеющий большую плотность, оседает вниз, а анионообменник образует верхний слой. После этого каждый катионообменник и анионообменник регенерируются соответственно кислотой и щелочью с 2-3-кратным превышением расходов их сверх стехиометрического.

Важно обратить внимание также не только на необходимость избытка реагентов для регенерации, но и на необходимость удвоения массы реагентов сверх массы извлекаемых из природной воды примесей вследствие того, что катионообменники и анионообменники регенерируются отдельно. Катионы каждого электролита сорбируются на катионообменнике, а анионы на анионообменнике. Таким же образом производится их регенерация. Это приводит в совокупности к увеличению массы минеральных веществ в сточных водах в 3—15 раз в зависимости от качества исходной воды и требований к глубине обессоливания.

Ультрачистая вода ионным обменом не может быть получена без предварительной сорбции органических веществ [15]. Для этой цели используют активные угли или анионообменники макропористого и изопористого типов. Лучшие результаты по сорбции гуматов и фульватов из природных вод дает последовательное использование низкоосновных и высокоосновных анионообменников. В частности, применение последовательной адсорбции их анионообменниками отечественного производства ИА-1 и АБ-17П на стадии предварительной очистки позволяет избежать отравления ионообменников гуматами и фульватами [18]. Вследствие этого, основными блоками в технологии производства ультрачистой воды является предварительная очистка, специфичная для определенного типа природной воды — адсорбция органических веществ — катионный обмен — декарбонизация — анионный обмен — ионный обмен в смешанном слое катионо- и анионообменников. Некоторые из этих операций могут повторяться несколько раз [15].

Для воды после всех этих стадий очистки характерны самые низкие показатели концентрации примесей, приближающие ее к идеальной. В отечественной литературе для воды предельного качества не сложилось единственного термина и используют понятия сверхчистая, особо чистая, высокочистая, ультрачистая, помимо термина глубокообессоленная вода. Сам термин ультрачистая вода сложился во франкоязычной литературе *l'eau ultrapure*, а в англоязычной уже существует два термина *ultrapure water* и *highpurity water*. Нами предпочтение было отдано термину ультрачистая вода в связи с его наибольшей распространенностью в мировой научной литературе.

Какие характеристики должна иметь ультрачистая вода? В связи с отсутствием ГОСТа на ультрачистую воду используют ОСТ 11 029.003-80, где различают по качеству марки А, Б, В, причем вода высшего качества марки А должна иметь удельное электросопротивление не менее 18 МОм·см при 20°С, перманганатную окисляемость менее 0,5 мг О₂/л, содержание кремнекислоты менее 0,01 мг/л, железа и меди менее 0,002 мг/л, микрочастиц не более 2 единиц в 1 мл и не более 1 колонии микроорганизмов. В США стандарт ASTM тип 1 подразумевает воду с максимальной удельной электропроводностью 0,06 мкСм/см при 298 К (удельное электросопротивление 16,67 МОм·см, содержание органических веществ не более 1 мг/кг, содержание растворенных газов не более

200 мг/кг, остаток после упаривания не более 0,1 мг/л, отсутствие реакции на силикаты, максимальное содержание тяжелых металлов 0,01 мг/кг, число частиц не более 150 в 1 кг).

Развитие ионообменной технологии, обеспечившей получение воды самого высокого качества самым экономичным методом, имеющим простое аппаратное оформление и позволяющим достичь практически любой требуемой производительности установок, на долгое время создало иллюзию завершенности проблемы получения ультрачистой воды. Трудности возникли при попытке организации безотходного оборотного водоснабжения, которое в наше время становится совершенно необходимым в связи с резким обострением общей экологической ситуации. С позиции охраны природы возник вопрос — не служит ли ионообменная технология переносу примесей в чистые реки и водоемы, не пострадает ли от этого почва, воздух, подземные воды? Известно, что вода (дождь и снег), попавшая на поверхность почвы в активной зоне водообмена, где и располагаются в основном захоронения отходов, попадает в речные воды приблизительно через 17 лет. Расчеты показывают, что в ближайшее время количество хлоридов антропогенного происхождения в четыре раза превысит природный фон. К концу столетия антропогенная концентрация сульфатов превысит почти в 7 раз концентрацию 1980 г. и ПДК для работохозяйственных водоемов. Превращение органических загрязнений в минеральные в процессах биологической очистки воды по существу не меняет принципиального положения. Вследствие этого на сравнительно маловодной Украине на отдельных участках Северского Донца и Днепра запрещен сброс минерализованных вод, в том числе регенераторов ионообменных фильтров.

Мы обращаем внимание на то, что превышение массы минеральных веществ в стоках ионообменных установок после химической регенерации массы извлекаемых из природных вод более чем в 3 раза приводит к тому, что через определенное время увеличится минерализация подземных и речных вод. Так как исходная вода станет более минерализованной, то вследствие этого потребуются большая масса химических реагентов для регенерации. Это в свою очередь приведет к еще большему загрязнению окружающей среды и в конце концов к дополнительному увеличению минерализации. Реакция продуцирования минеральных веществ из реакции пулевого порядка становится реакцией первого порядка; так как в таких условиях производство минеральных веществ будет пропорционально их концентрации

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = K_i C_i \quad (11)$$

а это приводит к экспоненциальному росту концентрации минеральных веществ в подземных водах и реках

$$C_i = C_{i,0} \cdot \exp(K_i \tau) \quad (12)$$

Такую систему можно охарактеризовать как экологический бумеранг, так как не только увеличение производительности установок, использующих ионообменный метод, но и функционирование их с постоянной производительностью непрерывно приводит к ухудшению качества исходной воды и экспоненциальному росту выбросов во времени. Создание ионообменной технологии сегодня можно рассматривать как экологический просчет с непредвиденным вредным последствием изменения окружающей среды, которое сводит на нет планируемую выгоду и порождает больше проблем,

чем решает. Это оборачивается двойной трагедией, так как придется изыскивать средства не только для ликвидации выбросов в природные воды, но и для решения всех возникших в связи с этим новых проблем (заболевание человека, ликвидация рыбного хозяйства и др.). «Непредвиденность» пагубных последствий обусловлена недостаточностью предварительных исследований и недооценкой силы ударов, которые наносятся окружающей среде и людям [8]. Рисунок показывает, что ионный обмен является самой экологически нецелесообразной технологией глубокой очистки воды.

IV. МЕМБРАННЫЙ МЕТОД ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Экологическая нецелесообразность дистилляции и ионного обмена сделала необходимым поиск альтернативных методов решения проблемы получения ультрачистой воды. Рассмотрим возможность применения мембранных методов для решения этой проблемы. Мембраной принято называть тело, протяженность которого по двум координатам существенно превышает протяженность по третьей (одномерно-дисперсная система). Понятие мембрана происходит от латинского слова, означающего кожу, оболочку, перегородку. При наложении на мембраны обобщенных термодинамических сил возникают потоки массы [19]. Различают транспортные процессы при наложении градиента химического потенциала (диализ), градиента давления (микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос) и градиента электрического потенциала (электродиализ).

На первой стадии очистки воды наиболее целесообразно применять баромембранные методы. Природная вода сначала фильтруется для очистки от крупнодисперсных примесей, затем подвергается микрофильтрации для удаления мелкодисперсных примесей и бактерий [20]. На следующей стадии проводится очистка от коллоидных примесей, высокомолекулярных и олигомерных соединений, вирусов посредством ультрафильтрации [21, 22]. При использовании ультрафильтрационных мембран УАМ-100 и УАМ-150 из воды удалялось около 80% органических веществ [23]. Далее для очистки воды используется метод обратного осмоса [21, 24].

Метод обратного осмоса позволяет получить при использовании, в частности, фильтрующих элементов рулонного типа с ацетатцеллюлозными мембранами МГА-95 воду с удельным электросопротивлением 0,02-0,07 МОм·см, содержанием силиката 0,25 ммоль/л, перманганатной окисляемостью не выше 3,1 мг O_2 /л при практически полном отсутствии микрофлоры. В то же время следует сразу же отбросить иллюзию, что обратный осмос позволяет непосредственно получить ультрачистую воду. Как показали исследования, этим методом даже еще не удалось достичь кондиции дистиллированной воды, имеющей удельное электросопротивление 0,1-0,3 МОм·см после однократной дистилляции. В то же время роль обратного осмоса в увеличении экологической целесообразности очистки воды так велика, что даже его сочетание с ионообменной деионизацией фильтрами, содержащими смешанный слой гранулированных ионообменников, получает распространение [25, 26].

Глубокое обессоливание воды, обработанной методом обратного осмоса, может быть проведено электродиализом с ионообменными мембранами. Наиболее целесообразно его проводить в две ступени. На первой ступени электродиализа ставится задача получить воду с удельным электросопротивлением около 1 МОм·см, на второй — с удельным электросопротивлением порядка 18 МОм·см. Для получения воды с таким удельным сопротивлением может быть избрано несколько вариантов. Первый вариант представляет собой электродиализ с ионообменными мембранами и малым межмембранным расстоянием [27]. Используемое в данной ра-

боте межмембранное расстояние 0,5 мм позволяет получить воду требуемой кондиции, но при относительно высоком коэффициенте гидравлического сопротивления, требующего дополнительных затрат электроэнергии. Причина увеличения эффективности обессоливания при снижении величины межмембранного расстояния была исследована методом лазерной интерферометрии [28] и показано, что определяющую роль играет перекрывание диффузионных пограничных слоев раствора на границе с мембранами. При больших межмембранных расстояниях остается зона в середине секции обессоливания, в которой не происходят концентрационные изменения. Второй вариант — электродиализ с межмембранной засыпкой секции обессоливания смешанным слоем гранулированных ионообменников, был предложен в работе Уотерса, Вейзера и Марека [29]. Глюкауф [30] исследовал функции гранул при электродиализе с межмембранной засыпкой и нашел, что основную роль играют гетерополярные контакты анионообменной гранулы с катионообменной мембраной, на которых происходит необратимая диссоциация воды с образованием гидроксильных ионов, мигрирующих по цепи и регенерирующих непрерывно анионообменник. В дальнейшем между гидроксильной формой анионообменника и примесями воды происходит анионный обмен. Соответственно на контактах катионообменных гранул с анионообменной мембраной также происходит разложение воды и водородные ионы мигрируя по цепи гранул катионообменника непрерывно регенерируют их. После этого происходит ионный обмен между катионными примесями воды и водородными ионами. Полнота деионизации обусловлена тем, что продукты десорбции — водородные и гидроксильные ионы рекомбинируют в воду — электролит с низкой константой диссоциации. Катионы и анионы примесей, мигрируя соответственно через цепи гранул к эквиполярным мембранам, через них выводятся электрическим потоком в смежные секции концентрирования. Исследуя механизмы транспорта через пары эквиполярных гранул $\bar{K}-\bar{K}$ и $\bar{A}-\bar{A}$ (\bar{K} — обозначение гранул катионообменника, \bar{A} — обозначение гранул анионообменника, \rightarrow — направление постоянного электрического тока от анода к катоду), а также гетерополярных гранул $\bar{K}-\bar{A}$ и $\bar{A}-\bar{K}$. Гнусин и Гребенюк установили ряд принципиальных особенностей массопереноса [31]. По их мнению эквиполярные контакты не вносят существенных изменений в распределение локальных концентраций раствора, в то время как контакты $\bar{K}-\bar{A}$ концентрируют в капиллярных щелях электролит. Скоцентрированный в капиллярных щелях электролит конвекцией распределяется по всему объему раствора секции обессоливания, принципиально снижая эффективность процесса. Этим можно объяснить попытки найти способ, исключаяющий контакты $\bar{K}-\bar{A}$. В результате было найдено решение с использованием монослоев чередующихся гранул катионо- и анионообменников, помещенных в инертную сетку [32]. Замена инертной сетки ионопроводящей позволяет снизить энергозатраты до величины $0,2 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$ [33].

Для мембранного получения ультрачистой воды на финишной ступени может быть использован только электродиализ с ионообменными мембранами и межмембранной засыпкой секций обессоливания смешанным слоем гранулированными ионообменником; в периодическом циркуляционном режиме [34] и непрерывном прямоточном [35]. Спустя много лет после этих работ такие же исследования проведены в США фирмой «Миллпор» [36] и Франции [37]. Как и в работах [34, 35] отмечается достижение величины удельного электросопротивления близкого к предельному [36, 37]. Однако в дополнение к известному в работе [36] указано, что не наблюдается вторичного загрязнения воды твердыми частицами. Таким образом, последовательность получения ультрачистой воды мембранными

методами представляется в виде стадий фильтрации, микрофильтрации, ультрафильтрации, обратного осмоса, электродиализа с ионообменными мембранами и монослоем гранулированных ионообменников, электродиализа с ионообменными мембранами и заполнением межмембранного пространства смешанным слоем гранулированных ионообменников.

При проведении мембранной очистки воды не происходит приращения массы веществ в сточных водах по сравнению с массой извлекаемых примесей. В секциях концентрирования масса удваивается, концентрация минеральных веществ равна массе извлекаемой и это дает мембранным методам значительные преимущества по сравнению с ионным обменом и дистилляцией. В известной степени будущее мембранных методов, которые официально отнесены к технологиям XXI века [38], зависит от доли расходования ими электроэнергии. Оценка экологичности комбинированных мембранных методов дает самые низкие коэффициенты загрязнения окружающей среды (рисунок), что позволяет прогнозировать их успешное развитие. В то же время обратим внимание на высокую наукоемкость мембранных методов [19], а также на необходимость квалифицированных кадров для работы. Особую актуальность приобретают теоретические исследования в области массопереноса через мембраны, которые позволяют создать математические модели, оптимизирующие мембранную технологию.

УДАЛЕНИЕ НИТРАТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД

Помимо задач общей глубокой очистки воды имеются задачи локальной очистки от компонентов, представляющих опасность для здоровья человека. К числу проблем, вызывающих особо сильный алармизм в обществе, относится проблема удаления нитратов из питьевой воды. Нитраты попадают в воду вследствие крупномасштабного применения содержащих их минеральных удобрений. Начало использованию минеральных удобрений было положено после того, как Ю. Либих в 1840 г. развил теорию минерального питания растений, согласно которой человек не обратимо извлекает из почвы соединения азота и дефицит должен быть восполнен азотсодержащими минеральными солями (нитратами). Неусвоенные растениями нитраты попадают в природные воды, что приводит к двум разным типам заболеваний. Первым из них является метгемоглобинемия, вызванная окислением гемоглобина в метгемоглобин, не способный к хемосорбции кислорода. Установлено, что повышенное содержание нитратов, нитритов, анилина, нитробензола приводит к метгемоглобинемии. Особенно опасна метгемоглобинемия для эмбрионов и грудных детей, кровь которых содержит до 85% фетального гемоглобина, более подверженного воздействию нитратов, чем гемоглобин взрослого человека. Второй тип заболевания обусловлен проходящим в кишечнике восстановлением нитратов в нитриты с последующей реакцией с аминами, превращающими их в канцерогенные нитрозоамины. В связи с этим содержание нитратов в природных водах, используемых для питья, ограничено 50 мг/л в странах Европейского экономического сообщества, а в 1994 г. планируется снизить ПДК до 30 мг/л.

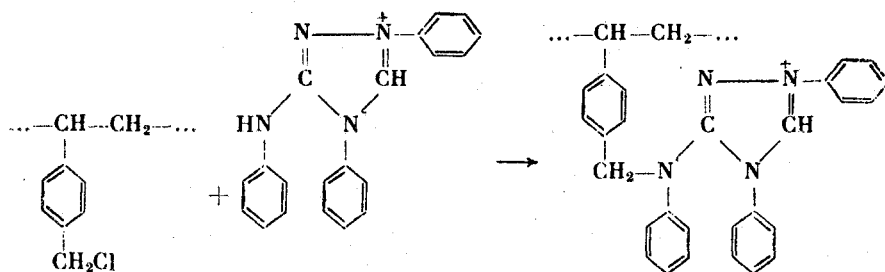
К сожалению, избежать применения нитратов уже нельзя, так как для этого потребовалось бы по крайней мере втрое большее количество пахотной земли. Поэтому необходимо анализировать содержание азотистых веществ в почве с тем, чтобы дозированно вносить удобрения. Особенно опасным является применение большой массы удобрений, которые не могут быть сразу усвоены почвами и растениями. Поэтому особенно перспек-

тивным представляется мембранный метод контролируемого выделения веществ [39]. Простейшим примером использования этого метода может служить насос Розе-Нельсона, состоящий из трех секций, разделенных между собой полупроницаемой и одной непроницаемой эластичной мембранами. В одной из трех секций находится вода, в другой — смежной с ней — соль. Осмотический поток через полупроницаемую мембрану в секцию, заполненную солью, приводит к увеличению в ней осмотического давления и при наличии эластичной мембраны к увеличению объема секции. При этом эластичная мембрана медленно выдавливает из секции раствор удобрения или любой препарат, в том числе лекарственный. Можно предвидеть в будущем самое широкое распространение этого мембранного метода внесения удобрений в почву. Очень важно при внесении нитратных удобрений выбрать подходящее для этого время. Лучшим временем для подкормки растений является вегетационный период. К сожалению, в настоящее время отсутствует необходимая агрохимическая культура работы с удобрениями и это приводит к значительному превышению ПДК в питьевой воде многих регионов, что требует специальных методов очистки природных вод от нитратов.

Рассмотрим возможность денитрофикации природных вод биологическими и биотехнологическими методами. Для микробиологического удаления нитратов необходимо создать анаэробные условия, что в принципе возможно непосредственно в почве, однако требуется не только участие бактерий, но и органических веществ. Например, в лабораторных условиях анаэробную денитрофикацию проводят в присутствии этанола и фосфата натрия. Такие требования практически не могут быть реализованы. Биотехнологический метод, при котором бактерии превращают нитраты в молекулярный азот, уже нашел применение и предлагается акционерной компанией «Энергетическое оборудование Гейдельберга» под названием Биоденит. Однако применение этого метода приводит к производству большого количества биомассы и побочных продуктов, что также неприемлемо для кондиционирования воды с целью получения питьевой, а тем более с целью ее глубокой очистки. Получает распространение ионообменный метод денитрофикации питьевой воды. Для его эффективной реализации потребовались селективные к нитратам анионообменники. Существует два варианта синтеза селективных ионообменников. Первый вариант состоит во введении в полимер ионогенной группы со специфическим сильным взаимодействием с заданным ионом. Классическим примером является синтез калий-селективного катионообменника Скогсайдом [12], который получил его введением полимергексанитродифеламина (дипикриламина), применявшегося как реагент для осаждения калия.

Второй путь состоит в регулировании свойств полимеров, способствующих увеличению избирательности. Например, введение кросс-агента дивинилбензола при полимеризации стирола приводит к повышению селективности ионообменников в связи с уменьшением водосодержания. При уменьшении водосодержания уменьшается число молекул воды между фиксированным ионом и противоионом в ионообменнике и увеличивается электростатическое взаимодействие. Электростатическое взаимодействие для ионов разного радиуса и разных величин зарядов достаточно сильно различается, в то время как энергии водородной связи, образованной молекулами воды, находящимися между фиксированным ионом и противоионом, близки друг другу.

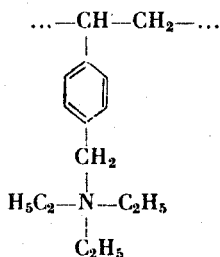
Нитратселективный анионообменник был получен при реакции хлорметилированного стиролдивинилбензольного сополимера с 1,4-дифенил-энданилодигидротриазолом (нитроном) [40]



Изотермы обмена хлоридных и сульфатных ионов на нитратные, полученные в работе [40], показывают высокую избирательность данного анионообменника по отношению к нитратным ионам. Химическая регенерация нитронного анионообменника проводится 5%-ным раствором хлорида натрия. При многократном повторении этих циклов потери обменной емкости не наблюдалось. Традиционный тип высокоосновного анионообменника, изготавливаемого из стиролдивинилбензольного сополимера и имеющего в качестве элементарного звена бензилтриметиламмоний (AB-17), имеет более высокую селективность по отношению к сульфатным ионам. Ряд селективности имеет последовательность

сульфат > нитрат > хлорид > гидрокарбонат

Замена метильных групп в фиксированном ионе этильными приводит к изменению порядка селективности в анионообменнике



и он становится более избирательным по отношению к нитратам.

Более перспективными в экологическом отношении являются мембранные методы денитрофикации природных вод. Однако, синтезированные в настоящее время мембраны имеют селективность к нитратным ионам 86%, в то время как к хлоридным ионам 94%, сульфатным 90%. Кроме того, при обратном осмосе мембраны задерживают также катионы. В частности, селективность к ионам кальция достигает величины 96% [42]. В связи с этим обратный осмос в настоящее время позволяет деминерализовать воду, но не избирательно извлечь из нее нитраты.

Особенно перспективен для удаления нитратов из питьевой воды электродиализ с ионообменными мембранами [42]. Применение для заполнения секций обессоливания смешанного слоя ионообменников позволяет провести глубокую очистку воды от нитратов, однако, как и при обратном осмосе не удается осуществить избирательную очистку воды от нитратов. Поэтому до тех пор пока мембранные методы не решат проблему избирательного транспорта нитратов через мембраны, наиболее целесообразно ионообменное извлечение нитратов с помощью нитрат-селективных ионообменников.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Reents A. S., Kahler F. H.* // *Ind. Eng. Chem.* 1951. V. 43. P. 730.
2. *Kohlrausch F., Heydweiller A.* // *Z. Phys. Chem.* 1894. B. 14. S. 317.
3. *Birket J. D.* // *Desalination.* 1984. V. 50. P. 17.
4. *Harned H. S., Hamer W. J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. V. 55. P. 2194.
5. *Light T. S.* // *Anal. Chem.* 1984. V. 56. P. 1138.
6. *Gilmont R.* // *Amer. Lab.* 1974. V. 6. P. 51, 56, 62.
7. Энергия и охрана окружающей среды/Под ред. Н. Г. Залогина, Л. И. Кропна. Ю. М. Кострикова. М.: Энергия, 1979. 270 с.
8. *Одум Ю.* Основы экологии. М.: Мир, 1975. 732 с.
9. *Чернобаев И. П.* Химия окружающей среды. Киев: Выща школа, 1990. 191 с.
10. *Мазо А. А.* // Химия и технология воды. 1982. Т. 4. С. 364.
11. *Мазо А. А.* // Водные ресурсы. 1987. № 1. С. 119.
12. *Рижан В., Уолтсн Г.* Ионообменная хроматография в аналитической химии. М.: Мир, 1973. 375 с.
13. *Грессбаз Р.* Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 499 с.
14. Пат. 2151883 США. 1935.
15. *Гребенюк В. Д., Мазо А. А.* Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 254 с.
16. *Kupin R., McGarvey F. X.* // *Ind. Eng. Chem.* 1951. V. 43. P. 734.
17. *Исаев Н. И., Краснова Т. А., Шапошник В. А.* // Электрохимия. 1971. Т. 7. С. 487.
18. *Славинская Г. В., Кузнецова Н. С., Зеленова Л. А.* // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1981. Вып. 14. С. 93.
19. *Тимашев С. Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
20. *Брок Т.* Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 462 с.
21. *Дытнерский Ю. И.* Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 349 с.
22. *Брык М. Т., Цапюк Е. А.* Ультрафильтрация. Киев: Наук. думка, 1989. 286 с.
23. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Гордеев В. И.* // Химия и технология воды. 1986. Т. 8. С. 40.
24. *Карелин Ф. Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988. 205 с.
25. *Bunnik H.* // *Effluent and water Treat. J.* 1986. V. 26. P. 23.
26. *Sakamoto T.* // *Ind. Water.* 1988. N 356. P. 6.
27. *Тезиков Н. И., Салдадзе К. М.* // Ионообменные мембраны в электродиализе. Л.: Химия, 1970. С. 242.
28. *Прасолов Д. Б., Шапошник В. А.* // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 1373.
29. *Walters W. R., Weiser D. W., Marek I. J.* // *Ind. Eng. Chem.* 1955. V. 47. P. 61.
30. *Glueckauf E.* // *Brit. Chem. Eng.* 1959. V. 4. P. 646.
31. *Гнусин Н. П., Гребенюк В. Д.* Электрохимия гранулированных ионитов. Киев: Наук. думка, 1972. 180 с.
32. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Истошин Г. Н. и др.* // Применение электродиализа в мембранно-сорбционной технологии очистки и разделения веществ. Черкассы, 1984. С. 198.
33. *Шапошник В. А., Зубец Н. Н., Милль Б. Е., Стрыгина И. П.* // Мембранная технология и ее использование в народном хозяйстве. Челябинск, 1989. С. 60.
34. *Гребенюк В. Д., Гнусин Н. П.* // Завод. лаб. 1966. Т. 22. С. 1290.
35. *Шапошник В. А., Решетникова А. К., Золотарева Р. И. и др.* // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. С. 2659.
36. *Wilkins F., McConnelee P. A.* // *Solid State Technol.* 1988. V. 31. P. 87.
37. *Vallot P.* // *Eau Ind.* 1988. N 112. P. 78.
38. *Müller K.* // *Water Suppl.* 1988. V. 6. P. 217.
39. *Lonsdale H. K.* // *J. Membr. Sci.* 1982. V. 10. P. 81.
40. *Фрелуз П., Вебер Х.* // Теория и практика сорбционных процессов. Вып. 19. Воронеж: ВГУ. 1987. С. 31.
41. *Hellekes R., Opbergen G., Kopp W.* // *Wasser Abwasser.* 1989. B 130. S. 638.

Воронежский государственный университет
Самарский инженерно-строительный институт
Университет М. Лютера, Галле, ФРГ