

## Обзор методов опреснения морской и минерализованной воды

### РЕФЕРАТ

Обсуждаются различные методы **опреснения морской и минерализованной воды**, их преимущества и ограничения, преимущественная область применения **дистилляции, ионного обмена, обратного осмоса, электродиализа и вымораживания**. Рассматриваются в сопоставлении методы **опреснения** и их энергетические и экологические особенности, а также влияние изотопного состава на живые организмы.

*Ключевые слова* : **Химическое опреснение, дистилляция, ионный обмен, обратный осмос, электродиализ, вымораживание, использование газовых гидратов, опреснение, морская вода, минерализованная вода, пресная вода, дистиллятор, вакуумная дистилляция, мембрана, ионит, очистка воды, водоподготовка, рассол, дистиллят**

### Введение

Глобальной проблемой человечества в новом тысячелетии становится проблема получения пригодной для питья пресной воды. Дефицит пресной воды остро ощущается на территории более 40 стран, расположенных в засушливых областях земного шара и составляющих около 60% всей поверхности суши. Мировое потребление воды в начале XXI века достигло  $120-150 \cdot 10^9$  м<sup>3</sup> в год. Растущий мировой дефицит пресной воды может быть скомпенсирован опреснением солёных (солесодержание более 10 г/л) и солоноватых (210 г/л) океанических, морских и подземных вод, запасы которых составляют 98% всей воды на земном шаре. **Пресная вода** является ценной составной частью морской воды. Нехватка пресной воды все больше ощущается в индустриально развитых странах, как США и Япония, где потребность в пресной воде для бытовых нужд, сельского хозяйства и промышленности превышает имеющиеся запасы. В таких странах, как Израиль или Кувейт, где уровень осадков очень низок, запасы пресной воды не соответствуют потребностям в ней, которые возрастают в связи с модернизацией хозяйства и приростом населения. В дальнейшем человечество окажется перед необходимостью рассматривать океаны как альтернативный источник воды. Россия по ресурсам поверхностных пресных вод занимает первое место в мире. Однако до 80% этих ресурсов приходится на районы Сибири, Севера и Дальнего Востока. Всего около 20% пресноводных источников расположено в центральных и южных областях с самой высокой плотностью населения и высокоразвитыми промышленностью и сельским хозяйством. Некоторые районы Средней Азии (Туркмения, Казахстан), Кавказа, Донбасса, юговосточной части РФ, обладая крупнейшими

минерально-сырьевыми ресурсами, не имеют источников пресной воды. Вместе с тем ряд районов нашей страны располагает большими запасами подземных вод с общей минерализацией от 1 до 35 г/л, не используемых для нужд водоснабжения из-за высокого содержания растворенных в воде солей. Эти воды могут стать источниками водоснабжения только при условии их дальнейшего опреснения. Важным параметром морской воды при опреснении является солёность, под которой подразумевается масса (в граммах) сухих солей (преимущественно хлорид натрия NaCl) в 1 кг морской воды. Средняя солёность вод мирового океана постоянна и составляет 35 г/кг морской воды. Наряду с хлоридом натрия NaCl в морской воде содержатся К, Mg, Ca, Sr, Br, F, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, которые можно получать из морской воды в промышленных масштабах (Таблица 1). Среди других веществ, содержащихся в морской воде в концентрациях от 1 млн. д. до 0,01 млн. д., встречаются литий (Li), рубидий (Rb), фосфор (P), йод (I), бром (Br), железо (Fe), цинк (Zn) и молибден (Mo). Кроме этих элементов в морской воде обнаружено около 30 других элементов в более низких концентрациях включая уран (U), торий (Th) и золото (Au).

Таблица 1.

Химические вещества, содержащиеся в морской воде в концентрации выше 0,001 г/кг (1 млн.д.) по весу

Химическое вещество	Содержание в морской воде, г/кг	Концентрация в морской воде, моль/л
Хлориды Cl	19,35	0,55
Натрий Na	10,76	0,47
Сульфаты SO	2,71	0,028
Магний Mg	1,29	0,054
Кальций Ca	0,412	0,01
Калий K	0,4	0,01
Диоксид углерода CO <sub>2</sub>	0,106	2,3x10 <sup>-3</sup>
Бромиды Br	0,067	8,3x10 <sup>-4</sup>
Борная кислота H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,027	4,3x10 <sup>-4</sup>
Стронций Sr	0,0079	9,1x10 <sup>-5</sup>
Фториды F	0,001	7x10 <sup>-5</sup>

Высокая концентрация солей делает морскую воду непригодной для питьевых и хозяйственных целей. Поэтому её необходимо опреснять, т.е. проводить обработку с целью снижения концентрации растворённых солей до 1 г/л. Опреснение воды может осуществляться химическими (химическое осаждение, ионный обмен), физическими (дистилляция, обратный осмос или гиперфильтрация, электродиализ, вымораживание) и биологическими методами с использованием способности некоторых фотосинтезирующих водорослей избирательно поглощать NaCl из морской воды. За последние годы были также предложены новые альтернативные методы опреснения морской воды за счёт воздействия ультразвуком, акустическими, ударными волнами,

электромагнитными полями и др. Многообразие существующих методов получения пресной воды объясняется тем, что ни один из них не может считаться универсальным, приемлемым для данных конкретных условий. Кроме самих методов очистки следует учесть значимость энергетики и экологии опреснения. Для опреснения единственного источника морской воды повсеместно используется углеводородное как единственно без альтернативное топливо в газотурбинных теплоэнергетических силовых установках, в которых углеводородное топливо и смазочные материалы подвергаются горению в низкотемпературных режимах и паросиловых установках обеспечивают испарение воды из соленой морской воды и методом дистилляции получение пресной воды. В свою очередь не полное горение углеводородного топлива и горючесмазочных материалов выделяют огромное количество тугоплавких и не сгораемых элементов в виде балласта и вместе с углекислым газом через выхлопное устройство поступают атмосферу и тем самым загрязняя окружающую среду. Патент № 2269486 посвящен способу получения водородосодержащего газа в турбогенераторной установке, где основным компонентом более 90% составляет  $H_2O$  и только 10% углеводородное сырье  $C_nH_{2n+2}$  высокотемпературном режиме  $2000^\circ C$  и более, обеспечивающее 100% полное сгорание всех тугоплавких и трудно сгораемых элементов входящих в состав углеводородного катализатора  $C_nH_{2n+2}$  локализацию их в специальных фильтрующих устройствах для получения пресной водой. Имеющиеся запасы пресной воды составляют лишь небольшую часть общего количества воды. Они возникают в результате испарения воды из океанов и с поверхности суши, а также с листьев растений. Накапливающиеся в атмосфере пары воды переносятся вследствие глобальной циркуляции атмосферы в другие географические широты, где выпадают в виде осадков дождя или снега. Выпадающая в виде осадков вода сбегает в реки или собирается в озера и подземные резервуары. В конце концов она испаряется или уносится реками обратно в океаны. Огромные масштабы морской воды занимающей около 72% поверхности земного шара и в общем балансе водных ресурсов на земле составляет 97% в виде Мирового океана и только 2,7% пресной воды сосредоточены в полярных льдах и ледниках и катастрофически в малых объемах из этого баланса пресной воды человечеству доступно к повседневному потреблению около 0,6% для бытовых и промышленных нужд, которые находятся в озерах, реках и грунтовых водах. По имеющимся оценкам в развитых странах ежедневно расходуется воды на душу населения; сюда входят расходы огромное количество пресной воды на жилищно-коммунальные нужды, (от 32 до 470 л/человека) включая расходы в сельском хозяйстве и в промышленности. Это количество соответствует одной трети всей доступной для использования пресной воды. Приблизительно 10% это примерно соответствует потреблению 200 л/человека пресной воды на нужды жизнеобеспечения в крупных и средних городах и мегаполисах, остальное идет на нужды сельского хозяйства и промышленности. Это без учета воды, расходуемой на поливку газонов и садов городских инфраструктур. Вода для жилищно-коммунальных нужд, сельского хозяйства или промышленных

предприятий поступает из озер, рек и подземных источников либо из искусственных резервуаров. Большая часть воды, попадающей в систему водоснабжения, была предварительно «использована»; она уже прошла через одну или несколько очистных канализационных систем или промышленных предприятий. Поэтому ее обычно приходится предварительно обрабатывать, прежде чем она попадает в наши водопроводные системы. После использования воду снова необходимо обрабатывать, чтобы она не загрязняла озера и реки, куда ее возвращают. Важность обработки в очистных сооружениях канализационных и сбросовых вод после их промышленного использования становится все более очевидной, так как многие воды подвергаются очистке и многократному использованию, прежде чем они попадают в моря и океаны. Дисбаланс между морскими солеными водами и объемами пресной воды на земном шаре ставит человечество перед фактом реального существующей угрозы мировой экологической катастрофы за счет дефицита пресной воды для жизнеобеспечения мест обитания человечества. Цивилизация XX-XXI веков на земном шаре и уровень развития экономики — промышленности, сельского хозяйства и свою очередь резкое повышение благосостояния и уровень развития культуры человечества автоматически создали объективные условия для появления комфортных и благоприятных условий повышения культурно-бытовых возможностей жизнеобеспечения человечества в крупных и малых населенных пунктах в мегаполисах, где сосредоточены локально и проживают десятки миллионов человек, где существуют системы жилищно-коммунального хозяйства, обеспечивающие эти населенные пункты пресной водой для бытовых и промышленных нужд и обеспечением их канализования через очистные сооружения. Демографические и географические условия жизнеобеспечения человечества во всем мире обеспечивают резкий рост населения за счет рождаемости и миграции из проблемных с экологической точки зрения мест особенно с африканского континента к местам приближенным к более развитым континентам и сушам, расположенным в Европейской, Азиатской и Американской части земного шара, что в свою очередь создает условия нарушения равновесия. Оно связано с высоким ростом численности населения и резким снижением объемов добычи пресной водой, которая с каждым годом уменьшается и дефицит для нужд жизнеобеспечения человечества становятся реальной угрозой. Таким образом существование фактора недостаточности запасов и необходимых объемов пресной воды на земном шаре для жизнеобеспечения человечества и дальнейшего роста благосостояния за счет развитой экологически чистой промышленности и сельскохозяйственного производства ставит само человечество и все государства в Мире перед фактом существования проблемы увеличения объемов пресной воды из природных ресурсов, существующих в мире. По сути перед человеческой цивилизацией из всех Мировых запасов воды единственным источником для обеспечения собственных нужд остается Морская соленая вода из Мирового Океана, которая составляет 97% от общего объема воды на земном шаре. Однако из-за высокой концентрации солей и микроэлементов в морской воде вопрос опреснения становится практически

проблематичным и высоко энергозатратным. Для полного и глобального анализа проблемы опреснения морской воды рассмотрим объем солености и химический состав и основные технико-экономические направления опреснения морской воды. Морская океаническая вода — представляет собой научнообоснованное сложное по химическому и физическому составу, структурно сложное вещество с объемной массой и плотностью в пределах 1020-1030 кг/м<sup>3</sup>, средней соленостью 3436 граммов солей и микроэлементов растворение в 1 литре морской воды. Морская вода по химическому и биологическому составу непригодна для жизнеобеспечения человечества, животного мира и растительности сельскохозяйственного назначения, в связи с наличием огромных объемов ценных химических элементов.

Сравнительный анализ физических свойств соленой морской воды и пресной чистой воды дают полное научное обоснование существование в природе огромной массы непригодной для жизнеобеспечения воды, где растворены практически все элементы таблицы Менделеева, находящиеся в условиях равновесия во взвешенном состоянии как единое целое вещество с соответствующими физико-химическими свойствами. Наиболее объемной и важной частью в физикохимическом составе морской воды имеет чистая пресная вода, крайне необходимая для жизнеобеспечения мест обитания человечества. Сложившееся обстоятельства в конце концов подведут все человечество к необходимости рассматривать океаны как источник воды для жизнеобеспечения. Высокая концентрация солей делает морскую воду непригодной для питья и для большинства других целей в области ЖКХ, промышленных и сельскохозяйственных нужд. Снижение содержание солей в морской воде или солоноватых водах до уровня, при котором вода становится пригодной к использованию называется опреснением воды. Существует множество способов опреснения воды, и на основе любого из них могут быть построены большие производственные предприятия. Проблема заключается в том, что невозможно проводить опреснение с минимальными затратами энергии и минимальными расходами на оборудование. Это требование важно потому, что страны, которые вынуждены в большей мере полагаться на опресненную воду, должны выдерживать экономическую конкуренцию с другими регионами, располагающими более обильными и дешевыми источниками пресной воды. Такая небольшая страна, как Кувейт, расположенная на берегу Персидского залива и почти не располагающая природными источниками пресной воды, может позволить себе роскошь потребления опресненной воды только потому, что она извлекает большие объемы нефти и природные газы. Морскую воду можно отделить от растворенных в ней солей дистилляцией. Этот процесс основан на том принципе, что вода представляет собой летучее вещество, а соли являются нелетучими веществами существующее традиционные принципы дистилляции морской воды довольно просты, но с их промышленным использованием связано много проблем. Однако недостатки традиционных методов опреснения сопровождаются тем, что по мере выпаривания пресной воды из опреснительной установки, в которой находится морская вода, раствор соли

становится все более концентрированным, и в конце концов соль осаждается и это приводит к образованию накипи, что в свою очередь ухудшает теплопроводность стенок опреснительной установки, засоряет трубы и выводит из рабочего состояния дорогостоящие уникальные комплексы. Характеристики методов опреснения, получивших наибольшее практическое применение приводятся ниже.

## **Химическое опреснение**

При химическом способе опреснения в морскую воду вводят специальные осаждающие реагенты, которые при взаимодействии с растворёнными в ней ионами солей (хлориды, сульфаты), образуют нерастворимые, выпадающие в осадок соединения. Вследствие того, что морская вода содержит большое количество растворенных веществ, расход реагентов весьма значителен и составляет примерно 3—5% количества опресненной воды. К веществам, способным образовывать нерастворимые соединения с ионами натрия (Na ) и хлора (Cl ), относятся соли серебра (Ag ) и бария (Ba ), которые при обработке солёной воды образуют выпадающие в осадок хлористое серебро (AgCl) и сернокислый барий (BaSO<sub>4</sub> ). Эти реагенты дорогостоящие, реакция осаждения с солями бария протекает медленно, соли бария токсичны. Поэтому химическое осаждение при опреснении воды используется очень редко.

## **Дистилляция**

Дистилляция воды (перегонка) основана на различии в составе воды и образующегося из нее пара. Процесс осуществляется в специальных дистилляционных установках – опреснителях путем частичного испарения воды и последующей конденсации пара. В процессе дистилляции более летучий компонент (низкокипящий) переходит в паровую фазу в большем количестве, чем менее летучий (высококипящий). Поэтому при конденсации образовавшихся паров в дистиллят переходят низкокипящие, а в кубовый остаток — высококипящие компоненты. Если из исходной смеси отгоняется не одна фракция, а несколько, дистилляция называется фракционной (дробной). В зависимости от условий процесса различают простую и молекулярную дистилляцию. Дистилляционная опреснительная установка состоит из испарителя , снабженного теплообменным устройством для подвода к воде необходимого количества теплоты; нагревательного элемента для частичной конденсации пара, выходящего из испарителя (при фракционной дистилляции); конденсатора для конденсации отбираемого пара; насоса; сборников дистиллята и кубового остатка. После дистилляции морской воды определенного объема пресной воды необходимо выбрасывать дорогостоящие установки, а вместо нее устанавливать новые комплексы для опреснения морской воды. Но это следует делать последовательно, чтобы не потерять цикличность и непрерывность

технологии опреснения морской воды. Следует также учесть, при традиционном способе, если проводить дистилляцию при атмосферном давлении и воду нагревать до 100°C; тогда как при более низком давлении температура кипения морской воды понижается, и, следовательно, дистилляция требует меньших тепловых затрат.

Современные дистилляционные опреснители подразделяются на одноступенчатые, многоступенчатые с трубчатыми нагревательными элементами, или испарителями, многоступенчатые с мгновенным вскипанием и парокомпрессионные. Многоступенчатый испаритель состоит из ряда последовательно работающих испарительных камер с трубчатыми нагревательными элементами. Нагреваемая солёная вода движется внутри трубок нагревательного элемента, греющий пар конденсируется на внешней поверхности. При этом нагрев и испарение воды в первой ступени осуществляются паром рабочего котла, работающего на дистилляте; греющим паром следующей ступеней служит вторичный пар предыдущей испарительной камеры. Данная установка способна вырабатывать около 0.9 т. пресной воды на 1 т. первичного пара. Расход тепла на получение 1 кг пресной воды в одноступенчатом дистилляционном опреснителе составляет около 2400 кДж.

В опреснителях с мгновенным вскипанием солёная вода проходит последовательно через конденсаторы, встроенные в испарительные камеры, нагреваясь за счёт тепла конденсации, затем поступает в главный подогреватель и нагревается выше температуры кипения воды в первой испарительной камере, где происходит процесс кипения. Затем пар конденсируется на поверхности трубок конденсатора, а конденсат стекает в конденсатор и насосом откачивается потребителю. Неиспарившаяся вода перетекает через гидрозатвор в следующую камеру с более низким давлением, где она снова вскипает, и т.д. Рекуперация тепла фазового перехода в многоступенчатом опреснителе позволяет снизить расход тепла по сравнению с одноступенчатым дистилляционным опреснителем на 1 кг пресной воды до 250—300 кДж. Основным преимуществом многоступенчатых дистилляционных опреснительных установок является то, что на единицу первичного пара можно получить значительно большее количество обессоленной воды. Так при одноступенчатом испарении на 1 т первичного пара получают около 0.9 т опресненной воды, а на установках, имеющих 5060 ступеней – 1520 т опресненной воды. Удельный расход электроэнергии в дистилляционных установках составляет 3,54,5 кВт час/м дистиллята. Затраты при осуществлении любого варианта процесса дистилляции связана с большими затратами тепловой энергии, составляющими 40% от стоимости получаемой воды (если проводить дистилляцию в вакууме, температура кипения воды понижается до 60 °С и дистилляция требует меньших тепловых затрат). В качестве источников тепловой энергии используются атомные и тепловые электростанции. Сочетание дистилляционной установки с тепловой электростанцией на минеральном или ядерном топливе, так называемая многоцелевая энергетическая установка, позволяет обеспечить промышленный район всеми видами энергетических услуг по минимальной себестоимости при наиболее рациональном

использовании топлива. В пустынных южных районах и на безводных островах применяются солнечные опреснители; которые производят в летние месяцы около 4 л воды в сутки с 1 м поверхности, воспринимающей солнечную радиацию. Эффективность работы дистилляционных испарителей ограничена образованием накипи в системе циркуляции горячего рассола. По мере выпаривания морской воды из дистилляционного опреснителя, раствор соли становится более концентрированным, и в конечном итоге осажается на стенках аппарата в виде накипи из солей жёсткости, состоящих, главным образом, из хлоридов и карбонатов кальция ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) и магния ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ), что ухудшает теплопроводность стенок теплообменника, приводит к разрушению труб и теплообменного оборудования. Это требует применения специальных антинакипных добавок, что существенно увеличивает энергозатраты на проведение дистилляции до 10 кВт час/ $\text{м}^3$  обессоленной воды.

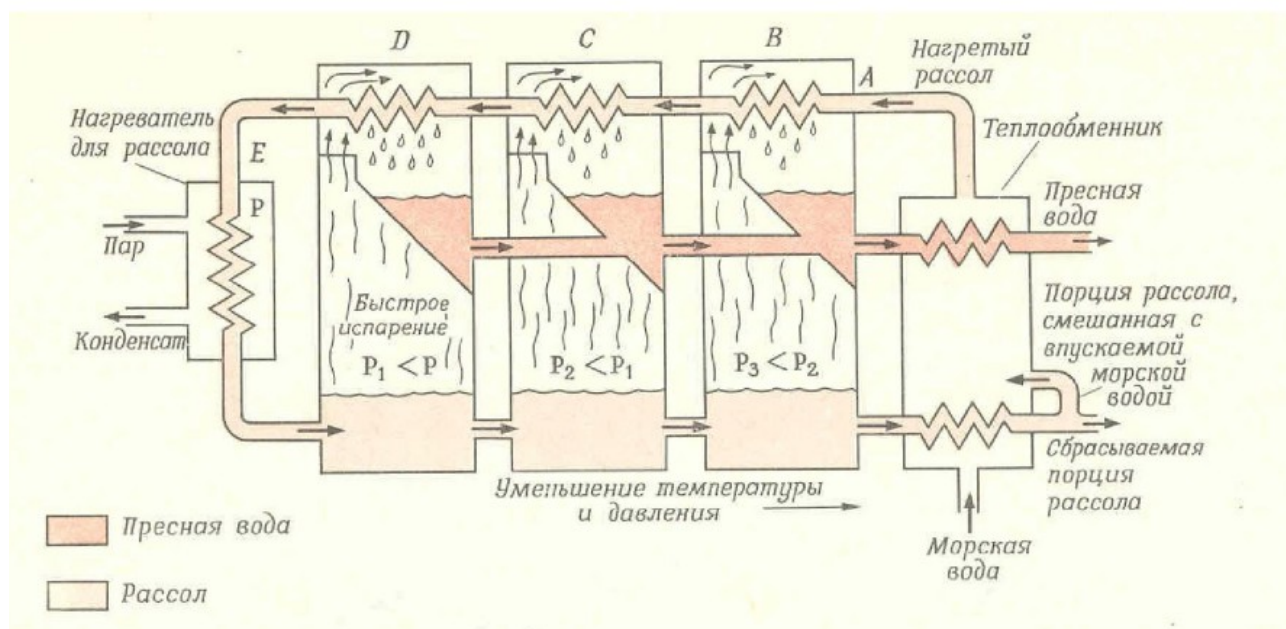


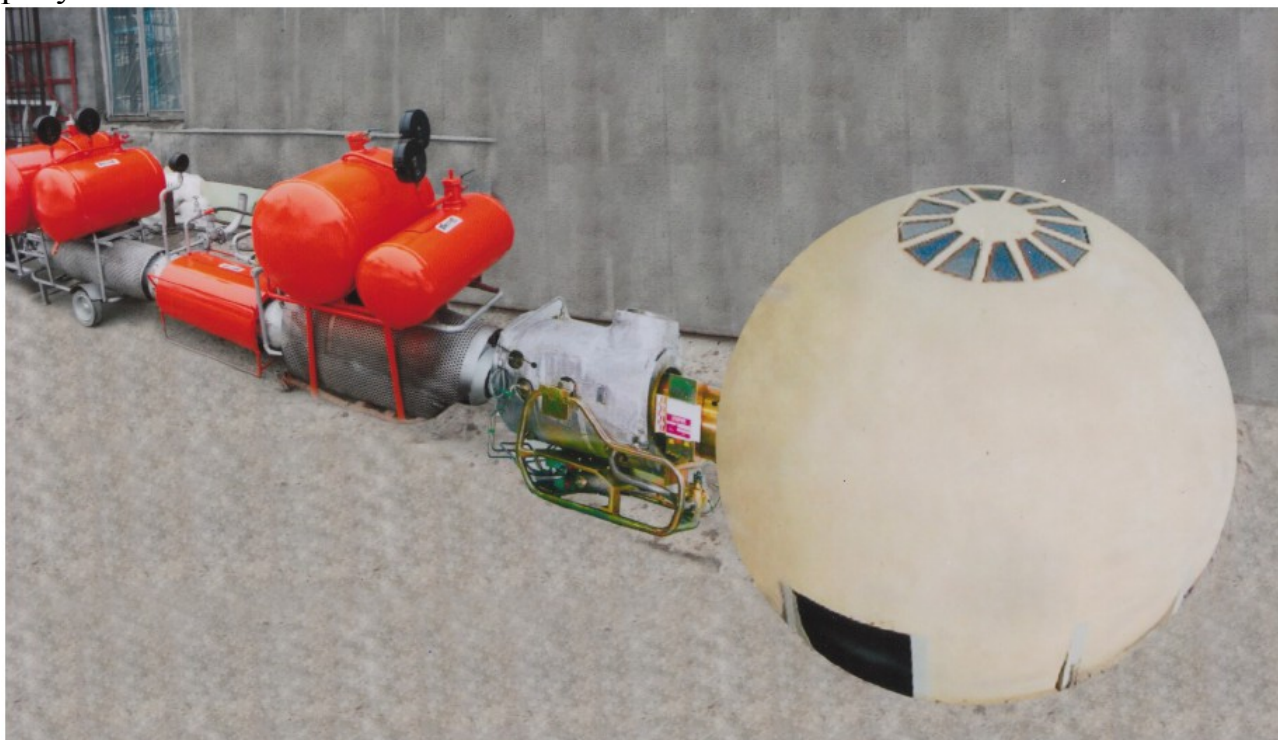
Рис. Схема традиционного процесса многостадийной флэшдистилляции для опреснения воды.

Одна из наиболее успешных попыток обойти ряд таких трудностей привела к разработке процесса многостадийной флэшдистилляции, которая схематически изображена на рисунке. В камеру А поступает подогретая морская вода, которая называется рассолом. Рассол прокачивают под давлением через витки теплообменника в камеру В, затем камеру С и, наконец, в камеру D, причем в каждой камере его температура становится все выше. Теплота поступает к рассолу от водяного пара, конденсирующегося на витках теплообменника каждой камеры. Сконденсировавшийся пар, являющийся пресной водой, собирают и откачивают из установки. В камере Е разогретый рассол нагревают еще сильнее паром, который пропускают через витки теплообменника; пар, используемый в этой камере, приносит с собой большую часть полной энергии, вводимой в систему. Из камеры Е горячий рассол поступает в камеру D, где



поддерживается пониженное давление. Поскольку давление в этой камере понижено, часть рассола испаряется и после конденсации превращается в пресную воду. Для испарения воды требуется энергия. Когда вода испаряется с поверхности нашего тела, происходит охлаждение этой поверхности. Точно так же остающийся после испарения некоторой части воды рассол тоже охлаждается. Затем он поступает в камеру С, где давление еще ниже, чем в камере D. Здесь происходит испарение еще некоторого количества воды, а оставшийся рассол еще больше охлаждается. На каждой последующей стадии рассол становится все более концентрированным и все более охлаждается. На последней стадии часть рассола, который содержит теперь приблизительно 7% солей по весу, смешивается с вновь поступающей морской водой. Другая часть рассола сбрасывается в море, чтобы предотвратить слишком большое повышение концентрации солей. Такая установка способна вырабатывать ежедневно около 9 миллионов литров пресной воды. Эффективность работы установки многостадийной флешдистилляции ограничена главным образом возникновением накипи в системе циркуляции горячего рассола. Главными причинами образования накипи являются карбонат кальция и гидроксид магния. Чтобы воспрепятствовать их образованию и тем самым сделать возможной эксплуатацию системы при более высоких температурах, применяются различные добавки. Однако при высоких температурах возникает проблема, связанная с осаждением сульфата кальция. Такая установка может ежедневно вырабатывать приблизительно 9 миллионов литров пресной воды (компания «АкваКем» в г. Милуоки, США) [1]. Основная часть затрат при осуществлении любого варианта процесса дистилляции морской воды связана с большими потребностями в тепловой энергии. Водородная энергетика — научное открытие и возможности создания высокоэффективных, экологически безопасных водородных термодистилляционных энергоустановок для опреснения морской воды. Уровень развития на земном шаре цивилизации прямо пропорционален уровню развития энергозатрат. Дефицит энергоресурсов, энергетические кризисы, опасность применения ядерной энергетике на планете пугает человеческую цивилизацию и заставляет искать альтернативные источники энергии, а также развивать новые технологии для повышения эффективности потребления традиционных энергоносителей. Одним из перспективных направлений является создание и развитие водородной энергетике. Технология «сжигания» и иного потребления водорода должны придти в самый массовый сектор энергопотребления в области ЖКХ, на транспорте всех видов, промышленность без ограничения, включая химическую, металлургическую и теплоэнергетику. Единственным глобальным источником для получения топлива считаются огромные запасы воды, включая океаническую для преобразования водорода. Однако высокоэнергетические затраты получения топлива в виде водорода традиционным способом ставят прогрессивное человечество и мировую науку перед фактом нерентабельности, экономически мифическим водородную энергетике. Исследуются новые методы получения водорода, например двухстадийного окисления воды углеводородом в высокотемпературном режиме

отрывают новые возможности получения водорода дешевле, чем электролизом и практически сопоставимой к себестоимости добычи простой воды например в засушливых областях мира, особенно при наличии недорогих углеводородных отходов. В частности в работе профессора Мержанова А.Г. на основе запатентованного на изобретение «Способа получения водородсодержащего газа в турбогенераторной установке» (патент № 2269486) был создан ряд разных по мощности паросиловых парогенераторных установок для опреснения морской воды, где источником топлива и тепла представлена водородная газотурбинная установка, которая преобразует воду ( $H_2O$ ) в водородсодержащий газ, реализовав формулу изобретения  $H_2O + C_nH_{2n+2} = H_2 + CO_2$  в высокотемпературном режиме свыше  $2200\text{ }^\circ\text{C}$  и более. Более низкая себестоимость получения водорода основана на непосредственном синтезе водорода в газотурботеплогенераторной установке с преобразованием за счет химической реакции воды  $H_2O$  — 90% и более в объеме и катализатора углеводородного ряда  $C_nH_{2n+2}$  включая природную нефть и метан в объеме до 10% и менее в высокотемпературном режиме  $1300/2200\text{ }^\circ\text{C}$  в водородсодержащий газ, который обеспечивает высокотемпературный стабильный режим горения в водородной газотурбинной установке  $2200\text{ }^\circ\text{C}$  и более [2]. За счет горения в объеме самой воды тепловые потери значительно снижаются. Также сокращена стадийность технологий преобразования химической энергии топлива в очищенную пресную воду. Установка на рисунке.



**Ионный обмен**

Метод основан на свойстве твёрдых полимерных смол разной степени сшивки, ковалентно связанных с ионогенными группами (иониты), обратимо обмениваться ионами растворённых в воде солей (противоионы). В зависимости от заряда иониты подразделяются на положительно заряженные катиониты (Н) и отрицательно заряженные аниониты (ОН). В катионитах – веществах, аналогичным кислотам, анионы представлены в виде нерастворимых в воде полимеров, а катионы (Na) подвижны и обмениваются с катионами растворов. В противоположность катионитам, аниониты по химической структуре основания, нерастворимую структуру которых образуют катионы. Их анионы (обычно гидроксильная группа ОН) способны обмениваться с анионами растворов. Процесс ионнообменного опреснения воды заключается в последовательном прохождении воды через неподвижный слой ионита в периодическом процессе или противоточным движением воды и ионита в непрерывном процессе (рис. 4). В этом процессе катионы и анионы солей обрабатываемой воды последовательно связываются с ионитами, в результате происходит её обессоливание. Соотношение ионита, анионита и катионита обычно составляет от 1:1 до 1.5:1.0 по массе.

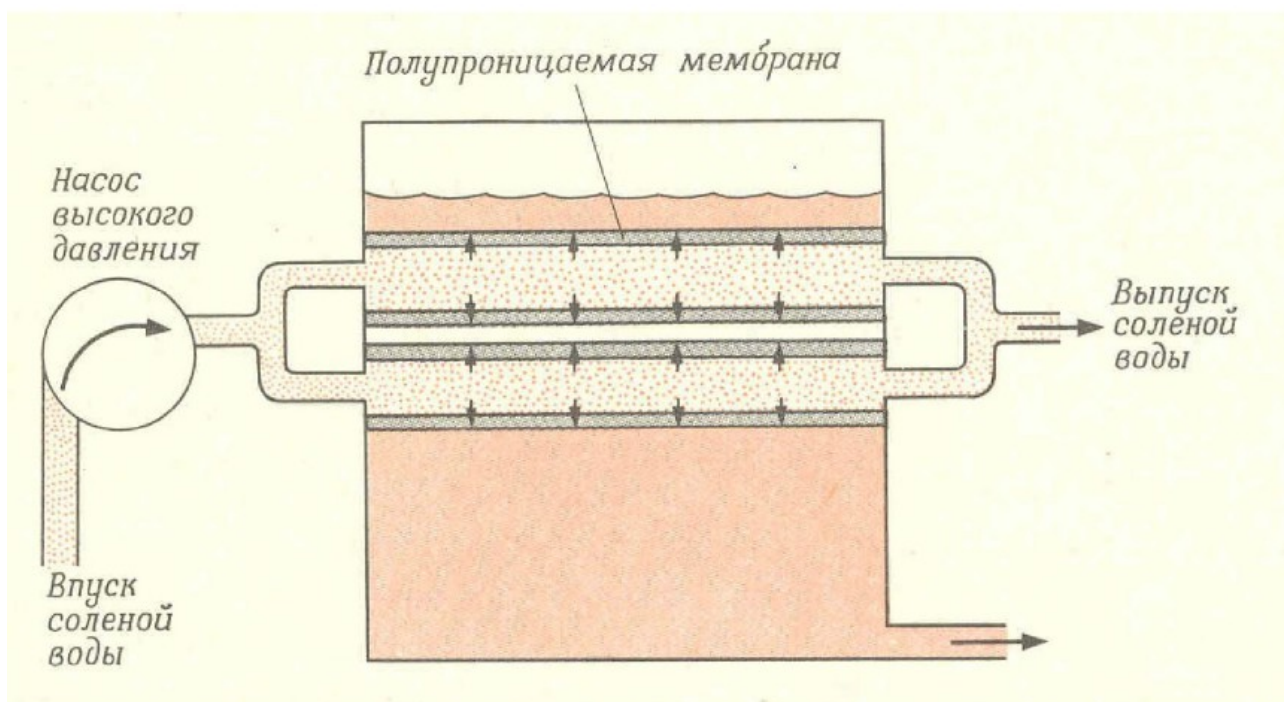
Кинетика ионного обмена включает 3 последовательные стадии: перемещение сорбируемого иона к поверхности глобулы ионита (1), ионный обмен (2), перемещение вытесняемого иона внутри глобулы ионита и от его поверхности в растворе (3). На скорость ионного обмена влияют следующие факторы: доступность фиксированных ионов внутри каркаса ионита, размер гранул ионита, температура, концентрация раствора. Общая скорость процесса ионного обмена определяется совокупностью процессов, происходящих в растворе (диффузия противоионов к грануле и от гранулы ионита) и в ионите (диффузия противоионов от поверхности к центру гранулы ионита и в обратном направлении; обмен противоионов ионита на противоионы из раствора). В условиях, приближенных к реальным условиям очистки воды, лимитирующим фактором, определяющим скорость ионного обмена, является диффузия ионов внутри гранулы ионита. Обменная способность ионообменных смол постепенно снижается, и, в конечном итоге, исчерпывается. В этом случае требуется регенерация раствором кислоты (катионит) или щелочи (анионит), что восстанавливает исходные химические свойства смол. Катионит регенерируется 5%-ным раствором серной кислоты, которую пропускают последовательно через катионит до появления кислой реакции. Удельный расход серной кислоты 55—60 г/гэкв. сорбированных катионов. Анионит регенерируется раствором 5%-ной кальцинированной соды или едкого натра с удельным расходом 7075 г на 1 гэкв. задержанных анионов. Ионный обмен применяется для получения обессоленной и умягчённой воды в тепловой и атомной энергетике и в промышленности. В настоящее время разрабатываются ионообменные методы комплексного извлечения из океанской воды ценных минералов. Промышленные аппараты для реализации ионного обмена подразделяются на 3 группы: установки типа смесителей-отстойников, установки с неподвижным и подвижным слоями ионита. Аппараты первого типа чаще всего используют в гидрометаллургии. В аппаратах с неподвижным

слоем ионита исходные и обессоленные растворы подаются в одном направлении (поточные схемы) или в противоположных (противоточные схемы). Такие аппараты используются для ионообменной очистки растворов, при умягчении и обессоливании морской воды. В непрерывно действующих противоточных аппаратах подвижный ионит перемещается сверху вниз под действием силы тяжести. Конструктивно противоточные аппараты подразделяются на 3 группы: со взвешенным или кипящим слоем ионита, с непрерывным движущимся слоем ионита и с движущимся раствором через ионит. В зависимости от заданной степени обессоливания воды проектируют одно-, двух- и трех-ступенчатые ионообменные установки. Остаточное солесодержание при одноступенчатом ионообменном опреснении составляет 20 мг/л. Для получения воды с солесодержанием до 0,5 мг/л применяют установки с двухступенчатой схемой Н и ОН – ионирования. Ионообменный способ опреснения воды имеет ряд достоинств: простота оборудования, малый расход исходной воды на собственные нужды (15—20% производительности установки), малый расход электроэнергии, малый объем ных сбросных вод. Недостаток ионообменного метода — сравнительно высокий расход реагентов, технологическая сложность процесса, который лимитируется исходным уровнем солесодержания обрабатываемой воды, определяющегося экономическими затратами. Рентабельность ионного обмена при опреснении воды обычно ограничивается исходным содержанием растворенных солей от 1,5 до 2,5 г/л. Однако при необходимости, когда себестоимость воды не играет существенной роли, этим методом можно опреснять воду с достаточно высоким солесодержанием.

## **Обратный осмос**

При опреснении воды методом обратного осмоса морскую воду пропускают через полупроницаемые мембраны под воздействием давления, существенно превышающего разницу осмотических давлений пресной и морской воды (для морской воды 25-50 атм.). Такие мембраны изготавливаются отечественной промышленностью из полиамида или ацетата целлюлозы и выпускаются в виде полых волокон или рулонов. Через микропоры этих мембран могут свободно проникать небольшие молекулы воды, в то время как более крупные ионы соли и другие примеси задерживаются мембраной. Обратный осмос используется в нашей стране с начала 1970 годов в различных технологиях очистки воды от примесей, в том числе для опреснения воды. Современные промышленные установки обратного осмоса включают фильтр тонкой очистки воды, систему реагентной подготовки, насос высокого давления, блок фильтрующих модулей, блок химической промывки. В установках по опреснению воды методом обратного осмоса трубы изготавливают из пористого материала, выложенного с внутренней стороны пленкой из ацетата целлюлозы, выполняющей функции полупроницаемой мембраны. Опреснительная установка состоит из множества аналогичных труб, уложенных параллельно друг другу, через которые насосом

высокого давления (50-100 Бар) непрерывно прокачивается морская вода, а отводится два потока - обессоленная пермеат, и вода с концентрированными солями концентрат, которая сливается в сток. Поток пресной воды через мембрану пропорционален приложенному внешнему давлению. Максимальное давление определяется собственными характеристиками обратноосмотической мембраны. При слишком высоком давлении мембрана может разорваться, забиться присутствующими в воде примесями или пропускать слишком большое количество растворенных солей. При слишком низком давлении процесс замедляется. Обратный осмос обладает существенными преимуществами по сравнению с другими методами опреснения воды: энергетические затраты сравнительно невелики, установки конструктивно просты и компактны, работа их может быть легко автоматизирована. Управление системой обратного осмоса осуществляется в полуавтоматическом и автоматическом режиме. Для уменьшения образования нежелательных отложений солей в полостях труб применяются ингибиторы осадкообразования. Для снятия осадков солей с поверхности мембран используется система химической промывки. Для контроля качества очистки воды и значения рН - проточные измерители соледержания и рН-метры. Контроль расхода пермеата и концентрата осуществляется проточными расходомерами. Степень опреснения воды и производительность мембраны по опресненной воде зависят от различных факторов, прежде всего от общего соледержания исходной воды, а также солевого состава, давления и температуры. Так, при опреснении соленой воды из скважины, содержащей 0,5% растворенных солей, при давлении 50 Бар в течение суток удастся получить приблизительно 700 л пресной воды с 1 м<sup>2</sup> мембраны. Поскольку для получения большой площади поверхности необходимо очень много тонких труб, процесс обратного осмоса не находит широкого применения для получения больших количеств пресной воды. Однако этот процесс представляется весьма перспективным, если в будущем будут разработаны улучшенные низконапорные высокоселективные энергосберегающие мембраны, особенно для опреснения соленой воды из скважин. Эта вода имеет более низкую концентрацию растворенных солей по сравнению с морской водой, что позволяет проводить ее опреснение при более низких давлениях. Рентабельно применение обратного осмоса для слабоминерализованной воды от 2,5 до 7 г/л. Чем больше соледержание, тем больше требуется давление.



Давление, создаваемое насосом высокого давления, превышает осмотическое давление соленой воды относительно пресной. Благодаря этому пресная вода просачивается через полупроницаемую мембрану. Чтобы предотвратить накопление соли вблизи мембраны, насос должен постоянно прокачивать по трубам соленую воду. На практике трубы должны иметь очень малый диаметр, и поэтому установку приходится изготавливать из многих тысяч труб. В обычных установках по опреснению воды методом обратного осмоса трубы, изображенные на рис. , изготавливают из пористого вещества, выложенного с внутренней стороны очень тонкой пленкой из ацетата целлюлозы. Ацетат целлюлозы (из которого изготавливают целлофан и основу фотографической пленки) играет роль полупроницаемой мембраны.

## Электродиализ

Данный процесс мембранного разделения основан на способности ионов растворённых в воде солей перемещаться через мембрану под действием градиента электрического поля. При этом катионы перемещаются по направлению к отрицательному электроду (катоде), а анионы движутся в противоположном направлении к положительно заряженному электроду (аноду). Катионы и анионы разделяют, используя специальные проницаемые для ионов ионоселективные мембраны. В результате в ограниченном мембранами объёме, происходит снижение концентрации солей.

Ионоселективные мембраны, применяемые для электродиализа, изготавливают из термопластичного полимерного материала (полиэтилен, полипропилен) и ионообменных смол (КУ-2, ЭДЭ-10П и др.) в виде гибких листов прямоугольной формы. Они имеют большую механическую прочность,

высокую электропроводность и высокую проницаемость для ионов. Кроме того, они обладают высокой селективностью и низким электросопротивлением, которое составляет от 2 Ом/см до 10 Ом/см на единицу поверхности ионообменной мембраны. Срок службы мембран в среднем 35 лет. Электродиализные опреснители представляют собой многокамерные аппараты фильтрпрессового типа, состоящие из камер, ограниченных с одной стороны катионитовой, с другой — анионитовой мембранами, разделяющими объём аппарата на множество полостей. Камеры размещены между катодом и анодом, к которым подведён постоянный электрический ток. Опресняемая вода поступает в опреснительные камеры, где под действием электрического поля катионы и анионы растворённых в воде солей движутся в противоположных направлениях к катоду и аноду соответственно. Поскольку катионитовые мембраны проницаемы в электрическом поле для катионов, но непроницаемы для анионов, а анионитовые мембраны проницаемы для анионов, но непроницаемы для катионов, в опреснительных камерах происходит селективное разделение определённых типов ионов солей. При этом удаляемые из воды соли концентрируются в рассольных камерах, откуда они удаляются вместе с промывочной солёной водой. Расход электроэнергии на опреснение воды электродиализом зависит от исходного солесодержания опресняемой воды (2 Вт·ч на 1 л при опреснении воды с солесодержанием 2,5—3 г/л и 4—5 Вт·ч на 1 л при опреснении воды с содержанием солей 5—6 г/л). Выход пресной воды в электродиализных установках составляет 90-95%. Некоторое распространение получили электродиализные опреснительные установки серии ЭДУ (ЭДУ-5, ЭДУ-50, ЭДУ-100, ЭДУ-1000), производительностью от 5 до 1000 м<sup>3</sup> пресной воды в сутки. Они применяются для опреснения морской воды при получении питьевой и технической воды, при обессоливании сточных вод. Чаще всего процесс электродиализа применяют для обессоливания воды, содержащей не более 10 г/л растворённых солей. В этом случае процесс электродиализа является более экономичным по сравнению с обратным осмосом и дистилляцией. При помощи электродиализа можно также концентрировать растворы. Благодаря этому электродиализ применяется при выделении хлористого натрия (NaCl) и других солей из морской воды. Электродиализ применяется также для предочистки воды для теплоэнергетических установок. Преимуществом электродиализа по сравнению с обратным осмосом является то, что в этом процессе используются термически и химически более стойкие мембраны, что позволяет проводить процесс опреснения воды при повышенных температурах.

Сообщается, что в Истринском отделении Всесоюзного научно-исследовательского института электромеханики (ИОВНИИЭМ) была создана ветроэнергетическая маячная опреснительная установка. Опытные образцы этих установок используются на ряде объектов маячной службы на побережье Каспийского моря и в Молдавии, работают они на базе ветроэлектрического агрегата АВЭУ-6 с электроионитовыми опреснительными аппаратами. За время эксплуатации (около 20 тыс. ч) была обеспечена выработка опресненной воды допустимого стандарта. Ветроагрегат АВЭУ-6 рассчитан на две мощности. В

зависимости от среднегодовой скорости ветра в определенном районе он может работать с электрогенераторами мощностью 2 и 4 кВт. Агрегат имеет двухлопастное ветроколесо диаметром 6 м. Опытная эксплуатация этих ветроэнергетических опреснительных установок в течение семи лет подтвердила их надежную и бесперебойную работу. При этом производительность зависит от солесодержания исходной воды. Например, при солесодержании грунтовой минерализованной воды 6 и 8 г/л производительность установки, работающей от ветроэлектрического агрегата АВЭУ-6, составит соответственно 400 и 300 л/ч пресной воды, при солесодержании морской воды 17-18 г/л обеспечивает выработку 100- 110 л/ч пресной воды. Применение ветровой энергии кардинально меняет как энергетические, так и экологические условия процесса опреснения. В данном случае опреснение получается экологически чистым способом, при существенном сокращении выбросов парниковых газов и использовании возобновляемой энергии [3].

## **Замораживание**

Данный метод основан на том, что в естественных природных условиях лед, образующийся из морской воды, является пресным, поскольку образование кристаллов льда при температуре ниже температуры замерзания происходит только из молекул воды (явление криоскопии). При искусственном медленном замораживании соленой морской воды вокруг центров кристаллизации образуется пресный лед гексагональной игольчатой структуры со средней плотностью 930 кг/м<sup>3</sup>. При этом в межигольчатых каналах концентрация раствора и его плотность, повышаются, и он, как более тяжелый, по мере замораживания оседает вниз. При последующей сепарации, промывки и таянии кристаллического льда образуется пресная вода с содержанием солей 500-1000 мг/л NaCl. Замораживание морской воды проводят в кристаллизаторах (контактные, вакуумные, с теплообменом через стенку) в условиях непосредственного контакта охлаждаемого раствора с хладагентом – газообразным или жидким. Для лучшего опреснения морского льда применяется фракционное плавление при температуре 20°C с промывкой и сепарацией кристаллов льда от маточного раствора методами фильтрования, гидравлического прессования и центрифугирования. Данный метод применяется для концентрирования непищевых продуктов, для опреснения морской воды, концентрирования и разделения химических растворов и др. Он достаточно прост и экономичен, но требует сложного оборудования и энергоёмок. Поэтому на практике он используется чрезвычайно редко. В нашей стране разработан газогидратный метод опреснения воды, который по аппаратурному оформлению аналогичен замораживанию со вторичным хладагентом. Этот метод основан на способности некоторых углеводородных газов (пропан, циклопропан, бутан, изобутан, этилен, фреон-31, фреон-40 и др.) при определенных температуре и давлении образовывать при взаимодействии с



водой соединения клатратного типа (газогидраты) общей формулы  $M \cdot nH_2O$  ( $M$  — молекула гидратобразующего газа), с их последующей сепарацией от рассола и плавлением. В зависимости от природы газа и условий проведения процесса, газогидраты образуются из 46 молекул воды и 6 (газогидраты I) или 8 молекул (газогидраты II) газа. Принципиальные основы газогидратного метода опреснения воды заключаются в следующем: в замораживаемую соленую воду вводят гидратобразующий газ и после формирования кристаллической фазы (газогидрата) ее отделяют от рассола, образовавшегося в результате отбора от исходной соленой воды части молекул  $H_2O$ , израсходованных на образование газогидрата; кристаллы газогидрата отмывают от рассола, плавят и получают пресную воду. Выделившийся при плавлении газогидрата газ может быть рекуперирован. Обладая всеми преимуществами контактного вымораживания, газогидратный метод выгодно отличается более высокой температурой проведения процесса, что позволяет уменьшить энергетические затраты и потери холода в окружающую среду. Разновидностью этого метода является опреснение морской воды с помощью попутного газа из смеси бутана с пропаном. Замораживаемую морскую воду обрабатывают попутным газом; содержащие воду кристаллогидраты углеводородов образуют твердую кристаллическую фазу (одна молекула пропана присоединяет 17 молекул воды). Застывшую кристаллическую массу затем разделяют. Для этого достаточно снизить давление и несколько повысить температуру: углеводороды улетучиваются, остается пресная вода. После улавливания и ожижения углеводороды возвращаются в цикл. Необходимо подчеркнуть, что при выборе метода опреснения воды следует уделять внимание наличию в морской воде дейтерия в виде тяжелой воды  $D_2O$ . Соотношение между тяжелой и обычной водой в природных водах составляет 1:5500. Разные природные воды содержат различное содержание дейтерия. Обычная водопроводная вода содержит около 100 г дейтерия на тонну воды, а морская вода от 130 до 150 г дейтерия на тонну воды. Физико-химические свойства тяжелой воды отличаются от таковых для обычной воды. Молекулярная масса  $D_2O$  на 10% превышает массу  $H_2O$ . Такая разница приводит к существенным различиям в физических, химических и биологических свойствах тяжелой воды. Тяжелая вода кипит при  $101.44^\circ C$ , замерзает при  $3,82^\circ C$ , имеет плотность при  $20^\circ C$   $1,105 \text{ г/см}^3$ , причём максимум плотности приходится не на  $4^\circ C$ , как у обычной воды, а на  $11,2^\circ C$  ( $1,106 \text{ г/см}^3$ ). Большая прочность связи D-O, чем H-O, обуславливает различия в кинетике реакций тяжелой и обычной воды. Подвижность дейтерия D меньше, чем подвижность протия H, константа ионизации тяжелой воды в 5 раз меньше константы ионизации обычной воды. Химические реакции и биохимические процессы в  $D_2O$  значительно замедлены. В смесях тяжелой воды с обычной водой с большой скоростью происходит изотопный обмен:  $H_2O + D_2O = 2 HDO$ . Тяжелая вода в высоких концентрациях токсична для организма. Для животных клеток предельная концентрация H O составляет 25 об.%, для клеток растений — 50 об.%, для простейших — 70-80%. Поэтому целесообразно проводить тщательный контроль изотопного состава получаемой пресной воды. Таким образом Выбор метода и технологии опреснения воды зависит от

предъявляемых к воде требований по качеству и солесодержанию, а также технико-экономических показателей. В зависимости от реализуемого способа опреснения воды применяются различные типы опреснительных установок. Дистилляционные опреснительные установки (однокорпусные и многокорпусные, по способу опреснения пароконденсационные и солнечные) применяются при опреснении морской воды и солёных вод с высоким солесодержанием до 35 г/л. Полагают, что при использовании альтернативных источников энергии опреснение морской воды электродиализом и гиперфльтрацией (обратным осмосом) экономично при солесодержании до 25 г/л, ионным обменом менее 25 г/л. Из всего объёма получаемой в мире опреснённой воды 96% приходится на долю дистилляционных опреснительных установок, 2,9% электродиализных, 1% обратноосмотических и 0,1% на долю замораживающих и ионообменных опреснительных установок. Главная задача опреснения воды заключается в том, чтобы проводить процесс с минимальной затратой энергии и минимальными расходами на оборудование. Это требование важно потому что страна, которая вынуждена в большей мере полагаться на опреснённую воду, должна выдерживать экономическую конкуренцию с другими странами, располагающими более обширными и дешёвыми источниками пресной воды. Проектные разработки показывают, что транспортировка пресной воды из естественного источника даже на расстояние до 400—500 км дешевле опреснения только для небольших водопотребителей. Оценка прогнозных эксплуатационных запасов солончатых и солёных подземных вод в засушливых районах с учетом удаленности большинства из них от естественных пресноводных источников позволяет сделать вывод о том, что опреснение является для них единственно возможным и экономически оправданным способом водообеспечения. Применяемые в технике опреснения солёных вод методы могут быть эффективно использованы для возвращения природе использованной воды, не ухудшающей состояния пресных водоемов.

## **ВЫВОДЫ**

При выборе метода опреснения следует учитывать концентрацию солей, требования к качеству пресной воды, наличие достаточного ресурса минерализованной воды, энергетические и экологические ограничения. Наиболее перспективны методы обратного осмоса, электродиализа и ионного обмена.

Литературные источники:

1. Мосин О.В. "Физикохимические основы опреснения морской воды" // Сознание и физическая реальность, 2012, № 1, с. 1930.
2. Мержанов А.Г., Аракелян Г.Г., Аракелян А.Г., Аракелян Гр.Г «Водородное высокотемпературное термодистилляционное опреснение морской воды» ЗАО ПСФ «Грантстрой», 2012 г.
3. Сидоров В.В. *Ветроэнергетические опреснительные установки.* - Рыбное хозяйство №6 .- Москва: ВО Агропромиздат, 1990 - с.96

*Ключевые слова* : Химическое опреснение, дистилляция, ионный обмен, обратный осмос, электролиз, вымораживание, использование газовых гидратов, опреснение, морская вода, минерализованная вода, пресная вода, дистиллятор, вакуумная дистилляция, мембрана, ионит, очистка воды, водоподготовка, рассол, дистиллят