

УДК 628.16

МИХАЙЛЕНКО В.Г., канд. техн. наук, доцент, ст. наук.співроб., **КНЯЗЕВА О.І.**, провідний інженер
 Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України, м. Харків
ЛЮБАВІНА О.О., канд. техн. наук, доцент,
 Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків
**ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ОБРОБКИ ВОДИ:
 ПЕРЕВАГИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ**

На основі досліджень літератури та з урахуванням сучасних гіпотез структури природної води розглянуті недоліки основних методів водопідготовки у харчових виробництвах – іонообмінного пом'якшення та зворотного осмосу. Електромембранні методи водопідготовки, зокрема електродіаліз з біполярними мембранами можуть стати альтернативою іонообмінному пом'якшенню. Перевагою цього методу є зменшення часу контакту води з іонообмінними матеріалами та відповідне зменшення забруднення води продуктами розкладу іонообмінних смол. В разі виявлення збіднення пермеату зворотного осмосу за вмістом дейтерію та відповідного зниження його біологічної цінності в якості альтернативи може використовуватися електродіалізне опріснення.

Ключові слова: водо підготовка, пом'якшення, зворотний осмос, іонний обмін, електродіаліз, мембранний електроліз, біполярний електродіаліз.

On the basis of studies of literature and taking into account modern hypotheses patterns of natural water reviewed disadvantages of the basic methods of water treatment in the food industries - ion-exchange softening and reverse osmosis. Electromembrane methods of water treatment, in particular electro dialysis with bipolar membranes may become an alternative to ion-exchanging softening. The advantage of this method is to reduce the time of water contact with ion-exchange materials and the corresponding reduction of the pollution of water decomposition products ion exchange resins. In case of detection of depletion permeate of reverse osmosis at the content of deuterium and a corresponding reduction in its biological value as an alternative can be used desalination by electro dialysis.

Keywords: water treatment, softening, reverse osmosis, ion exchange, electro dialysis, membrane electrolysis, bipolar electro dialysis.

Сучасна гігієна харчування приділяє надзвичайно важливу увагу якості питної води та технологічної води для харчової промисловості. Адже вода складає значну частку маси харчових продуктів, досягаючи, наприклад, у складі напоїв більше 90 %.

На жаль, в Україні нині дуже великий вплив на стан гідросфери справляє антропогенна діяльність, і майже не залишилось природних джерел, воду з яких можна було б використовувати безпосередньо в якості питної води або сировини харчової промисловості без попередньої підготовки. Для кондиціонування води перед використанням все частіше використовують сорбційні та баромембранні методи обробки, зокрема іонообмінне пом'якшення та зворотний осмос. Вода, отримана після такої обробки, зазвичай відповідає регламентованим вимогам відповідних галузей харчових виробництв. Проте, останні дослідження показують, що контакт з розвиненою поверхнею іонообмінних матеріалів викликає вторинне забруднення води органічними продуктами розкладу іонообмінних смол [1]. Концентрація таких забруднювачів, порівняно невелика у початковому періоді експлуатації цих сорбентів, збільшується в рази при використанні їх протя-

гом 5 років та більше. Особливу небезпеку становлять порушення у технології експлуатації іонообмінних фільтрів, що призводять до мікробіальної деструкції іонообмінних матеріалів. Внаслідок цього вміст в обробленій воді продуктів розкладу іонообмінників може зрости в десятки разів.

На відміну від іонообмінного пом'якшення, зворотноосмотична обробка не супроводжується контактом води з іонообмінними смолами. Навпаки, як показано у тій же роботі, зворотний осмос здатний майже повністю вилучати з води разом з мінеральними солями також і органічні речовини. Проте, як показано у роботах російських та українських вчених [2, 3], навіть після ремінералізації, тобто часткового насичення води необхідними мінеральними солями (перш за все, солями магнію та кальцію) оброблена зворотним осмосом вода може бути фізіологічно неповноцінною.

А.В. Сирешкін та співавтори [2] довели, що для біологічної цінності води велике значення має її ізотопний склад, а саме, співвідношення Н/Д. Автори цієї роботи вивчали властивості води за допомогою дафнієвих тестів. З'ясувалося, що найбільш повноцінною є вода із вмістом дейтерію близьким до такого у природній воді – 0,067 %. Будь-які істотні відхилення від цього значення призводять до пригнічення, а згодом – і загибелі дафній протягом від декількох годин до декількох діб.

Водночас дослідження з використанням лазерного інфрачервоного малокутового вимірювача розсіювання розробки Інституту колоїдної хімії та хімії води, м. Київ [3] доводять, що природна вода значною мірою складається з гігантських гетерогенних кластерів розміром від десятків до сотень мікронів, причому частка води, що знаходиться у кластерній формі, становить приблизно 60 %, а решта близько 40 % – вода у вигляді індивідуальних молекул, пов'язаних між собою водневими зв'язками. Таке співвідношення «кластерної» та «вільної» води вирішальним чином залежить від співвідношення протію та дейтерію. Будь-які суттєві відхилення від вмісту дейтерію 0,067 % в один або інший бік призводять до зменшення частки структурованої води. Отже, було зроблено припущення про те, що саме молекули важкої води є центрами неоднорідності, навколо яких і утворюються гігантські гетерогенні водні кластери.

Сьогодні у харчовій промисловості та підготовці питної води широко застосовується демінералізація зворотним осмосом. Цей процес полягає у

фільтрування води крізь напівпроникні мембрани, що пропускають крізь свої пори молекули води, і затримують гідратовані іони солей та органічні речовини. Враховуючи модель кластерної структури біологічно повноцінної води, можна припустити, що крізь пори зворотноосмотичних мембран проходить вода у молекулярній формі, проте кластери, як такі, можуть проникнути тільки в разі їх руйнування та перетворення на індивідуальні молекули, що досить малоімовірно. Таким чином пермеат зворотного осмосу повинен бути суттєво збідненим за вмістом важкої води, оскільки остання пов'язана з кластерною формою існування води. Отже, у разі справедливості теорії кластерної структури природної води, пермеат зворотного осмосу навіть у випадку ремінералізації солями кальцію та магнію буде фізіологічно неповноцінним.

Метою цієї роботи є обговорення можливостей альтернативних способів підготовки води, які б не зменшували її біологічну цінність як харчового продукту.

Для збереження біологічної цінності води у процесі її обробки слід, по-перше, мінімізувати її контакт з іонообмінними матеріалами. Цю задачу можна вирішити, застосовуючи замість пом'якшення води натрій-катионуванням електро-мембранну обробку. Останню можливо виконувати методом електролізу з катионообмінною мембраною, або за допомогою електродіалізу з катионообмінною та біполярною мембраною.

Процес електролізу природної води з катионообмінною мембраною відбувається наступним чином (рис. 1).

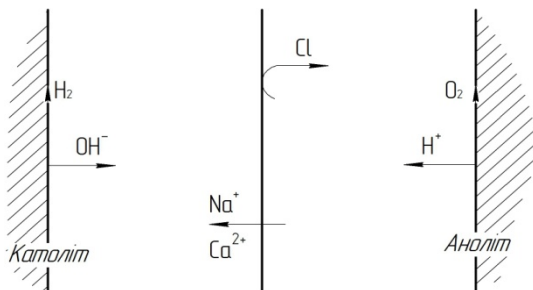


Рис. 1. Фізико-хімічна сутність процесу мембранного електролізу

Вхідна вода подається у катодну камеру мембранного електролізера. Тут, внаслідок переносу катіонів у камеру крізь катионообмінну мембрану та вивільнення гідроксил-іонів в катодному розряді води відбувається сильне підлугування. При цьому значна частка солей жорсткості випадає у вигляді погано розчинних карбонату кальцію та гідроксиду магнію. Глибина пом'якшення при цьому досягає 0,5...1,0 мг-екв/дм³ (рис. 2).

Водночас в складі осаду значно зростає частка магнію, що призводить до швидкого утворення та наступного осадження пластівців шламу. Після відділення осаду вода, пом'якшена до залишкового

вмісту жорсткості 0,5...1,0 мг-екв/дм³, подається в анодну камеру електролізера. Тут відбувається нейтралізація води за рахунок переносу катіонів крізь катионообмінну мембрану у катодит. Нейтралізована вода має рН 6,5...7,2 та містить мінімальну жорсткість. Проте, у процесі проходження крізь аноліт вода забруднюється продуктами руйнування аноду, а також продуктами окислення та хлорування органічних речовин. Навіть використання анодів з платинованого титану не може завадити частковому виділенню на аноді атомарного хлору та появи в обробленій воді токсичних хлорорганічних сполук. Вихід полягає у заміні анодного процесу іншим, який міг би вилучити з води зайвий луг, і, водночас, не супроводжувався б утворенням сильних окисників. Таким процесом теоретично є електродіаліз з біполярною мембраною (рис. 3).

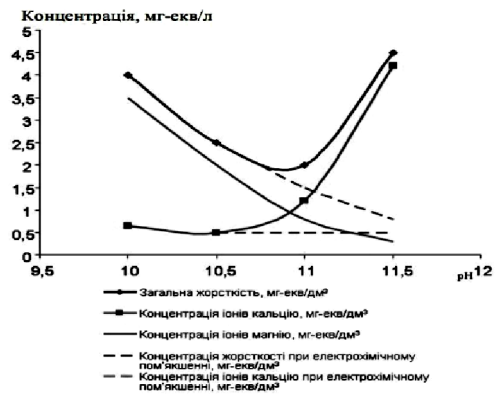


Рис. 2. Глибина пом'якшення води при реагентній та електро-мембранній обробці

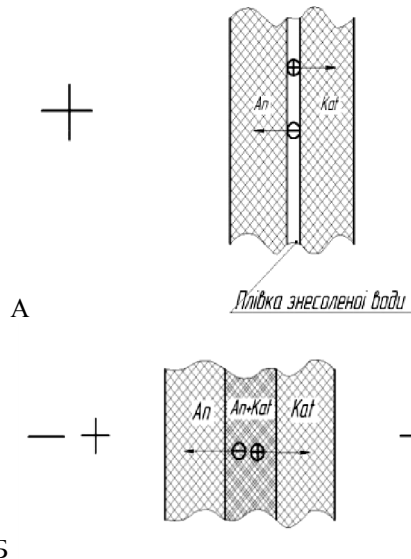


Рис. 3. Механізм функціонування двошарової (А) та тришарової (Б) біполярної мембрани

Процес біполярного електродіалізу полягає у гідролізі солей сильних кислот та лугів, який протікає в камерах електродіалізатора завдяки наявності біполярних іонообмінних мембран. Ці мембрани зазвичай складаються з двох монополярних

мембран – аніонообмінної та катіонообмінної, зварених під пресом. Якщо таку мембрану помістити у водний розчин, розташувавши катіонообмінною стороною до катоду, а аніонообмінною – відповідно до аноду (рис. 3 А), то при протіканні електричного струму концентрація сольових іонів у середині мембрани почне швидко знижуватися. Зрештою на межі двох мембранних шарів утвориться плівка глибоко знесоленої води, проведення струму в якій можливе лише іонами H^+ та OH^- , що утворюються при дисоціації молекул води. Якщо в парі з біполярною стоїть катіонообмінна мембрана, то при електричній обробці природної води відбуватиметься процес її пом'якшення у лужній камері та подальшої нейтралізації у кислотній камері аналогічно такому самому процесу при мембранному електролізі. На відміну від електролізу цей процес не супроводжується утворенням вільного хлору, озону, оксидів металів та інших продуктів анодного окислення, які забруднюють нейтралізовану воду та роблять неможливим її використання у харчовій промисловості.

На жаль, існуючі двошарові біполярні мембрани поєднують високий вихід за струмом на генерацію H^+/OH^- іонів з великою напругою на мембрані – при густині струму в 50 A/m^2 вона може становити 40...60 В. Нами у 2006 р. було отримано патент на тришарову біполярну мембрану [4], яка відрізняється низькою напругою генерації протон/гідроксильних пар (до 5 В). Така мембрана вміщує між кат іонообмінним та аніонообмінним шарами уніполярну мембрану, що складається з суміші катіоніту та аніоніту (рис. 3 Б). Під час роботи у такій мембрані також утворюється плівка глибокознесоленої води, але така плівка утворюється на межах контакту зерен катіоніту та аніоніту, і тому має розвинену поверхню. Відповідно, і падіння напруги на такій мембрані порівняно невелике.

Застосовуючи біполярний електродіаліз для пом'якшення води, можна також отримати воду з рН 6,5...7,2 та залишковою жорсткістю

0,5...1,0 мг-екв/дм³. Така вода може застосовуватись як сировина у харчовій промисловості.

Що стосується заміни зворотного осмосу, якщо з'ясується, що він збіднює пермеат за вмістом важкої води, то альтернативою цьому процесу може стати звичайний електродіаліз з іонообмінними мембранами. При обробці води електродіалізом іонообмінні мембрани працюють як «насоси», що висмоктують з води сольові іони, таким чином, опріснюючи її. Звичайно ж іони у водному розчині мігрують у гідратованому вигляді, тобто оточені сферою з 6...8 молекул води кожен. В цю гідратну сферу, імовірно, молекули важкої води будуть включатися меншою мірою, ніж легка вода. Але частка гідратної води у загальному обсязі обробленої електродіалізом води не перевищує декількох відсотків в залежності від солемісту вхідної води.

Процес електродіалізного знесолення води відпрацьований у промисловості, у тому числі, і в харчовій. У 80 роки ХХ сторіччя були завершені 25-річні медико-біологічні дослідження впливу тривалого вживання води, опрісненої електродіалізом, на стан здоров'я населення, і доведено, що діалізат за своїми фізіологічними показниками відповідає кращим зразкам питної води СРСР. Отже, електродіаліз гіпотетично змінює ізотопний склад природної води значно менше, ніж зворотний осмос, і може стати достойною альтернативою при підготовці води у харчовій промисловості.

Висновки. Результати експериментальних досліджень та теоретичних розробок показують, що слід мінімізувати контакт води – сировини харчової промисловості з іонообмінними матеріалами. Пом'якшення води електродіалізом з біполярними та катіонообмінними мембранами дозволяє уникнути вторинного забруднення води продуктами руйнування іонообмінників та досягти достатньої для харчової промисловості глибини пом'якшення. Якщо обробка води зворотним осмосом знижує її фізіологічну повноцінність внаслідок збіднення за вмістом дейтерію, опріснення води – сировини харчової промисловості електродіалізом дозволить зберегти ізотопне співвідношення природної води.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Влияние примесей питательной воды на надежность котлотурбинного оборудования [Текст] / А.А. Тарелин, В.Г. Михайленко, А.Е. Хиневич, Е.Ф. Лукьянов, О.И. Князева, Т.С. Витковская, А.В. Антонов // Современная наука. Исследования, идеи, результаты, технологии. – Днепропетровск: НППК «Триакон», № 2 (13), 2013. – С. 92 – 98.
2. Биологическая активность воды с измененным соотношением Н/Д: является ли дейтерий компонентом минерального питания? [Текст] / А.В. Балышев, А.А. Тимаков, М.М. Гаврилова, А.Н. Смирнов, И.С. Матвеева, И.М. Лебедев, В.Б. Лапшин, А.В. Сыроешкин // Вестник РУДН. Сер. Медицина Специальность «Фармация». – 2004. – № 4 (28). – С. 262-267.
3. Вода как гетерогенная структура [Текст] / А.В. Сыроешкин, А.Н. Смирнов, В.В. Гончарук, Е.В. Успенская, Г.М. Николаев, П.И. Попов, Т.В. Кармазина, А.О. Самсоны-Годоров, В.Б. Лапшин // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ» <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>. – 2006. – С. 843 – 854.
4. Пат. 15164, Україна. Багатошарова біполярна іонообмінна мембрана. МПК С02F 1/44, В01D 61/42. № u 2005 12426 / В.Г. Михайленко, О.О. Любавіна, М.С. Юр'єв. Заявл. 23.12.05, Опубл. 15.06.06. Бюл. №5.

Отримано редакцією 11.2013 р.