

Лекция № 4

Области использования флотации и мембранных методов очистки. Основы адсорбции и ионного обмена. Окислительно-восстановительные процессы в водоочистке

Цель: познакомить с основами флотации и мембранных методов очистки воды, изучить основы адсорбции и ионного обмена в процессах водоочистки, роль окислительно-восстановительных процессов в очистке воды от загрязнений.

Задачи:

1. Представить области применения флотации и мембранных методов очистки.
2. Объяснить основы адсорбции и ионного обмена в контексте водоочистки.
3. Рассмотреть окислительно-восстановительные процессы и их роль в водоочистке.
4. Подчеркнуть важность этих методов для эффективной очистки воды от загрязнений и обеспечения безопасности питьевой воды.

Основные вопросы: флотация, мембранные методы очистки воды, адсорбция, ионный обмен, окислительно-восстановительные процессы водоочистка.

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

Если в результате обработки воды методом ионного обмена происходит обмен катионов, то такой процесс называется катионированием; если же при этом происходит обмен анионов, то такой процесс называется анионированием.

Как катионирование, так и анионирование получили широкое применение для умягчения, обессоливания и обескремнивания добавочной питательной воды парогенераторов, загрязненных конденсатов и подпиточной воды тепловых сетей.

Обработка воды методом ионного обмена принципиально отличается от обработки воды методами осаждения тем, что удаляемые из нее примеси не

образуют осадка, и тем, что такая обработка не требует непрерывного дозирования реагентов. В связи с этим эксплуатация водоподготовительных установок, работающих по методу ионного обмена, значительно проще, габариты аппаратов меньше, а эффект обработки выше, чем установок, работающих по методу осаждения.

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

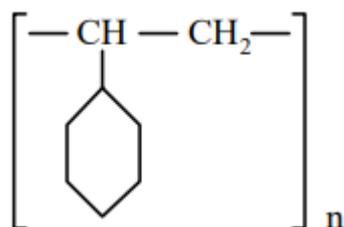
В качестве ионитов используются сульфоуголь и синтетические смолы, относящиеся к разряду пластических масс (полимеров). Отличительной особенностью синтетических смол являются размеры и структура их молекул, состоящих из тысяч, а иногда десятков тысяч прочно связанных атомов. Вещества, состоящие из таких молекул-гигантов, получили название высокомолекулярных веществ.

Иониты, относящиеся к высокомолекулярным веществам, характеризуются следующими специфическими свойствами: набухаемостью, нерастворимостью в воде и способностью к реакциям ионного обмена. Промышленные ионообменные материалы, которые в настоящее время применяют при очистке воды, являются синтетическими продуктами. Исключительно широкое распространение получили органические иониты на основе искусственных смол, значительно меньше распространены органические иониты на основе углей и еще меньше – минеральные иониты.

При существенных различиях в химическом составе и структуре для всех ионитов характерен один и тот же принцип построения: они имеют каркас, несущий избыточный заряд, и подвижные противоионы.

У ионообменных смол каркас, называемый также углеводородной матрицей, состоит из высокополимерной пространственной сетки углеводородных цепей, в отдельных местах которой закреплены функционально-активные гидрофильные группы. Функционально-активная гидрофильная группа в свою очередь состоит из фиксированного иона и противоиона (ионообменного иона). Фиксированный ион жестко прикреплен к углеводородной матрице и не может выходить за ее пределы, а противоион может перемещаться как внутри углеводородной матрицы, так и выходить за ее пределы. Наличием противоиона и объясняется способность ионита к ионному обмену. Углеводородная сетка, входящая в состав углеводородной

матрицы, гидрофобна. Обычно углеводородная сетка создается на основе полистирола, имеющего структурную формулу:



При погружении в воду все иониты в большей или меньшей степени разбухают с одновременным увеличением их объема. Отношение объемов одной и той же массы ионита в набухшем и воздушно-сухом состояниях называется коэффициентом набухания, который равен отношению насыпной плотности воздушно-сухого ионита к насыпной плотности набухшего ионита (без учета веса поглощенной воды), т. е. к массе 1 м³ набухшего ионита после высушивания его до воздушно-сухого состояния:

$$k = \frac{\rho_c}{\rho_n}$$

где ρ_c и ρ_n – насыпные плотности ионита в воздушно-сухом и набухшем состояниях, т.е. выраженные в килограммах сухого ионита массы 1 м³ воздушно-сухого и набухшего ионитов, кг/м³.

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их специфической структурой, состоящей из твердой нерастворимой в воде молекулярной сетки, к отдельным местам которой на поверхности и внутри ее массы присоединены химически активные функциональные группы атомов ионита.

С электрохимической точки зрения каждая молекула является своеобразным твердым электролитом. В результате электролитической диссоциации ионита вокруг нерастворимого в воде ядра образуется ионная атмосфера, представляющая собой ограниченное вокруг молекулы ионита пространство, в котором находятся подвижные и способные к обмену ионы. На рисунке в упрощенном виде изображена схема структуры молекулы ионита.

В зависимости от характера активных функциональных групп ионита его подвижные, способные к обмену ионы, могут иметь или положительные заряды, и тогда такой ионит называют катионитом, или отрицательные заряды, и тогда такой ионит называют анионитом.

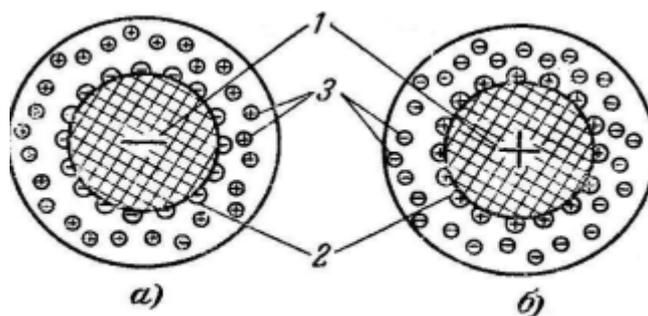
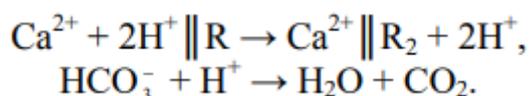


Схема структуры молекулы ионита: 1 – твердый многоатомный каркас ионита; 2 – связанные с каркасом неподвижные ионы активных групп; 3 – ограниченно подвижные ионы активных групп, способные к обмену

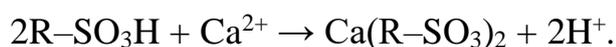
Катиониты содержат следующие функциональные химически активные группы, водород которых способен замещаться другими катионами: сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$, одновалентную карбоксильную группу $-\text{COOH}$ и одновалентную фенольную группу $-\text{OH}$. Из них группа $-\text{SO}_3\text{H}$ обладает сильнокислотными, а группы $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ – слабокислотными свойствами. В зависимости от химического состава катиониты делятся на сильнокислотные, содержащие активные сульфогруппы, и слабокислотные, содержащие в основном карбоксильные группы. Сильнокислотные катиониты способны к обмену катионов в щелочной, нейтральной и кислой средах, слабокислотные катиониты – только в щелочной среде.

Аниониты содержат химически активные функциональные аминогруппы, образованные из аминов. Амины можно рассматривать как соединения, образующиеся в результате замещения водородных атомов в аммиаке алкильными группами (R). В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено радикалами, различают амины первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N .

Обработка воды путем водород-катионирования состоит в фильтровании ее через слой катионита, содержащего в качестве обменных ионов катионы водорода. При H-катионировании обрабатываемой воды протекают следующие реакции:



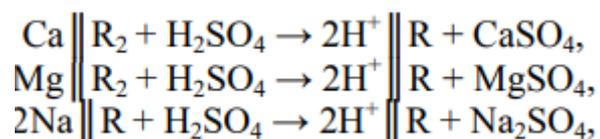
При использовании сильнокислотных катионитов, содержащих сульфогруппу ($-\text{SO}_3\text{H}$), протекает реакция:



В результате приведенных реакций общая жесткость Нкатионированной воды снижается до 10 мкг-экв/кг и ниже, а карбонатная жесткость полностью удаляется, вследствие чего происходит снижение содержания и устранение щелочности воды. Так как в процессе Н-ка-тионирования все катионы в воде заменяются катионами водорода, то присутствующие в растворе сульфаты, хлориды и нитраты кальция, натрия и других катионов преобразуются в свободные минеральные кислоты (серную, соляную, азотную, кремниевую).

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

Протекающие в процессе регенерации реакции можно выразить следующими уравнениями:



Анионирование воды производится с целью обмена содержащихся в ней анионов на обменные ионы анионита. На слабоосновные анионитные фильтры вода поступает после Н-катионитных фильтров, поэтому кислотность воды перед анионированием равна сумме концентраций анионов сильных кислот SO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^- (мг-экв/кг) в воде, поступающей на обессоливание. Анионирование Н-катионированной воды применяется в схемах химического обессоливания воды. В этом случае в качестве обменных ионов используются такие, которые с катионом водорода образуют воду или свободную углекислоту, удаляемую из воды путем декарбонизации или термической деаэрации. К таким обменным анионам относятся OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^-

Основными элементами ионообменных водоподготовительных установок являются ионитные фильтры, аналогичные по устройству осветлительным фильтрам. Ионитные фильтры по принципу действия подразделяются на четыре типа: а) катионитные; б) анионитные; в) смешанного; г) непрерывного действия. Фильтры смешанного действия подразделяются в свою очередь на насыпные с внутренней и с внешней регенерацией и намывные. По способу выполнения технологических операций ионитные фильтры делятся на: а) параллельноточные, в которых

обрабатываемая вода и регенерационный раствор пропускаются через фильтр в одном направлении; б) противоточные, в которых вода и регенерационный раствор пропускаются через фильтр в противоположных направлениях. Кроме того, различают фильтры первой, второй и третьей ступени. По конструктивному оформлению различают одноэтажные и двухэтажные ионитные фильтры. В двухэтажных в одном корпусе объединяются два фильтра, имеющие раздельное управление. Кроме вертикальных ионитных фильтров, иногда применяются горизонтальные ионитные фильтры.

Флотация и мембранные методы очистки широко используются в различных областях.

Флотация:

1. Горнодобывающая промышленность. Флотация используется для обогащения руды, а также для удаления примесей из шахтных вод.

2. Пищевая промышленность. Флотация применяется для очистки воды и удаления загрязнений из производственных сточных вод.

3. Очистка сточных вод. Флотационные установки используются для удаления загрязнений и взвешенных веществ из сточных вод перед их дальнейшей обработкой.

4. Нефтегазовая промышленность. Флотация используется для очистки нефтепродуктов и удаления нефтяных загрязнений из воды.

5. Подготовка питьевой воды. Флотация может применяться для удаления органических и неорганических загрязнений из сырой воды перед ее обработкой на станции очистки воды.

Мембранные методы очистки:

1. Обратный осмос. Этот метод используется для очистки воды путем пропускания ее через полупроницаемую мембрану, которая удерживает соли, микроорганизмы и другие загрязнители.

2. Ультрафильтрация. Мембранный метод, при котором частицы и макромолекулы задерживаются на поверхности мембраны, позволяя проходить только растворенным веществам.

3. Микрофильтрация. Используется для удаления частиц большего размера из жидкости, и он эффективен для очистки воды от микроорганизмов, песка и других твердых включений.

4. Нанофильтрация. Позволяет удалять соли, органические соединения и некоторые микроорганизмы, сохраняя при этом полезные минеральные вещества.

5. Очистка сточных вод. Мембранные методы эффективно используются для очистки сточных вод в различных отраслях, таких как пищевая промышленность, фармацевтика и муниципальное хозяйство.

Оба метода, флотация и мембранные технологии, играют важную роль в сфере очистки воды и сточных вод, обеспечивая эффективное удаление загрязнителей и обогащение полезных веществ в различных отраслях промышленности и жизненной среде.

Окислительно-восстановительные процессы (ОВП) играют ключевую роль в водоочистке, поскольку они позволяют эффективно удалять загрязнители из воды путем окисления и восстановления различных веществ. Ниже приведены некоторые основные аспекты ОВП и их роль в водоочистке:

1. Окисление:

Хлорирование. Хлор используется для окисления органических веществ, бактерий и вирусов в воде. Этот процесс обычно применяется для дезинфекции питьевой воды.

Озонирование. Озон применяется для окисления органических загрязнителей, фенолов, аммиака и других веществ в воде. Озонирование также улучшает вкус и запах воды.

Ультрафиолетовая обработка. УФ-лучи используются для окисления органических загрязнителей и инактивации микроорганизмов в воде без добавления химикатов.

2. Восстановление:

Железо и марганец. Процессы восстановления используются для удаления железа и марганца из воды путем окисления этих элементов до их нерастворимых форм, которые затем могут быть легко удалены фильтрацией.

Нитраты и нитриты. Окислительно-восстановительные процессы могут быть использованы для превращения нитратов и нитритов в более безвредные формы, такие как азот.

Хром и тяжелые металлы. Окислительное восстановление может помочь в удалении тяжелых металлов, таких как хром, путем превращения их в менее токсичные формы.

Роль в водоочистке: ОВП позволяют эффективно удалять органические загрязнители, бактерии, вирусы, тяжелые металлы и другие вредные вещества из воды; способствуют улучшению качества питьевой воды и обеспечивают безопасность для здоровья человека. Технологии ОВП помогают обеспечить соответствие стандартам качества воды и защитить окружающую среду от загрязнения. Процессы окисления и восстановления также могут быть важными шагами в обработке сточных вод и водоснабжении для производства и промышленности. В целом, окислительно-восстановительные процессы играют важную роль в водоочистке, обеспечивая эффективное удаление загрязнителей и обеспечивая безопасность и чистоту воды для различных промышленных, коммерческих и бытовых целей.