

Обесцвечивание питьевой воды посредством ионообмена

Е. Харитонова

Окраска воды обусловлена несколькими причинами. Одна из них - присутствие танинов (органических соединений). Кроме того, окраска может иметь и неорганическое происхождение в результате присутствия в воде железа или марганца. Если окраска воды связана с присутствием органических веществ, то эффективно решить эту проблему можно посредством ионообмена.

Природные органические вещества (ПОВ) образуются главным образом в результате биологического разложения растительных остатков. Они могут быть полностью растворимыми или взвешенными (в коллоидной форме или в виде макрочастиц). Растворимые органические вещества, как правило, кислотные по характеру и являются полярными. Молекулы этих веществ очень крупные и сложные. Они могут быть гидрофильными или гидрофобными. Уникальная природа органических веществ (будь то полярные, неполярные соединения или макрочастицы) способна объяснить, почему попытки их удаления нередко оказываются неэффективными. Понимание природы органических веществ помогает выбрать оптимальный метод обесцвечивания воды.

Органические соединения

Термин «танин» относится к семейству органических веществ (фульвокислоты, гуминовая и дубильная кислота), экстрагируемых водой из различных частей растений. Это слабокислые и легко растворимые вещества. Танины являются полярными органическими соединениями и могут быть удалены с помощью ионообменных смол (ионитов), регенерируемых раствором поваренной соли. Органические соединения могут быть также неполярными, что делает их более гидрофобными. Неполярные органические соединения наиболее эффективно удаляются путем адсорбции. Для очистки питьевой воды можно применять, в частности, гранулированный активный уголь (ГАУ) или анионообменную смолу.

В процессе разложения вещество растительного происхождения распадается либо на нерастворимые макрочастицы, которые можно удалить путем простой фильтрации, либо на коллоидные (субмикронные) взвешенные частицы. Последние невозможно удалить путем фильтрации. Коллоидные частицы можно превращать в хлопьевидные рыхлые агрегаты (флокулы), с образованием более крупных, фильтруемых, частиц. Но при этом потребуются громоздкое оборудование и реагентное хозяйство для подачи химикатов. Альтернативой является применение поглотителя коллоидов - фильтрующей среды, способной задерживать субмикронные частицы. Как раз для этого и могут использоваться анионообменные смолы.

Выбор методов – ограничен

На основе результатов исследований, в процессе которых сравнивались ГАУ, сильноосновные и слабоосновные анионообменные смолы, используемые для снижения содержания органических соединений (при производстве питьевой воды с высокой степенью очистки), установлено, что каждый из материалов уменьшает содержание органических веществ на 30-50 %. Гранулированный активный уголь эффективнее всего воздействует на гидрофобные органические вещества, в то время как ионообменные смолы - на

гидрофильные. Удалять коллоиды можно либо при помощи смолы, либо активного угля, но лишь смолу можно регенерировать раствором соли. Слабоосновные смолы требуют сложной регенерации с участием каустической соды, что делает невозможным их использование в домашних условиях. Следовательно, остается выяснить все «за» и «против», которые относятся к использованию ГАУ и сильноосновной анионообменной смолы, регенерируемой раствором соли.

ГАУ применяется для обесцвечивания воды уже более 100 лет. Самые подходящие активные угли для этой цели - угли, изготовленные на древесной основе или на основе лигнита, поскольку их поры, как правило, крупнее. Активные угли на основе скорлупы орехов и каменного угля не считаются хорошими средствами обесцвечивания. ГАУ на основе древесины и бурого угля эффективны, однако обладают низкой прочностью на истирание. Кроме того, они требуют регенерации с участием реагентов (каустической соды или растворителей), либо путем нагрева (или того и другого вместе), что опять-таки неосуществимо в домашних условиях. Тем не менее эти угли можно использовать, если правильно рассчитать расход поступающей на фильтр воды и осуществить своевременную замену угля.

Анионообменные смолы относительно давно используют для обесцвечивания питьевой воды. Смолы - пластичные адсорбенты с регулируемым балансом гидрофобных и гидрофильных свойств. Они могут быть гелевидными (сплошная твердая фаза) или макропористыми. Поры могут быть очень маленькими или, напротив, достаточно крупными. При регенерации раствором поваренной соли хлорид-ионы замещают адсорбированные в порах смолы. На стадиях промывки обратным потоком и обычной промывки из смолы удаляются задержанные коллоиды.

Приготовление и использование анионитов

Ионообменные смолы получают путем создания взвеси капелек мономера (с перемешиванием) в воде и полимеризации этих капелек, когда они находятся во взвешенном состоянии, с целью получения идеальных пластмассовых шариков (бусинок). Посредством ряда химических реакций этим бусинкам можно придать анионообменные свойства, которые обеспечивают при регенерации обмен кислотных групп (отрицательно заряженных ионов) на хлорид-ион.

Если используется только мономер, взвешенный в воде, образуются бусинки гелевидной смолы. Несмотря на то, что смолы выглядят как твердые тела, на самом деле они содержат свыше 50 % воды (вода является средой, необходимой для диффузии ионов внутрь смолы и из нее). Если мономер сначала смешать с материалом, который растворим в мономере (этот материал называют порооб-разователем), но не в сформированном полимере, получится бусинка макропористой смолы.

Стирол используется в качестве наиболее надежной основной цепи полимера для производства ионообменных смол с тех пор, как был изобретен в 1940-х гг. Он легко полимеризуется. Стирол - ароматическое соединение, молекула которого содержит бензольное кольцо и образует перекрестные связи с молекулой дивинил-бензола, также содержащей бензольное кольцо. Это делает смолу достаточно гидрофобной. В результате органические вещества имеют сродство к стиролу. И в самом деле они так прочно связываются с молекулами стирола, что очень трудно удалить органические вещества из

стирола, входящего в состав ионообменной смолы, применяя регенерацию раствором поваренной соли.

Органические соединения мигрируют всё глубже и глубже в матрицу бусинки, тесно переплетаясь с компонентами собственного химического состава смолы. Хотя стироловые смолы - превосходные поглотители, они так и не нашли широкого применения для удаления органических веществ из-за трудностей, сопряженных с их регенерацией.

Акриловые смолы также можно использовать для изготовления анионообменных смол. Эта смола дороже, чем стироловая, и используется меньшим количеством производителей смол. Молекулы акриловых смол не содержат бензольного кольца (хотя всё еще образуют перекрестные связи с молекулами дивинилбензола), и акриловые смолы менее гидрофобны. Они удерживают органические вещества менее прочно и легко регенерируются раствором соли. Акриловые смолы изготавливают как гелевидными, так и макропористыми. Акриловые сильноосновные иониты нашли широкое распространение как в централизованных, так и бытовых системах очистки питьевой воды (благодаря своему уникальному химическому составу они идеально подходят для удаления органических веществ при обесцвечивании, а простота регенерации намного увеличивает срок их службы).

Большая работа проделана в области использования анионного обмена для удаления органических веществ из водопроводной воды, что предотвращает образование побочных продуктов при последующем обеззараживании, особенно тригалогенметанов; последние образуются при реакции хлора с органическими соединениями. Коммунальные предприятия централизованного водоснабжения считают гораздо более эффективным удаление органических веществ до обеззараживания хлором, нежели удаление токсичных тригалогенметанов после обеззараживания.

Безвредные промежуточные продукты можно безо всякого риска сбрасывать в канализацию вместе с отработанным соляным раствором, в то время как применение адсорбента для удаления побочных продуктов обеззараживания воды способно превратиться в проблему ликвидации опасных отходов. Анионо-вая смола может, кроме того, обеспечить срок службы фильтра от 5 до 8 лет по сравнению с активным углем, замена которого может потребоваться спустя 3-6 мес.

Коммунальные системы централизованного водоснабжения, в которых используются сильноосновные аниониты для удаления органических веществ, рассчитаны, как правило, на время контакта исходной воды с фильтрующим слоем от 3,5 до 5 мин и минимальную толщину слоя 900 мм. Поток исходной воды обычно разделяется между несколькими резервуарами промежуточной очистки, соединенными параллельно, так что один из них можно отключить для регенерации смолы, не отключая всю установку.

Коммунальные водоснабжающие предприятия обладают преимуществом в том плане, что они могут применять более грубые методы регенерации смолы (с использованием каустической соды и гибких циклов регенерации). Однако ввиду непрерывного действия фильтров предприятия сталкиваются с тем фактом, что адсорбирующая способность уменьшается уже спустя 3-6 дней. Опыт показывает, что при регенерации смолы раствором соли (без применения каустической соды) нельзя допускать, чтобы органические вещества так долго оставались в смоле. Некоторые из них с течением времени мигрируют внутрь смолы и удерживаются там настолько прочно, что не выходят на поверхность. В результате

происходит постепенное загрязнение смолы, сопровождаемое непрерывной потерей адсорбирующей способности фильтра.

Особенности домашних устройств

Для обесцвечивания питьевой воды в домашних условиях анионообменную смолу можно насыпать поверх слоя умягчающей смолы - таким образом, в одном резервуаре создается комбинированный слой для удаления из воды органических веществ и солей жесткости. При этом необходимо, однако, ограничиться подачей воды с достаточно низким содержанием органических веществ (вода не должна быть интенсивно окрашена) и общей жесткостью менее 7 ммоль/л. Если показатели содержания солей жесткости либо органических веществ колеблются от умеренных до высоких (> 7 ммоль/л для солей жесткости или > 1 мг/л для органических веществ), следует использовать слои по отдельности. В большинстве случаев достаточным оказывается резервуар объемом 0,03 м³.

Метод предварительного умягчения воды, поступающей на фильтр - поглотитель органических веществ, обладает рядом преимуществ. Во-первых, регенерация анионита, который содержится в резервуаре, проводится умягченной водой, что предотвращает осаждение карбоната кальция (CaCO₃) или сульфата кальция (CaSO₄). Во-вторых, она дает возможность использовать низкие концентрации каустической соды в резервуаре для соляного раствора (0,1 % каустической соды во взаимодействии с поваренной солью резко повышают растворимость органических веществ и способствуют их удалению из отработанной смолы). Приготовление раствора поваренной соли также производится с использованием мягкой воды, благодаря чему уменьшается осаждение извести в резервуаре для соляного раствора, если применяется каустическая сода.

В ходе эксплуатации установки органические вещества очень быстро улавливаются смолой. Однако их удаление - весьма длительный и медленно протекающий процесс. Важную роль играет как раз не количество соли, а продолжительность времени контакта смолы с соляным раствором. Использование инжекторов меньшего диаметра при введении раствора увеличивает время его контакта со смолой и повышает степень удаления органических веществ. В идеальном случае смолы, применяемые для извлечения органических веществ, необходимо регенерировать каждый вечер, используя небольшое (1,2 кг) количество поваренной соли, содержащей 0,1 % каустической соды.

У большинства современных регулирующих клапанов имеются функции, которые могут быть использованы для закрытия электромагнитного клапана на стадии слива соляного раствора. Эта команда отключает установку, в результате чего часть раствора остается внутри смолы в течение длительного (30-50 мин) времени. Затем другая команда вновь открывает электромагнитный клапан, и регенерация смолы продолжается вплоть до стадии промывки смолы и пополнения реактивного бака. За 30 мин выдержки смолы в соляном растворе очистка ее происходит гораздо более эффективно, чем если бы раствор непрерывно пропусклся через установку в течение еще 30 минут! Это стоит принять к сведению. Подобный способ сокращает затраты на раствор поваренной соли и, разумеется, уменьшает его расход.

Вывод

Для того чтобы решить проблему удаления различных форм органических веществ из поступающей на очистку воды, следует применять различные виды поглощающих смол. Как макропористые, так и гелевидные смолы способны удалять и полярные, и неполярные загрязняющие вещества. Однако макропористая смола образует большее количество перекрестных связей и обладает более высокой избирательной и удерживающей способностью. Кроме того, органические вещества менее глубоко проникают в матрицу макропористой смолы, благодаря чему ускоряется процесс регенерации. Анионы акриловых смол более гидрофильны (или менее гидрофобны), чем анионы стирола, и следует отдавать им предпочтение, если регенерация смолы в домашних водоочистных установках происходит только при помощи раствора поваренной соли. Нельзя допускать, чтобы органические вещества задерживались на поверхности смолы слишком долго. Лучше регенерировать смолу с помощью малых доз поваренной соли каждый вечер, чем вводить большую дозу один раз в неделю. Добавка каустической соды значительно повышает эффективность и срок службы смол, поглощающих органические вещества.

Коллоидные органические вещества могут быть удалены только с помощью смолы, специально предназначенной для задерживания коллоидов. Крупнопористые, макропористые смолы можно смешивать с другими смолами-поглотителями, чтобы обеспечить эту способность. В продаже имеются продукты, расфасованные на одну дозу, способные сочетать в себе свойства акриловых макропористых смол и крупнопористых стироловых смол, и они пригодны для улавливания всех трех форм органических веществ.

Статья опубликована в журнале «Аква-Терм» # 6(52) 2009