

Л.А. Мельник

ОБОСНОВАНИЕ ПРЕДЛОЖЕНИЙ ПО НОРМИРОВАНИЮ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА В ВОДЕ, ПОДВЕРГАЕМОЙ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ОБРАБОТКЕ

Проанализированы результаты систематических исследований процесса электродиализа растворов, содержащих марганец, и влияния соединений марганца на электрохимические характеристики ионообменных мембран. Предложены новые подходы к нормированию содержания марганца в воде, подвергаемой электродиализному опреснению.

Ключевые слова: электродиализное опреснение, предварительная подготовка, соединения марганца, регламентирование содержания марганца.

Введение. Массовая концентрация марганца и железа в воде, которая подается в электродиализную установку, регламентируется на уровне 0,05 мг/дм³ с целью предотвращения ухудшения электрохимических характеристик ионообменных мембран [1–3]. При этом существует мнение, что снижение электропроводности и селективности мембран в присутствии соединений железа и марганца возможно как вследствие "отравления" мембран (необратимого накопления ионов железа и марганца в фазе мембраны и вытеснения из мембраны более подвижных ионов), так и загрязнения их поверхности малорастворимыми соединениями железа и марганца (электрофоретического осаждения на поверхности мембран присутствующих в воде коллоидных форм этих элементов) [3, 4].

Однако действующие в настоящее время нормативы совершенно не учитывают тот факт, что формы существования марганца в природных водах очень разнообразны. Поэтому можно ожидать, что и их влияние на ионообменные мембраны неодинаково. Так, в подземных водах марганец находится в основном в виде гидратированных ионов Mn^{2+} и их бикарбонатных, карбонатных, сульфатных комплексов. В поверхностных водах, наряду с растворимыми формами марганца (Mn^{2+} , комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами), присутствуют также малорастворимые формы (гидроксиды, оксиды и соединения, адсорбированные на взвешенных глинистых частицах). Соотношение между указанными состояниями определяется окислительно-восстановительным потенциалом, рН среды, наличием комплексообразующих веществ, интенсивностью процессов адсорбции.

Возникают также сомнения по поводу одинакового (судя по ПДК) воздействия соединений железа и марганца на ионообменные мембра-

ны. Во-первых, известно, что подвижность трехзарядных ионов в ионообменных материалах ниже, чем подвижность двухзарядных. Поэтому можно ожидать, что отрицательное влияние растворимых форм Mn (II) на катионообменные мембраны меньше, чем растворимых форм Fe (III). Во-вторых, в то время как гидролиз Fe (III) с образованием малорастворимых соединений наблюдается уже в нейтральной среде, аналогичные процессы в случае марганца имеют место лишь при pH 8,7. Поэтому вероятность "загрязнения" поверхности мембран коллоидными частицами в растворах, содержащих марганец, ниже, чем в растворах, содержащих железо.

В литературе экспериментальные данные о влиянии соединений марганца на ионообменные мембраны практически отсутствуют. Представленные в [3] сведения не позволяют ответить на этот вопрос, поскольку они были получены для случая, когда в обрабатываемом электродиализом растворе присутствовали, наряду с марганцем, другие компоненты (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-}), являющиеся опасными для ионитовых мембран. В этих условиях проследить за протекающими с участием марганца процессами и определить их вклад в снижение электропроводности и селективности мембран практически невозможно, что, в свою очередь, позволяет усомниться в научной обоснованности существующих требований к содержанию марганца в воде, подаваемой на электродиализ.

Следует также отметить, что извлечение ионов Mn (II) до остаточной концентрации $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (ниже ПДК этого элемента в питьевой воде, составляющей в странах СНГ $0,1 \text{ мг/дм}^3$) является довольно сложным процессом. Действительно, глубокое извлечение Fe (II), Fe (III), а также малорастворимых форм железа и марганца из воды возможно в процессе традиционной обработки (аэрирование с последующей коагуляцией и фильтрованием), в то время как глубокое извлечение ионов Mn (II) – лишь при использовании O_2 или Cl_2 в сильнощелочной среде, либо таких сильных окислителей, как KMnO_4 , O_3 [5, 6].

В связи с тем, что требования к воде, которая подается на мембранные опреснительные установки, по содержанию марганца более жесткие, чем требования к питьевой воде, а также с тем, что затраты на извлечение различных форм марганца неодинаковы, становится очевидной необходимость систематических исследований процесса электродиализа растворов, содержащих марганец. Такие исследования позволят разработать научные основы предварительной подготовки и электродиализа вод, содержащих марганец.

Нами было изучено влияние на ионообменные мембраны МК-40 и МА-40 растворимых и малорастворимых форм марганца при электродиализе раствора, содержащего 10 мг/дм^3 марганца (вводили в виде MnCl_2)

и 11,7 г/дм³ хлорида натрия [7]. Обнаружено, что при электродиализе модельного раствора, содержащего марганец, с рН 7,3 (в этом случае марганец представлен в растворе только ионами Mn²⁺) внешние признаки, указывающие на отравление ионитовых мембран (потемнение, осадкообразование), отсутствуют. Удельное электрическое сопротивление мембран не только не увеличивается, но и уменьшается (табл. 1). Причем в случае анионообменной мембраны это уменьшение более существенно.

Таблица 1. Изменение удельного (r , Ом.см) и поверхностного (r_n , Ом.см²) электрического сопротивления мембран в процессе электродиализа модельных растворов при плотности электрического тока 1 А/дм²

Продолжительность электродиализа, ч	рН 7,3				рН 9,3			
	МК-40		МА-40		МК-40		МА-40	
	ρ	ρ_n	ρ	ρ_n	ρ	ρ_n	ρ	ρ_n
	При отсутствии соединений марганца							
0	119	42	520	78	-	-	-	-
13	87	36	202	39	-	-	-	-
	В присутствии соединений марганца							
0	109	39	529	71	119	43	510	81
20	-	-	-	-	109	-	227	-
40	101	-	384	60	99	-	238	54
58	-	-	-	-	91	-	237	47
68	87	35	209	44	-	-	-	-
80	-	-	-	-	90	39	207	44
103	-	-	-	-	90	38	-	-

Полученные данные коррелируют с поверхностным сопротивлением мембран, вычисленным по линейному участку их вольт-амперных характеристик (см. табл. 1). Поскольку улучшение электрохимических характеристик мембран наблюдалось также при электродиализе 0,2 М раствора хлорида натрия, можно заключить, что данное явление не связано с присутствием в системе соединений марганца. Очевидно, оно обус-

ловлено вымыванием из ионообменного материала под действием электрического поля различных примесей как органического, так и неорганического происхождения [8].

Таким образом, отрицательное влияние Mn^{2+} на ионообменные мембраны, даже при их концентрации в растворе, превышающей в 200 раз рекомендуемую в [1] норму, не выявлено. Полученные данные опровергают высказанное в [3] утверждение о том, что ионы Mn^{2+} , необратимо вытесняя из мембран более подвижные ионы, накапливаются первыми, вызывая снижение электропроводности и селективности.

При электродиализе модельного раствора, содержащего марганец, с рН 9,3 (в этом случае в растворе совместно с Mn^{2+} присутствуют также малорастворимые гидроксиды марганца) на поверхности ионообменных мембран со стороны камер обессоливания обнаружен рыхлый, слабоудерживаемый бурый осадок.

Однако, как видно из табл. 1, несмотря на наличие осадка на поверхности ионообменных мембран, их удельное и поверхностное электрическое сопротивление, как и при электродиализе в присутствии лишь растворимых форм марганца, уменьшается. Выход по току хлорида натрия в исследуемом процессе при продолжительности электродиализа 80 ч достигает 87%, а при 89 и 97 ч – 86%, что также указывает на отсутствие в данной системе "отравления" ионообменных мембран соединениями марганца. Тем не менее присутствие малорастворимых соединений марганца в подвергаемом электромембранной обработке растворе нежелательно из-за их накопления на поверхности мембран со стороны камер обессоливания, что может привести к "зарастанию" последних и нарушению гидродинамического режима электродиализного аппарата. Следует также учитывать, что изменение условий электродиализа (варьирование рН раствора, содержащего гидроксиды марганца, изменение его солевого состава или уменьшение общего солесодержания, повышение дисперсности частиц и плотности электрического тока) может привести к образованию плотного слоя осадка на поверхности мембран, увеличению электрического сопротивления и снижению селективности последних.

Таким образом, предварительная обработка вод, содержащих марганец, перед электродиализом должна заключаться в удалении из них находящихся в коллоидном состоянии соединений марганца. Извлечение ионов Mn^{2+} , достигаемое путем их окисления различными реагентами в щелочной среде [5], не требуется, что значительно упрощает процесс подготовки и сокращает материальные затраты на его осуществление.

В связи с последним заключением возникает вопрос о возможности удаления Mn^{2+} из растворов непосредственно при электрохимическом опреснении, поскольку существуют нормативы по содержанию этого элемента как в питьевой, так и в предназначенной для полива воде.

Показано [9], что в процессе электродиализа, наряду с общим обес-соливанием раствора, постепенно в последнем снижается содержание марганца и достигает $0,1 \text{ мг/дм}^3$ и менее при концентрации хлорида натрия в диализате $<0,5 \text{ г/дм}^3$ (рис. 1). При опреснении выход по току Cl^- не изменяется и составляет $0,95$, а выход по току Mn^{2+} , напротив, уменьшается приблизительно на порядок. Последний факт объясняется тем, что при снижении общего солесодержания подвергаемого электродиализу раствора происходит обеднение примембранной области по преимущественно переносимому иону, каковым является двухзарядный ион Mn^{2+} . Анализ концентратов свидетельствует, что при опреснении марганец накапливается в камерах концентрирования, где его концентрация достигает $35 - 50 \text{ мг/дм}^3$.

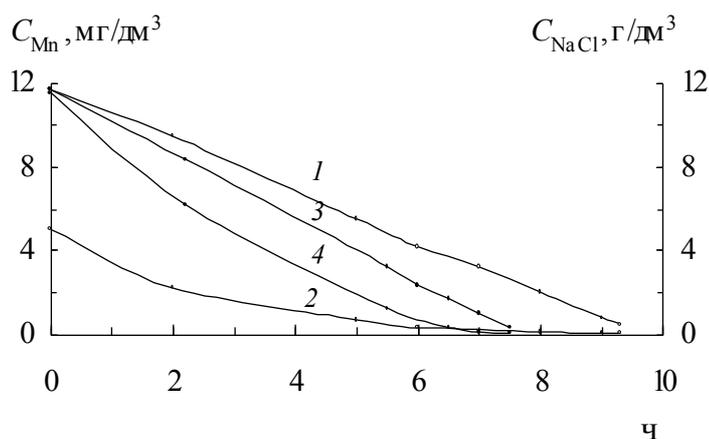


Рис. 1. Кинетика удаления Mn^{2+} (2,4) и хлорида натрия (1,3) в процессе электродиализного опреснения модельных растворов с различным содержанием марганца при плотности электрического тока $0,75 \text{ А/дм}^2$

Аналогичные результаты были получены при исследовании влияния характерных для природных вод катионов и анионов на процесс электродиализного извлечения Mn^{2+} . Состав исследованных вод представлен в табл. 2.

Таблица 2. Состав модельных растворов, используемых для исследования Mn^{2+} при электродиализном опреснении с применением мембран МК-40 и МА-40

Модельный раствор 1	Модельный раствор 2	Модельный раствор 3 (модель шахтной воды)
NaCl – 0,134 г-экв/дм ³	NaCl – 0,143 г-экв/дм ³	NaCl – 0,049 г-экв/дм ³
Na ₂ SO ₄ – 0,043 г-экв/дм ³	CaCl ₂ – 0,014 г-экв/дм ³	CaCl ₂ – 0,009 г-экв/дм ³
NaHCO ₃ – 0,023 г-экв/дм ³	MgCl ₂ – 0,043 г-экв/дм ³	Na ₂ SO ₄ – 0,028 г-экв/дм ³
Mn – 5 мг/дм ³ , pH 7,3	Mn – 5 мг/дм ³ , pH 7,3	MgCl ₂ – 0,027 г-экв/дм ³
		NaHCO ₃ – 0,015 г-экв/дм ³
		Mn – 3 – 5 мг/дм ³ , pH 7,3

Таким образом, нами впервые показана возможность глубокого извлечения Mn^{2+} с высокой концентрацией из растворов в процессе электродиализного опреснения. Однако при вскрытии электрохимической ячейки обнаружено, что мембрана МА-40, разделяющая камеру обессоливания и камеру концентрирования, со стороны камеры концентрирования имеет бурое окрашивание. Это связано, вероятно, с глубоким обессоливанием раствора в камере опреснения, имеющим место в описываемых экспериментах. В результате происходит обеднение при мембранной области в камере обессоливания по переносимому электролиту и, как следствие, диссоциация воды на принимающей поверхности мембраны. Возникающий через анионитовую мембрану поток ионов OH^- , благодаря химическому взаимодействию последних с присутствующими в камерах концентрирования в достаточно высоких количествах ионами Mn^{2+} , приводит к образованию на отдающей поверхности этой мембраны малорастворимого $Mn(OH)_2$, окисляемого кислородом воздуха до более высокого валентного состояния марганца.

На принимающей поверхности катионообменных мембран, где в условиях концентрационной поляризации также происходит подщелачивание раствора, осадок не выявлен, что легко объяснить, поскольку к мо-

менту возникновения концентрационной поляризации марганец в опресняемом растворе практически отсутствует (см. рис.1).

Влияние отложения на ионообменных мембранах малорастворимых соединений марганца в процессе электродиализа при плотности тока выше предельной изучено в [10]. Как видно из рис. 2, в процессе электродиализа рост напряжения на мембранах не наблюдается. При использовании мембран, подготовленных в соответствии с ГОСТом 17563-72, происходит даже некоторое снижение напряжения (кривые 1 – 3), что объясняется вымыванием из мембран под действием электрического поля незаполимеризовавшихся при синтезе ионита продуктов и других примесей. При дополнительной обработке указанных мембран в электрохимической ячейке в течение 100 ч влияние этого фактора исключается, и снижение напряжения на мембранах в начальный период экспериментов не наблюдается (кривые 1' – 3').

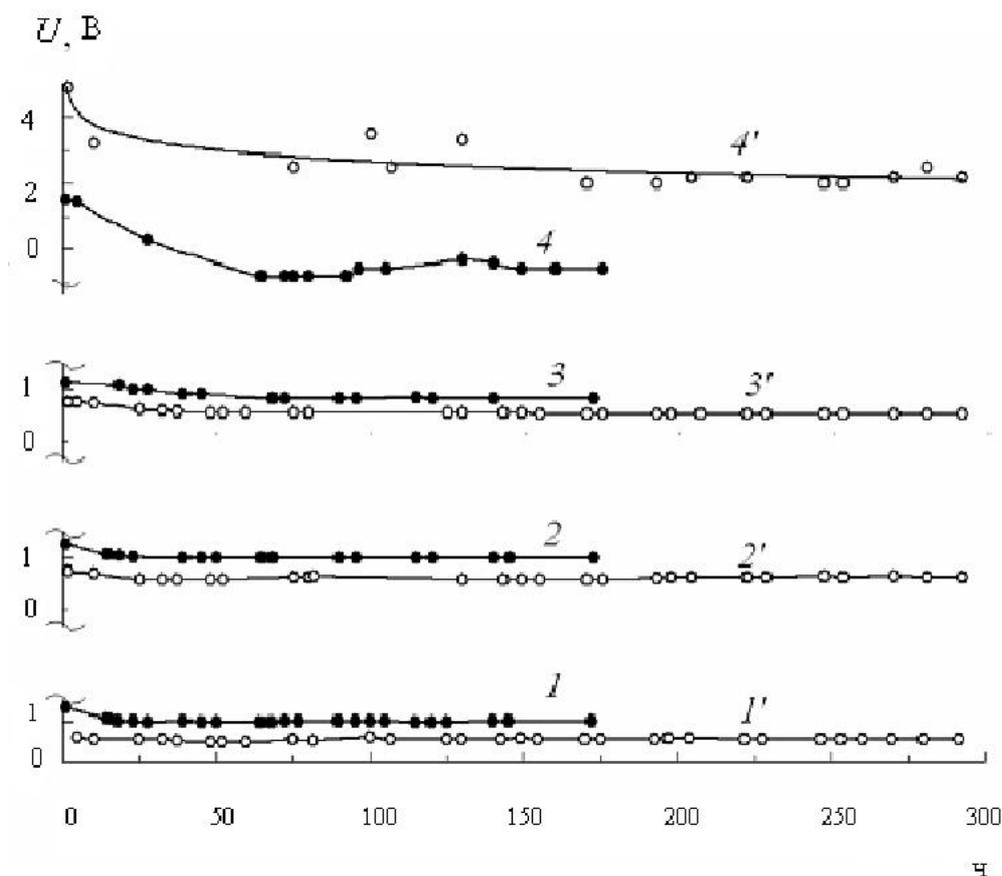


Рис. 2. Изменение напряжения на мембранах (1 – 3) и электродах (4, 4') электродиализатора в процессе электродиализа раствора, содержающего $10 \cdot 10^{-3}$ марганца (вводили в виде $MnCl_2$) и $0,2$ моль/дм³ $NaCl$. Плотность электрического тока – 2 А/дм², рН 7,3

Величина напряжения на электродах электродиализатора в первые часы проведения опыта в обоих рассматриваемых случаях снижается (см. рис. 2, кривые 4, 4'). Это связано с повышением солевого содержания рассола благодаря процессу концентрирования. В дальнейшем напряжение на электродах не изменяется.

При разборке электродиализной ячейки обнаружено, что анионитовые мембраны со стороны камер концентрирования имеют интенсивную бурю окраску. Однако при испытании этих мембран для электродиализа 0,05 М раствора Na_2SO_4 выход по току оказался достаточно высоким и достигал 93,4%. Удельное сопротивление мембран в 0,6 М хлорида натрия после 300 ч эксплуатации в растворе, содержащем марганец, не изменилось.

Таким образом, результаты систематических исследований процесса электродиализа растворов, содержащих марганец, позволяют прийти к заключению, что перед электродиализным опреснением вод, содержащих марганец, с целью исключения электрофоретического отложения осадка на поверхности мембран требуется глубокое извлечение из раствора малорастворимых форм марганца. СНиП [1] регламентирует содержание взвешенных веществ в воде, подаваемой на электродиализные опреснительные установки, на уровне 1,5 мг/дм³. При выполнении этого требования, безусловно, будет достигаться и глубокое извлечение малорастворимых форм марганца. В связи с этим выделять в отдельный пункт СНиПа требование о глубоком извлечении из подвергаемой электродиализу воды малорастворимых соединений марганца нецелесообразно.

Ионы Mn^{2+} сами по себе (непосредственно) не оказывают отрицательного воздействия на ионообменные мембраны, и в процессе электродиализа удаляются до норм питьевого водоснабжения при снижении общего солевого содержания раствора до 0,5 г/дм³.

При электродиализном опреснении вод, содержащих марганец, возможно отложение на рассольной стороне анионитовых мембран малорастворимого MnO_2 , придающего мембранам темно-коричневую окраску. Это обусловлено химическим взаимодействием накапливающихся в камерах концентрирования ионов Mn^{2+} с ионами гидроксила, переносимыми в условиях жесткой концентрационной поляризации, т.е. теми же факторами, которые вызывают широко изученное в электродиализе явление отложения на отдающей поверхности анионитовых мембран осадков CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [2,3].

Следовательно, при электродиализе реальных растворов осадок MnO_2 отлагается на мембранах совместно с осадками CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что, по сути, и подтверждено в работе [3]. Поскольку содержание марганца в природных водах составляет всего 0,5 – 3,0, реже – 4 – 5 мг/дм³ [11], а

суммарная концентрация кальция и магния на 1 – 3 порядка выше, то, безусловно, доля соединений марганца в образуемой осадке и, следовательно, их вклад в отрицательное влияние на мембраны незначительны. Об этом свидетельствуют результаты проведенных нами длительных испытаний, согласно которым, даже при концентрации марганца в воде 10^{-3} (превышает существующие требования СНиП в 200 раз), характеристики мембран не изменяются в течение 300 ч при плотности тока, превышающей предельную плотность тока в два раза.

Кроме того, подкисление раствора в камере концентрирования до pH 4 (мера, которая обычно используется для предупреждения образования CaCO_3 и Mg(OH)_2 на поверхности анионитовых мембран) позволяет предупредить осадкообразование соединений марганца на поверхности этих мембран в случае, когда плотность тока превышает предельную плотность тока в 3 – 7 раз [12,13].

Выводы. На основании изложенного можно заключить, что нормирование концентрации Mn^{2+} (растворимых форм марганца) в воде, которая подается на электродиализные установки, нецелесообразно.

Исключение стадии извлечения Mn^{2+} значительно упростит процесс предварительной подготовки воды к электродиализу, поскольку эти ионы, в отличие от Fe^{2+} и Fe^{3+} , удаляются лишь в сильнощелочной среде, или же при использовании сильных окислителей (O_3 , KMnO_4).

В связи с этим предлагается внести изменение в § 13 Приложения 8 СНиП 2.04. 02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения", который в настоящее время формулируется следующим образом: "Вода, подаваемая на электродиализные опреснительные установки, должна содержать не более: взвешенных веществ – 1,5 мг/дм³; цветность – 20 град; перманганатную окисляемость – 5 мг О/дм³; железа – 0,05 мг/дм³; марганца – 0,05 мг/дм³; боратов, считая по BO_3 , – 3 мг/дм³; брома – 0,4 мг/дм³".

Нами рекомендуется новая формулировка:

"Вода, подаваемая на электродиализные опреснительные установки, должна содержать не более: взвешенных веществ – 1,5 мг/дм³; цветность – 20 град; перманганатную окисляемость – 5 мг О/дм³; железа – 0,05 мг/дм³; боратов, считая по BO_3 , – 3 мг/дм³; брома – 0,4 мг/дм³".

Резюме. Проаналізовано результати систематичних досліджень процесу електродіалізу розчинів, що містять марганець, і впливу сполук марганцю на електрохімічні характеристики іонообмінних мембран. На підставі проведеного аналізу запропоновано нові підходи до нормування вмісту марганцю у воді, що подається на електродіалізне опріснення.

L. A. Melnik

**BACKGROUND OF THE PROPOSAL ON REGULATION OF
THE CONTENT OF THE MANGANESE IN THE WATER
SUBMITTED TO ELECTRODIALYSIS TREATMENT**

Summary

Results of the systematical researches of process of electrodialysis of manganese containing solutions and influence of manganese compounds on electrochemical characteristics of ion-exchange membranes are analysed. On this basis the new approaches to regulation of the manganese content in the water submitted to electrodialysis desalting are offered.

1. *СниП 2.04.03-84*. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – М.: Стройиздат, 1985. – 136 с.
2. *Основные* научно-технические направления развития проблемы электродиализа /И.М. Цейтлин, Э.М. Балавадзе, Н.Ф. Загрядская, М.А. Власова //Обзор. информ., Сер. Пр-во и переработка пласт. смол. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. – 67 с.
3. *Первов Г.Г., Ушаков Л.Д., Курдун В.А.* // Водоснабж. и сан. техника. – 1973. – № 7. – С. 32–36.
4. *Bouhidel К.Е., Rumeau М.* // Desalination. – 2004. – **167**. – Р. 301 – 310.
5. *Кульский Л.А.* Основы химии и технологии воды. – Киев: Наук. думка, 1991. – 568 с.
6. *Teng Zh., Yuan H. J., Kenji F., Takizawa S.* // Desalination. – 2001. – **139**. – Р. 411–418.
7. *Меляева Б.К., Мельник Л.А., Гребенюк В.Д. и др.* // Химия и технология воды. – 1991. – **13**, № 5. – С. 454 – 455.
8. *Гудрит Т.Д., Лантух Г.В., Пенкало И.И., Гребенюк В.Д.* // Хим. технология. – 1982. – № 4. – С. 30 – 32.
9. *Мельник Л.А., Меляева Б.К., Гребенюк В.Д., Евжанов Х.Н.* //Химия и технология воды. – 1990.– **12**, № 7. – С. 630 – 632.
10. *Пилипенко А.Т., Мельник Л.А., Гребенюк В.Д., Меляева Б.К., Стрижак Н.П., Евжанов Х.Н.* //Докл. АН СССР. – 1991. – **320**, № 4.– С.926 – 930.
11. *Золотова Е.Н., Асс Г.Ю.* Очистка воды от железа, фтора, марганца, сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 176 с.
12. *Пат. 80516 UA, МПК C0251/100* /Л.О. Мельник, В.В. Гончарук. – Опубл. 25.09.2007, Бюл. № 15.
13. *Melnik L., Goncharuk V.* //Desalination. – 2009. – **241**. – Р.49 – 56.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 21.04.2010