

Данный файл представлен исключительно в ознакомительных целях.

Уважаемый читатель!

Если вы скопируете данный файл,
Вы должны незамедлительно удалить его сразу после ознакомления с содержанием.
Копируя и сохраняя его Вы принимаете на себя всю ответственность, согласно действующему международному законодательству .
Все авторские права на данный файл сохраняются за правообладателем.
Любое коммерческое и иное использование кроме предварительного ознакомления запрещено.

Публикация данного документа не преследует никакой коммерческой выгоды. Но такие документы способствуют быстрейшему профессиональному и духовному росту читателей и являются рекламой бумажных изданий таких документов.

А.Г. Первов

**СОВРЕМЕННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН:
обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация**

**Библиотека научных
разработок и проектов МГСУ**



**Новейшие мембранные
технологии подготовки
питьевой и технической воды**

А.Г. Первов

**СОВРЕМЕННЫЕ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН:
ОБРАТНЫЙ ОСМОС,
НАНОФИЛЬТРАЦИЯ,
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ**



МГСУ

Издательство Ассоциации строительных вузов
Москва
2009

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор *В.Н. Швецов* (ОАО «НИИ ВОДГЕО»);
доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
руководитель Центра инноваций в области водоснабжения и водоотведения
ГУП «МосводоканалНИИпроект» *М.Г. Журба*

Первов А.Г.

Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация / Монография: – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. – 232 с.

ISBN 978-5-93093-691-9

В работе описывается современное состояние питьевого водоснабжения и роль мембранных технологий для ее решения. Изложены основные научные основы мембранного переноса, концентрационной поляризации, накопления осадка на поверхности мембран и прироста его сопротивления необходимые при технологическом расчете установок мембранной очистки.

Главное место в работе уделено описанию результатов исследований в области изучения образования осадков различной природы (малорастворимых в воде солей, коллоидных, органических и биологических загрязнений) и вопросам создания технологий для предотвращения их влияния (использованию ингибирующих веществ и оценке их эффективности, применению химических регенераций мембран, и, главное – созданию новых конструкций аппаратов, менее чувствительных к загрязнениям).

Рекомендуется для студентов строительных вузов, обучающихся по специальности «Водоснабжение и водоотведение», аспирантов и научных работников, занимающихся экспериментальным изучением процессов, происходящих в мембранных аппаратах, инженеров и специалистов, занимающихся проектированием, изготовлением и эксплуатацией мембранных систем очистки воды.

The book describes state of the art membrane techniques and tools used in drinking water supply, natural and wastewater treatment, wastewater reuse and reclamation. Main scientific principles of membrane transport, concentration polarization, membrane fouling and cake resistance increase are presented that are essential when membrane facilities are being designed.

The main part of the book is devoted to description of experimental results obtained by the author and devoted to research in membrane fouling (colloidal, organic, biological fouling, calcium salts precipitation etc.) and to development of fouling control and pretreatment techniques (such as antiscalant dosing, chemical cleaning application, the use “fouling-free” membrane etc.).

The book provides useful information for students, post-graduates and research fellows who conduct research in membrane water treatment, as well as to engineers and managers involved in membrane facilities design, manufacturing and operation.

Рекомендовано Научно-техническим советом МГСУ

© Первов А.Г., 2009

© МГСУ, 2009

© Оформление, Издательство АСВ, 2009

ISBN 978-5-93093-691-9

ВВЕДЕНИЕ

Основные области применения мембранных технологий

Актуальность использования мембран подтверждается непрерывно возрастающей деградацией качества воды природных источников, как поверхностных, так и подземных, из-за увеличивающегося антропогенного воздействия.

Так, из-за воздействия сельскохозяйственного производства в природные водоисточники поступают стоки, содержащие пестициды, гербициды, трудно-окисляемые органические соединения с животноводческих ферм. Химическая, металлургическая и нефтеперерабатывающая промышленности сбрасывают стоки, содержащие фенолы, формальдегиды, соли тяжелых металлов, нефтепродукты и целый ряд других соединений, представляющие большую опасность флоре и фауне природных водоисточников и препятствующие их природному самоочищению.

Значительную опасность для природных водоисточников представляет теплоэнергетика, водное хозяйство которой до настоящего времени использует для умягчения и обессоливания питательной воды котлов ионный обмен, регенерационные стоки которого содержат в 3–4 раза больше солей, чем их извлекается из исходной воды в процессе ионного обмена. Можно без преувеличения сказать, что все количество технической проваренной соли, кислот и щелочей, закупаемое Минэнерго для регенерации ионообменных установок, в конечном счете попадает в природные водоисточники, как поверхностные, так и подземные.

Сбросы дренажных вод орошаемых территорий в южных регионах России, где почвы, как правило, засолены, приводят к резкому увеличению минерализации поверхностных источников, которая в некоторых реках поднимается до 3–5 г/л и делает их воду непригодной для питья. Следует отметить, что в этих регионах минерализация подземных вод, как правило, также высока и достигает 5–8 г/л, так что население вынуждено использовать для питья высокоминерализованную воду, наносящую непоправимый вред здоровью.

До сих пор вопрос чистой воды не стоял так остро, как сейчас, и мало кому в голову приходило сомневаться в «совершенстве» и «прогрессивности» современной технологии и методов очистки воды, которые, казалось, идут в ногу со временем. Между тем анализ современной обстановки в области развития новых технологий очистки воды показывает, что это не так.

Традиционные методы очистки питьевой воды – коагуляция с отстаиванием и последующим фильтрованием и обеззараживанием хлором предназначены для удаления взвешенных и коллоидных веществ и бессильны в отношении истинно растворенных веществ – минеральных солей и продуктов антропогенного воздействия. В некоторых случаях повышение эффективности очистки воды на традиционных сооружениях достигается включением в существующую технологическую схему дополнительных способов очистки, таких как озонирование и сорбция на активном угле, незначительно улучшающих качество обработанной

воды и практически не меняющих ее микроэлементный и солевой состав. Такие сложные технологические схемы удорожают и усложняют эксплуатацию сооружений и в большинстве случаев не позволяют достичь требуемого качества обработанной воды, требования к которой непрерывно ужесточаются санитарными органами.

Проблема загрязнения окружающей среды и необходимость проведения мероприятий по ее решению могут оказаться эффективной «движущей силой» развития и внедрения новых «экологически чистых» технологий водоподготовки.

В любом современном водоснабжении прослеживаются тенденции к развитию и внедрению новых технологий – снижение эксплуатационных затрат, упрощение строительно-монтажных работ, транспортировки, а также снижение потребления реагентов, расширение диапазона возможностей (очистка от целого ряда загрязнений).

Настоящим прорывом в применении новых технологий является появление и продвижение современных технологий с применением мембран обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации. Пожалуй, ни одна технология водоподготовки не развивается сейчас так стремительно, как мембраны, и этим они обязаны изменению современного мировоззрения водопользователей – сдвигу их интересов в сторону экологически чистых производств. Особенно теперь, когда выяснилась эффективность мембранных процессов, «незаменимость» в решении проблем питьевого водоснабжения. Не испугала поначалу казавшаяся высокой стоимость мембранных систем, наоборот, масштабы рынка дали толчок к расширению производства и удешевлению мембран.

За последние годы мембранные процессы сильно изменились, что отразилось как на внешнем дизайне, так и на возможностях процессов. Развитие их идет чрезвычайно интенсивно – технологии упрощаются, совершенствуются мембраны, аппараты, установки, расширяются области применения: для каждого типа воды, для каждого случая применения мембран разрабатывается собственный технологический процесс. Существующие технологии подразделяются на процессы обратного осмоса, ультрафильтрации и нанофильтрации. Существуют и другие процессы мембранного переноса, используемого в сочетании с процессами обратного осмоса, например электродиализ, испарение через мембрану и т.д. Однако в области водоподготовки эти процессы широко еще не освоены. Но будущее не за горами.

Внешне все мембранные аппараты имеют сходные конструкции и конфигурации. Однако технологии их применения имеют принципиальные различия. При этом мембранные технологии постоянно совершенствуются. То, что вчера даже специалистам казалось маловероятным, сегодня появляется в виде готовых разработок и установок. Силами фирм-энтузиастов исследуются новые возможности мембранных процессов. На сегодня видны очевидные прорывы в создании и применении систем, работающих полностью без применения реагентов, позволяющих напрямую использовать воду из поверхностных или под-

земных источников, содержащих чрезвычайно высокие концентрации органических и коллоидных загрязнений.

Создается благоприятная обстановка для использования фирмами-заказчиками именно мембранных технологий. Необходимость в покупке систем подготовки чистой воды возникает:

- при организации питьевого водоснабжения в удаленных районах, особенно северных, где вода характеризуется повышенными значениями цветности и окисляемости. Как известно, традиционные методы, состоящие в обработке коагулянтами, часто могут казаться малоэффективными при низких температурах. Применение озонирования и сорбции ведет к увеличению эксплуатационных затрат. Наибольшую эффективность продемонстрировали системы нанофильтрации;

- для ряда городов созрела необходимость кардинального улучшения качества питьевой воды на городских очистных сооружениях. Это заставляет обратиться к мембранным процессам нанофильтрации, позволяющим удалить из воды такие загрязнения, как стронций, фториды, пестициды, галогеноводороды, и др;

- существующие аварии водопроводов, паводковые явления, разрушения, другие чрезвычайные ситуации заставляют задуматься об обеспечении резервных мембранных систем очистки;

- на промышленных предприятиях: при освоении нового оборудования, например, новых технологических линий, новых компрессоров, систем охлаждения и т.д. – везде для успешного функционирования оборудования усложняются требования к качеству воды. Традиционный подход к использованию воды из технического водопровода (из реки или скважины) часто не допускается. Требуется системы очистки воды, и здесь наиболее эффективно применяются мембранные системы небольшой производительности (ультрафильтрации, нанофильтрации);

- часто готовые технологические линии (например, парогенераторы) уже содержат необходимое стандартное оборудование по водоподготовке. Но часто оно не рассчитано на местные условия, о которых не имеют понятия поставщики технологических линий (например, воды Якутии, Сургута, Архангельска и т.д. часто имеют повышенное содержание органических веществ, не позволяющее применять классические методы очистки);

- при обустройстве предприятий для решения проблем снабжения сотрудников и функционирования пищеблоков, столовых, мед. центров необходимы системы подготовки качественной питьевой воды;

- при обустройстве мест, где нет централизованного водопровода (вахтовые поселки, объекты сельхозводоснабжения), используются системы, обеспечивающие снабжение питьевой водой из скважин или рек;

- в районах с неблагоприятной экологической ситуацией практикуется устройство пунктов продажи питьевой воды, использующих локальные установки улучшения качества водопроводной воды;

– устройство систем теплоснабжения предприятий и микрорайонов в черте города требует системы водоподготовки для подпитки теплосетей. При современных условиях запрета сброса солевых стоков умягчителей в городскую канализацию огромные перспективы имеют установки обратного осмоса;

– при сезонных графиках работы ряда предприятий (котельных) часто практикуется лизинг мобильных станций водоподготовки;

– переход на автономный режим работы – отказ предприятий и жилых комплексов от централизованных услуг (воды, теплоснабжения, горячей воды) и создание собственных систем водоподготовки, бойлеров, котельных с использованием эффективных систем нанофильтрации и ультрафильтрации.

Критерии в пользу выбора мембранных систем могут быть как экономические (низкая стоимость, высокая стоимость подвоза реагентов для удаленных районов, затраты на ремонт, обслуживание), так и экологические (высокая стоимость потребления воды, запреты на сброс стоков в канализацию или поверхностные источники).

Важным экономическим фактором в продвижении мембран стала сама исходная вода, именно стоимость муниципальной воды (воды из городского водопровода) стала важной составляющей себестоимости промышленной продукции. Теперь когда стало необходимо платить за исходную водопроводную воду, платить за сбросы в водоемы – производства стали всерьез задумываться над проблемой. Как известно, требования к сбрасываемой в водоемы воде все ужесточаются, и привычная раньше практика «разбавления» сточных вод становится уже экономически нереальной вследствие высокой стоимости воды.

Поэтому в последнее время именно стоимость воды стала «двигателем» новых технологий, намного более убедительным «стимулятором», чем экономия химикатов, уменьшение количества стоков, сокращение капитальных затрат, другие технико-экономические соображения.

Мембранные методы обладают огромным преимуществом по сравнению с «классическими методами», поскольку позволяют в одну степень удалить из воды сразу все виды загрязнений. Не говоря уже о взвешенных и коллоидных веществах, полупроницаемые мембраны задерживают гидратированные молекулы истинно растворенных веществ, к числу которых относятся и природные солеобразующие ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , SO_4^{2-} , Cl^{-} , HCO_3^{-}), и ионы микроэлементов, включая радионуклиды. В зависимости от размеров пор ацетатные и особенно композитные мембраны могут задерживать до 100% взвешенных и коллоидных загрязнений и до 80–99,5% истинно растворенных веществ.

До настоящего времени обратный осмос считался неконкурентоспособным (по экономическим соображениям) по сравнению с другими традиционными методами очистки воды, такими как коагуляция с фильтрованием, аэрация, сорбция и т.д. Поэтому большинство специалистов отводило ему роль дорогостоящего метода, находящего ограниченное применение только в таких облас-

тах, где традиционные методы бессильны: при опреснении подземных соленых и морских вод, в медицине, при получении сверхчистой воды для электронной промышленности, в пищевой промышленности и т.п.

Триумф метода обратного осмоса относится к 1980–85 гг., когда на Ближнем Востоке (Бахрейн, Саудовская Аравия, Объединенные Арабские Эмираты) были построены и успешно эксплуатировались крупнейшие обратноосмотические установки для опреснения морской воды с целью ее использования в хозяйственно-питьевом водоснабжении.

В основе этих опреснительных установок были использованы высоконапорные полупроницаемые мембраны, работающие при опреснении морских высокоминерализованных вод (минерализация до $50\text{--}60 \text{ кгс/см}^2$, что приводило к большому расходу электроэнергии).

В схеме этих установок были предусмотрены сооружения для предварительного глубокого осветления морской воды и устройства для ее окисления с целью борьбы с карбонатными отложениями на мембранах, что удорожало процесс опреснения.

В среднем удельные капвложения на 1 м суточной производительности для этих установок составляли от 500 до 750 долл. США и были примерно в 1,5 раза ниже, чем термоопреснителей дистилляционного типа, обладающих к тому же большими габаритами и будут более сложными в монтаже и эксплуатации.

Несмотря на столь высокие показатели себестоимости получаемой воды, дальнейший прогресс этих стран, как показывает опыт, во многом может определяться ростом объемов опресненной воды методом обратного осмоса, технология которого непрерывно совершенствуется.

Накопленный за последние 10–15 лет как за рубежом, так у нас в стране опыт в технологии производства мембран и технологии опреснение и очистки вод разной минерализации и разного солевого состава свидетельствует о том, что диапазон применения этих установок может быть значительно расширен, а их технико-экономические показатели значительно улучшены.

Уже сейчас можно с уверенностью утверждать, что при выборе вариантов схемы очистки сильно загрязненными токсичными примесями поверхностных и жестких подземных вод с высоким содержанием железа для станций малой и средней производительности ($50\text{--}1000 \text{ м}^3/\text{сут}^3$) предпочтение стоит отдать мембранным установкам. В этой области последние вполне конкурентоспособны в ряду традиционных схем благодаря своей компактности и простоте при одновременной гарантии высокого качества обработанной воды, в том числе и по санитарно-бактериологическим показателям. К этому стоит добавить, что дезинфекция воды после традиционной очистки с использованием в качестве окислителя хлора в последние годы все более подвергается пересмотру и ограничению в связи с побочными эффектами – образованием токсичных тригалогенометанов, а также недостаточной эффективностью против некоторых патогенов. Именно мембранная очистка на обратноосмотических установках наряду с удалением из воды токсичных органических и неорганических загрязнений гарантирует и ее обеззараживание.

Здесь следует отметить, что другой мембранный метод – электродиализ с ионообменными мембранами имеет весьма ограниченную область применения: по технико-экономическим соображениям диапазон минерализации исходной воды лежит в пределах 1,5–7 г/л и по тем же соображениям минерализация опресненной воды должна быть не менее 0,6–0,8 г/л. При более глубоком опреснении процессы концентрационной поляризации на поверхности ионообменных мембран затрудняют перенос ионов и приводят к интенсивному росту щелочных отложений на них и одновременно значительному перерасходу электроэнергии, что подтверждается многочисленными исследованиями и опытом эксплуатации электродиализных установок. При этом при электродиализе электрически нейтральные примеси, а также бактерии и вирусы остаются в диализате (продукте электродиализа), что требует дополнительной его обработки – сорбции и дезинфекции. Из всего сказанного следует, что метод обратного осмоса с высоко- и низконапорными мембранами является экологически чистым и универсальным методом очистки природных поверхностных и подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения и в определенных пределах может служить альтернативной ионообменному методу в промышленной водоподготовке, регенерационные стоки которого нарушают экологию природных водоисточников.

Наблюдающийся в последние годы прогресс в области совершенствования обратноосмотических мембран, особенно композитных низконапорных, позволяет сделать вывод, что по показателям капитальных и эксплуатационных затрат мембранная технология в области водоподготовки становится все более конкурентоспособной для использования в коммунальном водоснабжении, не говоря уже о специальных отраслях, где требуется особо высокое качество воды. Это происходит благодаря тому, что растут удельные производительности мембран при одновременном снижении величин рабочего давления (7–16 кгс/см²), что влечет за собой снижение стоимости расходуемой электроэнергии, напорных корпусов, насосного оборудования и гидравлических систем распределения и сбора воды у мембранных установок.

Несмотря на очевидные перспективы и преимущества мембранных систем, анализ экономических затрат для существующих схем обратноосмотических установок показывает, что экономическая эффективность мембранных систем напрямую зависит от затрат на предочистку.

Трудности внедрения обратного осмоса связаны с проблемой борьбы с осадкообразованием и определяются определенным несовершенством существующего процесса.

Известно, что природные воды, как поверхностные, так и подземные, содержат всегда (правда, в разных количествах) многие загрязнения: минеральную взвесь и вещества в истинно растворенной и коллоидной форме, потенциально опасные для мембранных установок, так как могут привести к образованию осадков на поверхности мембран, что приводит к снижению их эксплуатационных показателей.

К числу этих загрязнений следует отнести:

- плохо растворимые в воде соли (сульфат и карбонат кальция);
- растворенное железо;
- гуминовые и фульвокислоты;
- планктон;
- растворимые летучие органические вещества;
- бактерии и вирусы;
- газообразный остаточный хлор (в случае использования в качестве исходной водопроводной воды, прошедшей очистку по традиционной схеме с обеззараживанием хлором).

Для обеспечения стабильности работы обратноосмотических установок фирмы – изготовители установок предъявляют жесткие требования к качеству воды, подаваемой на мембранные установки.

Это означает применение глубокой предварительной очистки перед мембранной установкой, которая может включать глубокое осветление, реагентное или ионообменное умягчение, обезжелезивание, сорбцию на активном угле, дозирование кислоты и ингибиторов. Поэтому рекомендуемые схемы предочистки воды нередко оказываются дороже самих мембранных установок и содержат много ступеней, что затрудняет эксплуатацию и удорожает установки.

Кроме того, продление срока службы мембран снижает ежегодные амортизационные отчисления на их замену.

Путем совершенствования современных технологий водоподготовки с применением мембран является улучшение самих мембранных процессов, делающих их с экономической и экологической точки зрения более эффективными.

Именно это обстоятельство заставило многих специалистов в области водоочистки критически отнестись к массовому внедрению обратноосмотических установок в схеме водоподготовительных сооружений, и именно это обстоятельство заставило автора настоящей работы поставить перед собой задачу дифференцированно отнестись к изучению каждого из факторов, затрудняющих эксплуатацию, оценить каждый из них в отдельности с тем, чтобы по возможности упростить или вообще исключить сооружение предочистки перед мембранными установками.

Изучение мембранных процессов показывает, что многие трудности эксплуатации обратноосмотических систем объясняются несовершенством конструкций мембранных аппаратов и конфигураций установок. Именно конструктивные особенности каналов напорных трактов мембранных аппаратов вызывают интенсивное осадкообразование и прирост гидравлического сопротивления, одновременно затрудняя проведение промывок.

Возможным путем упрощения технологий применения мембран является интенсификация процесса – совершенствование типов мембран и аппаратов, позволяющее снизить опасность осадкообразования. Для этого необходимо проведение дополнительных исследований.

Содержащиеся в воде примеси загрязняют мембраны: - это взвешенные и коллоидные вещества, железо (окисное и закисное), бактериальные загрязнения, осадки малорастворимых веществ (сульфат и карбонат кальция), хлорорганические соединения. Они традиционно считались опасными для мембран, а их устранение требовало усложнения технологических схем установок в части создания сооружений предочистки. В течение многих лет в литературе не сообщалось о результатах научных разработок в области изучения влияния перечисленных веществ на мембраны, а критериев, обосновывающих требования к предварительной обработке воды, приводится недостаточно.

В своих исследованиях автор настоящей работы поставил основную задачу: разработать такую технологию работы мембранных обратноосмотических установок, которая была бы аналогична общепринятой в водоподготовке (для механических и ионообменных фильтров) технологии их эксплуатации по схеме: фильтроцикл – отмывка – регенерация – фильтроцикл. Для этого необходимо было провести серию исследований работы мембранных установок разных типов как на имитатах, так и на природных водах разного состава и минерализации и разработать рекомендации по эксплуатации систем, применению реагентов, выбору режимов работы и т.д.

ГЛАВА 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ МЕМБРАНЫ И АППАРАТЫ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

1.1. Структура производства мембранных установок

Современный мир мембранных технологий – целое сообщество фирм, институтов, отдельных специалистов, находящихся в сложных взаимоотношениях.

Структура постоянно формируется и обновляется: формируются новые взгляды и концепции, разрабатываются новые технологии, организуются новые коллективы и производства.

На заре формирования этой отрасли для продажи готовых установок необходимо было решить целый ряд проблем:

- разработка и изготовление полимерных мембран;
- конструирование и производство мембранных аппаратов;
- расчет установок;
- разработка технологии, подбор мембран, дополнительных сооружений и реагентов.

Ряд фирм, сосредоточив в своих руках производство мембран и аппаратов, старались самостоятельно вести производство готовых установок.

Однако трудно удержать все в одних руках, и по мере распространения мембранных технологий формировалась «специализация» – разные компании продают мембраны, аппараты, детали установок, занимаются разработкой и проектированием, собирают установки «под заказ» или продают готовые системы и готовые решения по их применению.

Любое внедрение мембранной установки начинается с изучения объекта внедрения, водоисточника, требований к качеству очищенной воды и т.д.

В настоящее время уже достаточно сложились представления о методах предварительной обработки воды, конструктивном оформлении мембранных установок, типах существующих мембран, системах автоматизации процессов.

Поэтому перед началом строительства водоочистных установок заказчики обращаются к услугам консультативных фирм, которые решают вопросы разработки схемы предочистки, покупки готовых установок, привязки их к готовому зданию, реагентов для эксплуатации и т.д.

Такие фирмы нередко осуществляют выполнение всего цикла работ, привлекая различных субподрядчиков.

Среди компаний можно выделить:

1. Компании, изготавливающие мембраны (в основном изготавливаются мембраны и аппараты на их основе) (*табл. 1.1*).

Таблица 1.1

Мембраны	Аппараты (тип)	Производитель
Композитные	Плоские мембраны	Hydranautics – Nitto Fluid Systems – Koch Dow – Filmtec Osmonics – Desal Toray Trisep Dupont PCI Degremont Asahi Norit
	Полое волокно Трубчатые УФ, НФ Капилляры УФ	

Часто фирмы – производители мембран и установок (Hydranautics) постепенно, с развитием бизнеса, оставляют только производство мембран.

С другой стороны, фирмы – производители установок укрепляются и начинают производить мембраны (например, Osmonics). Существуют и изготовители установок, и изготовители мембран. Ряд производителей идут своим путем, производя свои собственные системы (Rochem, Norit, INGE Zenon, Degremont, PCI, Trisep), будучи авторами собственной концепции, используя только свои технологии и аппараты.

В основном это касается производителей ультрафильтрационных систем – достаточно новых для рынка водоочистки. Производители ультрафильтрационных систем пока не стремятся продавать мембраны и аппараты. Это связано с тем, что еще не накоплен опыт внедрения и не разработаны готовые решения. Сходным образом ведут бизнес и производители новых систем обработки поверхностных вод методом нанофильтрации, без предочистки, с использованием трубчатых и капиллярных мембран (PCI (Великобритания), Norit (Нидерланды)).

2. Компании – производители установок.

Уже сформировалась целая структура производителей, точнее сборщиков мембранных установок.

Такая ситуация возникла вследствие распространения рулонных аппаратов с «унифицированными» размерами и доступности других видов оборудования (напорных корпусов) и реагентов.

Накопленный опыт применения установок в различных отраслях промышленности (например, в пищевой) позволяет «копировать» системы, используя общепринятые элементы технологических схем. Это объясняется распространением систем, использующих аппараты рулонного типа, и широким использованием таких установок в пищевой промышленности, медицине, энергетике, подготовке питьевой воды.

В основном для объектов малой и средней производительности (до 100 м³/ч) заказчики покупают готовые установки, производимые рядом известных фирм (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Фирмы – изготовители мембранных установок

№	Фирма	Страна
1	Osmonics	США
2	US Filter	—"
3	Applied Membranes	—"
4	Environmental products	—"
5	Great Lakes International	—"
6	Ionics	—"
7	Millipore	—"
8	Matrix desalination	—"
9	Coster	—"
10	Nimbus	—"
11	Degremont	Франция
12	Culligan	Великобритания
13	Elga	—"
14	Hager & Elsasser	Германия
15	GAWA	—"
16	DWA	—"
17	CWG	—"
18	Christ	—"
19	Hydrotechnik	Австрия
20	Union filtration	Дания

Производители мембранных установок осуществляют разработку и сборку установок, покупая отдельные комплектующие детали у других производителей.

Нередко установки различных производителей похожи друг на друга, поскольку комплектующие покупаются у одних и тех же известных производителей.

Так, например, большинство американских и европейских установок оснащены мембранами Hydranautics или Filmtec (США); насосами – Grundfos, KSB (Германия), Lowara (Италия), Procon, Aqua Chem или Tonkaflo (США); напорными корпусами – Advanced Structures (США) или Phoenix (Великобритания).

Фирмы – производители мембранных установок нередко продают только мембранную аппаратуру без привязки ее к конкретному объекту и качеству водоисточника. Поэтому ответственность за работу мембран возлагается на разработчика технологической схемы предочистки исходной воды.

Основные мировые фирмы – производители мембран и мембранных аппаратов представлены в табл. 1.3.

Фирмы – производители мембран снабжают своих покупателей компьютерными программами, которые содержат методики расчета установок, а также рекомендации по предварительной очистке воды.

Фирмы-изготовители мембран и аппаратов

№	Производитель	Город, страна
<u>Производители рулонных элементов</u>		
1	Desalination System, Inc.	Эскондидо, Калифорния, США
2	FilmTec Corporation (принадлежит Dow Chemical Co, США)	Мидленд, Мичиган, США
3	Fluid Systems Corporation (принадлежит Fnglian Water, Великобритания)	Сан-Диего, Калифорния, США
4	Hydranautics, Inc. (принадлежит Nitto Denko, Япония)	Сан-Диего, Калифорния, США
5	Nitto Denko Corp.	Токио, Япония
6	Osmonics, Inc.	Миннетонка, Миннесота, США
7	Separex, Spa	Бьелла, Италия
8	Toray Industries Inc.	Отсу, Сига, Япония
9	TriSep	Голета, Калифорния, США
<u>Производители аппаратов с мембранами в виде полого волокна</u>		
10	E.I. Du Pont De Nemours&Co, Inc.	Уилмингтон, Делавэр, США
11	Toyobo Co, Ltd.	Отсу, Сига, Япония
<u>Производители трубчатых мембран</u>		
12	PCI Membrane Systems Ltd.	Уитчерч, Хемпшир, Великобритания
13	Sumitomo Chemical Co	Осака, Япония
<u>Производители аппаратов типа фильтр-пресс</u>		
14	Dow Plate and Frame (ранее – DDS), принадлежит Dow Chemical Company	Мидленд, Мичиган, США
15	ROCHEM Separation System	Торренс, Калифорния, США

3. Консультационные компании, занимающиеся проектированием и внедрением проектов с привлечением подрядчиков (изготовителей оборудования, монтажных организаций).

В настоящее время в мире существуют известные крупные фирмы-подрядчики, осуществляющие строительство и пуск крупных объектов – мембранных опреснительных станций. Эти подрядчики действуют как крупные консультативные фирмы, осуществляя координацию работ по разработке, изготовлению, монтажу установок, поставке реагентов для эксплуатации и т.д.

Наиболее известные из таких фирм Bechtel, Boyle Engineering, CH2MHill (США), Degremont (Франция), Hager&Elsasser (Германия), General Electric (США) и др.

4. Фирмы – оптовые поставщики водоочистного оборудования: насосов, фильтров, ионообменных смол. С развитием мембранных технологий фирмы поставляют все виды оборудования для производства мембранных систем: мембранные аппараты, корпуса, насосы, микропроцессоры, детали эксплуатации.

Часто такие фирмы имеют свои производства готовых мембранных установок, аппаратов, реагентов.

Для эксплуатации установок требуются реагенты, используемые в предпочитке (ингибиторы осадкообразования, флокулянты, биоциды и т.д.), а также моющие композиции для удаления с мембран накопленного осадка. Ингибиторы и моющие растворы приобретаются также у известных фирм, имеющих определенный статус и опыт на мировом рынке. Основные фирмы – поставщики реагентов для эксплуатации установок обратного осмоса представлены в *табл. 1.4*.

Таблица 1.4

Фирмы – изготовители реагентов для мембранных установок

№	Фирма-поставщик	Страна и город
1	Argo-Scientific	Сан-Диего, Калифорния, США
2	BF Goodrich	Кливленд, США
3	FMC (в прошлом, до 1991 г. – Pfizers, Ciba-Geigy)	Швейцария
4	Houseman (в прошлом – Налко)	Великобритания

Следует отметить, что выше описана только схема проведения работ по внедрению мембранных установок, принятая в США и странах Западной Европы. Четкого разделения границ в областях деятельности не существует. Крупные фирмы – производители мембранных установок (Osmonics US Filter) имеют свое производство мембран и мембранных аппаратов, а иногда и реагентов.

1.2. Структура производства мембранных установок в РФ

У других организаций переход к обратному осмосу вызван современными требованиями рынка и накопленным опытом внедрения установок.

Фирмы, традиционно владеющие известными технологиями (ионный обмен, сорбция, фильтрование), для решения ряда задач (водоподготовка для выдачи, подготовка для котлов, подготовка для напитков и пищевой промышленности) начинают осваивать этот метод.

Этому процессу подвержены как крупные организации (НВР, «Джурби», «Риодар»), так и малые компании. Это также относится не только к производителям оборудования, но и к проектным фирмам (Дар/Водгео, ЭкологияВодСтрой, Гидростройинвест). Это заставляет изучать процесс, привлекать (переманивать) специалистов, создавать целые группы по применению мембран.

В основном фирмы, собирающие установки на базе мембран, используют технические бюллетени, содержащие гидравлический расчет, рекомендации по промывкам, по реагентам, по предочистке. Материалы зачастую устаревшие.

Особую группу составляют представители конверсионных предприятий, начинающих осваивать передовые технологии (например, Центр Келдыша, «Конверсия»), имея развитую производственную базу.

Большое распространение начинают приобретать представительства зарубежных фирм, продающих готовые установки (BWT, «Ковей», «Ниско»).

Даже имея опыт работы на рынке, представительства начинают понимать, что нет смысла покупать готовые установки, а нужно организовать сборку на месте. Однако системы создаются «по образу и подобию».

Ряд чисто торговых фирм, занимающихся продажей готового оборудования (в основном для бытового назначения), также обращаются к мембранам, продавая готовые мини-системы обратного осмоса, которые в последние годы приобретают популярность. Однако продажи неизбежно ведут к созданию служб монтажа и сервиса, а также консультаций специалистов. К ним относятся: «Новая вода», «H₂O systems», НПО «Лит».

Важным вопросом (уже поднимавшимся ранее) является вопрос подготовки специалистов. Часто фирмы в решении вопросов обратного осмоса полагаются на чужие советы, сомнительные источники и т.д, либо материалы, используемые зарубежными коллегами.

Еще более важным вопросом являются создание технологий. Обратный осмос, помимо традиционных уже налаженных технологий, осваивает новые ниши, в частности, в питьевом водоснабжении и энергетике. Хотя в мире существуют установки в этих областях, остаются нерешенные проблемы, и подходы к их решению далеко не однозначны. В частности, в случае обработки поверхностных вод, вод Севера с высокой цветностью, вод с повышенной жесткостью, с повышенным содержанием бора и брома.

Выбор мембран, схем, сооружений, химикатов, программного обеспечения — достаточно сложные задачи, и далеко не у всех начинающих могут появиться эффективные разработки, для которых нужен опыт проведения исследований.

Водоподготовка, или очистка воды для промпредприятий, требует базовых знаний процессов и классических сооружений. Таких знаний у специалистов часто не хватает, так как они не всегда имеют базовое образование по очистке воды, пользуясь в основном справочной литературой.

В водоподготовке мембраны часть составляют лишь одно звено схемы, включающей предочистку и посточистку, основанной на «классических» процессах ионного обмена, коагуляций, обезжелезивания, дегазаций, фильтрования.

Метод обратного осмоса имеет новые тенденции к развитию, которые обсуждаются в этой книге. До сих пор эти тенденции еще не получили широкого распространения, но в ближайшее время ситуация может перемениться и в водоподготовке появятся новые процессы и аппараты.

Поставщики оборудования на российском рынке

Оборудование	Фирма-производитель	Поставщик
Мембраны и мембранные элементы	DOW (Filmtec) Hydranautics (США) Osmonics, Desal (США) Saehan (Южная Корея)	Ниско (Москва) Медиана-фильтр (Москва) Ленро-Инжиниринг (Санкт-Петербург) Коминтекс (Москва) НПО Гидротех Ковей (Москва) Владипор (Владимир) Мембр. техника Экофил (Владимир)
Напорные корпуса	Phoenix Knappe (Германия) Товарково (Полимер-фильтр) Advanced Structures	Ленро-Инжиниринг (Санкт-Петербург) Национальные Водные Ресурсы (Москва)
Насосы	Грундфос (Германия) Lowara (Италия) KSB (Германия) Гидролюкс (Россия)	Водная техника (Москва) Джилекс (Москва) Гидрожет (Москва)

1.3. Мембраны для обратного осмоса

Важным классом мембран для обратного осмоса являются эфиры целлюлозы, в частности диацетат целлюлозы и триацетат целлюлозы. Эти материалы продемонстрировали хорошую эффективность обессоливания и до сих пор применяются на ряде объектов. Однако ацетатные мембраны отличаются невысокой стабильностью: низкая химическая стойкость, температуре и бактериальному загрязнению.

Среди других материалов, используемых для обратного осмоса, выделяют ароматические полиамиды. Эти материалы также обладают высокой селективностью по отношению к солям. Для этих полимеров характерно наличие амидной группы ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Главным недостатком полиамидов является их чувствительность к свободному хлору (Cl_2), который вызывает разрушение амидной группы.

В настоящее время в системах обратного осмоса используются два основных типа мембран: асимметричные мембраны и композитные мембраны.

1.3.1. Последние достижения в химии мембран и мембранных материалов

На ранних стадиях развития обратного осмоса, в основном для опреснения воды пользовались мембранами на основе ацетата целлюлозы, имевшими асимметричную структуру. За последние годы в практике мембранного разделения стали все чаще появляться новые типы мембран. Это стало возможным благодаря проработке технологий получения композитных мембран, что открыло дорогу многочисленным экспериментам по формированию тонкопористого слоя из различных полимерных материалов.

Используемые материалы и мономеры для формирования полимерного пористого слоя обычно представляют коммерческую тайну фирм – производителей мембран.

В основном они представляют собой полиамиды (табл. 1.6), синтезированные на основе полиэтиленимина, пиперазина, или имеют ароматическую структуру. Поверхностный активный слой имеет положительный либо отрицательный заряд.

Таблица 1.6

Классификация композитных обратноосмотических мембран [1]

Класс	Название	Производитель	Заряд
1	2	3	4
Полиамиды:			
Гетероциклические/ ароматические	NTR-729 HF	Nitto Denko	Отрицательный
	NTR-739 HF	Nitto Denko	—
	UTC-60	Toray	—
	UTC-20 HF	Toray	—
	NF-40	Film Tec	—
	NF-40 HF	Film Tec	—
Ароматические	NTR-759 HR	Nitto Denko	Отрицательный
	CPA-2	Hydranautics	—
	UTC-70	Toray	Negative
	BW-30	Film Tec	—
	NF-50	Film Tec	—
	NF-70	Film Tec	—
Ароматические/ алициклические	A-15	Du Pont	Отрицательный
Полиуретаны:			
Алифатические/ ароматические	NTR-719 HF	Nitto Denko	Положительный
	IFC 1	Hydranautics	—
	TFC Серия	UOP Fluid Systems	—
	PA 300	UOP Fluid Systems	Положительный
	UTC-40 HR	Toray	—

1	2	3	4
Полиэффиры сульфонируемые ароматические	NTR-7400	Nitto Denko	Отрицательный

Благодаря очень малой толщине поверхностного пористого слоя и плотности поддерживающего слоя композитные мембраны обладают намного лучшими характеристиками проницаемости по сравнению с традиционно применяемыми ацетилцеллюлозными мембранами.

За годы развития мембранных методов очистки накоплен опыт эксплуатации мембранных систем, благодаря чему современные мембраны должны отвечать ряду требований:

- механическая прочность – важна при производстве мембранных аппаратов, где к мембранам прилагаются усилия. Кроме того, важна прочность при воздействии абразивных частиц, содержащихся в воде;
- гидрометрическая устойчивость – неподверженность мембран гидролизу, т.е. разложению в водной среде;
- стойкость к химическому воздействию окислителей – особое значение имеет хлоростойкость мембран, т.е. стойкость к воздействию свободного хлора. Большинство современных мембран разрушается хлором, что требует дополнительных мер по дехлорированию воды;
- химическая стойкость – стойкость к воздействию перепадов pH. В процессе работы мембраны могут загрязняться, т.е. на мембранах образуются осадки из загрязнений, содержащихся в воде. Загрязнения удаляются с помощью промывок, кислых и щелочных;
- высокие значения производительности;
- высокие значения селективности;
- стойкость к биологическому воздействию;
- стойкость (или меньшая чувствительность) к загрязнению коллоидными и взвешенными веществами;
- низкая стоимость;
- возможность работать при возможно низких величинах рабочего давления;
- долговечность;
- способность выдерживать воздействие высоких температур.

Начало промышленного внедрения обратного осмоса в основном связано с возможностью получения воды питьевого качества из морской. Для этого основным направлением в разработке мембран было достижение значений селективности 99% и выше.

Однако с развитием мембранной технологии заманчивым оказалось применение мембран для подготовки питьевой и технической умягченной воды, а также использование ее в других технологических процессах. Для этого понадобились более низкие значения селективности мембран по основным солеобразую-

щим ионам, с высокими значениями селективности по органическим веществам. Для проведения таких процессов наиболее эффективными казались мембраны с размерами пор больше, чем у традиционных обратноосмотических мембран ($< 10 \times 10^{-10}$ м) и меньше, чем у ультрафильтрационных мембран ($> 20 \times 10^{-10}$ м).

Компания Filmtec назвала эти мембраны **нанофильтрационными** (поскольку размер пор лежит в диапазоне 1 нанометра (10×10^{-10} м)). Большинство композитных мембран, используемых в водоподготовке, относится к этой категории.

В табл. 1.7 показаны данные по селективности некоторых растворов неорганических и органических веществ при разделении на основные типы нанофильтрационных мембран производства компании Filmtec.

Таблица 1.7

Значения селективности по растворам электролитов

Раствор	Значения селективности, %			
	FT-30	NF-70	XP-45	XP-20
NaCl	99,5	75	50	20
MgCl ₂	> 99,5	70	83	—
MgSO ₄	> 99,5	97,5	97,5	85
NaNO ₃	90	50	< 20	0
Этиленгликоль	70	13	24	11
Глицерин	96	25	44	15
Глюкоза	99	93	95	60
Сахароза	100	100	100	89

Очевидно, значения селективности по электролитам для нанофильтрационных мембран намного ниже, чем для обратноосмотических мембран FT-30. Из табл. 1.7 видно, что мембрана NF-70 обладает анионными свойствами (отрицательно заряжена), поскольку селективность по NaCl с одновалентными катионами выше, чем селективность по MgCl₂ с двухвалентными катионами. Кроме того, на селективность по NaCl оказывает влияние pH исходного раствора, а на селективность по MgCl₂ не оказывает. Это также подтверждает анионную природу этих мембран.

Современные разработки в области мембран ведутся с целью расширения области применения мембран, повышения их эффективности, надежности, стойкости к загрязнениям.

Ведутся работы по модификации поверхности мембран с целью уменьшения их загрязнения. Например, коллоидные и взвешенные глинистые частицы имеют поверхностный заряд. Изменение величины поверхностного заряда влияет на степень адгезии загрязнений к поверхности мембраны. Органические вещества, образующие цветность, адсорбируются на поверхности мембраны.

Таким образом, модификация поверхности мембран снижает адгезионные и адсорбционные способности мембран и повышает их стойкость к коллоидности, бактериальным и органическим загрязнениям.

Анализ представленных на *рис. 1.1* зависимостей показывает, что образцы мембран (низконапорных, энергосберегающих, композитных) производства ведущих фирм в аппаратах типа 4040 демонстрируют сходные характеристики как по производительности, так и по селективности. В аппаратах типа 8040 мембраны SAENAN даже превосходят мировые образцы как по производительности, так и по селективности.

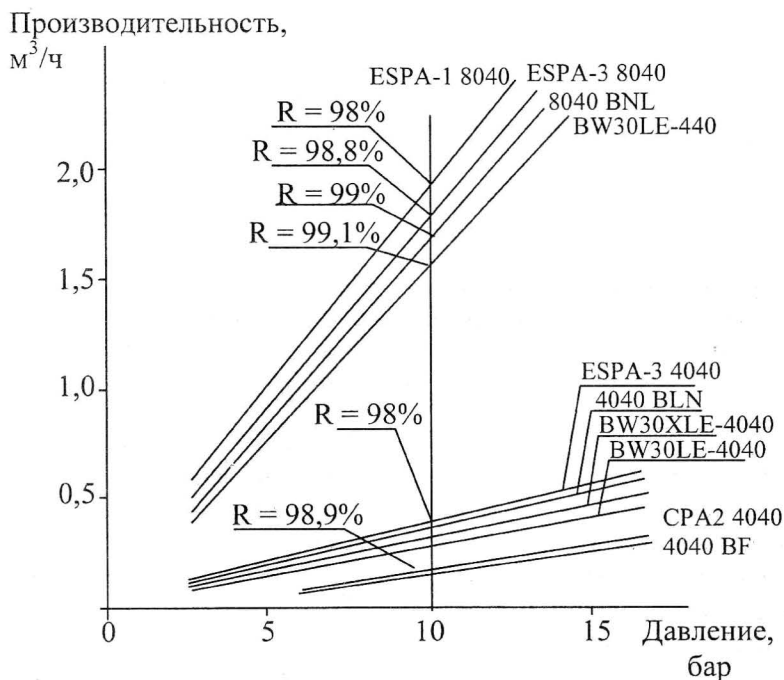


Рис. 1.1. Сравнительные технические характеристики мембран от различных производителей представлены в виде зависимостей производительности от величины рабочего давления. Селективность (степень обессоливания) для низконапорных мембран растет с ростом рабочего давления

Большое количество мембран используется на рынке малых установок. Этот быстрорастущий рынок требует мембранных элементов типа 1812. Сменные мембранные элементы для бытовых установок также по своим характеристикам не уступают лучшим мировым образцам. Конкурирующие фирмы выпускают целый ряд мембранных элементов для таких установок. Особенно широко представлены мембраны производства Dow (Filmtec). На *рис. 1.2* представлены сравнительные характеристики элементов.

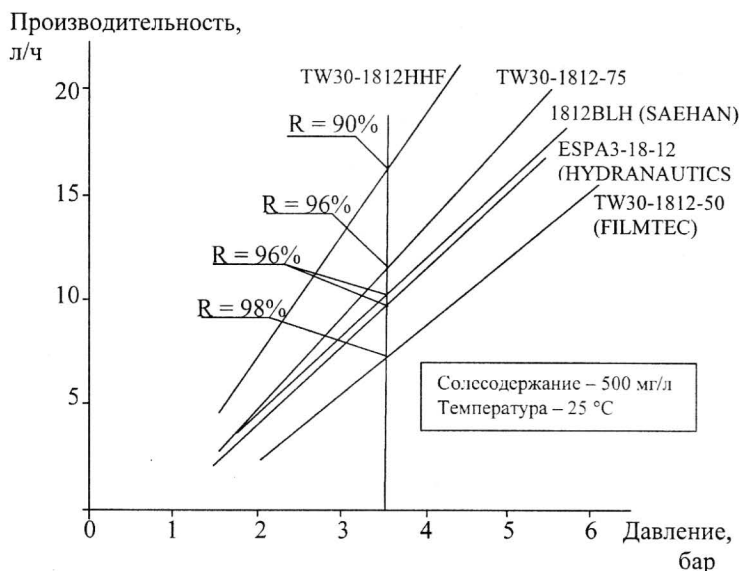


Рис. 1.2. Обратноосмотические мини-системы требуют замены мембран примерно один раз в год. Стоимость мембранного фильтра имеет решающее значение.

Мембраны SAEHAN по характеристикам не уступают конкурентам, а по стоимости значительно выигрывают

Опыт применения установок обратного осмоса подсказывает, что решающими факторами, определяющими их эффективность, являются оптимальное использование типов мембран, простота монтажа, стоимость эксплуатации, надежность. Особое место занимают эксплуатационные характеристики. Сравнить эксплуатационные характеристики у мембран достаточно сложно. Здесь играют роль состав воды, своевременное выполнение эксплуатационных мероприятий, эффективность этих мероприятий. При всех одинаковых условиях эффективность и надежность мембран заключается в сохранении их характеристик (селективности и производительности), приросте сопротивления канала, стойкости к многократному проведению химических промывок, стойкости поверхности мембран к определенным загрязнениям. Поэтому демонстрацией эксплуатационных характеристик является статистический опыт использования мембран в установках.

1.3.2. Материалы мембран

Ацетилцеллюлозные мембраны

В качестве мембранных материалов используются различные полимеры. Наиболее известным классом таких полимеров является целлюлоза и ее производные, такие как сложные эфиры целлюлозы. Они включают ацетат целлюлозы, триацетат целлюлозы, этилцеллюлозу, нитрат целлюлозы и др.

Ацетилцеллюлозные мембраны формируются из диацетата и триацетата целлюлозы. С увеличением количества ацетата селективные качества и химическая стабильность возрастают, а производительность падает. Асимметричные ацетилцеллюлозные мембраны получают путем отливки раствора ацетилцеллюлозы в спирте или другом растворителе на пористой подложке, в результате «высыхания» на воздухе на поверхности образуется тонкий пористый селективный слой. Этот верхний селективный слой имеет толщину 0,2 мкм, а общая толщина пористого слоя мембраны составляет 100 мкм. Эта технология используется для формирования мембран трубчатой формы, а также мембран в виде полого волокна.

Ацетилцеллюлозные мембраны обладают слабой химической стабильностью и подвержены гидролизу с течением времени. Интенсивность гидролиза в большой степени зависит от значения температуры и pH. Наиболее оптимальными условиями для работы ацетатных мембран является температура от 0 до 30 °C и значения pH от 4,0 до 6,5. Биологическое загрязнение очень пагубно сказывается на показателях мембран. Правда, этот недостаток в какой-то мере компенсируется способностью выдерживать присутствие в исходной воде свободного хлора, используемого для предотвращения биологических отложений. Из-за низкой гидролитической стабильности солезадерживающие свойства ацетатных мембран убывают со временем, тем не менее аппараты и установки, использующие ацетатные мембраны, применяются в практике опреснения достаточно широко вследствие их низкой стоимости.

Сложные эфиры целлюлозы подвержены разложению (деструкции) под действием высокой температуры, а также от химического или биологического воздействия. Оптимальный диапазон значений pH для работы ацетатных мембран составляет 4–6,5. При высоких значениях pH (в щелочных условиях) происходит гидролиз мембран. Кроме того, биологические отложения на ацетатных мембранах оказывают разрушающее действие.

Вследствие этого ацетатные мембраны в настоящее время имеют ограниченное применение и вытеснены другими полимерами, более стойкими в водной среде.

Мембраны на основе ароматического полиамида (арамида)

В основном наибольшее распространение получили полиамиды. Для этих полимеров характерно наличие амидной группы ($-\text{CO}-\text{NH}-$).

Ароматические полиамиды имеют преимущества в качестве мембранных материалов из-за высокой механической, химической, термической и гидролитической устойчивости, а также их свойств по проницаемости и селективности.

Асимметричные мембраны на основе ароматического полиамида (арамида) впервые были изготовлены компанией «Дюпон» (Du Pont) в форме полых волокон. Эти волокна получены с помощью отливки на фильерах. Тонкий селективный слой (толщиной от 0,1 до 1,0 мкм) образуется на наружной поверхности

сти волокна при контролируемом процессе испарения, протекающего через фильеру раствора. Само волокно представляет собой пористую структуру толщиной 26 мкм. Селективность мембран определяется свойствами тонкого селективного слоя, который после формирования волокна обрабатывается поливинил-метиловым эфиром (РТ-А) в случае получения мембран, предназначенных для опреснения солоноватых вод, и РТ-А с таниновой кислотой – для мембран, предназначенных для опреснения морской воды.

Арамидные мембраны обладают отличной химической стабильностью по сравнению с ацетатными мембранами. Они демонстрируют стабильные характеристики при температурах от 0 до 35 °С и значениях pH от 4 до 11 и не боятся воздействия осадков биологического происхождения. Однако арамиды теряют свои селективные свойства при длительном воздействии содержащегося в исходной воде свободного хлора. Поэтому основным требованием производителей этих мембран при предочистке исходной воды является ее обязательное дехлорирование.

Тонкослойные композитные мембраны

Плотные асимметричные мембраны не позволяют добиться высоких значений производительности. Толщина мембраны (20–2000 мкм) оказывает существенное гидравлическое сопротивление. Более того, при увеличении величины рабочего давления асимметричные мембраны сжимаются, что приводит к снижению производительности.

Увеличение производительности таких мембран может быть достигнуто с помощью уменьшения эффективности толщины мембраны. Однако тонкая эффективная пленка (толщиной 0,1–1 мкм) не обладает механической прочностью. Поэтому разработаны композитные мембраны, представляющие собой тонкую селективную пленку (селективный слой), нанесенную на пористую подложку обычно из того же материала. Эти мембраны приготовлены с помощью метода инверсии фаз.

Следующим шагом получения композитных мембран было изготовление селективного слоя и подложки из различных полимерных материалов. Благодаря этому при изготовлении мембран можно использовать компоненты с заданными свойствами (химическая и термическая стойкость). Тонкий селективный слой может быть приготовлен с особыми свойствами (селективность, проницаемость), которых нельзя достигнуть с помощью инверсии фаз.

Впервые композитные мембраны были разработаны в научном центре North Star Research and Development Institute (Миннеаполис, США). В середине 1970-х г. [1] компания Fluid Systems начала выпуск композитных мембран и рулонных элементов на их основе, а после нее в начале 1980-х компания Film Tec начала выпуск мембран FT-30 [1].

Структура таких мембран представляет собой ультратонкий «барьерный» селективный слой (0,2 мкм), образованный на поверхности пористой полисульфоновой мембраны, отлитой на пористой подложке (поддерживающий слой).

Основными преимуществами композитных мембран являются высокая химическая стабильность, высокие значения проницаемости и селективности при относительно низких значениях рабочих давлений. Кроме того, такие мембраны обладают слабой чувствительностью к воздействию биологических отложений. Мембраны стабильно работают при значениях температур от 0 до 40 °C и pH от 2 до 12. Как и арамидные мембраны, эти композитные мембраны чувствительны к воздействию свободного хлора и других числителей.

1.3.3. Методы получения мембран

В основе процессов получения современных полимерных мембран, используемых в водоподготовке, лежат процессы, называемые инверсией фаз и нанесением покрытий.

Инверсия фаз (фазовое разделение) – это процесс, посредством которого полимер переводится из раствора в твердое состояние.

Наиболее простая методика получения мембран с помощью инверсии фаз – это осаждение испарением растворителя. Полимер растворяется в растворителе, и раствор полимера наносится на соответствующую поверхность (подложку), которая может быть пористой или непористой. После испарения растворителя получается полимерная пленка с пористой структурой.

Большинство мембран, используемых в очистке воды, получают с помощью *фазовой инверсии* методом *осаждения путем погружения* (immersion precipitation). Раствор полимера (полимер и растворитель) отливается на поддерживающий слой и погружается в коагуляционную ванну, содержащую нерастворитель. Осаждение происходит благодаря обмену растворителя и нерастворителя.

Метод приготовления плоских мембран состоит в следующем: полимер растворяется в соответствующем растворителе. Раствор полимера выливается на слой подложки. Толщина слоя контролируется поливочным ножом (фильерой). Вязкость раствора зависит от молекулярной массы полимера, его концентрации, вида применяемого растворителя или смеси растворителей, а также наличия специальных добавок.

Толщина отлитого слоя может меняться от 50 до 500 мкм.

Для нанесения ультратонкого слоя используются такие методы, как нанесение при погружении, межфазная полимеризация (поликонденсация).

Межфазная полимеризация

Межфазная полимеризация – один из методов нанесения ультратонкого слоя на пористую подложку. При этом возникает реакция полимеризации при участии двух реагирующих мономеров на межфазной границе двух несмешивающихся растворителей.

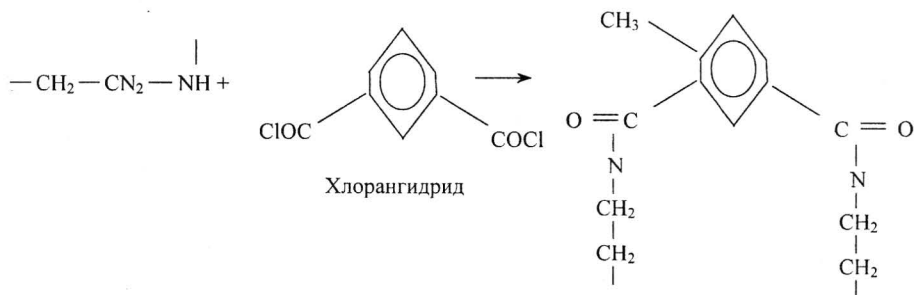
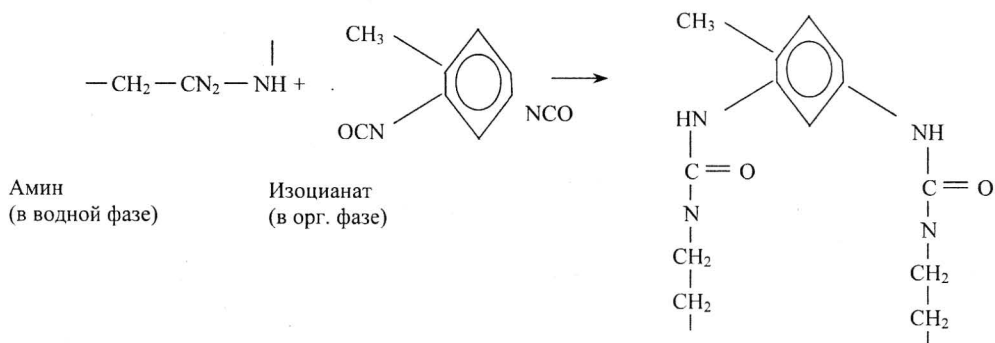
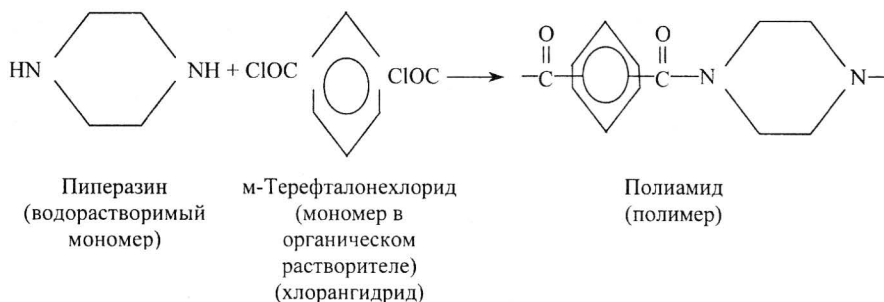


Рис. 1.3. Основные реакции полимеризации

Подложка, представляющая собой УФ или МФ мембрану, погружается в водный раствор, содержащий активный мономер, как правило, аминного типа. Подложка затем погружается во вторичную ванну, содержащую несмешивающийся с водой растворитель, в котором растворен другой активный мономер, часто хлорангидрид. Эти два активных мономера (амин и хлорангидрид) реагируют с образованием плотного полимерного слоя. Для полноты проведения реакции и смешивания водорастворимых мономеров применяется обработка нагреванием.

Преимуществом процесса межфазной полимеризации можно считать то, что реакция является самоингибируемой в результате ограниченного притока реагентов через уже образованный слой. Толщина получаемой пленки составляет менее 50 нм.

В основном материалы мембран – полиамиды (ароматические), основанные на полиэтилен имине, пиперазине.

Нанесение покрытия при погружении

Мембраны погружаются в специальный раствор, содержащий полимер или мономер с низкой концентрацией (1%). К мембране прилипает тонкий слой раствора. Эта пленка помещается в сушильный шкаф, где проходит испарение растворителя и сшивка, при этом тонкая пленка фиксируется на пористой подложке. Сшивка необходима для улучшения селективных свойств мембраны, а также улучшения механической и химической устойчивости. Например, на асимметричную мембрану из полиэфиримида нанесен тонкий слой полидиметилсилоксана.

Мембраны в виде полого волокна, капиллярные мембраны

Хотя и плоские мембраны, и полые волокна могут иметь одинаковые характеристики, процедура их приготовления различна.

Полые волокна (диаметр менее 0,5 мм) и капиллярные мембраны (от 0,5 до 5 мм) могут быть приготовлены с помощью трех различных методов:

- мокрое прядение (сухомокрое прядение);
- прядение из расплава;
- сухое прядение.

Параметры процесса очень важны. Это размеры волокна, скорость экструзии раствора полимера, скорость течения жидкости через отверстие, время пребывания в воздушном зазоре, а кроме того, состав раствора полимера, состав раствора в коагуляционной ванне и его температура.

Скорость прядения из расплава (тысячи метров в минуту) во много раз выше, чем та, что используется при сухомокром прядении.

Для производства композитных капиллярных мембран используют метод нанесения при погружении.

Вязкий раствор, содержащий полимер, растворитель и добавки, прокачивается через фильеру. Жидкость, вводимая в отверстие, прокачивается через внутреннюю трубку фильеры. После короткого времени нахождения в воздухе – стадия «сухого» формирования – волокно погружается в ванну с нерастворителем, где происходит коагуляция. Затем волокно поступает в приемник (наматывается на бобину).

1.4. Типы мембранных аппаратов и их конструкции

1.4.1. Общие положения

Задача изготовителей и разработчиков мембранных аппаратов – обеспечить наибольшую мембранную фильтрующую поверхность при наименьшем объеме аппарата. При этом должна обеспечиваться равномерность потоков распределения в каналах аппарата, что позволяет избежать образования застойных областей.

В разное время на разных стадиях промышленного освоения мембранных технологий конструкции аппаратов представлялись решающим фактором в технологии, определяющим надежность установок.

Различные конструкции и в наше время находятся в процессе постоянной модернизации и поиска оптимальной области применения. Однако сейчас, при существующем многообразии технологий, конструкции скорее являются «визитной карточкой», доктриной фирмы, ее характерным отличием, а также возможностью быть независимой от других поставок.

На заре освоения обратного осмоса появились плоские и трубные типы мембран, которые до настоящего времени конкурируют друг с другом. На основе плоских мембран создавались рулонные элементы и аппараты типа фильтр-пресс. Сначала – аппараты типа фильтр-пресс как наиболее широко используемые в процессах и аппаратах – системы фильтрации (карточные фильтры, аппараты электродиализа). Даже после появления рулонной конструкции и полых волокон фильтр-пресс долгое время считался серьезно конкурирующей конструкцией: открытый канал позволял не бояться загрязнений в аппаратах (DDS и ROCHEM). Рулонные элементы и полое волокно сразу вызвали опасение быстрого загрязнения.

Первоначальный отечественный опыт подтвердил это (см. гл. 3). Правда, отечественные фильтр-прессы также показали полную неработоспособность и быстро пропали, однако, как это выяснилось позднее, они были неправильно сконструированы (см. далее).

Наиболее надежную конструкцию с точки зрения стойкости мембран к загрязнениям представляют трубчатые элементы, однако с точки зрения гидродинамики (огромный транзитный расход) и конфигурации аппарата (объем установки) у таких установок высока стоимость эксплуатации ионных и капитальных затрат. Долгое время они применялись в очистке сточных вод ультрафильтрацией.

Поэтому в 1970–1980-е гг. стремительно развивались рулонные элементы и полые волокна. Полые волокна в конце 70-х гг. представлялись огромным достижением, позволяя создать максимальную за счет плотности упаковки мембран и за счет утончения волокон. Однако невысокая надежность и склонность к загрязнению, отсутствие транзитного потока всегда ставили будущее этих аппаратов под сомнение.

Революцию в мире конструкций произвели новые разработки низконапорных композитных мембран, благодаря чему резко выросли удельная производительность мембран и их селективные свойства. При одинаковом объеме рулонные аппараты демонстрировали большую производительность, а стоимость по мере развития производства мембран стала резко уменьшаться. Поэтому в обратном осмосе полволоконные модули практически вытеснились рулонами.

Аппараты с полым волокном обладают, несмотря на перечисленные недостатки, одним главным преимуществом – возможность поддерживать самые высокие значения величины выхода фильтрата α (степень конверсии) без опасности развития концентрационной поляризации. В дальнейшем это свойство полых волокон использовано при разработке УФ капиллярных мембранных аппаратов.

С появлением в водном бизнесе процесса ультрафильтрации поначалу использовались плоские, трубчатые и капиллярные мембраны (те же полые волокна диаметром 1–2 мм).

Плоские УФ мембраны использовались в конструкциях фильтр-пресс и рулонных аппаратах (Hydranautics, Trisep (США)). Основные отличительные черты процесса ультрафильтрации, используемой в очистке воды, лежат в возможности проведения промывок обратным током. Современные асимметричные плоские мембраны, отлитые на подложке, оказались мало пригодны для процесса обратной промывки из-за расслоения. Поэтому рулонная конструкция УФ модулей была на время забыта, а господство в мире ультрафильтрации захватили концепции капиллярных аппаратов (Norit, Asahi, Inage, Degremont и др.) и кассет Zenon. Хотя уже в 2004 г. Trisep представил рулонные аппараты с обратной промывкой и возможностью погружной работы (наподобие кассет Zenon). Поэтому привычные стереотипы в мембранной технологии разрушаются стремительно.

С тех пор как нанофильтрация стала привлекательна как наиболее эффективный процесс для удаления цветности, рулонная конструкция уже уступает другим. Например, капиллярные нанофильтрационные мембраны Norit используются по аналогии с ультрафильтрационными мембранами для очистки поверхностных вод без предварительной обработки. PCI (Великобритания), например, последовательно проводит в жизнь очистку поверхностных вод с помощью модулей трубчатой конструкции. Хотя успехи этих фирм не означают, что такое лидерство долго продлится и рулонные конструкции, видоизменившись, не вытеснят эти аппараты. А предпосылки для этого давно существуют, как будет показано далее.

Так же как и конструкции, типы и материалы мембран то отрицаются, то возвращаются на место. Например, ацетатные мембраны, отвергнутые осмосом вследствие гидролитической нестабильности, возвращаются и используются в ультрафильтрации («Дегремон», Франция) и нанофильтрации (PCI, Великобритания) благодаря простоте, приемлимой цене и прекрасным гидрофильным свойствам.

1.4.2. Основные компоненты мембранных аппаратов

Аппараты, в которых вода обессоливается (очищается) с помощью плоских листовых мембран, включают следующие основные компоненты:

- мембрана;
- поддерживающий слой (дренаж);
- сепаратор;
- каналы для распределения потоков;
- устройства для ввода исходной воды и отвода концентрата и очищенной воды;
- напорные корпуса.

Для описания аппаратов, использующих мембраны в виде полых волокон, используется термин «пермеатор», который представляет собой законченный аппарат в сборе. Для описания аппаратов с использованием плоских мембран в рулоне (их еще называют аппаратами со спиральной намоткой) используют термины «рулонный элемент», «рулон». Рулонные элементы помещаются в напорные корпуса. Напорный корпус с находящимися в нем элементами называют аппаратом, или рулонным модулем.

В зависимости от конструктивных особенностей установки, определяемых расчетом, а также исходя из заданных требований по количеству и качеству очищенной воды аппараты соединяются последовательно или параллельно.

Основные требования, предъявляемые к мембранным аппаратам, это:

- безопасность работы при превышении рабочего давления;
- отсутствие внешних и внутренних течей;
- удобство промывки;
- минимальные потери напора.

1.4.3. Рулонные элементы

Рулонные элементы являются сейчас наиболее распространенной конструкцией, используемой для обессоливания подземной и морской воды. Впервые такая конструкция была разработана в середине 1960-х гг. в компании Gulf General Atomics. С тех пор общий принцип конструкции сохранился. Однако конструкция многократно совершенствовалась с целью улучшения геометрии канала и потокораспределения, испытывались и подбирались новые сепараторы, дренажные материалы, клеи, разделительные манжеты и др.

Сегодня выпускается огромное количество рулонных элементов различных типоразмеров с мембранами как на основе триацетата целлюлозы, так и композитными. В России рулонные элементы выпускаются НПО «Полимерсинтез» (г.Владимир).

Устройство

Рулонные элементы (рис. 1.4) изготавливаются из плоских мембран, которые оборачиваются вокруг перфорированной трубки (из поливинилхлорида или полипропилена) для сбора очищенной воды. Мембраны склеиваются в «пакеты», которые прикрепляются одной кромкой к перфорированной фильтроотводящей трубке и оборачиваются вокруг нее. Каждый «пакет» состоит из двух листов мембран, между которыми проложена специальная дренажная ткань из полиэстера, а края «пакета» проклеены специальным эпоксидным или полиуретановым клеем. Клей наносится по краям мембран в процессе закручивания «пакетов» вокруг фильтроотводящей трубки. Между «пакетами» прокладывается сепараторная сетка, которая обеспечивает прохождение потока исходного раствора между мембранами. Таким образом, канал для прохождения обессоливаемой воды образуется сепаратором, проложенным между двумя мембранами.

Обессоленная вода проходит через мембрану внутрь «пакета» и, проходя по дренажному слою, по спирали подходит к центральной фильтроотводящей трубке, собирается в ней через перфорированные отверстия и выводится из аппарата.

После «скручивания» рулонного элемента его оборачивают специальной пленкой, лентой или наносят стеклопластиковое покрытие для придания ему механической прочности. После того как скрепляющий клей твердеет, края элемента ровно обрезают.

Существуют разнообразные конструкции для крепления элементов в напорных корпусах.

Эксплуатация рулонных элементов

Каждый отдельный элемент обычно рекомендуется помещать в установку таким образом, чтобы соотношение количества обессоленной воды, прошедшей через мембраны (фильтрата), и исходной воды, поступающей в аппарат, в единицу времени было 1:10. Это определяется гидродинамическими характеристиками мембран и явлением концентрационной поляризации, уровень которой должен быть сведен к минимуму.

Поэтому, для того чтобы в промышленных установках снизить соотношение расходов фильтрата и исходной воды до уровня 1:2 или 1:1,5, мембранные аппараты komponуются таким образом, чтобы вода в каналах проходила путь до 7 м.

Фильтрат со всех элементов собирается в общий трубопровод.

Преимущества рулонной конструкции:

- элементы достаточно хорошо ведут себя при эксплуатации и загрязнении мембран;
- элементы легко подвергать регенерации (химическим промывкам);
- легко производить замену элементов в установке;
- доступны элементы с различными типами мембран;
- конструкции и размеры элементов унифицированы, поэтому возможна покупка элементов одинаковых типоразмеров от разных производителей.

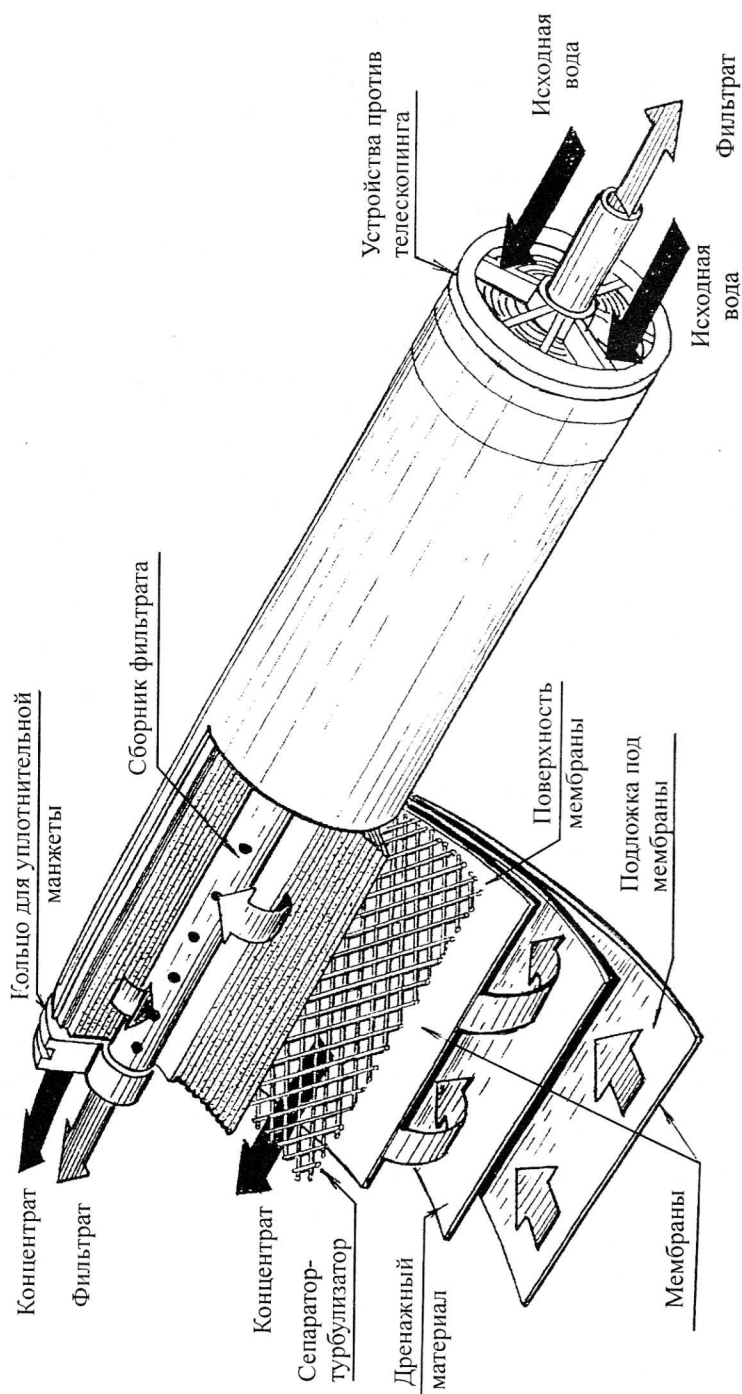


Рис. 1.4. Устройство обратноосмотического рулонного элемента ЭРО-ЭМ-3,0/400

Недостатки:

- небольшая плотность упаковки (площадь поверхности мембран на единицу объема аппарата);
- тенденция к развитию концентрационной поляризации;
- трудности идентификации дефектных элементов в большой установке;
- трудности в достижении высоких значений выхода по фильтрату (соотношение расходов фильтрата и исходной воды) в малых установках.

1.4.4. Аппараты с мембранами в виде полого волокна

Аппараты с мембранами в виде полого волокна (*рис. 1.5*) впервые стали выпускаться фирмой «Дюпон» в конце 1960-х гг., после чего выпуск таких аппаратов был налажен компаниями «Дау Кемикл» и «Тоубо» (Япония).

Конструкции аппаратов мало отличались друг от друга. Различия состояли в материалах мембранных волокон, размерах волокон, методах укладки волокон. Пермеаторы Permaser (компания «Дюпон») изготавливаются из асимметричных арамидных мембранных волокон. Для пермеаторов модели В-9 (для опреснения подземных солоноватых вод) используются волокна (внутренний диаметр 12 мкм и наружный диаметр 85 мкм), а для пермеаторов модели В-10 (для опреснения морской воды) используются волокна внутренним диаметром 42 мкм и наружным диаметром 95 мкм.

В пермеаторах компании «Дау Кемикл» (в настоящее время не выпускаются) использовались волокна из триацетата целлюлозы наружным диаметром 250 мкм. В пермеаторах компании «Тоубо» модели Hollosep также использованы мембранные волокна из триацетата целлюлозы с внутренним диаметром 70 мкм и наружным диаметром 165 мкм.

В России аппараты с мембранами в виде полого волокна на основе ацетата целлюлозы выпускаются НПО «Химволокно» (Серпухов) с 1979 г. (разработано во ВНИИВ, Мытищи).

Конструкция

Намотка полых волокон в аппарате производится таким образом, чтобы все волокна располагались параллельно перфорированной распределительной трубке, проходящей по оси аппарата (*см. рис. 1.5*).

Концы волокон с обеих сторон аппарата заключаются в «монолитные блоки» из эпоксидной смолы. С одной стороны блок делают «глухим», с другой стороны волокна пропускаются насквозь через блок, и после отверждения блока концы волокон обрезают. Таким образом, фильтрат отводится с торца аппарата. Исходная вода поступает в перфорированную трубку и радиально движется от центра к краям аппарата. Концентрат отводится через зазор между «глухим» блоком и корпусом, а фильтрат через торец фильтратоотводящего блока собирается в пористом фильтратосборном блоке и через центральнорасположенную фильтратоотводящую трубку выводится из аппарата.

В основном пермеаторы (аппараты с полым волокном) выпускаются диаметром 25 см и длиной 150 см.

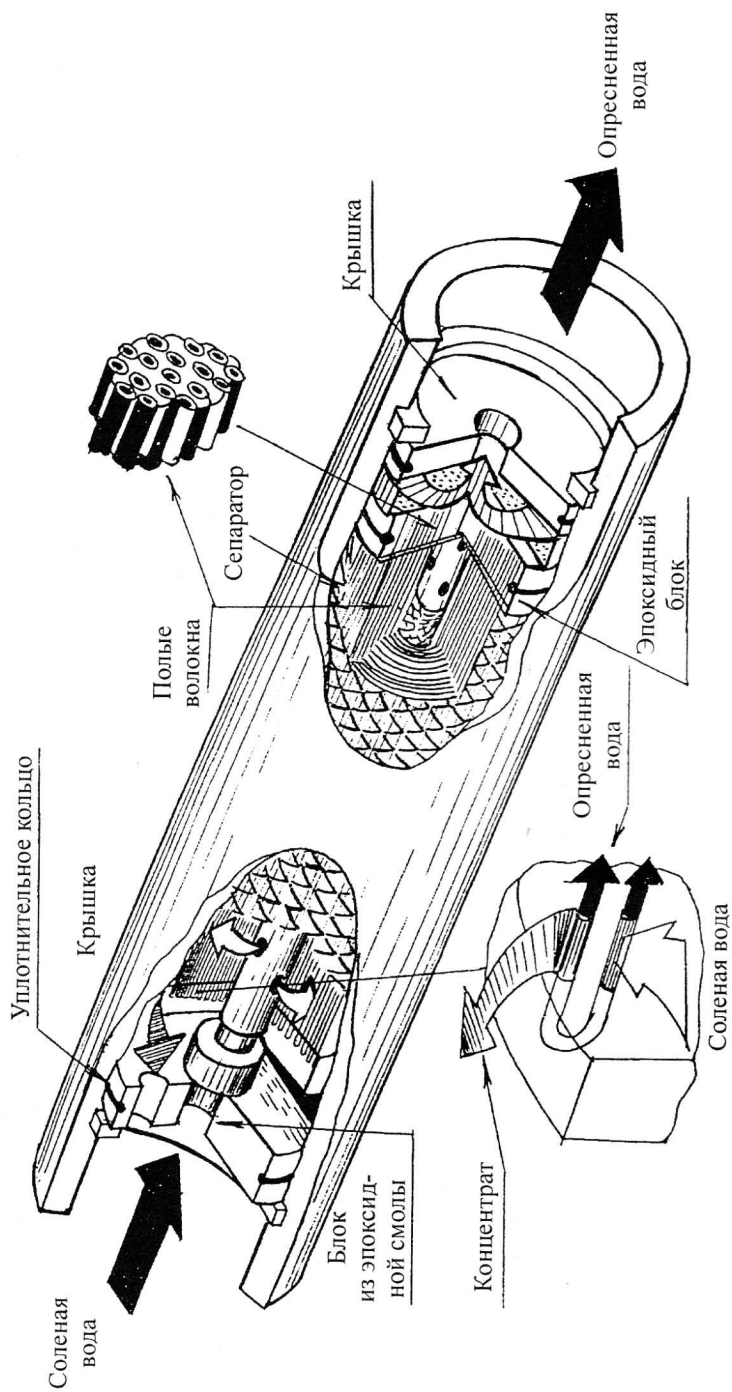


Рис. 1.5. Устройство аппарата с мембранами в виде полого волокна

Эксплуатация

В отличие от аппаратов с рулонными элементами аппараты с полым волокном представляют собой готовое водоочистное устройство и содержат только один (редко два) мембранных блока. Пермеаторы для опреснения морской воды обычно работают при значениях выхода фильтрата 30%, а пермеаторы для солоноватых вод – на уровне 50%.

Преимущества конструкции:

- высокое значение плотности упаковки – соотношения «площадь мембранной поверхности/объем аппарата»;
- высокое значение выхода по фильтрату;
- легкость диагностики (идентификации неисправного аппарата);
- простота замены аппаратов.

Недостатки конструкции:

- очень чувствительна к загрязнению коллоидными и взвешенными веществами;
- ограниченное число производителей аппаратов и мембран.

Первый опыт НИИ ВОДГЕО при внедрении аппаратов производства НПО «Химволокно» показал высокую склонность аппаратов к осадкообразованию и сложность их химических регенераций. В дальнейшем при появлении на рынке рулонных элементов исследования и внедрение сконцентрировались на аппаратах этой конструкции.

1.4.5. Трубчатые аппараты

Конструкции аппаратов с мембранами трубчатой формы создавались на самых первых стадиях промышленного освоения процесса обратного осмоса. Трубчатая конструкция была быстро вытеснена аппаратами рулонного типа и с полым волокном, которые оказались дешевле и имели большую поверхность мембран на единицу объема. В настоящее время трубчатые модули ограничено применяются при обработке стоков с высоким содержанием взвешенных веществ и в пищевой промышленности при разделении эмульсий и суспензий.

Конструкция

Трубчатые мембранные аппараты производятся с помощью отливки мембраны (в том числе ацетатной) на поверхности пористой трубки диаметром от 0,3 до 2,5 см. Такие трубки изготавливаются из стеклопластика, керамических материалов, углерода, пористых пластиков и нержавеющей стали и должны быть достаточно прочными, чтобы выдерживать рабочие давления.

1.4.6. Фильтр-прессные аппараты

Аппараты типа фильтр-пресс (рис. 1.6) используют плоские листовые мембраны и представляют собой другой вид первых конструкций обратноосмотических аппаратов. Конструкция рулонного элемента представляет собой результат развития фильтр-прессной конструкции. Как и в случае трубчатых аппаратов, применение аппаратов фильтр-пресс ограничено из-за их высокой стоимости по сравнению с аппаратами рулонного типа и с полыми волокнами аналогичной производительности.

Сборка фильтр-прессного аппарата состоит из нескольких плоских дренажных плит, на которые укладываются плоские мембраны, и специальных рамок, помещаемых между дренажными плитами. Рамка, проложенная между двумя мембранами, образует канал. В рамках сделаны отверстия и протоки для распределения сходной воды и сбора концентрата.

Вся конструкция собирается из чередующихся дренажных плит и рамок, которые прижимаются друг к другу с помощью стяжных болтов и фланцевых плит.

Существуют различные виды фильтр-прессных аппаратов. В настоящее время аппараты фильтр-прессного типа выпускаются фирмами Rochem и DDS (De Danske Sukkerfabrikkes) в США.

Основные преимущества конструкции:

- открытый канал, низкие сопротивления;
- большая стойкость при загрязнении мембран;
- легкость разборки, замены и очистки мембран;
- могут использоваться различные мембраны.

Недостатки:

- низкая плотность упаковки мембран;
- возможность утечек воды;
- высокая стоимость.

В отечественной практике первые опреснительные установки использовали фильтр-прессную конструкцию, разработанную совместно специалистами ВНИИ ВОДГЕО, ПКБ Пластмаш, НИИКВОВ. Как показали исследования, первые конструкции содержали ряд типологических ошибок и оказались неработоспособными из-за интенсивного осадкообразования в мембранных каналах. В дальнейшем при появлении первых рулонных элементов и полволоконных модулей от использования фильтр-прессных аппаратов отказались.

1.4.7. Аппаратное оформление ультрафильтрационных установок

Материалы для изготовления ультрафильтрационных мембран

Особенностью ультрафильтрационных мембран, предназначенных для очистки природных вод, является их способность выдерживать высокое давление, прикладываемое к фильтратной стороне при обратной промывке. Обычные ком-

позитные мембраны оказываются здесь непригодными, так как возникает риск отслоения тонкого верхнего селективного слоя от подложки. Поэтому для этих целей применяются мембраны с асимметричной структурой, в которых селективный слой и крупнопористая подложка представляют единое целое.

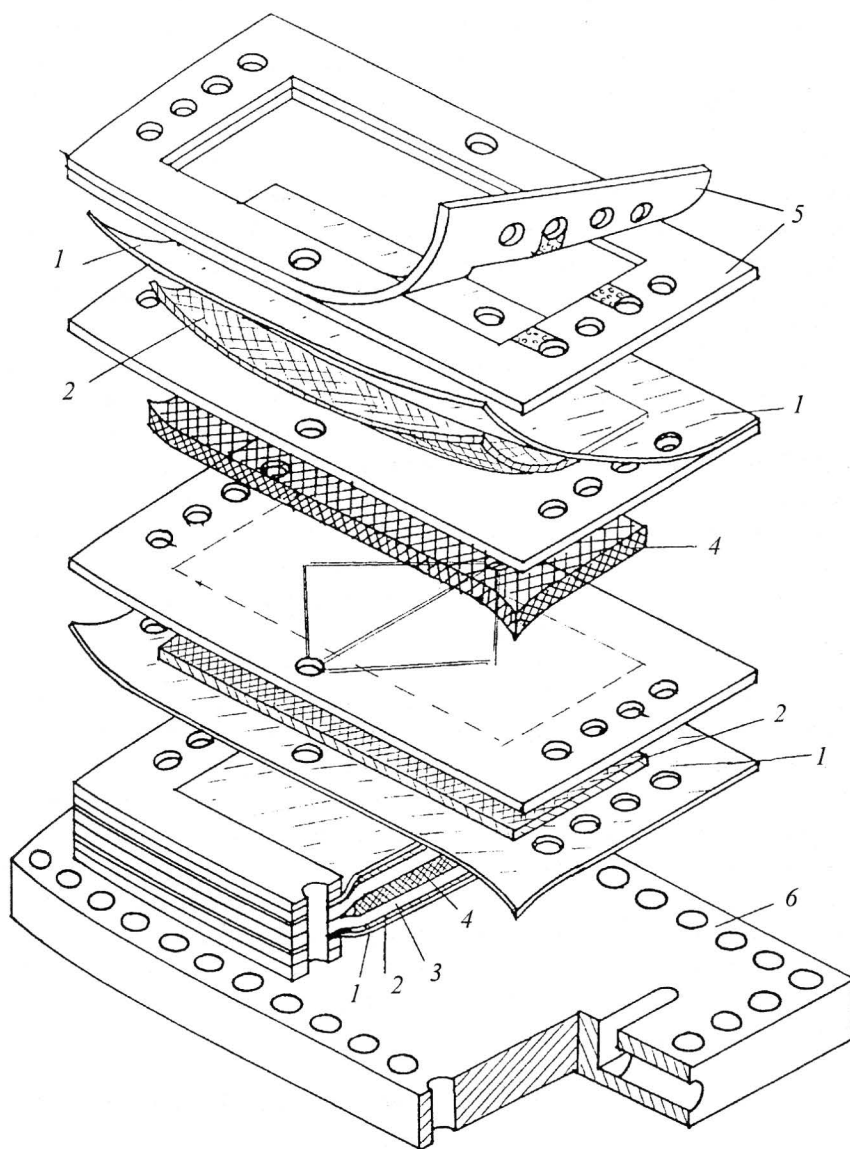


Рис. 1.6. Схема сборки гиперфльтрационного аппарата установки УГО-50:

1 – мембрана; 2 – нетканый материал; 3 – каландрированный винипласт;
4 – капроновая сетка; 5 – распределительно-уплотнительный элемент;
6 – фланец

В качестве материала для изготовления ультрафильтрационных мембран в основном используются полимерные вещества – ацетат целлюлозы, полисульфон, полиамид, полиимид, поливинилиденфторид, полиакрилонитрил и их производные. Полимерным мембранам могут придаваться разнообразные свойства путем изменения поверхностного заряда мембраны, ее гидрофобности или гидрофильности, прививания различных функциональных групп на ее поверхность и т.п. Такие технологические приемы позволяют управлять селективными характеристиками мембран и их устойчивостью к загрязнению различными веществами.

Особое место занимают трековые мембраны, которые характеризуются очень узким распределением пор по размеру и симметричной структурой. Трековые мембраны получают путем ионной бомбардировки непористой полимерной пленки с последующим вытравливанием поврежденных областей (треков). Недостатком таких мембран является низкая поверхностная пористость и относительно высокая стоимость.

Большинство современных полимерных мембран устойчивы к воздействию микроорганизмов и химических соединений в широком диапазоне pH от 2 до 11 (некоторые мембраны допускают при химической промывке изменение величины pH в пределах от 1 до 14), обладают высокой селективностью и производительностью, но не допускают воздействия сильных окислителей: свободного хлора, йода, озона. Свойства мембран лишь незначительно ухудшаются в течение всего срока службы, который составляет пять и более лет. Старение мембран может происходить из-за истончения верхнего слоя при взаимодействии с взвешенными и абразивными веществами, содержащимися в обрабатываемой воде, или очищающими химическими агентами. Предельные рабочие температуры составляют 40–45 °C, иногда допускается кратковременное повышение до 50 °C. Наибольшее распространение для очистки природных вод получили мембраны на основе поли(этер)сульфона и ацетата целлюлозы.

Для производства ультрафильтрационных мембран также используют неорганические (керамические) материалы на основе окислов Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 . Керамические мембраны характеризуются долговечностью, высокой физической, химической и бактериальной стойкостью, что позволяет им работать в самых жестких условиях. Их применение ограничено нижним пределом размеров пор – около 0,05–0,1 мкм и невысокой плотностью упаковки в мембранных модулях. Более тонкопористые керамические мембраны находятся пока в стадии разработки и лабораторных испытаний.

Конструкции ультрафильтрационных аппаратов

В настоящее время наибольшее распространение получили мембранные аппараты с полыми волокнами или капиллярами, рулонные элементы и аппараты с трубчатыми керамическими и полимерными мембранами. Каждой конструкции присущи свои достоинства и недостатки.

Устройство рулонных элементов показано на *рис. 1.4*. Они изготавливаются из плоских мембран, для формирования напорного и фильтратного каналов используются различные дренажные материалы – сетки. Рулонные элементы просты в эксплуатации, обеспечивают высокую плотность упаковки мембран (до $1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$), достаточно устойчивы к загрязнению и легко промываются, устойчивы к гидравлическим нагрузкам, позволяют легко проводить замену неисправных элементов.

С развитием микро- и ультрафильтрации вновь возник интерес к аппаратам с полыми волокнами (см. *рис. 1.5*). Капиллярные мембраны представляют собой тонкие полимерные трубки диаметром $0,7\text{--}2,0 \text{ мм}$, фильтрование может вестись изнутри наружу или снаружи вовнутрь. Капиллярные мембраны специально разработаны для осветления природных вод и отличаются от полых волокон большим диаметром трубки – $0,8\text{--}2,0 \text{ мм}$ (у полых волокон диаметр $0,1\text{--}0,4 \text{ мм}$) и, следовательно, обладают меньшей склонностью к забиванию внутренних напорных каналов мембран. Они характеризуются довольно высокой плотностью упаковки мембран (площадь мембран в одном модуле может достигать $50\text{--}60 \text{ м}^2$), высокими удельными потоками и хорошей гидродинамикой внутри волокон при работе в режиме фильтрования изнутри наружу. Такие мембраны не содержат сепараторных и дренажных сеток, поэтому они обеспечивают большую устойчивость мембранных элементов к засорению взвешенными веществами и биологическому обрастанию. Одним из недостатков капиллярных мембран является их склонность к сплющиванию при высоких значениях давления снаружи волокон. Плотность упаковки таких мембран в элементах также достаточно велика ($500\text{--}800 \text{ м}^2/\text{м}^3$).

Особое место занимают так называемые погружённые мембраны, где процесс ведется не под действием избыточного давления, а под действием вакуума, который прикладывается к фильтратному тракту. Безкорпусные мембранные блоки с полыми волокнами (производители – Zenon, Koch) или рулонные элементы (TriSep) погружаются в резервуар или канал исходной воды, туда же подается воздух для очистки поверхности мембран. Задержанные загрязнения удаляются с поверхности мембраны с помощью обратных промывок, осаждаются на дно резервуара и выводятся в дренаж. Преимущество таких систем: возможность обрабатывать без предварительной очистки воду с высокой мутностью, низкое энергопотребление ($0,05\text{--}0,1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$), меньшее количество распределительных трубопроводов и арматуры.

Теоретические основы процесса

Научное обоснование применения рассматриваемых мембранных процессов заключается в умении определить (дать прогноз) поведение параметров водоочистных установок во времени. Важно не только уметь правильно подобрать тип мембран и определить состав фильтрата, но и знать, как будут меняться состав фильтрата и его расход с течением времени. В основе процессов изменения характеристик работы мембран лежат поляризационные явления и связанные с ними процессы образования отложений на поверхности мембран.

Эти явления определяют всю структуру мембранной технологии – выбор конструкций аппаратов, потокораспределение, скорости и гидродинамические характеристики, а также тип и свойства мембранных материалов.

На осадкообразование влияют и поляризация (концентрации солей и органических веществ у поверхности мембран и способность к сорбции материалом мембран). Изменение производительности и качества фильтрата определяется взаимодействием поляризации и слоя осадка. В общем виде зависимость – поток J (л/м²·с) через УФ мембрану прямо пропорционален приложенному давлению Δp (бар):

$$J = K \cdot \Delta p, \quad (1.1)$$

где K – константа проницаемости (л/м²·с·бар).

Теория процесса

Основные теоретические представления о том или ином процессе будут даны при непосредственном его рассмотрении в соответствующих главах. Стоит рассмотреть основные уравнения, лежащие в основе всех расчетов мембранных систем.

Наиболее глубоко это проделано в работах Мульдера, Дытнерского [35], Карелина [2], З. Амъяда [1] и др.

В настоящей книге, посвященной вопросам применения мембран при очистке воды, не представляется целесообразным уделять много места теоретическим выкладкам. Однако для справки при изучении ряда практических вопросов автор счел необходимым представить минимальный объем информации, позволяющей составить впечатление о работах специалистов над вопросами технологических, гидродинамических расчетов аппаратов и установок.

Основная задача теоретических расчетов – дать прогноз качества очищенной воды, производительности установки и изменений этих показателей в зависимости от состава исходной воды и выбранных параметров процесса, рабочего давления, выхода фильтрата, температуры и т.д. Знание такого прогноза позволяет технологам определять требуемую предочистку, режим промывок для удаления осадка и т.д.

Концентрационная поляризация

Для любых мембранных систем (в том числе обратного осмоса, ультрафильтрации) основным уравнением, описывающим гидродинамическое состояние потока, является уравнение концентрационной поляризации. Оно ис-

пользуется при гидродинамических расчетах, а также при прогнозе состава очищенной воды и процессов загрязнения мембран, гелеобразования, пересыщения растворов по малорастворимым солям у поверхности мембраны.

Уравнение концентрационной поляризации являлось основным при расчете установок обратного осмоса, подборе величин скоростей транзитного потока, выхода по фильтру (α) – ведь реальная концентрация у поверхности мембраны влияет как на процесс загрязнения, так и на качество фильтрата.

В дальнейшем, по мере развития и распространения обратного осмоса, интерес исследователей поостыл к чрезмерным расчетам уровня КП. Современные программы расчета позволяют определить уровень КП и, соответственно, подобрать такие режимы работы аппаратов, при которых значения уровня КП минимальны (составляют 1,1–1,15).

Исследования показывают, что вопросы осадкообразования в большей степени зависят от материалов мембран и механизмов адгезии и сорбции, а также траекториями движения частиц. Кроме того, играют роль конструкции существующих аппаратов, наличие «застойных» зон и т.д.

Тем не менее явление концентрационной поляризации при мембранном переносе (в процессах обратного осмоса и ультрафильтрации) – важнейшее явление, которое составляет суть процессов снижения производительности и селективности мембран в процессе работы. Основные теоретические положения современных процессов загрязнения мембран и влияния его на показатели работы мембранных установок будут показаны в гл. 3.

Ниже представлены основные положения теории концентрационной поляризации.

Растворенное вещество (соли) задерживаются мембраной, а растворитель (вода) проникает через мембрану.

Концентрация растворенного вещества в пермеате (C_p) ниже, чем в объеме исходной воды.

Растворенный компонент накапливается у поверхности мембраны, где его концентрация постепенно возрастает. Однако повышенная концентрация у поверхности вызывает диффузию от поверхности в объем раствора в соответствии с законом Фика. Таким образом, в системе устанавливается стационарное состояние. Конвективный поток растворенного компонента к поверхности уравновешивается суммой потоков через мембрану и от поверхности мембраны в объем раствора. Чем дальше от поверхности мембраны, тем ниже концентрация.

Вблизи поверхности мембраны образуется пограничный слой, в котором концентрация увеличивается по мере приближения к мембране.

Предположим, что на расстоянии d от поверхности мембраны концентрация растворенного вещества равна C_b и имеет то же значение, что и концентрация во всем объеме потока благодаря полному смешению. Вблизи поверхности мембраны образуется пограничный слой, в котором концентрация увеличивается по мере приближения к мембране, достигая максимального значения C_m у ее поверхности.

Конвективный поток к поверхности мембраны обозначается как произведение $J \cdot C$, где J – проходимость мембраны л/м²·час, C – концентрация растворенных солей, моль/л.

Поскольку часть солей проходит через мембрану, поток через мембрану составляет

$$J \cdot C_{\phi}, \quad (1.2)$$

где C_{ϕ} – концентрация солей в фильтрате.

Накопление солей у поверхности мембраны вызывает диффузионный поток в обратном направлении – от мембраны в объем раствора.

Устанавливается стационарное состояние, равновесие, при котором поток растворенного вещества к мембране равняется сумме двух потоков: потока растворенного вещества через мембрану и диффузионного потока, т.е.

$$J \cdot C + D \frac{dC}{dx} = J \cdot C_{\phi}. \quad (1.3)$$

Интегрируя это уравнение для условий:

$x = 0 \quad C = C_m$ (C_m – концентрация растворенных веществ у поверхности мембраны);

$x = \delta \quad C = C_b$ (C_b – концентрация в потоке),
получим:

$$\int_0^{\delta} \int_{C_m}^{C_b} D \frac{dx}{dC} = \int J(C_{\phi} - C);$$

$$\ln \frac{C_m - C_{\phi}}{C_b - C_{\phi}} = \frac{J \cdot \delta}{D};$$

$$\frac{C_m - C_{\phi}}{C_b - C_{\phi}} = \exp\left(\frac{J \cdot \delta}{D}\right). \quad (1.4)$$

Отношение коэффициента диффузии к толщине пограничного слоя называется коэффициентом массопереноса k :

$$k = \frac{D}{\delta}. \quad (1.5)$$

При условии, что растворенный компонент полностью задерживается мембраной ($C_\Phi = 0$), Уравнение 1.4 упрощается:

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right). \quad (1.6)$$

Уравнение 1.6 является основным уравнением концентрационной поляризации, отражая природу концентрационной поляризации: гидродинамика в аппарате определяется коэффициентом k , свойства мембран – величиной J .

Коэффициент массопереноса k сильно зависит от гидродинамических условий и связан с числом Шервуда (Sh):

$$S_h = \frac{k \cdot dh}{D} = a \cdot R_e^b \cdot S_c^c, \quad (1.7)$$

где R_e – число Рейнольдса:

$$R_e = \frac{dh \cdot v}{\nu} = \frac{\rho v \cdot dh}{\eta}, \quad (1.8)$$

S_c – число Шмидта:

$$S_c = \frac{\nu}{D}, \quad (1.9)$$

где a , b , и c – константы; ν – кинематическая вязкость; dh – гидродинамический диаметр; η – динамическая вязкость; v – скорость потока; D – коэффициент диффузии.

Из уравнения видно, что коэффициент массопереноса k зависит от скорости потока на входе в мембрану (v), коэффициента диффузии растворенного вещества (D), вязкости и плотности, а также размеров и формы модуля.

Уровень концентрационной поляризации можно снизить двумя путями: изменить величину потока J и коэффициент массопереноса k . Параметр k определяется, как показано выше, коэффициентом диффузии и скоростью потока. Коэффициент диффузии увеличить нельзя, но можно увеличить скорость движения раствора вдоль мембраны либо за счет изменения формы и размеров модуля, снижая длину модуля или увеличивая его гидродинамический диаметр. Например, для увеличения скоростей используется переход от ламинарного режима к турбулентному. Для установившегося ламинарного течения характерен параболический концентрационный профиль по сечению, а при турбулентном сечении скорость постоянна по всему сечению, и только в пограничном слое вблизи стенок она понижена.

Кроме увеличения скорости течения для улучшения массопереноса можно «разрушать» пограничные слои с помощью турбулизаторов – сетчатых вставок в канал.

Прогноз снижения производительности

Для выбора режима работы мембранной установки важно представлять себе, как будет меняться производительность установки в процессе работы. Для таких расчетов используется теория прироста сопротивления осадка на мембране – главная по важности теоретическая модель, описывающая процессы формирования отложений на мембранах. Эти представления лежат в основе моделирования процессов коллоидных и кристаллических отложений в обратноосмотических и ультрафильтрационных аппаратах. Однако, как будет показано ниже, использование основных положений теории прироста сопротивления не всегда удачно описывает процессы обратного осмоса. Наиболее эффективно применение этих уравнений при оптимизации работы УФ установок (гл. 3). Примеры расчетов и применения уравнений при моделировании процессов, при создании индексов загрязнения мембран будут показаны в гл. 2.

Параметры процесса мембранного переноса

Поток растворителя (воды) выражается уравнением

$$J_w = A(\Delta p - \Delta \pi), \quad (1.10)$$

где A – константа проницаемости.

Поток воды зависит от эффективной разности давления.

При стационарном режиме уравнения баланса можно записать в виде:

по воде $Q_i = Q_f + Q_{\text{конц}}$;

по солям $Q_i \cdot C_i = Q_f \cdot C_f + Q_{\text{конц}} \cdot C_{\text{конц}}$,

$$C_{\text{конц}} = \frac{C_i - \alpha C_f}{1 - \alpha}, \quad (1.11)$$

где $\alpha = \frac{Q_f}{Q_i}$ – выход по фильтрату.

Концентрирование в модуле происходит непрерывно. Представим себе, что концентрация исходной воды на выходе из камеры равна C'_i , а соответствующая концентрация пермеата – C'_f . Таким образом

$$C' = \frac{C_{\text{и}} - \alpha' C'_{\Phi}}{1 - \alpha'}. \quad (1.12)$$

Средняя концентрация фильтрата (при α , изменяющемся от 0 до α') может быть выражена как

$$C'_{\Phi} = \frac{1}{\alpha} \int (1 - R) C' d\alpha'.$$

Подстановка дает

$$C' = \frac{1}{1 - \alpha'} \left[C_{\text{и}} - \int (1 - R) C' d\alpha' \right].$$

Дифференцирование по α' дает

$$\frac{d[C'(1 - \alpha')]}{d\alpha} = \frac{dC_{\text{и}}}{d\alpha} - (1 - R) C'.$$

Так как $dC_{\text{и}}/d\alpha' = 0$, уравнение переходит

$$(1 - \alpha') \frac{dC'}{d\alpha'} + C' \frac{d(1 - \alpha')}{d\alpha'} = -(1 - R) C'$$

или

$$\frac{dC'}{d\alpha'} = \frac{R \cdot C'}{(1 - \alpha')},$$

$$\int \frac{dC'}{C'} = - \int \frac{R \cdot d(1 - \alpha')}{1 - \alpha'}.$$

Интегрируя от 0 до S и от $C_{\text{и}}$ до $C_{\text{к}}$, получаем

$$C_{\text{к}} = C_{\text{и}} (1 - \alpha)^{-R}, \quad (1.13)$$

$$C_{\Phi} = C_{\text{и}} (1 - R) (1 - \alpha)^{-R}. \quad (1.14)$$

Уравнение показывает, как концентрация солей в концентрате и фильтрате зависит от выбранной α и величины R .

Проектирование схем установок с помощью компьютерных программ

В зависимости от гидравлических условий (величина рабочего давления, скорости потока) и химического состава исходной воды существующие обратноосмотические аппараты имеют различные характеристики по величинам производительности и селективности.

Фирмы – производители мембранных аппаратов (элементов) снабжают своих покупателей компьютерными программами, помогающими исходя из заданных характеристик установки (величины выхода по фильтрату, производительности по фильтрату, качества очищенной воды) произвести расчет схемы оптимального подключения мембранных модулей.

Такой расчет включает в себя:

- определение схемы установки, т.е. количество аппаратов в установке, количество мембранных элементов в аппарате, последовательность подключения аппаратов;
- определение расходов через аппараты установки (исходной воды, фильтрата и концентрата);
- определение гидравлических сопротивлений системы;
- подбор требуемых величин рабочего давления;
- расчет показателей качества очищенной воды и концентрата.

При расчете установок изготовители мембран руководствуются следующими основными правилами:

1. Обеспечение максимального расхода подачи исходной воды на один элемент.
2. Минимальный сбросной расход концентрата с каждого элемента.
3. Максимальный выход фильтрата с каждого элемента.
4. Максимальная производительность по фильтрату каждого элемента.
5. Максимальная общая производительность по фильтрату всей установки.
6. Максимальная величина рабочего давления.

Обычно производители мембранных аппаратов рекомендуют поддерживать величину выхода по фильтрату с каждого элемента не выше 19%, т.е. расход фильтрата с элемента не должен превышать одной пятой от расхода исходной воды, поступающей в элемент, а сбросной расход концентрата с одного элемента должен в четыре раза превышать расход фильтрата.

Такие требования, по-видимому, вызваны стремлением максимальько возможно снизить значение уровня концентрационной поляризации. По сложившемуся мнению большинства специалистов, существование концентрационной поляризации является причиной образования в аппаратах осадков малорастворимых в воде солей.

Тем не менее описанный выше подход к расчету установок приводит к тому, что при высоких значениях транзитного расхода концентрата сильно усложняются схемы подключения аппаратов, удлиняется путь раствора и сильно растут потери напора.

Высокие значения расходов и высокие значения сопротивлений приводят к неэффективному использованию давления, развиваемого насосами, а также снижают надежность системы при ее возможном загрязнении и дальнейшем чрезмерном росте потерь напора.

Как будет показано в дальнейших главах, на интенсивность образования в мембранных аппаратах осадков малорастворимых в воде солей влияет не уровень концентрационной поляризации, а несовершенство существующих конструкций мембранных каналов.

Поэтому с точки зрения экономичности и надежности проектируемых установок, очевидно, следует назначать в аппаратах возможно низкие скорости транзитного потока.

С точки зрения удобства обслуживания установок также нежелательно наличие сложной схемы подключения аппаратов и длинный путь концентрата в установке.

В табл. 1.8 дана распечатка компьютерного расчета и показаны результаты расчетов установки производительностью 5 м³/ч для подготовки воды питьевого качества из подземной минерализованной воды с общим солесодержанием около 8000 мг/л.

Таблица 1.8

HUDRANAUTICS RO system design software – v 5.6 (c) 1995							03-24-97		
RO program licensed to: WATERLAB – MOSKOW									
Calculation created by: WATERLAB									
Project name:	BAYKONOUR 2				Permeate flow:			5.0 M3-HR	
HP Pump flow:	10.0 M3/HR				Raw water flow:			10.0 M3-HR	
Feedwater temperature:	7.0 C (45F)				Permeate recovery ratio:			50.0%	
Raw water pH:	7.80				Element age:			5.0 years	
Acid dosage, (100%)	ppm 0.0 none				Flux decline coefficient:			-0.025	
Acidified feed CO2:	6.4 PPM				3 yr salt passage increase:			1.3	
Feed pressure:	12.2 BAR				Recommended pump pressure:			13.1 BAR	
Average flux rate:	9.9 GFD				Feed water: Well water				
Pass	Feed Flow		Conc. Flow		Beta	Conc. Press.	Element Type	Elem. No	Array
	Pass M3/HR	Vessel M3/HR	Pass M3/HR	Vessel M3/HR		BAR			
1	10.0	2.5	5.0	1.3	1.40	12.2	8040-UHY-ESPA	8	4x2

Окончание табл. 1.8

Окончание табл. 1.8

Ion	Raw water		Feed water		Permeate		Concentrate	
	mg/l	meg/l	mg/l	meg/l	mg/l	meg/l	mg/l	meg/l
Ca	220.0	11.0	220.0	11.0	0.9	0.0	439.1	21.9
Mg	68.0	5.6	68.0	5.6	0.3	0.0	135.7	11.2
Na	2087.0	90.7	2087.0	90.7	39.4	1.7	4134.6	179.8
K	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NH4	1.5	0.1	1.5	0.1	0.0	0.0	3.0	0.2
Ba	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO3	0.3	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0
HCO3	171.0	2.8	171.0	2.8	9.9	0.2	332.1	5.4
SO4	3505.0	73.0	3505.0	73.0	28.6	0.6	6981.4	145.4
Cl	1120.0	31.6	1120.0	31.6	36.3	1.0	2203.7	62.2
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NO3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SiO2	0.0		0.0		0.0		0.0	
TDS	7172.8		7172.8		115.3		14230.3	
pH	7.80		7.80		6.56		8.09	
			Raw water	Feed water			Concentrate	
CaSO4 / Ksp * 100:			55.1%	55.1%			130.3%	
SrSO4 / Ksp * 100:			0.0%	0.0%			0.0%	
BaSO4 / Ksp * 100:			0.0%	0.0%			0.0%	
SiO2 saturation:			0.0%	0.0%			0.0%	
Langelier Saturation Index:			0.32	0.32			1.17	
Stiff & Davis Saturation Index:			-0.03	-0.03			0.61	
Ionic strength:			0.15	0.15			0.31	
Osmotic pressure:			3.8 BAR	3.8 BAR			7.5 BAR	
These calculations are based on nominal element performance when operated on a feed water of acceptable quality. No guarantee of system performance is expressed or implied unless provided in writing by Hydranautics.								
Hydranautics (USA)			Ph: (619) 536- 2500			Fax: (619) 536-2578		

ГЛАВА 2. ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН

2.1. Основные принципы построения технологических схем мембранных установок

История очистки воды – это история борьбы с забиванием и загрязнением фильтров, продления срока их работы и возможности восстановления работоспособности установок. История опреснения и обессоливания воды – история борьбы с накипеобразованием и выяснения возможности его избежать.

Мембранные технологии – не исключение. Проблемы мембран объединяют и те, и другие проблемы.

В различных отраслях промышленности и в питьевом водоснабжении работает уже большое количество установок.

Поверхностный взгляд на установки вызывает впечатление нагромождения оборудования – кроме самой мембранной установки используются еще сооружения предочистки и доочистки воды. Часто для решения одной и той же задачи и для обработки одного и того же состава воды используются различные схемы.

Например, в качестве меры по предотвращению образования солей кальция (CaCO_3) в обратноосмотических аппаратах можно умягчить воду (убрать из нее ионы кальция), а можно дозировать в воду ингибиторы (полимеры, блокирующие рост кристаллов карбоната кальция). И тот, и другой подход используется в практике внедрения установок. Различные специалисты руководствуются при выборе схем разными соображениями. Эти соображения зависят от определенных традиций фирмы, от знаний процесса и т.д. Для умения оценить ту или иную схему необходимо представлять себе состояние этой проблемы и составить собственное мнение.

Необходимость создания целой технологической цепочки, в которую вписывается мембранная установка, вызывается тремя причинами:

1. Поверхность мембран (селективный слой) может разрушаться вследствие воздействия окислителей (хлора, озона) или гидролиза (взаимодействия с водой).

В первом случае вода должна быть очищена (например, произведено деchlorирование). Во втором случае поддерживается химический режим (значение pH). В настоящее время применяют в основном мембраны на основе ароматических полиамидов, стойких к различным значениям pH (от 1 до 11).

2. Различные вещества, содержащиеся в воде во взвешенном, коллоидном и растворенном состоянии, способны образовать осадки на поверхности мембран. Осадки, накапливаясь, меняют картину распределения воды по площади мембраны и изменяют массоперенос (усиление концентрационной поляризации), а также вызывают снижение производительности мембран. Поэтому с помощью предочистки из воды удаляют загрязнения (или блокируют их), предотвращая тем самым их образование на поверхности мембран.

3. Очистка воды с помощью мембран не всегда позволяет получить требуемое качество фильтрата. Например, при получении умягченной воды для паровых котлов с помощью мембран обратного осмоса оказывается невозможным добиться величины жесткости менее 0,05 мг-экв/л. Для этого используются Na-катионитовые фильтры до умягчения.

При обработке поверхностных вод методом ультрафильтрации не всегда удастся снизить цветность воды. Поэтому ультрафильтрацию применяют в сочетании с коагуляционными методами, иногда – в сочетании с озонсорбционными.

Ниже рассматриваются общие проблемы загрязнения мембран и принципы создания технологических схем предочистки.

Специальные случаи создания технологических схем рассмотрены в главах, посвященных практическому применению мембран (см., в частности, гл. 4).

Проблема образования загрязнений на поверхности мембран постоянно изучается, и технологии совершенствуются. Однако среди современных изготовителей мембранного оборудования преобладают стереотипы, заставляющие перестраховываться, создавать громоздкие схемы, потребляющие огромное количество реагентов.

Даже опытным специалистам приходится пересматривать свои сформировавшиеся взгляды – часто появляются совсем неожиданные выводы и новые решения. Как будет показано, в практике мембранной водоподготовки отчетливо начинает просматриваться новая тенденция: очистка загрязненной воды с помощью обратного осмоса идет не за счет усовершенствования схем и технологий предочистки, а за счет изменения свойств полимерных мембран и изменения конструкций аппаратов.

Процессы синтеза мембран, разработки конструкций аппаратов и установок находятся во взаимосвязи с эксплуатационными процессами (загрязнения, содержащиеся в воде).

Если традиционно считалось, что технологии отрабатываются для эксплуатации существующих аппаратов, то сейчас носителем технологии являются специально изготавливаемые типы мембран и аппаратов, не требующие дополнительных.

Все более набирают силы «авторские» фирмы – носители собственных концепций, продающие целиком готовую технологию, использующие собственные мембраны, аппараты, установки (Norit, PCI, ROCHEM, TRISEP и др.)

С момента первого промышленного применения обратного осмоса сразу встала проблема осадкообразования, показав, что без ее решения нет технологии, а все другие проблемы (конструирования, гидравлического расчета и т.д.) отошли на второй план. Проведенные автором первые исследования по моделированию процесса осадкообразования (см. гл. 3) натолкнули на мысль о влиянии конструкции на ход процесса. С этого момента и началось формирование взглядов автора на решение проблем мембранных технологий в очистке воды.

В последние годы наметились новые тенденции в разработке нанофильтрационных систем очистки воды, которые требуют от специалистов пересмотра многих из устоявшихся представлений о процессе обратного осмоса. Прежде всего это касается химического состава воды, очищенной с помощью мембран.

Наличие в исходной воде веществ, образующих осадки на мембранах, не обязательно требует создания многоступенчатых схем предочистки. Ведутся разработки мембран с модифицированными поверхностями, «отторгающими» органические, коллоидные и бактериальные загрязнения, стойкие к хлору, и т.д.

Разработка новых мембран требует новых методик их изучения и оценки заданных свойств, углубленного исследования механизмов взаимодействия различных веществ с поверхностью мембраны и формирования селективных свойств мембран. Качество очищенной воды зависит не только от селективности мембран, но и от формирования слоя загрязнений на поверхности мембран. Поэтому не теряют актуальности разработки моделей прогноза качества очищенной воды, учитывающие состав исходной воды, возможности осадкообразования и его влияния на изменение качества питьевой воды.

Конструктивные особенности различных мембранных аппаратов (рулонных элементов, полволоконных модулей и др.) вносят свою лепту в процесс загрязнения мембран и снижения надежности систем. Серьезность проблемы качества питьевой воды и успехи нанофильтрации побудили к поиску новых решений при очистке поверхностных вод. В последние годы появляются нанофильтрационные установки с трубчатыми и капиллярными мембранами, не требующими предочистки и химических реагентов для регенерации. Эти новые тенденции в разработке нанофильтрационной технологии отражены в настоящей работе.

2.2. Разработка схем предварительной обработки воды

Исторически, с самого начала внедрения мембранных установок, возникала проблема загрязнения мембран различными осадками [1–3]. Это привело к общепринятому мнению, что мембраны очень чувствительны к загрязнениям и перед подачей на мембранные установки вода должна пройти тщательную предочистку.

Как известно [1–3], основными видами осадков на мембранах являются:

- 1) осадки малорастворимых в воде солей: карбонат кальция, сульфат кальция, силикат;
- 2) осадки взвешенных и коллоидных веществ (коллоидная гидроокись железа, частицы глины, ила и др.);
- 3) осадки биологического происхождения;
- 4) осадки высокомолекулярных органических веществ.

Кроме того, считается, что на мембраны разрушительное действие могут оказывать:

- летучие органические вещества;
- растворенный свободный хлор (на композитные и полиамидные мембраны).

Для удаления загрязнений из воды или предотвращения их образования на мембранах используется ряд технологических процессов и соответствующих аппаратов (сооружений) [2, 11].

Технологическая схема предварительной очистки состоит из ряда сооружений, через которые последовательно проходит исходная вода. Основные виды загрязнений и методы борьбы с ними представлены в *табл. 2.1*.

Кроме того, существует ряд индексов и критериев, по которым оценивается качество исходной воды, поступающей на обратноосмотическую установку.

Подробно о видах загрязнений и о критериях качества очистки воды будет рассказано в следующих главах.

2.3. Требования к качеству исходной воды, подаваемой на обратноосмотические установки.

Предотвращение образования осадков

2.3.1. Взвешенные и коллоидные вещества

Уровень содержания в воде коллоидных или взвешенных веществ определяется значением индекса SDI (Silt Density Index) и индексом плотности осадка [1, 4]. Индекс SDI определяется как отношение значения времени, за которое 500 мл исходной воды профильтруется через ячейку с микрофильтром размером пор 0,45 микрона в начале фильтрования, и значения времени, которое потребуется для фильтрования того же количества исходной воды через 15 минут постоянной работы ячейки при постоянном давлении.

Производители мембранного оборудования обычно устанавливают необходимое значение SDI (обычно от 3 до 5) для воды, поступающей в мембранные аппараты. Системы со значением SDI от 3 до 5 считаются проблемными системами, требующими регулярных промывок. Считается, что при значениях SDI менее 3 системы работают надежно и промежуток между промывками составляет от 1 до нескольких месяцев [1, 4]. Эксплуатировать системы со значением SDI более 5 не допускается. Также считается, что предочистка требуется, если значение прозрачности, определенное на фотоэлектроколориметре-нефелометре, выше единицы NTU (nephelo turbidity unit).

Для достижения требуемых значений SDI требуется предочистка, которая, как правило, заключается в фильтровании воды через многослойные фильтры с применением коагулянтов и флокулянтов. Обязательным требованием также является прохождение уже очищенной воды через патронные фильтры с размером пор 5 микрон для улавливания крупных частиц перед поступлением воды в насосы высокого давления и далее в мембранные аппараты.

Таблица 2.1

Основные методы предварительной обработки воды

№	Проблема	Методы предочистки (первая ступень)	Цели	Основные противопоказания по применению	Предочистка (вторая ступень)	Цели
1	2	3	4	5	6	7
1	Са – карбонатные осадки	а) ионообменное умягчение	Замещает Са на Na	Высокое солесодержание вызывает просок. Макс. общее солесодержание – 800 мг/л, очень дорогостоящий метод для производительности более 9000 м ³ /сут	Дозирование ингибитора	Предотвращает выпадение осадка при просоке кальция
		б) известковое умягчение	Удаляет Са в виде карбоната кальция и Mg в виде гидрокси	Не целесообразно использование при производительности ниже 5000 м ³ /сут	Дозирование ингибирующих веществ или кислоты	Предотвращает выпадение осадка СаСО ₃
		в) дозирование кислоты	Переводит карботан-ионы в бикарбонаты	Сложности работы с кислотой и высокая стоимость	Ингибитор	Предохранительная мера на случай, если дозирование кислоты приостановлено
		г) дозирование ингибитора	Снижает скорость образования отложений	Другие методы считаются более надежными		

Продолжение табл. 2.1

1	2	3	4	5	6	7
2	Кристаллические осадки сульфата кальция	а) ионный обмен б) ингибитор	см. 1а см. 1г			
3	Силикатные осадки	а) повышение температуры б) известкование	Увеличивает растворимость Вызывает выпадение силикатов вместе с CaCO_3	Стоимость тепла Метод не применим для установок производительною ниже 5000 м ³ /сут		
4	Осадки гидроокиси железа	а) аэрация и фильтрование б) исключение влияния окислителей, например, воздуха или Cl_2 в) дозирование кислоты	Железо окисляется и задерживается в виде гидроокиси Стабилизирует растворенное железо в двухвалентной форме Стабилизирует железо в растворимой форме	Присутствие в воде других окисляемых материалов, например, H_2S Усложняет эксплуатацию Требуется поддержание значения pH на уровне 5	Дозирование кислоты Дозирование кислоты	Предотвращает дальнейшее выпадение Предотвращает образование осадка коагулянта

Продолжение табл. 2.1

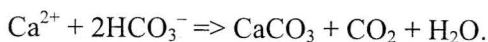
1	2	3	4	5	6	7
5	Коллоидные осадки	а) коагулирование и фильтрование б) ионообменное умягчение	Увеличивает частоту и облегчает фильтрование Стабилизирует раствор, предотвращая «высаливание» – коагуляцию коллоидов в концентрате установок вследствие концентрирования	Не применимо при обработке воды с высоким содержанием	Дозирование кислоты (при использовании некоторых видов коагулянтов)	Предотвращает вторичное образование осадков коагулянтов
6	Бактериальное загрязнение	Хлорирование и фильтрование	Убивает бактерии и задерживает их на фильтре		а) дозирование дехлорирующих реагентов (метабисульфита натрия) б) применение фильтров с загрузкой из активированного угля	Удаляет активный хлор

1	2	3	4	5	6	7
7	Сероводород	а) дегазация и хлорирование б) исключение влияния окислителей, например, воздуха, Cl_2	Удаляет H_2S и окисляет его остатки до форм сульфата Стабилизирует сероводород в растворенном виде	При обработке вод с высоким содержанием жесткости требуется подкисление исходной воды для предотвращения карбонатных отложений в дегазаторе Присутствие бактерий	См. 6а и 6б Требуется дегазация пермеата	
8	Хлор или другие сильные окислители	а) дозирование метабисульфита натрия б) фильтр с нагрузкой из активированного угля	Химически разрушает Cl_2 Адсорбирует молекулы окислителя	Опасность для мембран при остановке дозирования Фильтр становится питательной средой для развития бактерий. Требуется периодические регенерации или замены	Вторичное дозирование	Предохранительная мера. Также поддерживает стерильность мембран

2.3.2. Предотвращение отложений малорастворимых в воде солей

Из солей, плохо растворимых в воде, наиболее опасны (в порядке возрастания): карбонат кальция, сульфат кальция, силикатные осадки, сульфат бария, сульфат стронция, фторид кальция.

Карбонат кальция – наиболее часто встречающийся в практике обратного осмоса тип осадка. Концентрации карбоната кальция, двуокиси углерода, кальций-иона и бикарбонат-иона связаны следующим уравнением



Выпадение карбоната кальция происходит при превышении концентраций ионов кальция и бикарбонат-ионов, снижении двуокиси углерода, а также при увеличении значений pH или температуры.

Существуют различные индексы, позволяющие оценить количественно уровень насыщения воды по карбонату кальция. Это индекс Ланжелье, индекс Ризмара, индекс Стиффа и Дэвиса и др.

Предотвращение образования карбоната кальция включает следующие мероприятия:

1. Снижение концентраций кальций-иона с помощью умягчения – ионообменного или реагентного.
2. Снижение содержания бикарбонат-ионов с помощью дозирования кислоты в исходную воду.
3. Использование ингибирующих веществ, уменьшающих интенсивность образования осадков.

Выбор методов предотвращения карбонатных отложений часто зависит от типа и материала мембран, а также определяется экономическими соображениями.

Для эксплуатации аппаратов с ацетатными мембранами требуется, чтобы значение pH исходной воды было не менее 6,5 (чтобы снизить интенсивность гидролиза разрушения мембраны).

Поэтому все установки с ацетатными мембранами используют подкисление исходной воды с помощью дозирования в нее серной кислоты.

Обычно фирмы – производители мембран и мембранных аппаратов предлагают компьютерные программы по расчету установок, в которых одновременно рассчитываются значения индекса Ланжелье и дозы подкисления.

2.3.3. Предотвращение образования осадка карбоната кальция подкислением

Наиболее признанной вплоть до настоящего времени методикой оценки потенциальной возможности выпадения осадка карбоната кальция, в том числе и при обратноосмотическом опреснении, считается оценка по индексу Ланжелье:

$$I = \text{pH} - \text{pH}_s, \quad (2.1)$$

где pH_s – значение pH насыщенной по карбонату кальция воды (может определяться по известной методике, изложенной в СНиП 11-31-74 и СНиП 2.04.02-84).

Условие безопасной работы обратноосмотической установки определяется значением индекса Ланжелье концентрата. Если значение индекса концентрата положительное, то кислота дозируется в исходную воду, чтобы снизить значение щелочности и pH до величины pH_s .

В ранних работах фирмы «Пермутит» [5] сообщается, что при значениях $\text{pH} = 7,5$ более 90% бикарбонат-ионов задерживается мембраной, в то время как при значениях pH ниже 6 более 50% проходят через нее.

Расчеты доз кислоты по индексу Ланжелье для концентрата у нас в стране представлены методиками, разработанными Ф.Н. Карелиным с сотрудниками [6]. В соответствии с этой методикой величина щелочности сконцентрированной предварительно подкисленной воды принимается равной ее величине на входе в аппарат, помноженной на кратность концентрирования. Это, очевидно, дает несколько завышенные дозы кислоты по сравнению с методикой фирмы «Пермутит».

Как ранее, так и в настоящее время многие специалисты не стремятся к высокой точности определения доз кислоты, подкисляя исходную воду до значений $\text{pH} = 5,5$, иногда до $\text{pH} = 6$ [54], которые оказываются существенно ниже, чем иногда требуется по расчету. Как считают авторы [11], это делается по следующим причинам:

- во-первых, значение $\text{pH} = 5,5$ находится вблизи точки, определяющей минимум гидролиза ацетатцеллюлозных мембран;
- во-вторых, при таком значении pH меньше вероятности выпадения коллоидного железа.

В настоящее время многими специалистами используется оценка стабильности соленой воды по методике Стиффа и Дэвиса [7], которая использует экспериментально определенные значения констант растворимости карбоната кальция, зависящие от температуры воды и ее ионной силы.

Сульфат кальция

Растворимость в воде сульфата кальция оценивается по значениям констант растворимости. Обычно компьютерные программы по расчету установок выдают данные по значениям растворимости сульфата кальция в концентрате. Основным общепризнанным требованием по предотвращению образования осадка является непревышение пределов растворимости по сульфату кальция в концентрате установок. Одновременно рекомендуется использование ингибиторов осадкообразования, дозируемых в исходную воду в количествах от 1 до 5 мг/л.

2.3.4. Предотвращение образования осадка сульфата кальция ограничениями по пределам его растворимости

Как известно, основной фактор, ограничивающий пределы концентрирования в установке, это малая растворимость сульфата кальция. Поскольку конструкции аппаратов могут обладать рядом несовершенств, накладывающих больший отпечаток на опасность зарождения в них осадка, чем расхождения в точностях вычисления растворимости гипса по различным методикам, требование не превышать пределы растворимости носит характер весьма условный.

Тем не менее значение степени насыщения концентрата по сульфату кальция является одним из главных параметров, характеризующих работу установки, и разработка методик его расчета составляет целое направление исследований.

Долгое время наиболее распространенной методикой расчета растворимости гипса была методика, предложенная Маршаллом и Слашером [8].

Скиллманом с соавторами [7] в 1969 г. была разработана новая методика, где все вычисления приведены к форме, удобной для инженерных расчетов.

Значение термодинамической константы растворимости K_{sp} , характеризующее растворимость гипса при данных условиях, выражается как произведение равновесных концентраций ионов $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$. Значение K_{sp} , выраженное в $(\text{моль/л})^2$, определяется по [7] в зависимости от температуры и ионной силы воды. Обзор литературы показывает, что большинство зарубежных специалистов, в том числе и фирма «Дюпон», пользуется именно этой методикой [16, 28, 84] (рис. 2.1–2.2).

Изменение значения K_{sp} в зависимости от ионной силы представлено на рис. 2.1. Итальянские исследователи [8] учитывают при этом уровень концентрации поляризации в аппаратах, снижая максимальное значение произведения концентраций ионов $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ в концентрате на 20%.

Расчеты по методикам Маршалла и Слашера, а также Скиллмана не применимы в тех случаях, когда водный раствор содержит в значительных количествах ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} .

В этих случаях предлагаются другие методики расчета, учитывающие константы диссоциации содержащихся в воде ионных комплексов полностью недиссоциированных соединений.

Методика расчета растворимости сульфата кальция в многокомпонентных растворах, предложенная Барбой [9], использует уравнения для вычисления коэффициентов активности, уравнения растворимостей и диссоциаций.

Пример расчета допустимых кратностей концентрирования по соответствию с методикой [9] морских вод различных составов показан на рис. 2.2.

Для оценки максимальной кратности концентрирования Барбой принимается параметр Wr (water recovery), соответствующий величине выхода по

фильтрату, равной
$$\frac{Q_{\phi}}{Q_{\phi} + Q_{\text{конц}}} \cdot 100\%.$$

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \times 10^{-4}}{(\text{моль/л})^2}$$

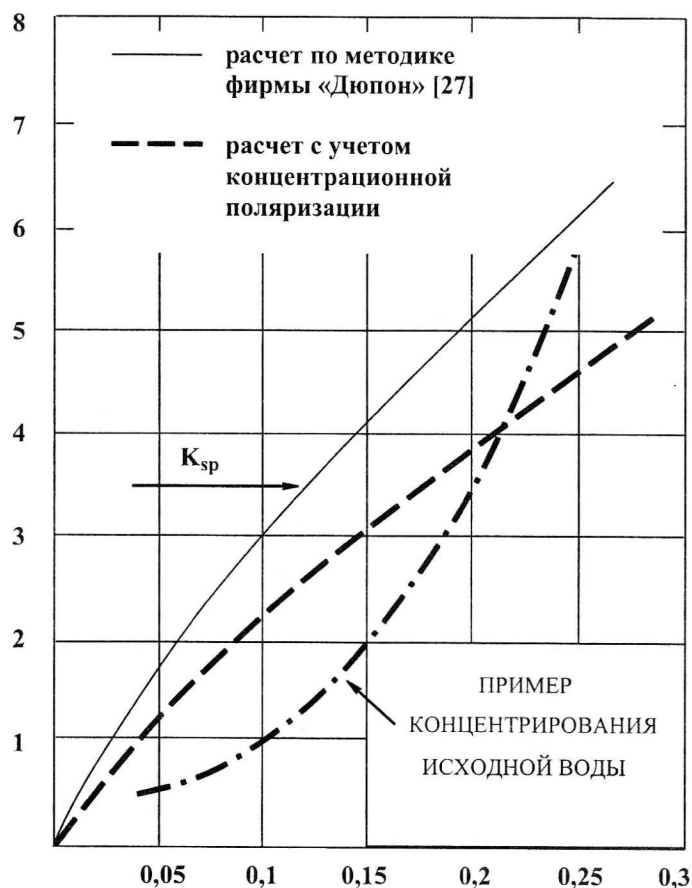


Рис. 2.1. Рекомендуемые значения произведений концентрации ионов (Ca^{2+}) и (SO_4^{2-}) в зависимости от ионной силы

Кроме того, Барба предлагает учитывать возможное увеличение концентрации в аппаратах в силу их конструктивных особенностей, вводя концентрационный фактор f_p , равный максимально возможному увеличению концентрации в аппарате по сравнению с концентрацией на выходе с установки. Зависимость предлагается Барбой в следующей форме:

$$Wr = 100 \cdot (f_s - f_p) / f_s, \quad (2.2)$$

где f_s – рассчитанная по методике Барбы максимально допустимая кратность концентрирования исходной воды, соответствующая достижению насыщения по сульфату кальция.

Концентрационный фактор (рис. 2.3), изменяющийся от 1,0 до 1,8, очевидно, должен учитывать условия, имеющие место в застойных областях аппаратов. Однако никаких рекомендаций не дается по выбору значения f_p для расчетов.

Признание того, что в аппаратах имеются локальные пересыщения, свидетельствует о важности экспериментальных работ по выяснению причин и условий образования осадка в аппаратах различных конструкций.

Методика расчета допустимого содержания сульфатов в концентрате опреснительных установок, принятая у нас в стране, содержится в Пособии к СНиП 2.04.02.84, разработанном во ВНИИ ВОДГЕО Г.Г. Первовым.

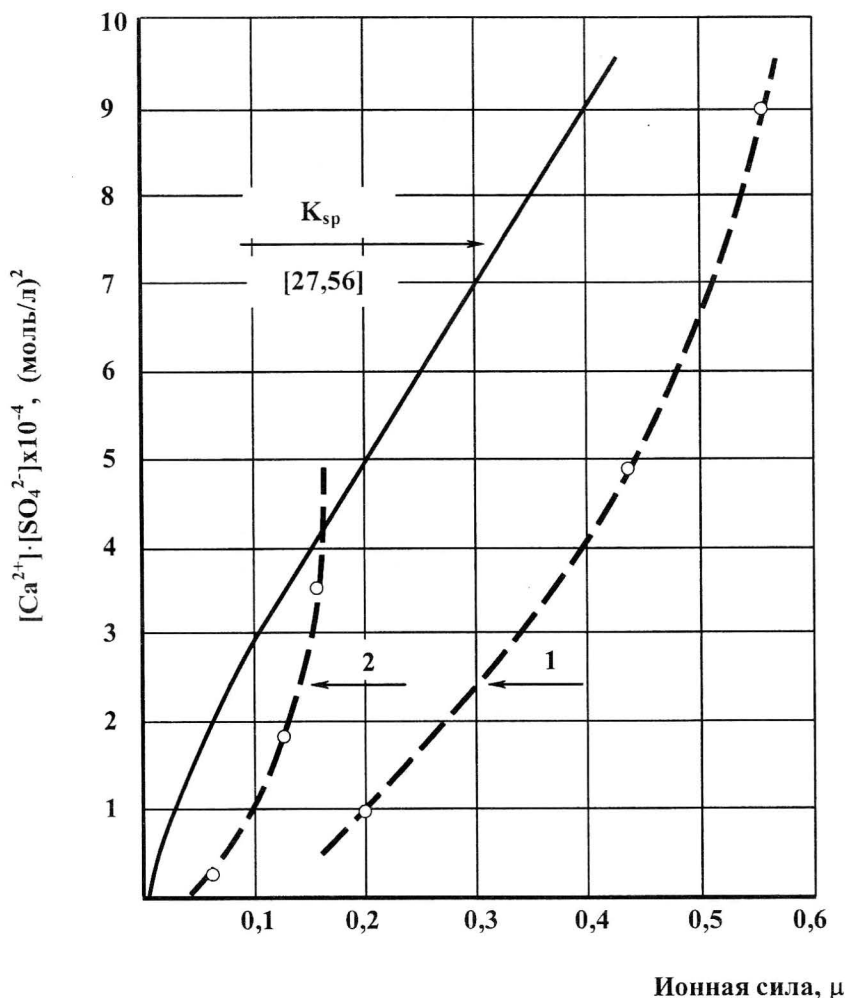
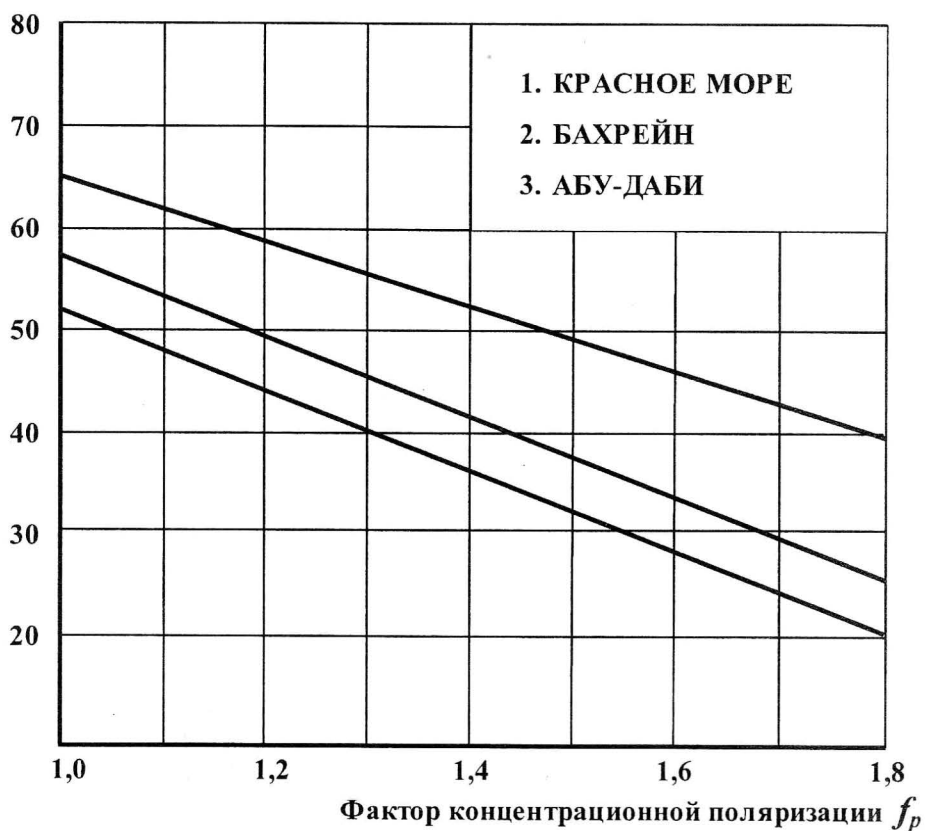


Рис. 2.2. Изменение растворимости $CaSO_4$ в зависимости от ионной силы при концентрировании воды в установках:
1 – Ra's Abu Jarjur, Bahrain, 2 – King Khaled Airport [16]



Моль/л	Красное море	Бахрейн	Абу-Даби
Ca^{2+}	0,01296	0,0135	0,01447
Mg^{2+}	0,06252	0,0691	0,08514
Na^+	0,5449	0,6012	0,6307
K^+	—	0,01279	0,01714
SO_4^{2-}	0,03151	0,0377	0,04133
Cl^-	0,6318	0,7038	0,7644
pH	8,4	8,1	7,3
Общ. сол. S	—	48800	47000
$t^\circ\text{C}$	—	30	18-39

Рис. 2.3. Выход фильтрата, рекомендуемый Д. Барбой в зависимости от уровня концентрационной поляризации для различных составов морской воды

Для определения пределов растворимости соединений сульфатов наиболее распространенными стали ранние зависимости Маршалла [9]. Для диапазона температур в пределах 10–40 °С значение $PP_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}$, полученное из уравнений Маршалла, может быть принято:

$$PP_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}^{(10-40^\circ C)} = 3,5 \cdot 10^{-5}. \quad (2.3)$$

Для определения коэффициента концентрирования K при известных коэффициентах активности, которые сами зависят от K и μ , пользуются зависимостью $f_{\pm}^2 = f(K, \mu)$, показывающей, как изменяется средний коэффициент активности с ростом ионной силы.

Такая зависимость была построена расчетным путем для нескольких типов вод разного ионного состава с концентрациями в диапазоне от 55 до 225 мг-экв/л (3,2–13,5 г/л) и описывается эмпирическим выражением

$$f_{\pm}^2 = \frac{1}{40(K \cdot \mu)^{0,75}}. \quad (2.4)$$

Используя уравнение равновесия и это выражение, для определения K предложена формула

$$K^{1,25} = \frac{14 \times 10^{-4} \cdot \mu^{0,75}}{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}. \quad (2.5)$$

В свете теории образования ионных пар (комплексов) можно с достаточной степенью приближения принять степени «закомплексованности» ионов Ca^{2+} – 20%, Mg^{2+} – 20%, SO_4^{2-} – 50%. Таким образом, концентрации этих ионов, полученные из анализа исходной воды, нужно умножить соответственно на 0,8; 0,8 и 0,5.

Более точные значения допустимых коэффициентов концентрирования с учетом комплексообразования могут быть также рассчитаны методом Гаррелса с применением ЭВМ по методике, разработанной А.А. Говертом во ВНИИ ВОДГЕО. Для расчета используются уравнения баланса масс по компонентам и уравнения констант диссоциации.

Условия невыпадения осадка – степень насыщения, соответствующая квадрату кратности концентрирования, определяется уравнением

$$CH_{CaSO_4} = \frac{[Ca^{2+}] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{SO_4^{2-}}}{PP_{CaSO_4}}, \quad (2.6)$$

где $[Ca^{2+}]$, $[SO_4^{2-}]$ – концентрации, соответствующие данной кратности концентрирования; $f_{Ca^{2+}}$, $f_{SO_4^{2-}}$ – коэффициенты активности.

Решение системы уравнений производится с помощью ЭВМ методом последовательных приближений до выполнения с заданной точностью условия $CH_{CaSO_4} = 1$. Разница значений K , полученных по приведенным выше методам с применением ЭВМ и без, составляет $\pm 10\%$.

2.3.5. Силикатные отложения

Растворимость кремнекислоты является функцией pH и температуры (рис. 2.4). До настоящего времени не разработано эффективных способов борьбы с этим видом отложений в установках обратного осмоса. Также не существует пока эффективных ингибирующих веществ, способных предотвратить образование силикатных осадков.

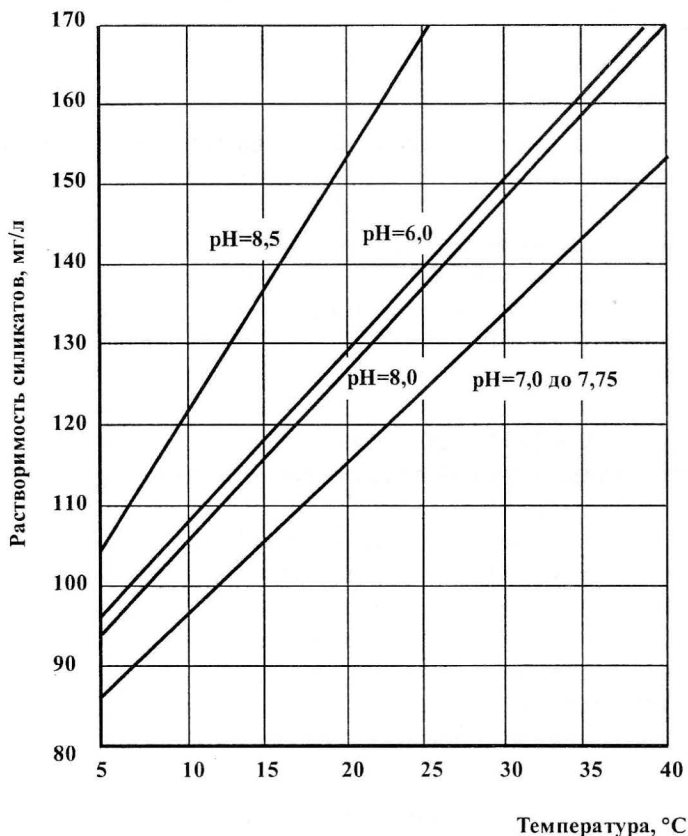


Рис. 2.4. Растворимость силикатов в зависимости от температуры и pH

Однако существуют примеры, когда силикатные отложения не образуются, несмотря на то что концентрации кремнекислоты в мембранных аппаратах превышают пределы ее растворимости. Как показано в [1], пересыщение водных растворов по силикатам при низких температурах не составляет опасности для мембран, поскольку процесс кристаллизации проходит очень медленно. Однако значения концентраций SiO_2 в исходной воде выше 120 мг/л при любых температурах являются потенциально опасными для работы мембран.

Присутствующие в воде гидроокиси металлов (железа, магния, алюминия) адсорбируют силикаты, образуют комплексы и ускоряют процесс осаждения.

Растворение силикатных отложений представляет собой трудоемкий процесс. Единственным доступным методом предотвращения силикатных отложений является их осаждение при известковом умягчении воды. Другим методом является поддержание такого режима эксплуатации установок, при котором в аппаратах значения концентраций не достигают порога растворимости.

2.3.6. Применение ингибирующих веществ для предотвращения образования осадков малорастворимых в воде солей

Дозированию ингибиторов в настоящее время отводится ведущая роль в предотвращении образования осадков сульфата и карбоната кальция. До сих пор вопрос оценки эффективности ингибиторов не решен, и это составляет предмет проведенных исследований, описанных в гл. 3.

Для предотвращения отложений солей карбоната и сульфата кальция используются ингибиторы.

Первым используемым в промышленных масштабах ингибирующим веществом был гексаметафосфат натрия (ГМФН).

В обзоре [3] обоснования требований по применению ингибиторов представлены в следующем виде:

- для жестких вод (неумягченных) – 10–15 мг/л;
- для предварительно умягченных – 0–5 мг/л.

С развитием и широким распространением метода обратного осмоса гексаметафосфат натрия по ряду показателей уже не отвечает современному уровню требований по эксплуатации установок, что побуждает исследователей вести поиск более эффективных химических соединений.

К недостаткам гексаметафосфата следует отнести:

- гидролитическую нестабильность; в водных растворах гексаметафосфат подвержен гидролизу, переходя в ортофосфат и теряя свои ингибирующие свойства;

- невысокие пределы применимости гексаметафосфата: все установки работают в режиме, при котором концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} не превышают пределов растворимости гипса; решение проблемы уменьшения объемов сброса концентрата лежит в возможности увеличения кратностей концентрирования исходной воды и превышения пределов растворимости;

– гексаметафосфат натрия предотвращает выпадение сульфата кальция, но не влияет на рост карбоната кальция.

Исходя из этих недостатков к ингибиторам, применяющимся в промышленных масштабах на обратноосмотических установках, предъявляются следующие требования:

- простота в обращении: желательно получать ингибиторы в виде водных растворов, отсюда требования по стойкости в воде, неподверженности гидролизу;
- способность выдерживать высокие степени пересыщения раствора по осадкообразующим компонентам;
- универсальность, способность ингибировать как сульфатные, так и карбонатные отложения;
- способность не образовывать нерастворимых соединений кальция.

В настоящее время ведется работа по синтезу новых ингибиторов, их подбору и испытаниям для обратноосмотических установок.

Основные классы ингибирующих веществ, в области которых идет поиск, это полифосфаты, фосфаты, полиакрилаты (полиэлектролиты или поликарбоксилаты).

Для решения вопроса о применимости ингибиторов на обратноосмотических установках требуются экспериментальные исследования по выявлению их достоинств и недостатков и сравнению их эффективности. Основная задача в этой области – разработка методик, моделирующих процесс образования осадка и его ингибирования в обратном осмосе.

В мировой практике мембранной технологии известны новые ингибиторы, нашедшие применение на промышленных установках (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Основные названия ингибирующих веществ и их производители

№	Название продукта	Фирма-изготовитель	Страна
1	Permatreat 191	Biolab (Houseman)	Великобритания
2	Permatreat 481 (для морской воды)	—	—
3	Permatreat 475	—	—
4	Permatreat 391 (для малых установок)	—	—
5	Flocon 100	FMC	Швейцария
6	AF-150	Argo Scientific	США
7	AF-200	Argo Scientific	США
8	Aqua Feed 500	BF Goodrich	США
9	Aqua Feed 800	—	—
10	Aqua Feed 1000	—	—
11	TRC-233	Calgon Corp.	США
12	EL-5600	—	—
13	Dequest	Monsanto Co	США

2.3.7. Требования по содержанию в исходной воде органических веществ

В основном считается, что очищенные поверхностные воды с низкими значениями индекса SDI не содержат опасных для мембран растворенных органических веществ. При использовании вод из поверхностных водоисточников с высокой цветностью определяют значения общего углерода. Однако высокий уровень содержания общего углерода в воде еще не говорит о возможности загрязнения мембран и снижении их показателей.

Например, известно, что определяющие цветность воды гуминовые кислоты не вызывают загрязнения мембран и ухудшения их показателей.

Существуют однако высокомолекулярные соединения, например таниновая кислота, которые осаждаются на мембранах.

Влияние органических веществ на работу мембран еще недостаточно изучено. Существуют данные, что присутствие в воде летучих органических веществ, таких как хлорорганические соединения (продукты хлорирования воды), разрушает селективный слой композитных мембран.

При наличии в воде растворенных органических веществ в высоких концентрациях вопросы разработки схем предочистки решаются после проведения предварительных исследований на опытных установках.

Существуют различные способы снижения концентраций органических веществ в исходной воде. Летучие органические вещества удаляются из воды методом аэрации. Вещества со средним молекулярным весом задерживаются сорбцией на активных углях.

2.3.8. Предотвращение биозагрязнений

В зависимости от химического состава исходной воды требуется ее предварительная обработка для предотвращения образования на мембранах отложений биологического характера.

Обычно опасность биологического загрязнения возникает при опреснении поверхностных и морских вод. Для предотвращения роста биологических осадков используется обычно хлорирование. В зависимости от биологической активности исходной воды постоянно корректируются дозы хлора и время контакта.

Большинство современных композитных мембран не стойки к воздействию свободного хлора, поэтому исходная вода перед поступлением в мембранные аппараты проходит стадию дехлорирования, которое производится с помощью дозирования бисульфита натрия.

Для предотвращения роста биозагрязнений также используются кратковременные «шоковые» промывки «ударными» дозами биоцидов.

2.3.9. Дехлорирование исходной воды

За исключением некоторых новых композитных мембран в основном мембраны подвержены деструкции при воздействии на них сильных окислителей, главным образом свободного хлора.

2.4. Химическая регенерация мембран

2.4.1. Общие положения

Как показывают все разработчики систем обратного осмоса, проблема загрязнения мембран является важнейшей проблемой, связанной с внедрением и эксплуатацией водоочистных систем [1–3]. Основной задачей при эксплуатации мембранных установок является содержание мембранных аппаратов в незагрязненном состоянии.

Образование в мембранных аппаратах осадков ведет к снижению производительности установок, резкому ухудшению качества воды. Поэтому предупреждение этого процесса является основной задачей разработчиков установок.

В основном при внедрении мембранных установок усилия сосредоточиваются на применении эффективных процессов предварительной очистки воды. Однако, как показывает опыт, применение даже самых эффективных систем предочистки не обеспечивает полного предотвращения процесса осадкообразования, поэтому неотъемлемой частью каждой мембранной системы являются устройства для проведения регулярных химических регенераций с целью удаления накапливаемых отложений.

Для проведения промывок в настоящее время ряд наиболее известных компаний предлагает наборы реагентов и рекомендации по их применению.

Эти реагенты, в зависимости от типа удаляемых отложений, подразделяются на следующие основные категории:

- кислотные реагенты;
- щелочные реагенты;
- хелатные реагенты;
- специальные «формулированные» составы.

Мембраны на основе ацетилцеллюлозы наиболее стойки к окислителям, однако при этом наименее стойки к воздействию биозагрязнений. Поэтому обязательным требованием по предочистке воды перед подачей в аппараты с ацетатными мембранами является ее хлорирование дозами 0,2–0,5 мг/л.

Асимметричные гомогенные полиамидные мембраны быстро разрушаются под воздействием свободного хлора. Композитные мембраны немного более стойки. Однако и композитные, и полиамидные мембраны обязательно требуют полного дехлорирования воды перед подачей ее в аппараты.

Наиболее общепринятыми методами дехлорирования являются дозирование в воду порошкообразного активного угля и дозирование бисульфита натрия. Часто используется фильтрование воды через загрузку из активного уг-

ля, однако, как считают специалисты [1], слой такой загрузки является хорошей средой для развития микроорганизмов, вызывающих биозагрязнение мембран.

Дехлорирование с помощью бисульфита натрия происходит в соответствии с реакцией



Реакция протекает за несколько секунд. Для полного протекания реакции обычно используются дозы бисульфита натрия, в полтора-два раза превышающие стехиометрические количества. Например, при концентрации свободного хлора 1 мг/л рекомендуемая доза NaHSO_3 составляет 1,465 мг/л.

2.4.2. Кислотные реагенты

Для растворения солевых отложений в промышленных установках (теплообменники, дистилляторы, обратноосмотические установки) используются различные неорганические, органические и смешанные органические кислоты.

Наиболее известные неорганические кислоты – соляная, фосфорная, серная. Из органических кислот известны лимонная, уксусная, малеиновая, сульфаминовая, молочная, а также соли органических кислот – цитрат натрия, цитрат аммония. Лимонная кислота – наиболее широко применяемый реагент в течение более 30 лет.

Однако отмечаются некоторые ее недостатки [1]. Хотя лимонная кислота очень эффективна в растворении карбонатных и железистых осадков, она может образовывать с закисным железом плохо растворимые комплексы.

2.4.3. Щелочные реагенты

Щелочные моющие растворы включают фосфаты, карбонаты и гидроксиды. Эти материалы действуют как моющие средства, разрушая структуру отложений и переводя частицы, образующие отложения, в раствор.

Моющие свойства щелочных моющих растворов усиливаются при добавлении к ним поверхностно-активных веществ, что повышает эффективность при удалении нефти, жиров, биомассы. Щелочные промывки часто чередуют с кислыми для удаления сложных отложений, таких как силикаты.

2.4.4. Хелатные реагенты

Хелаты (комплексобразователи) также часто используются при отмывке мембранных аппаратов от отложений. Наиболее широко применяемые хелатные средства включают этилендиаминтетрауксусную кислоту (EDTA), фосфоноксиксисловую кислоту, глюконовую кислоту, уксусную кислоту, а также полимерные хелаты [1].

EDTA является более сильным хелатным средством, чем лимонная кислота, поскольку она имеет больше комплексообразующих мест для связывания кальция, магния, бария или железа.

2.4.5. «Формулированные» составы (рецептуры)

Довольно ограниченный выбор товарных реагентов заставил производителей мембран и установок открыто публиковать некоторые наиболее доступные рецептуры моющих растворов. В *табл. 2.3* представлены общедоступные рекомендуемые составы моющих растворов, не являющиеся секретом фирм.

Таблица 2.3

	Малорастворимые соли гидроокиси металлов	Коллоидные/взвешенные	Биологические	Органические
Соляная кислота	x			
Лимонная кислота (2%) и гидроокись аммония (pH = 4,0)	x			
Фосфорная кислота 0,5%	x			
Едкий натр, pH = 11-11,9		x	x	
Тринатрийфосфат или триполифосфат натрия, 1%, натриевая соль EDTA (трилон Б), 1%, едкий натр, pH = 11,5-11,9		x	x	
Гидросульфат натрия, 1%	x			
BIZ*, 0,5%			x	
Лимонная кислота, 2,5% и бифторид аммония, 2,5%	x		x	

* Торговая марка детергента компании «Проктер энд Гэмбл», США

В настоящее время существует ряд наиболее широко известных компаний, осуществляющих поставку реагентов для промывки мембранных установок. Среди них наиболее крупные: Argo Scientific (Сан-Маркос, США), The BF Goodrich Co (Кливленд, США), HB Fuller Co Monarch Division (Миннеаполис, США), Houseman (Великобритания). Ими разработаны собственные специальные моющие композиции. В *табл. 2.4* показаны типы и названия реагентов

производства наиболее известных фирм. В зависимости от типов и материалов мембран (их стойкости к значениям pH и воздействиям окислителей) моющие композиции могут быть разными.

Таблица 2.4

Наиболее широко применяемые реагенты для промывки обратноосмотических установок

Реагент	Малорастворимые соли гидроокиси металлов	Коллоидные/взвешенные	Биологические	Органические	Фирма-производитель ¹	Тип мембран ²
Arro-Clean 2100	x	x			BFG	Все
Arro-Clean 2200		x	x		BFG	Все
Arro-Clean 2300	x	x	x		BFG	Все
Arro-Clean 2400				x	BFG	Все
Bio Clean 103 A	x				AS	CA
Bio Clean 107 A		x	x		AS	CA
HPC 303	x				AS	CA
HPC 307		x			AS	CA
Bio Clean 511			x		AS	PA
IPA 403	x					
IPA 411		x			AS	PA
Poly Blue 202				x	AS	Все
Filtra Pure	x				HBF	Все
iron Remover						
Filtra Pure		x	x		HBF	PA
CA						
Filtra Pure		x	x		HBF	PA
HF						
Monarch	x				HBF	B
Membrane						
Acid 23						
Monarch		x	x		HBF	B
Enzyme 95, DDS						
Monarch		x	x		HBF	PA
Enzyme 96						
Monarch Ro		x			HBF	
Cleaner 115						
Monarch HPH-RO		x			HBF	CA
Monarch		x	x		HBF	Все
Enzyme						
Monarch	x				HBF	
Chelate						

1 – фирмы; 2 – типы мембран; BFG – BF Googrich Co; AS – Argo Scientific; CA – ацетат целлюлозы; PA – полиамидные/композитные; HBF – HB Fuller Co, Monarch Division

2.5. Зарубежный опыт создания технологий обработки воды обратным осмосом

2.5.1. Индексы для контроля осадкообразования и качества предочистки

Серьезную задачу представляет спрогнозировать, как поведет себя мембранная система с течением времени при работе на воде данного состава. Для этого разрабатываются критерии оценки качества воды, или индексы, которым посвящено множество работ.

Проблема предсказания интенсивности загрязнений остается и становится еще более важной в связи с широким распространением мембран для подготовки питьевой и технической воды из поверхностных водоисточников, содержащих все виды загрязнений, опасных для нанофильтрационных мембран.

В основе разработке индексов лежат представления о механизме загрязнения мембран, и по мере развития этих представлений меняются сами разработки. Ниже даны краткие характеристики наиболее распространенных индексов загрязнения мембран.

Для контроля кристаллических осадков карбоната кальция используют индекс Ланжелье, индекс Стиффа и Дэвиса (п. 2.3.2 гл. 2.3). Для контроля взвешенных веществ – индекс SDI (Silt Density Index), модифицированный индекс загрязнений MFI (Modified Fouling Index). Для контроля биологических осадков применяют AOC-test (oxygen consumption), SOCR (Specific Oxygen Consumption Rate).

2.5.2. Индекс SDI

Несмотря на широкое распространение мембранных систем в сфере подготовки воды и разработанные общие принципы создания мембранных установок и систем предочистки, осадкообразование на мембранах продолжает оставаться серьезной проблемой, особенно при очистке вод поверхностного происхождения. Уровень содержания в воде коллоидных и взвешенных веществ определяется индексом плотности осадка SDI.

Необходимые требования по предочистке на основании данных о значениях индекса SDI часто оказываются недостаточными для прогноза возможности и скорости осадкообразования на мембранах. Несмотря на неукоснительное выполнение требований по содержанию взвешенных и коллоидных веществ в исходной воде, оцениваемых значениями индекса $SDI < 3$, осадкообразование на мембранах все же имеет место.

Это объясняется, по-видимому, образованием на мембранах осадков органических веществ и осадков биологического происхождения, не учитываемых индексом SDI. На это неоднократно указывается в исследованиях многих авторов. Более того, уже давно замечается, что индекс SDI используется только для

качественной характеристики воды – грязная или чистая, но не дает количественной оценки интенсивности и скорости возможного осадкообразования. Использование для определения индекса SDI микрофильтров с размерами пор 0,45 мкм не учитывает наличие в воде органического и биологического загрязнения.

2.5.3. Модифицированный индекс загрязнения

Модифицированный индекс загрязнения MFI подразумевает построение зависимости в координатах t/V от v (рис. 2.5), где t – время фильтрации, а V – объем профильтровавшейся воды.

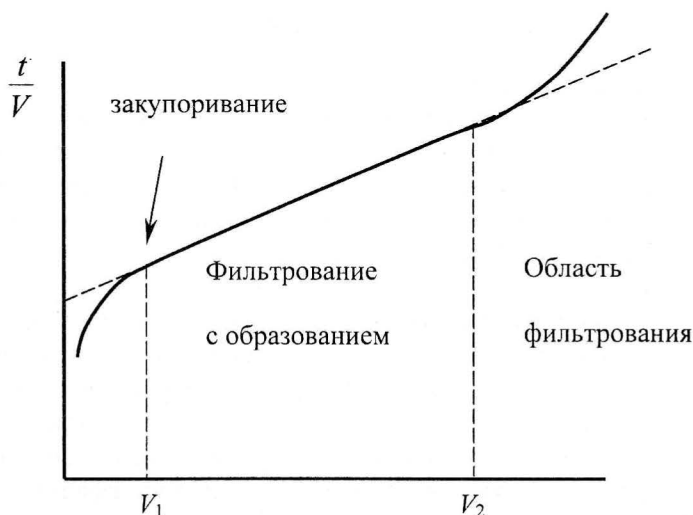


Рис. 2.5. Вид кривой фильтрации для природной воды

В зависимости от угла наклона прямого участка зависимости t/V от V делается прогноз снижения производительности обратноосмотических (нанофильтрационных) мембран с течением времени. Как уже говорилось выше, использование в определениях MFI мембранных фильтров с размером пор 0,45 мкм не учитывает влияние органических и бактериальных составляющих, так как частицы меньшего размера проскакивают через поры микрофильтра и не участвуют в формировании осадка на мембране. Этот недостаток пытаются преодолеть путем разработки нового модифицированного индекса MFI-UF на основе ультрафильтрационных мембран. Применение ультрафильтрационных мембран с отсечением 1000–10 000 Да вместо микрофильтра с размером пор 0,45 мкм, по замыслу разработчиков, позволяет более правильно моделировать состав и свойства осадка, поскольку УФ мембраны задерживают и высокомолекулярные органические вещества, и бактерии.

Процесс фильтрации через мембрану с образованием осадка описывается известным уравнением

$$\frac{dV}{Adt} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_b + R_c)}, \quad (2.8)$$

где V – объем фильтрата, t – время фильтрации, A – площадь мембраны, ΔP – величина давления, η – вязкость воды, R_m , R_b и R_c – сопротивления мембраны, сопротивление за счет «закупорки» пор и сопротивление осадка.

Уравнение (2.8) после интегрирования при $\Delta P = \text{const}$ имеет вид

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A} + \frac{\eta I}{\Delta P A^2} V, \quad (2.9)$$

где I – удельное сопротивление слоя осадка.

Модифицированный индекс загрязнений линейно зависит от концентрации в воде частиц, образующих осадок, а также от их размеров и природы.

Однако даже такая модернизация индекса MFI не дает правильной картины накопления осадка на обратноосмотических мембранах. Представления о механизме накопления осадка коллоидных веществ и снижение вследствие этого производительности мембран, заложенные в основу модели, не соответствуют действительности. Механизм прироста сопротивления осадка в зависимости от его толщины, имеющий место в системах микро- и ультрафильтрации, подразумевает, что сопротивление мембраны ничтожно по сравнению с сопротивлением осадка. Даже при построении зависимости t/V от V при использовании микрофильтров с различным размером пор и, соответственно, различными значениями сопротивления прямому наклонному участку графика предшествует участок, параллельный оси абсцисс (рис. 2.6). Длина этого участка характеризует объем воды, пропущенной через мембрану, достаточный для формирования на мембране слоя осадка, сопротивление которого превышает сопротивление мембраны. В случае использования обратноосмотических мембран длина такого участка увеличится во много раз.

Кроме того, как было показано выше, органические вещества накапливаются, следуя другому, адсорбционному, механизму, что имеет совершенно другие закономерности, отличные от механизма прироста сопротивления слоя осадка взвешенных веществ. Наконец, определение индексов SDI и MFI производится в тупиковом режиме, тогда как нанофильтрационные и обратноосмотические аппараты работают в режиме фильтрации из потока и при давлениях, в разы превышающих давление эксперимента.

2.5.4. Индекс Ланжелье

Индекс Ланжелье дает также лишь качественную оценку возможности или невозможности образования осадка карбоната кальция. В современной практике в исходную воду, которая практически всегда имеет положительный индекс

Ланжелье, дозируются ингибиторы. Поэтому значение индекса Ланжелье дает сведения лишь о потенциальной опасности образования осадка. При решении вопроса о режиме работы установки вводится значение о допустимой кратности концентрирования (или выхода фильтрата) исходной воды данного состава или о значении индекса Ланжелье, которое можно поддерживать без опасности осадкообразования. Тем не менее эти значения не дают количественных сведений о той картине осадкообразования, которая все равно имеет место, несмотря на действие ингибитора. Подробно этот вопрос рассмотрен в работах [7, 11]. Как известно из практики, осадков на мембранах не удастся избежать, несмотря на все меры по предочистке.

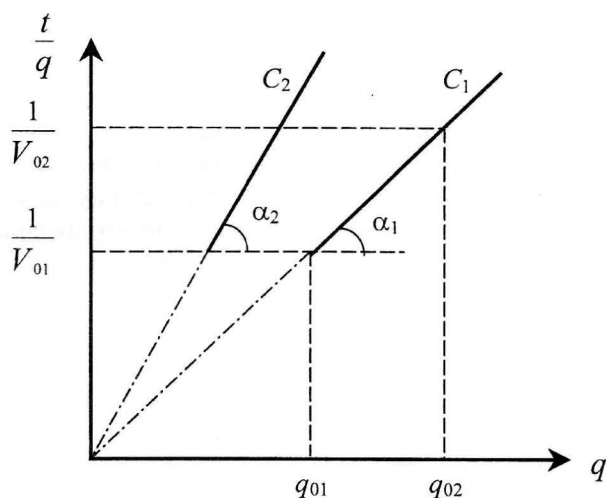


Рис. 2.6. К объяснению наличия объема (прямого участка) при фильтровании воды через мембранные фильтры и обработке результатов в координатах t/q от q

2.5.5. Индексы контроля биологического загрязнения

Для контроля биологических загрязнений используются различные методы: АОС-test – биологическое потребление кислорода и BFR (Biofilm Formation Rate) – мониторинг биологического роста. Для выяснения наличия биопленки в аппаратах используют методику определения интенсивности потребления кислорода SOCR для доказательства наличия и количественной оценки биомассы в аппарате [5].

Методики оценивают потенциальную способность воды к биологическому загрязнению. Например, в работе [11] сообщается, что наличие в исходной воде органических ингибиторов, дозируемых для предотвращения осадкообразования, провоцирует образование биопленки. Описанные индексы биологических загрязнений лишь качественно свидетельствуют о наличии загрязнений

или их возможном появлении, не давая возможность сделать прогноз их влияния на работу мембранной установки. Попытка описать процесс накопления биопленки на основе экспериментальных данных и предложить методику прогноза снижения производительности мембран дана в [11].

2.5.6. Пилотные испытания установок

Для контроля осадкообразования наиболее приемлемым и доступным путем является путь пилотных испытаний. До пуска крупного объекта и во время его работы проводятся наблюдения за работой пилотной установки. В процессе работы производятся контрольные вскрытия мембранных аппаратов, позволяющие точно поставить диагноз и определить виды осадков и динамику их роста. Например, при работе крупнейшей в мире нанофильтрационной установки производительностью 10 000 м³/ч для доочистки водопроводной воды в пригороде Парижа Mery-sur-Oise [1] проводились наблюдения за пилотной установкой. Как показали исследования, накапливаемые загрязнения в основном представляли собой смесь органических и коллоидных отложений. Весной происходили «вспышки» образования биологических отложений. Важным выводом из пилотных наблюдений, описанных в [1], является то, что не все органические загрязнения удаляются с поверхности мембран с помощью химических промывок.

Пилотные испытания модулей в промышленных условиях предлагаются и в качестве методики (индекса) оценки качества воды. Такой является, например, методика «Test Guard» – методика оценки загрязняемости мембран. В соответствии с этой методикой используются мини-модули, устанавливаемые на концентрате установки, находясь в наихудших условиях с точки зрения осадкообразования. Изменение показателей работы мини-модулей является сигналом, что установка работает в «опасных» условиях. Такие тест-модули обычно используются для оптимизации подбора наиболее эффективных значений кратности концентрирования (величины выхода фильтрата), для оценки эффективности действия ингибиторов и других методов предотвращения осадкообразования.

2.6. Совершенствование конструкций аппаратов и разработка новых типов мембран

Знания о природе загрязнения, закономерностях и механизмах этого процесса заставляют искать пути преодоления этого явления. Причем в последнее время борьба с этим явлением перестает быть прямой – непосредственно с помощью предочистки.

Проведенные исследования и накопленный опыт показывают, что состав мембран, конструкции аппаратов и загрязнения – процессы взаимосвязанные. Поэтому в настоящее время большое значение приобретает применение мем-

бран с новым составом, поверхностным зарядом, поверхностными свойствами, позволяющими снизить загрязнение, изменить сорбционные свойства, создать хлоростойкие мембраны [9, 10, 19, 22, 25].

Современные исследования ведутся в области расширения области применения нанофильтрации – использования ее для прямой очистки вод из поверхностных источников, снижения чувствительности нанофильтрационных мембран к загрязнению взвешенными веществами.

Огромное значение имеют конструкции аппаратов, позволяющие удачно избежать застойных зон. Например, фирма Norit (Нидерланды) осваивает нанофильтрационные аппараты на основе капиллярных мембран и технологии очистки с их помощью поверхностных вод напрямую, без предочистки, с использованием гидравлических промывок [24].

Стойкость к загрязнению обеспечивается конфигурацией мембран – трубчатая форма в виде полых волокон (капилляров), что полностью исключает застойные зоны. Удаление накапливающихся на внутренней поверхности капилляров осадков взвешенных веществ производится регулярно с помощью гидравлических промывок («продувок») со сбросом давления.

Для очистки поверхностных вод с высокой цветностью также эффективно применяют аппараты с трубчатыми нанофильтрационными мембранами. Такие установки, разработанные фирмой PCI (Великобритания), начинают широко применяться и хорошо зарекомендовали себя в эксплуатации. Технология очистки воды с применением трубчатых мембран получила название «Fyne Process». Используются трубчатые мембраны диаметром 12 мм из триацетата целлюлозы. Технология предполагает обработку поверхностной воды без предочистки. Химические регенерации мембран производятся редко, в основном применяется механическая очистка мембран.

2.7. Технологические схемы установок обратного осмоса и ультрафильтрации

2.7.1. Система обратного осмоса

2.7.1.1. Общие положения

В настоящее время имеются многочисленные литературные данные о работе обратноосмотических установок по опреснению подземных и морских вод [1–23]. Установки изготавливаются различными фирмами и различаются как по конструкциям применяющихся опреснительных аппаратов, так и по технологическим схемам обработки воды.

Среди большого разнообразия установок и информации о них, часто рекламного характера, трудно отдать предпочтение той или иной конструкции аппаратов или технологии. Между тем часто возникает вопрос о выборе техноло-

гии опреснения соленой воды того или иного состава. Поэтому, обобщив опыт создания технологий опреснения, важно уметь дать критическую оценку той или иной технологии и знать ее возможности.

В обзорах, проведенных Ф.Н. Карелиным [2], классификация существующих опреснительных установок проведена в соответствии с типами опресняемых вод, например: схемы установок для обессоливания подземных вод, схемы установок для обессоливания морских вод и т.д. Однако, как показывает обзор литературы, для обессоливания одного и того же типа вод имеются различные технологии, разработанные специалистами различных фирм.

Одной из наиболее серьезных проблем эксплуатации обратноосмотических опреснительных установок является образование на мембранах осадков малорастворимых в воде веществ, главным образом сульфата и карбоната кальция. Поэтому технологические схемы предварительной обработки воды перед ее подачей на обратноосмотическую установку обязательно включают в себя мероприятия по борьбе с этим видом отложений. Для их предотвращения используются следующие методы [12, 13]:

1 – снижение концентрации кальция в исходной воде с помощью ионообменного или реагентного умягчения;

2 – снижение щелочности исходной воды с помощью подкисления для предотвращения выпадения карбоната кальция;

3 – использование различных ингибиторов для предотвращения образования осадков;

4 – поддержание таких условий ведения процесса, при которых концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в концентрате не превышают пределов их растворимости [14, 15].

Поскольку схемы предварительной подготовки воды являются прямым отражением требуемых мероприятий по борьбе с осадкообразованием, то целесообразно рассмотреть существующие схемы установок, провести их сравнительную оценку с экономической и технологической точек зрения.

Как показывает опыт опреснения подземных вод, существуют установки как с предварительным умягчением воды, так и без, где в исходную воду дозируются кислота и ингибиторы. Встречаются также схемы с использованием только ингибиторов, и даже вообще безреагентные схемы. Для того чтобы дать оценку каждой из схем и определить ее достоинства и недостатки, в настоящем обзоре сделана попытка классифицировать установки по принципу создания технологии предварительной обработки воды, например: установки с подкислением и дозированием ингибиторов, установки с предварительным умягчением и т.д.

Поскольку установки производятся различными фирмами, опирающимися на свой многолетний опыт эксплуатации и часто использующими аппараты своих конструкций, в обзоре сделана попытка обобщить опыт ведущих фирм и охарактеризовать взгляды специалистов на решение проблемы осадков малорастворимых в воде веществ. В настоящее время во всем мире при комплекто-

вании обратноосмотических установок используются следующие типы опреснительных аппаратов: половолоконные модули (Дюпон и Дау Кемикл), рулонные элементы (Нитто-Гидранавтик, Торей, Флуид Системс, Дюпон, ДДС), а также фильтр-прессные плоско-рамные аппараты (ДДС и ГКСС). Для каждого типа аппаратов фирмы-изготовители устанавливают свои требования по предварительной обработке воды. Проблемы, связанные с эксплуатацией установок, рассматриваются представителями разных фирм под несколько различными углами зрения, анализ которых составляет часть настоящей работы.

2.7.1.2. Схемы опреснения с подкислением и дозированием ингибиторов

Как известно, необходимость дозирования кислоты и ингибиторов диктуется опасностью образования в аппаратах осадков малорастворимых соединений, которые пагубно влияют на все показатели опреснения.

Можно предположить, что неуклонное соблюдение этих требований является надежной гарантией стабильной работы установок. Между тем в схемах компоновки всех установок предусмотрены баки для реагентной промывки аппаратов и промывные насосы. Это говорит о том, что все установки склонны к образованию осадков.

Расхождения во взглядах на обоснование стабильной работы опреснительных установок проявляются у различных специалистов при обосновании рекомендуемых доз реагентов, а также кратности концентрирования исходной воды.

Главным технологическим требованием по эксплуатации является поддержание таких пределов концентрирования, при которых концентрации малорастворимых веществ в концентрате не превышают пределов растворимости [14–16].

Однако, несмотря на соблюдение условия непревышения растворимости по сульфату кальция в концентрате, в большинстве случаев в исходную воду одновременно дозируются ингибиторы – главным образом гексаметафосфат натрия (ГМФН). К сожалению, почти никто из исследователей не старается объяснить данное противоречие: почему при соблюдении условий непревышения растворимости по гипсу в концентрате в исходную воду одновременно дозируется ингибитор?

Из всех просмотренных литературных источников только в [16] говорится, что гексаметафосфат натрия или другие ингибиторы дозируются как «предохранительная мера», чтобы задержать осадкообразование на случай, если в мембранных аппаратах существуют местные пересыщения. Эта главная мысль, означающая, что основной источник зарождения осадка лежит в конструктивных особенностях аппаратов, даже в отсутствие пересыщения по сульфату кальция, что не принимается большинством специалистов в расчет. Авторами [16] делается вывод, что работа при значениях концентрирования по CaSO_4 выше расчетных даже при использовании ингибиторов становится опасной с точки зрения снижения срока службы мембранных аппаратов вследствие осадкообразования и целесообразность такой работы должна быть обоснована специальными исследованиями.

Другими авторами [17] отмечается, что предел эффективности (максимальное значение пересыщения по сульфату кальция, которое допускается поддерживать в концентрате установки, делая ее работу безопасной, т.е. не вызывая осадкообразования) часто очень трудно предсказать, но он редко превышает удвоенную концентрацию насыщения по сульфату кальция. Некоторыми специалистами [16, 17] высказывается предположение, что системы обратного осмоса, использующие рулонные фильтрующие элементы, могут удовлетворительно работать при индексе насыщения по сульфату кальция в концентрате вплоть до значения 2,2. Индекс насыщения [7] определяется как

$$\frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{K_{sp}}, \text{ где } [Ca^{2+}], [SO_4^{2-}] - \text{концентрации ионов } Ca^{2+} \text{ и } SO_4^{2-}, \text{ выра-$$

женные в моль/л, K_{sp} – значение термодинамической константы растворимости (моль/л)², определяемое по [57].

Авторами [17] также предполагается, что при использовании новых, более эффективных ингибиторов (например, Flocon-100) значение индекса насыщения концентрата по сульфату кальция можно увеличить до 2,5. Возможность вести процесс опреснения в режиме пересыщения по сульфату кальция может в ряде случаев позволить отказаться от умягчительной стадии предподготовки и значительно сократить капитальные и эксплуатационные затраты на установку. Однако, несмотря на оптимистические прогнозы авторов рассматриваемых работ, превышение пределов насыщения в концентрате действующих установок практически нигде не практикуется. Вывод о надежности рулонных элементов и возможности их работы в жестких условиях пересыщения сделан на основании эксперимента, описанного в [16] и подробно рассмотренного в гл. 3 настоящей монографии.

Если учесть замечание авторов [16] о локальных (местных) пересыщениях, то требование не превышать пределы растворимости оказывается весьма условным, так как не известны площади застойных областей, не изучено превышение концентрации раствора в них по сравнению с концентрацией на выходе из аппарата. Значение растворимости сульфата кальция зависит от выбранной методики расчета, и расхождение в результатах расчетов по разным методикам может составлять 15–20%.

При наличии местных пересыщений в аппаратах почти всегда может существовать опасность образования осадка, при этом дозирование в исходную воду ингибитора может не полностью предотвратить, а лишь замедлить рост отложений [12, 13]. Можно предположить, что условия образования осадка в застойных областях характеризуются высокими концентрациями, превышающими в несколько раз равновесную. Этим можно объяснить, что описываемые незначительные увеличения концентрации на выходе установок (соответствующие пересыщению концентрата по гипсу в 1,2–1,5 раза) при условии дозирования ингибитора в исходную воду незначительно изменяют скорость осадкообразования.

Проведенный анализ литературных данных, а также обзора, проведенного Ф.Н. Карелиным [2]), показывает, что нет единых требований к качеству воды, подаваемой на обратноосмотическую установку, на выбор дозы ингибиторов, не существует единой методики расчета предельного концентрирования исходного раствора для предотвращения отложений.

Многообразие схем предварительной обработки воды привело авторов обзоров к выводам, что для каждого конкретного случая должна разрабатываться отдельная технологическая схема.

Очевидно, разработанные технологии часто не учитывают особенностей конструкций используемых аппаратов, хотя именно знание условий роста осадков должно лежать в основе создания методов борьбы с отложениями этого вида.

2.7.1.3. Схемы опреснения морской воды

При изучении ряда технологий предварительной обработки морской (высокоминерализованной) воды перед установками обратноосмотического опреснения обнаруживается следующее противоречие: существуют станции как с применением ингибиторов, так и без. При этом анализ параметров работы установок (общее солесодержание исходной воды, индекс насыщения концентрата по сульфату кальция, тип аппаратов, величина выхода фильтрата) не позволяет выявить закономерности и логику авторов в подходе к разработке схем предварительной обработки воды.

Очевидно, вследствие высокого солесодержания исходной воды (30–40 г/л и выше) в расчет принимаются следующие обстоятельства:

1) производительность мембран уменьшается с повышением солесодержания опресняемой воды, и выход фильтрата составляет обычно 30%;

2) значение произведения $[Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}]$ в концентрате не доходит до значения K_{sp} при таких высоких солесодержаниях;

3) даже при наличии застойных областей в аппаратах вследствие высокого солесодержания раствора и уменьшения производительности мембран достигаемая величина пересыщения по сульфату кальция окажется гораздо ниже, чем в случае опреснения маломинерализованной воды, результатом чего будут меньшие скорости осадкообразования.

В публикациях не всегда упоминается, что в схеме установки имеется узел регенерации (промывки) аппаратов. Между тем отмывки производятся регулярно (в случае [18] – от 1 раза в 6 недель до 1 раза в 2 месяца), что говорит о возможности роста осадка в аппаратах даже из далеких от насыщения растворов.

Расхождения наблюдаются также и в дозах подкисления исходной воды. Как отмечается Марквардтом (фирма «Хагер Эльзассер» [19]), пока не существует обоснования доз подкисления морской воды для предотвращения выпадения карбоната кальция, а индекс Ланжелье не годится для оценки стабильности

воды с высоким содержанием. Низкие дозы кислоты (6–10 мг/л), встречающиеся в ряде случаев [18] и уменьшающие общую щелочность воды на величину 0,1–0,2 от ее первоначального значения, вообще не имеют смысла. Поскольку растворимость карбоната кальция увеличивается с увеличением содержания, во многих случаях можно обойтись без подкисления исходной воды.

2.7.1.4. Схемы с предварительным умягчением исходной воды

Предварительное умягчение представляется в обзорах [2, 12] как один из методов борьбы с осадками сульфата и карбоната кальция.

В публикациях встречаются различные методы умягчения:

1. Реагентные:

- а) известковый или известково-содовый метод;
- б) магнезиальное умягчение;
- в) известкование с добавкой каустической соды в контактном реакторе.

2. Ионообменные:

- а) натрий-катионирование;
- б) натрий-катионирование с загрузкой из цеолита;
- в) Н-катионирование (с голодной регенерацией);
- г) в [8] описывается специальная технология по удалению сульфат-ионов с помощью сульфат-селективных анионообменных смол.

Анализ концентрата установок подтверждает, что умягчение в схеме реагентной предподготовки служит не для предотвращения осадков, а является средством добиться более высоких значений выхода по фильтрату. Как подчеркивается в [20], критерием для выбора величины выхода по фильтрату остается предел насыщения воды по сульфату кальция. Поэтому во многих случаях опасность выпадения осадков после описанной предочистки оказывается не меньшей, чем без умягчения.

2.7.1.5. Схемы с применением ингибирующих веществ

Существующие схемы предварительной обработки воды с дозированием кислоты и ингибиторов достаточно эффективны, однако существует ряд проблем, требующих решения и дополнительных исследований.

Недостатки принятых схем связаны с проблемами подкисления: коррозия оборудования, требования техники безопасности, требования по величине рН сбросного концентрата с точки зрения охраны окружающей среды, трудности доставки кислоты, необходимость стабилизационной обработки фильтрата установок и др. Гексаметафосфат натрия также имеет ограниченную эффективность по предотвращению отложений сульфата кальция, кроме того, область его применения ограничивается требованиями по допустимому содержанию фосфатов в концентратах установок, предназначенных для

сброса в водоемы. В настоящее время крупными зарубежными фирмами ведется поиск новых ингибиторов, способных задерживать рост как сульфата, так и карбоната кальция, имеющих более высокую эффективность, чем ГМФН. Уже имеются крупные установки, использующие новые ингибиторы [18], схема предварительной обработки которых позволяет обойтись без подкисления. Подробно вопросы разработки и применения новых ингибиторов рассмотрены в гл. 3.

2.7.1.6. Безреагентные схемы установок обратного осмоса

Говоря о важности проблемы борьбы с осадками, большинство авторов не делает разграничений по конструкциям аппаратов, считая, что проблема эта общая для всех мембранных систем. Между тем имеются противоположные мнения.

Публикации фирм ДДС (Дания) и ГКСС (ФРГ) 1983–1988 гг. описывают опыт эксплуатации опреснительных установок с аппаратами типа фильтр-пресс, производящимися этими фирмами.

Основные выводы, которые сделаны представителями этих фирм на основании опыта эксплуатации своих установок, — возможность полного или частичного отказа от реагентов (кислоты и ингибиторов) при опреснении подземных и морских вод.

Конфигурация напорного канала в плоско-рамной конструкции аппаратов типа фильтр-пресс, по мнению специалистов, обеспечивает равномерное распределение потока по всей площади мембран. Благодаря минимальному количеству «мертвых», т.е. застойных, областей, как сообщается в [21], осадкообразование в таких аппаратах также сводится к минимуму, и в ряде случаев можно отказаться от предварительного дозирования реагентов в обрабатываемую воду. Как единственный метод предотвращения отложений на мембранах фирма ДДС использует регулярные промывки (раз в неделю или раз в месяц). Эта фирма поставляет в страны Среднего Востока опреснительные установки малой и средней производительности. В аппаратах используются тонкопленочные композитные мембраны, устойчивые к высоким температурам (до 80 °С) и выдерживающие диапазон рН от 1 до 5 [21].

Если в течение многих лет аппараты с мембранами в виде полого волокна и рулонные элементы доминировали в установках для опреснения на мировом рынке, то в последние годы интерес к фильтр-прессным конструкциям мембранных аппаратов увеличивается. По мнению представителей фирмы ДДС, их установки могут быть вполне конкурентоспособными для производительностей до 5000 м³/сут как по капитальным, так и по эксплуатационным затратам.

Несмотря на рекламу, анализ схем предподготовки установок фирмы ДДС [21] показал, что в большинстве случаев опреснения подземных вод все-таки имеет место дозирование в исходную волю кислоты и ингибиторов.

2.7.1.7. Схемы предварительной обработки воды для предотвращения образования на мембранах осадков коллоидных и органических веществ

При опреснении природных и сточных вод опасность образования на мембранах осадков коллоидных и взвешенных веществ стоит особенно остро. Кроме того, не исключено вредное влияние на показатели работы мембран наличия в воде растворенных органических соединений.

Высокое качество подаваемой на обратноосмотические установки воды достигается за счет сложной ее обработки на многих ступенях очистки. Различные схемы предварительной обработки воды подробно описаны в работах [19, 22].

Однако эти схемы включают в себя в основном сходные сооружения, работа которых основана на известных процессах. Из них главной стадией предварительной обработки является коагулирование загрязнений.

Коагуляция обычно проводится в осветлителях. Для интенсификации этого процесса иногда проводят предварительное хлорирование для окисления растворенного железа или марганца, что облегчает их последующее удаление.

Коагулирование часто совмещают с известково-содовым умягчением в осветлителе. В работе [22] сообщается об эффективном процессе коагулирования и флокулирования с помощью дозирования катионного флокулянта непосредственно в трубопровод перед фильтрами. Такой метод часто используется при подготовке морской воды. Однако, как было показано в [23], в случае содержания в воде гуминовых кислот, использование катионных флокулянтов ведет к образованию осадков. Стадия фильтрования всегда обязательно следует после коагулирования.

Особую проблему могут составлять растворенные в воде органические соединения – хлорорганические соединения, гуминовые кислоты, фульвокислоты и др.

Причиной снижения производительности авторы исследований [24] считают коллоидные глинистые частицы, а также органические соединения – гуминовые кислоты и фульвокислоты.

Кроме того, растворенные в воде тригалометаны (продукты хлорирования), по мнению авторов [24], также могут влиять на снижение производительности мембран.

Как показывают результаты работы [24], известные методы оценки качества воды, такие как мутность или SDI, не могут прогнозировать процесса образования на мембранах осадков микроскопических частиц. Требуется метод более совершенный, чем существующие, для оценки размеров, зарядов и концентраций коллоидных веществ, способных осаждаться на обратноосмотических мембранах. Пока не разработана такая методика, для каждого конкретного случая требуются долговременные испытания установок в производственных условиях.

В последнее время сообщается об опыте фирм PCI (Великобритания) и Norit (Нидерланды) применения трубчатых аппаратов для обработки поверхностных вод без предочистки. Эффект работы достигается применением аппаратов без застойных зон (см. гл. 3).

2.7.1.8. Исследования химического состава осадков коллоидных и органических веществ

В поступающей на обессоливающие установки воде обязательно содержатся частицы той или иной степени дисперсности. Диапазоны размеров частиц различных веществ, встречающихся в природных водах, представлены в *табл. 2.5* [25].

Анализ осадков, накопленных на мембранах в процессе эксплуатации, проводился в ряде работ [26–28].

С помощью рентгеноструктурного анализа определялся минеральный состав осадков, в основном определялась природа глинистых частиц. Такой анализ позволил определить алюмосиликаты (каолинит), кварц, полевой шпат, кальцит, ферригидрит.

С помощью растворения осадка определяются концентрации металлических ионов, силикатов, фосфора. С помощью методов газовой хроматографии могут быть определены концентрации азота, серы, углерода. Органические соединения определяются с помощью методов инфракрасной спектроскопии. Кроме того, количественные анализы проводятся с помощью пламенной фотометрии, плазменной оптической спектроскопии и титрования. Однако данные о составе осадка не дают представлений о склонности различных веществ, содержащихся в воде, к осадкообразованию.

2.7.2. Системы ультрафильтрации

2.7.2.1. Основы ультрафильтрационной технологии

Важной задачей при работе ультрафильтрационных установок является контроль и управление процессом накопления загрязнений на мембранах. Решение этой задачи заключается, во-первых, в создании такого режима работы мембранных аппаратов, при котором загрязнение мембран было бы минимальным, а во-вторых, в выборе подходящего материала мембраны, который был бы наименее чувствителен к загрязнениям, характерным для данного состава исходной воды. Кроме того, сама конструкция мембранного элемента должна позволять проводить гидравлические промывки мембраны с максимальной эффективностью.

Для борьбы с ростом осадка над поверхностью мембраны создают дополнительный поток из обрабатываемой жидкости, который размывает накапливающийся осадок. Жидкость (концентрат), содержащая удаленные с поверхности мембраны загрязнения, выводится из разделительного аппарата. Для более эффективного удаления загрязнений с поверхности и из пор мембраны используют метод обратных промывок, при котором очищенную воду (фильтрат) пропускают через мембрану в направлении, обратном направлению фильтрования. Такие промывки производятся чаще, чем промывки обычных фильтров с зернистой загрузкой – для ультрафильтрационных мембран, предназначенных для очистки поверхностных вод, их частота колеблется от 1 до 4 раз в час, но продолжительность промывки составляет всего 10–60 секунд, поэтому объем сбрасываемой воды не превышает 5% от объема фильтрата.

Таблица 2.5

Диазоны размеров частиц различных веществ, встречающихся в природных и сточных водах

Размеры, мкм	Ионный уровень	Молекулярный уровень	Макромолекулярный уровень	Уровень микрочастиц	Уровень макрочастиц
	0,01	0,01	0,1	1,0	100 1000
Приблизительный молекулярный вес	100–200	1000–10 000	20 000– 100 000	500 000	
Диапазон размеров частиц различных веществ, содержащихся в воде	СОЛИ ↓ ИОНЫ ↓ МЕТАЛЛОВ	ВИРУСЫ ↓ ГУМИНОВЫЕ		БАКТЕРИИ ↓ ВОДОРОСЛИ ↓ ГЛИНЫ ↓ АСБЕСТОВЫЕ ВОЛОКНА	ИЛ ↓ ПЕСОК
Процесс разделения	ОБРАТНЫЙ ОСМОС	НАНОФИЛЬТРАЦИЯ	МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ	ТРАДИЦИОННЫЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ	

Для мембранной очистки наиболее важными являются следующие свойства органических соединений: природа их образования, гидрофильность, заряд в водных растворах, распределение по молярному весу. Кроме того, необходимо учитывать водородный показатель, общее солесодержание и жесткость воды. Эти показатели качества природных вод вместе со свойствами органических веществ влияют на селективные свойства и загрязнение мембран.

2.7.2.2. Технологические схемы (Сравнение различных режимов работы ультрафильтрационных аппаратов)

В зависимости от режима течения жидкости в мембранном модуле существуют три основные схемы работы ультрафильтрационных установок (рис. 2.7): с поперечным потоком (cross-flow) (рис. 2.7, а), с частичным сбросом концентрата (feed-and-bleed) и с тупиковой фильтрацией (dead-end).

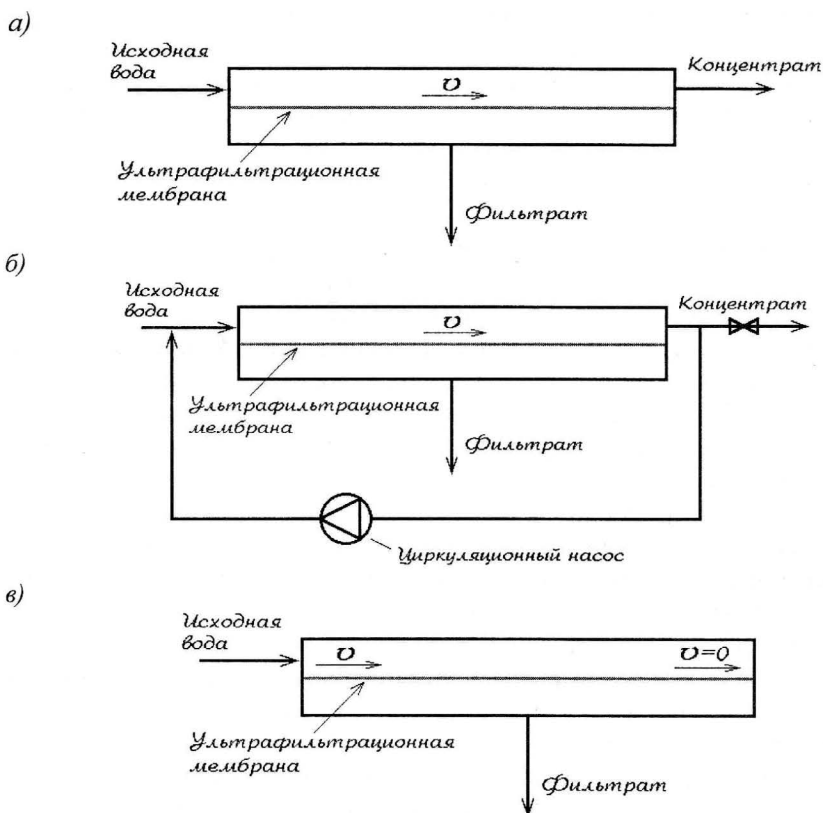


Рис. 2.7. Основные схемы работы ультрафильтрационных установок:
а – режим с поперечным потоком; б – режим с частичным сбросом концентрата;
в – тупиковый режим

При двух первых режимах исходная жидкость течет параллельно поверхности мембраны, при этом часть жидкости, называемая фильтратом, проходит через мембрану, а оставшийся объем вместе с задержанными загрязнениями выводится из мембранного модуля. При таком режиме работы необходимо поддерживать высокую скорость потока жидкости над поверхностью мембраны, чтобы задержанные загрязнения не осаждались на поверхности мембраны, а находились во взвешенном состоянии. В этом случае удастся избежать роста осадка на поверхности мембраны и тем самым обеспечить продолжительную непрерывную работу мембранного модуля. При наличии поперечного потока уменьшение производительности мембраны после образования первоначально-го слоя осадка может происходить лишь за счет его уплотнения, агрегации частиц и изменения фракционного состава осадка в сторону более тонкодисперсных частиц.

Для сокращения объемов сбрасываемой воды и увеличения скорости потока широкое распространение получили схемы с рециркуляцией концентрата (рис. 2.7, б). В этом случае сбрасываемая из мембранного модуля жидкость повторно направляется на его вход. Для предотвращения роста концентрации загрязнений в рециркуляционной линии из нее постоянно или периодически выводится часть жидкости. Основной недостаток описанных схем – повышенные затраты электроэнергии на перекачивание жидкости, относительно высокий объем сбрасываемой воды, а также необходимость сооружения рециркуляционных контуров.

Указанных недостатков лишена схема с тупиковой фильтрацией (рис. 2.7, в), где весь объем исходной жидкости профильтровывается через мембрану, а для удаления образовавшегося по поверхности мембраны слоя загрязнений используют периодические обратные и прямые промывки. Для повышения эффективности этой процедуры может использоваться последовательная комбинация прямой и обратной промывок. При равных затратах промывной воды такой режим восстановления производительности мембранных аппаратов оказывается более эффективным.

При сравнении тупикового и поперечнопоточного режима в отношении качества очистки следует учитывать две тенденции: с одной стороны, при работе с поперечным потоком уменьшается влияние концентрационной поляризации и часть загрязнений постоянно выводится из объема воды над мембраной; с другой стороны, при тупиковой фильтрации образуется слой осадка, который сам по себе обладает задерживающими свойствами. Поэтому суммарный эффект будет зависеть от вида загрязнений и меняться, например, при добавлении коагулянта в исходную воду.

Очевидно, что для вод с высоким содержанием взвешенных веществ или при добавлении больших количеств коагулянта тупиковый режим оказывается неэффективным из-за интенсивного осадкообразования на поверхности мембраны. Однако для поверхностных вод с невысокой мутностью и подземных вод с содержанием железа до 20–30 мг/л применение тупикового режима ока-

зывается наиболее предпочтительным. Проведенное нами предварительное сравнение двух режимов фильтрования – с тупиковым и с поперечным потоком – показало, что транзитный поток в диапазоне скоростей от 0,5 до 2 м/с не оказывает существенного влияния на падение производительности мембран. Это можно объяснить двумя причинами: во-первых, при обработке воды с невысоким содержанием взвешенных веществ на поверхности мембран образуется тонкий слой рыхлого осадка, который оказывает незначительное сопротивление транзитному потоку. Во-вторых, основное падение производительности в течение фильтроцикла происходит за счет закупоривания пор. Своевременное проведение обратных промывок будет препятствовать накоплению значительных количеств осадка и его уплотнению.

Сравнивая тупиковый и поперечнопоточный режимы, основное внимание обращают на полезную производительность системы и потребление энергии. По разным данным для систем с тупиковой фильтрацией полезная производительность варьируется соответственно от 55–80% до 90–98%, а для режима с поперечным потоком – от 75–90% до 90–96%, и в целом тупиковый режим оказывается более экономичным. Однако при тупиковой фильтрации средняя производительность мембран ниже, что увеличивает капитальные затраты на сооружение системы очистки. Для схемы с поперечным потоком сооружение циркуляционного контура требует дополнительных капитальных затрат. Важным фактором является потребление электроэнергии: для тупиковой фильтрации оно составляет около $0,18\text{--}0,22 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ – это значительно меньше, чем для фильтрации с транзитным потоком, – $0,54\text{--}0,72 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$.

2.7.2.3. Теоретические основы процесса ультрафильтрации.

Борьба с осадкообразованием

Производительность ультрафильтрационного мембранного аппарата при работе в тупиковом режиме описывается в общем виде следующей зависимостью

$$Q = \frac{\Delta P \cdot S}{\mu \cdot (R_m + R_z + R_{oc})}, \quad (2.10)$$

где ΔP – разница давлений над и под мембраной (исходной воды и фильтрата); S – площадь мембран в аппарате; μ – динамическая вязкость воды; R_m – сопротивление мембраны; R_z – дополнительное сопротивление мембраны за счет закупоривания ее пор; R_{oc} – сопротивление осадка на поверхности мембраны.

Изучение экспериментальных зависимостей падения производительности мембран, полученных различными исследователями, показало, что наилучшим образом они отражаются следующим уравнением

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \cdot e^{-at} + \frac{\Delta P}{\mu \cdot \sqrt{(R_m + R_3)^2 + 2bt}} \cdot (1 - e^{-at}), \quad (2.11)$$

где a – коэффициент, описывающий процесс закупоривания пор:

$$a = \frac{\alpha \cdot \Delta P \cdot C_{исх}}{\mu \cdot R_m}, \quad (2.12)$$

где $C_{исх}$ – концентрация загрязнений в исходной воде, b – коэффициент, описывающий образование осадка:

$$b = r_m \cdot C_{исх} \cdot (\Delta P / \mu), \quad (2.13)$$

где r_m – удельное сопротивление осадка.

В результате адсорбции на мембране различных загрязнений ее производительность постепенно уменьшается, что описывается зависимостью

$$R_m = R_{m0} \cdot (1 + k_{адс} \cdot (1 - e^{-pt})), \quad (2.14)$$

где R_{m0} – сопротивление чистой мембраны; $k_{адс}$ – коэффициент пропорциональности, показывающей увеличение сопротивления мембраны за счет адсорбции загрязнений в зависимости от их концентрации в исходной воде; p – коэффициент скорости адсорбции.

Величина R_3 зависит от соотношения размеров частиц и пор мембраны, и ее абсолютное значение увеличивается для более тонкопористых мембран. Тем не менее при микрофильтрации процесс забивания пор носит наиболее значительный характер, поскольку сопротивление мембраны больше, несмотря на то, что относительное падение производительности в течение стадии закупоривания пор намного меньше.

Необходимо отметить, что природная вода – это сложная смесь частиц различной степени дисперсности: от молекул гуминовых кислот до глинистых частичек, поэтому в ней всегда будут присутствовать частицы, соизмеримые с порами ультрафильтрационных мембран. Поэтому полностью избежать стадии закупоривания пор путем подбора размера пор мембраны невозможно.

Расчет полезной производительности мембранной установки производится по следующей формуле

$$J = \frac{\int_0^{t_{\phi}} J_{\phi} \cdot dt - \int_0^{t_{\text{пр}}} J_{\text{пр}} \cdot dt}{t_{\phi} + t_{\text{пр}} + (t_{\text{прост}})}, \quad (2.15)$$

где J_{ϕ} , $J_{\text{пр}}$ – расход воды при фильтрации и обратной промывке; t_{ϕ} , $t_{\text{пр}}$ – продолжительность фильтроцикла и обратной промывки.

Стабильной работы установок добиваются путем дозирования оксидантов при обратной промывке или добавлением активированного угля в исходную воду. Для снижения частоты химических промывок используют автоматические системы контроля, которые в зависимости от мутности исходной воды и перепада давления на мембранных аппаратах регулируют по заданному алгоритму режим работы установки – поток через мембраны, частоту и длительность обратных промывок.

Эффективность обратной промывки зависит от состава исходной воды, интенсивности промывки (давления и длительности обратной промывки) и интервала между промывками (продолжительность фильтроцикла). Исследования по оптимизации ставят целью определить наиболее оптимальные величины продолжительностей фильтроцикла и промывки для различного состава обрабатываемой воды. Значения вышеупомянутых параметров должны соответствовать наибольшему количеству очищенной воды, полученной в течение заданного времени, которое вычисляется как разность между объемами фильтрата и воды, затраченной на промывки.

ГЛАВА 3. СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАТНОГО ОСМОСА, НАНОФИЛЬТРАЦИИ, УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ НА МЕМБРАНАХ

3.1. Образование на мембранах осадков малорастворимых в воде солей (сульфата и карбоната кальция)

3.1.1. Общие положения

Как известно, основной причиной образования осадков малорастворимых веществ является пересыщение раствора, т.е. состояние системы, при котором содержание данной соли в воде превышает предел его растворимости.

Большинство исследователей считает, что пересыщение раствора в процессе обратного осмоса возникает в основном в связи с явлением концентрационной поляризации у поверхности мембран и концентрированием раствора в аппаратах [28–30].

Главной целью проведенных автором научных исследований являлось изучение механизма образования осадка, возможность расчета скоростей роста осадка и прогнозирование изменения показателей работы мембран вследствие роста отложений. Такие знания закономерностей процесса дадут возможность подбирать правильные условия эксплуатации установок, по-новому подходить к разработке систем обратного осмоса и проведению экспериментальных исследований. Недостаточность теоретических и экспериментальных исследований, как отмечается в [32], объясняет эмпирический подход к решению проблемы на практике, основанный больше на опыте эксплуатации установок, чем на знании процесса.

Известные методы борьбы с осадкообразованием (ограничение кратностей концентрирования исходной воды в установках за пределами растворимости по гипсу, использование ингибиторов роста отложений, снижения уровня концентрационной поляризации в камерах путем создания высоких скоростей потока раствора и применения турбулизаторов) не всегда дают ожидаемый эффект и также требуют теоретического осмысления.

Так, имеются работы по определению растворимости сульфата кальция в многокомпонентных растворах [9, 10] и на основании вычисленных значений растворимости и заданных уровней концентрационной поляризации подбираются такие кратности концентрирования в аппаратах, при которых превышения предела насыщения по этому веществу не происходит [16]. При этом, как обсуждалось в гл. 2, не известен уровень концентрационной поляризации и его обоснование. В исследованиях ингибирующей способности различных веществ также имеется ряд нерешенных проблем, главной из которых является незна-

ние условий образования осадков сульфата и карбоната кальция при обратно-осмотическом опреснении. Противоречия имеются и во взглядах на роль турбулизаторов в предотвращении осадкообразования. С одной стороны, имеется прямое подтверждение эффективности перемешивания раствора, с другой – результаты работ Митсоянниса и др. [28, 29] свидетельствуют, что выпадение осадков происходит и в системах с хорошим перемешиванием раствора у поверхности мембраны. Такие противоречия часто вызваны применением различных экспериментальных методик, не всегда правильно моделирующих процесс. Так, в опытах Митсоянниса концентрирование раствора происходило в замкнутом объеме экспериментальной ячейки в результате отвода фильтрата, и пересыщенный по сульфату кальция раствор выдерживался в объеме ячейки несколько часов до достижения двухкратного значения степени пересыщения по сульфату кальция.

В основе теоретических моделей, описывающих процесс роста отложений сульфата кальция, лежит определение степени пересыщения раствора по сульфату кальция, которое достигается в результате его концентрирования в аппарате [28–30]. Исходя из значения степени пересыщения вычисляют скорости гетерогенного зародышеобразования на поверхности мембраны и роста кристаллов [30, 31], в зависимости от массы выросших кристаллов определяют сопротивление слоя кристаллического осадка и снижение вследствие этого удельной производительности мембран [30, 32]. Исследователи по-разному подходят к моделированию процесса, давая различные описания процесса массопереноса с учетом кинетики роста осадка и предлагая различные механизмы формирования слоя отложений и влияния его на снижение производительности мембран. Описанный механизм роста сульфатных отложений соответствует разработанным ранее моделям роста осадка на греющих поверхностях теплообменников, описанных в работах [33, 34].

Между тем результаты лабораторных исследований и эксплуатация опытных установок ставят описанную выше точку зрения на механизм роста осадка под сомнение. Малая степень пересыщения, которая имеет место при обратно-осмотическом опреснении, может не являться причиной зародышеобразования, так как растворы сульфата кальция, как известно, обладают большой стабильностью при малых степенях пересыщения. Явление гетерогенного зародышеобразования на поверхности обратноосмотических мембран также сомнительно. Результаты опыта эксплуатации опреснительных установок показали, что осадки, состоящие главным образом из сульфата кальция, образовывались в напорных камерах аппаратов за короткий период работы, несмотря на то что во всех случаях концентрат установок являлся далеким до насыщения по этому компоненту. Считать причиной образования осадка концентрационную поляризацию в данных случаях сомнительно, ибо, как показали многочисленные эксперименты Карелина [2], а также Бриана, Фишера, Шервуда и др., в напорных камерах аппаратов с высотой канала менее 1 мм при скорости движения раствора выше 1 см/с и использовании ацетатных низкопроизводительных

мембран (именно такие аппараты использовались в описанных установках) концентрационная поляризация практически не влияет на процесс разделения. Поэтому требуется экспериментальное изучение проблемы для вскрытия причин и закономерностей осадкообразования (на примере сульфата кальция), которое имеет место в аппаратах всех конструкций, вопреки их удовлетворительным гидродинамическим характеристикам.

3.1.2. Анализ существующих теоретических моделей процесса образования малорастворимых осадков и методов его экспериментального изучения

Как отмечается Хассоном [31], моделирование осадкообразования на мембранах должно затрагивать три аспекта проблемы: массоперенос, кинетику роста осадка, механизм снижения производительности мембран вследствие формирования отложений.

Скорость образования осадка является функцией концентрации солей у поверхности мембраны. Таким образом, процессы массопереноса должны связывать формирование слоя концентрационной поляризации и рост кристаллов на поверхности мембран. Серьезное теоретическое и экспериментальное изучение механизма процесса образования сульфата кальция на мембранах проведено Кимуры и Окадзаки в работе [30], в которой дается описание кинетики роста осадка.

Механизм зарождения кристаллов на поверхности мембран всеми авторами признается как гетерогенная кристаллизация, т.е. зародышеобразование происходит на центрах кристаллизации, находящихся на поверхности мембран. По представлениям Кимуры и Окадзаки, процессу роста на мембранах осадка предшествует стадия зародышеобразования, которая состоит в образовании определенного числа зародышей в течение определенного индукционного периода. Хассон и Гилрон [32] считают, что центры кристаллизации в мембранах являются сами по себе кристаллическими образованиями с размерами от 30 до 50 микрон, которые сразу же начинают разрастаться в случае пересыщения раствора у поверхности мембран. Как отмечают сами авторы, механизм образования кристаллов и роста осадка на поверхности мембраны выбирался ими в отсутствие экспериментально наблюдаемого подтверждения.

Концентрация у мембранной поверхности вычисляется Кимурой и Окадзаки по известной формуле [35]

$$\frac{C_M - C_\Phi}{C_P - C_\Phi} = \exp\left(\frac{J_V}{\beta m}\right), \quad (3.1)$$

где C_M , C_P , C_Φ – концентрации растворенного вещества у мембраны в основном объеме раствора и в фильтрате; J_V – удельная производительность мембраны; βm – коэффициент массоотдачи.

Скорость роста кристаллов на единице площади мембраны как Кимурой и Окадзаки, так и Хассоном и Гилроном выражается в виде

$$\frac{dm}{dt} = K_R (C_M - C_S)^2, \quad (3.2)$$

где m – удельная масса осадка (на единице поверхности мембраны); K_R – константа скорости роста кристаллов; C_S – концентрация насыщенного раствора.

При описании процесса массопереноса в условиях турбулентного потока Гилроном и Хассоном [32] в уравнении массового баланса учитывается скорость роста кристаллов:

$$J_V (C - C_\Phi) = -D \frac{dC}{dy} + \frac{dm}{dt}, \quad (3.3)$$

интегрирование которого дает следующее выражение для вычисления уровня концентрационной поляризации с учетом осадкообразования:

$$\frac{J_V (C_M - C_\Phi) - \frac{dm}{dt}}{J_V (C_P - C_\Phi) - \frac{dm}{dt}} = \exp \frac{J_V}{\beta m}. \quad (3.4)$$

Таким образом, различие рассматриваемых моделей состоит кроме принятых механизмов формирования осадка и в составлении уравнений массопереноса.

В обеих моделях авторами принимается, что с ростом осадка и уменьшением удельной производительности мембран уровень концентрационной поляризации падает, что также ведет к снижению скорости роста осадка. Уменьшение уровня концентрационной поляризации в связи с осадкообразованием должно приводить и к увеличению селективности аппаратов, что противоречит опыту их эксплуатации [36].

Эксперименты Кимуры и Окадзаки проводились при циркуляции насыщенного раствора через лабораторный аппарат трубчатого типа при давлении 50 атм. Схема установки показана на *рис. 3.1, а*. В процессе эксперимента фильтрат и концентрат сливались в бак исходного раствора. Скоростные режимы в мембранном аппарате подбирались таким образом, чтобы поддерживать заданный уровень концентрационной поляризации, тем самым обеспечивая требуемое значение пересыщения у поверхности мембраны. На *рис. 3.1, б* показано снижение производительности мембран с течением времени в этих экспериментах.

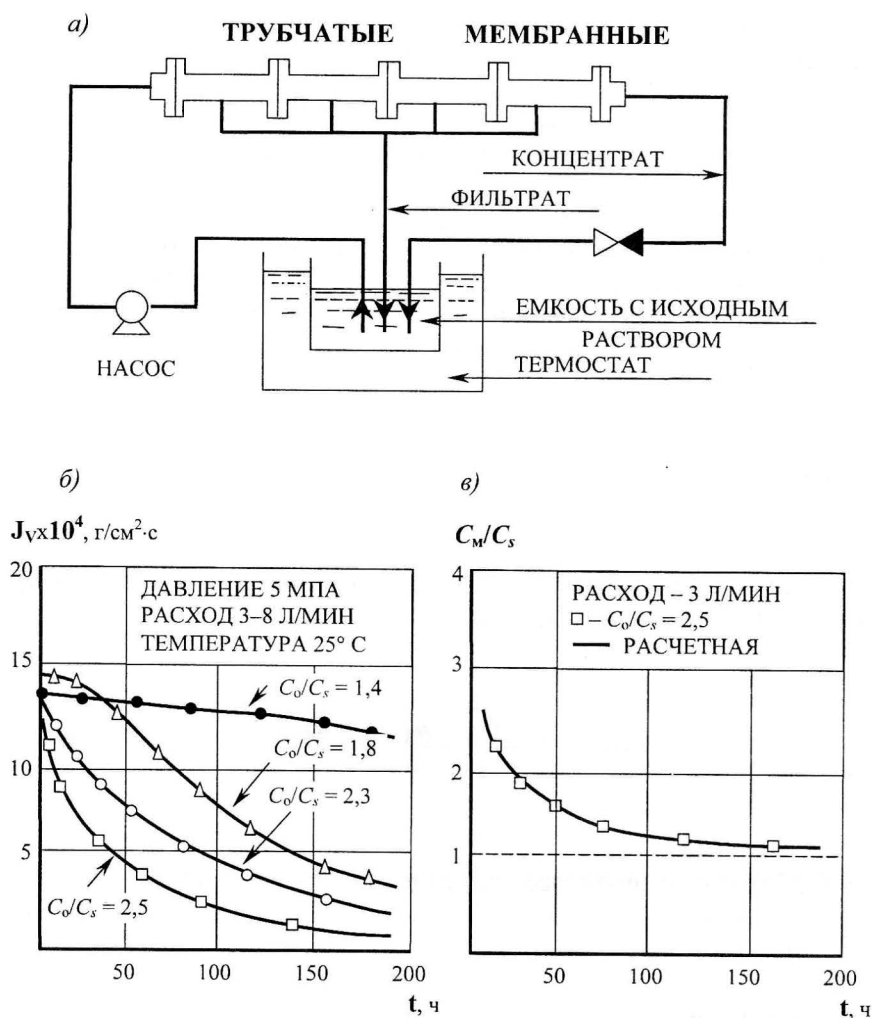


Рис. 3.1. Экспериментальная методика Кимуры и Окадаки по моделированию осадкообразования:

а – схема экспериментальной установки; б – изменение производительности мембран в экспериментах; в – изменение степени пересыщения у поверхности мембран

Снижение производительности мембран определяется по сопротивлению слоя образовавшегося осадка и мембраны:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_s}, \quad (3.5)$$

где ΔP – перепад давления, R_m и R_s – сопротивление мембраны и слоя осадка. Значение R_s определяется как

$$R_s = \alpha_s \cdot m, \quad (3.6)$$

где α_s – удельное сопротивление осадка; m – см. выше.

Совместное решение уравнений (3.1), (3.2), (3.5) и (3.6) дает выражение для определения константы скорости роста кристаллов K_R :

$$-\frac{dJ_V}{J_V^2 (C_M - C_S)^2} = \frac{K_R \cdot \alpha_s}{\Delta P} \cdot dt. \quad (3.7)$$

Интегрируя это выражение, вычисляя значения интеграла и строя график зависимости этих значений от времени, вычисляют K_R (рис. 3.2, а). Значения α_s вычислялись в работе [30] на основании экспериментов по фильтрованию суспензии из кристаллов сульфата кальция на мембранной ячейке (рис. 3.2, б). Рассчитанные значения константы скорости роста кристаллов в зависимости от значения начального пересыщения раствора показаны на рис. 3.2, в.

Результаты экспериментов Кимуры и Окадзаки (рис. 3.2, г) были использованы авторами работы [32] для уточнения предложенной ими модели для условий турбулентного потока. На рис. 3.2, г представлены зависимости снижения производительности от времени, рассчитанные с применением модели Хассона и Гилрона для условий экспериментов, показанных на рис. 3.1, б, и соответствующие этим экспериментам результаты непосредственных измерений производительности мембран, сделанных Кимурой. Однако такая корреляция была получена благодаря подбору подходящих значений параметров K_R и N и подстановке их в формулу (3.10), что подтверждает сходство предложенных моделей лишь в общем виде.

Параметры, характеризующие рост кристаллических отложений, должны определяться на основании экспериментальных данных.

В соответствии с моделью Хассона и Гилрона снижение производительности мембран в процессе осадкообразования происходит в результате разрастания водонепроницаемых цилиндрических кристаллов в радиальном направлении, скорость роста которых описывается уравнением

$$\rho \frac{dr}{dt} = K_R (C_m - C_s)^2, \quad (3.8)$$

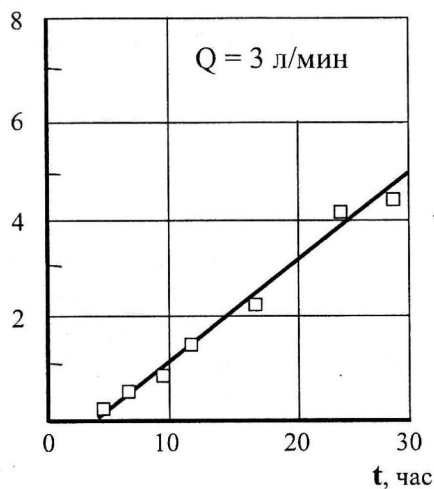
где ρ – плотность кристаллов; r – радиус цилиндрического кристалла.

Доля свободной мембранной поверхности θ , характеризующая снижение производительности, выражается как

$$\theta = \frac{J_V}{J_V(0)} = 1 - N\pi r^2, \quad (3.9)$$

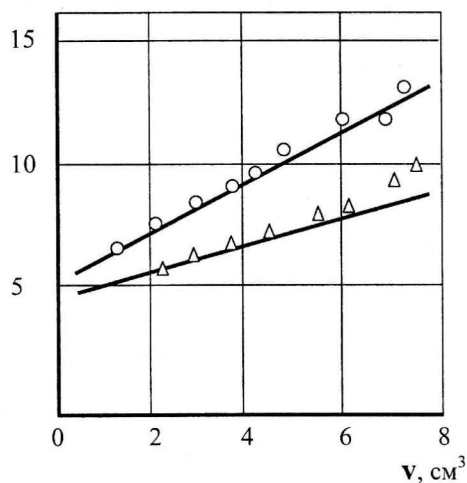
где N – число центров кристаллизации на единице площади мембраны.

$$\int_{J_v}^{J_u} J_v^2 (C_m - C_s)^2, (\text{см}^2/\text{г}^5) \times 10^8$$



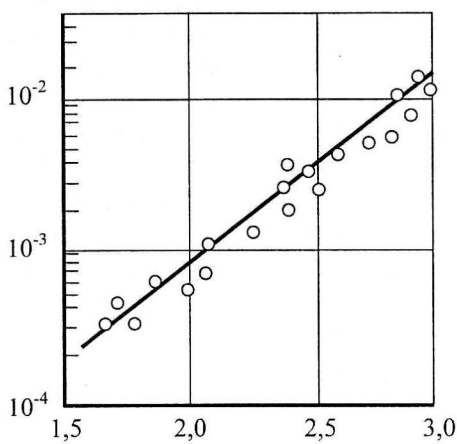
а)

$$\Delta t / \Delta v, \text{ мин/см}^3$$



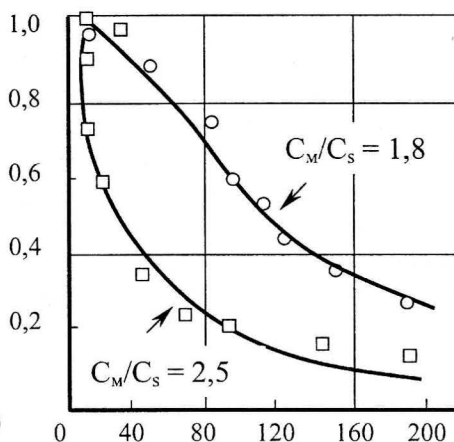
б)

$$K_R, \text{ см}^4/\text{г} \cdot \text{с}$$



в)

% снижения производит.



з)

Рис. 3.2. Обработка экспериментальных результатов Кимуры и Окадзаки:

а – определение значения константы скорости роста кристаллов; б – определение удельного сопротивления осадка; в – влияние начального пересыщения на значение K_R ; з – сравнение опытных данных с вычислениями по модели Хассона

Из уравнений (3.8) и (3.9) скорость снижения производительности выра-
зится уравнением

$$-\frac{d\theta}{dt} = \frac{2K_R\sqrt{\pi N}}{\rho}(C_m - C_s)^2\sqrt{1-\theta}. \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) используется для описания процесса осадкообразования в условиях ламинарного потока. Главное различие между ламинарным и турбулентным потоками заключается в меньших значениях коэффициентов массоотдачи и, соответственно, больших значениях уровней концентрационной поляризации. В ламинарном потоке вследствие параболического профиля скоростей уровень концентрационной поляризации растет с увеличением расстояния от входа в камеру [31, 32]. Поэтому концентрация C_m в формуле (3.10) меняется в зависимости от расстояния от входа в камеру. То же касается и скорости роста осадка. Как показано в [31], осадкообразование влияет на профиль концентрационной поляризации вдоль длины камеры, поскольку рост кристаллов уравнивает избыточный поток растворенного вещества к мембранной поверхности, в результате значение концентрационной поляризации не поднимается выше максимального значения.

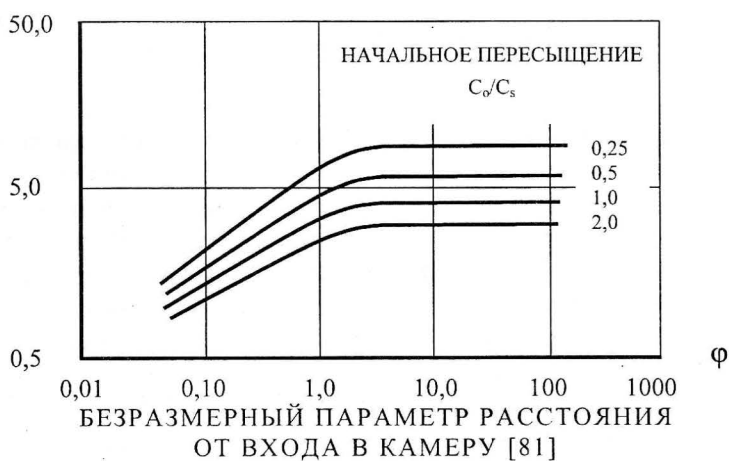
На *рис. 3.3, а* показаны графики зависимости уровня концентрационной поляризации в зависимости от расстояния от входа в камеру для растворов с различными значениями исходного $\frac{C_o}{C_s}$ пересыщения, рассчитанные на основании зависимостей, выведенных в [31].

Результаты экспериментов, проведенных в условиях ламинарного потока, представлены на *рис. 3.3, б*. Эксперименты проводились на ячейке с плоскопараллельным потоком, позволяющей вести отбор проб фильтрата с участков мембраны, удаленных от входа в камеру на различное расстояние. Как считают авторы, полученные данные подтверждают основные закономерности, описываемые с применением разработанной модели.

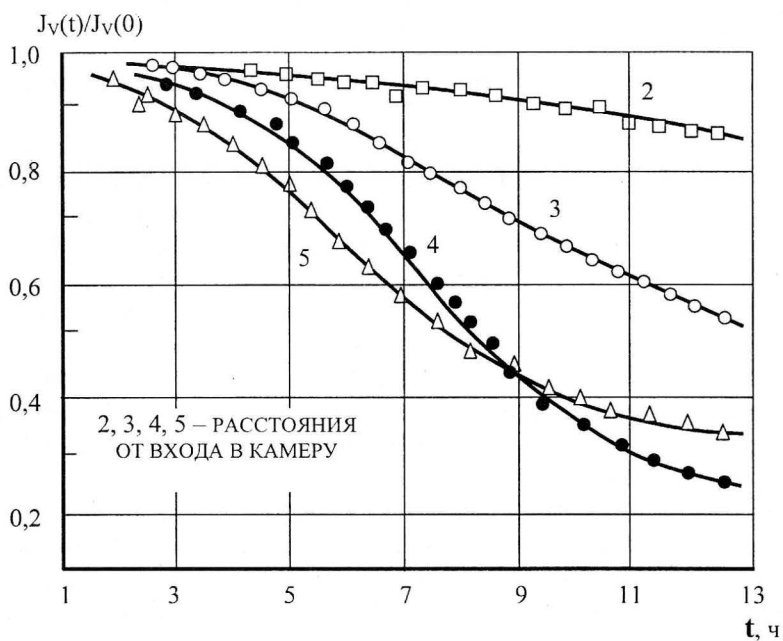
Анализ описанных выше моделей осадкообразования показывает, что для их экспериментального подтверждения требуется знание параметров, описывающих процесс кристаллизации и роста осадка, в первую очередь константы скорости роста кристаллов осадка K_R .

В обоих случаях K_R вычисляется по данным экспериментов на основе снижения производительности мембран. Такой подход не может обеспечить правильности получаемых значений K_R , поскольку не известны закономерности накопления и формирования осадка, а также его влияния на уменьшение производительности мембран. Зависимость (3.2), используемая для описания кристаллизации при определенных условиях, подтверждается на основании экспериментов, позволяющих количественно оценить массу растущих кристаллов. Поэтому описание процесса накопления осадка в обратноосмотических аппаратах желательно вести на основании экспериментально полученных зависимостей, позволяющих количественную оценку роста отложений.

УРОВЕНЬ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ, $\Gamma \left(\frac{C_a}{C_s} - 1 \right)$



а)



б)

Рис. 3.3. Изменение уровня концентрационной поляризации при ламинарном потоке и осадкообразовании (а); снижение производительности участков мембран на различном расстоянии от входа в камеру при ламинарном режиме (б)

3.1.3. Моделирование условий осадкообразования в рулонных элементах

Представляет большой интерес выяснение причин образования и роста осадка малорастворимых веществ в рулонных элементах, разработка методики оценки скоростей роста осадков в зависимости от состава поступающей в аппараты воды и использование этой методики для разработки рекомендаций по эксплуатации опреснительных установок с рулонными элементами.

Как известно [1, 2, 35], напорный канал рулонного элемента образован двумя мембранами, разделенными сепаратором-турбулизатором.

На рис. 3.4 показано устройство рулонного элемента ЭРО-ЭМ-3,0/400. В качестве сепаратора-турбулизатора в рулонных элементах ЭРО-ЭМ-3,0/400 и ЭРО-ЭМ-6,5/900 используются сетки, плетеная и литая безузловая.

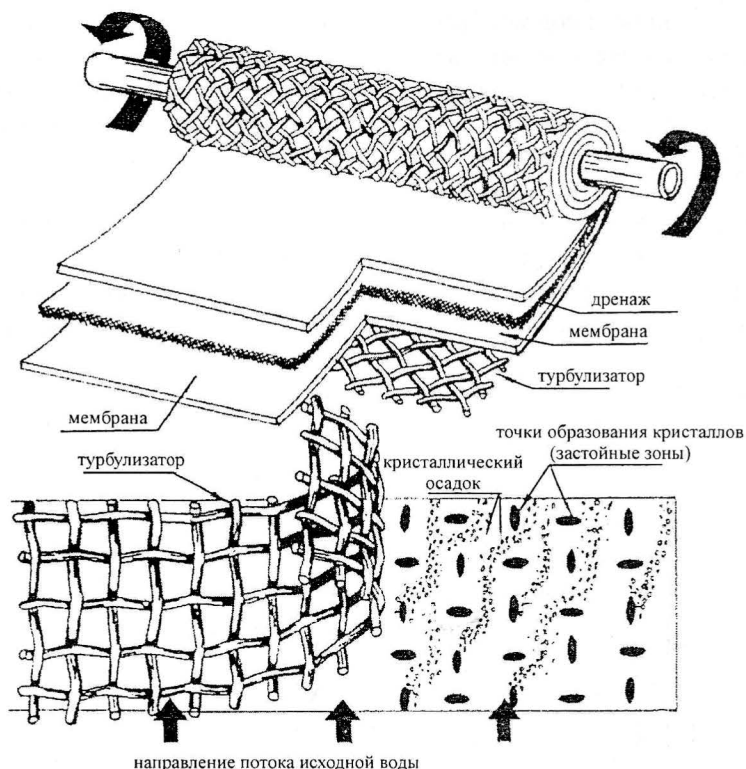


Рис. 3.4. Образование осадков малорастворимых солей в рулонных элементах

Исследования гидродинамических характеристик рулонного элемента показали, что селективность аппарата с мембранами МГА-100 остается не ниже 95% даже при очень небольших скоростях движения раствора в напорных каналах. Это говорит о том, что влияние концентрационной поляризации сведено к минимуму.

Места контактов узлов плетеного сепаратора-турбулизатора представляют собой застойные зоны, в которых за счет местного сопротивления потоку скорость течения раствора может оказаться значительно ниже, чем в потоке, и исходный раствор концентрируется в несколько раз. В местах прижима узлов турбулизатора обнаруженный осадок представлял собой скопление кристаллов (см. *рис. 3.4*). Это позволило сделать предварительный вывод о том, что начало зародышеобразования происходит в местах вжатия сетки в мембрану, именно в них происходит начальная стадия зарождения осадка.

При изготовлении обратноосмотических аппаратов рулонного типа фильтрующие элементы, состоящие из мембран, дренажных материалов и турбулизаторов, сворачиваются в рулон на специальном устройстве с натяжными и прижимными валиками. При этом для уплотнения всей конструкции на всю площадь фильтрующего элемента прилагается давление, вполне достаточное для того, чтобы турбулизатор вдавливался в мембрану на небольшую глубину. Это усугубляется еще и тем, что в качестве подложки под мембрану применяется мягкая шелковая ткань.

Один из наиболее важных выводов, следующих из исследованного механизма, заключается в принципиальной возможности создания конструкций обратноосмотических аппаратов, исключающих образование застойных зон и работе их в безосадочном режиме даже при превышении пределов насыщения поступающих в аппараты растворов по сульфату кальция.

В соответствии с методикой элемент ЭРО-ЭМ-3,0/400 помещается в напорный корпус и испытывается на стенде, изображенном на *рис. 3.5*, который состоит из плунжерного насоса-дозатора НД 100/63, электроконтактного манометра, демпфера, сосуда с исходным раствором и рулонного аппарата.

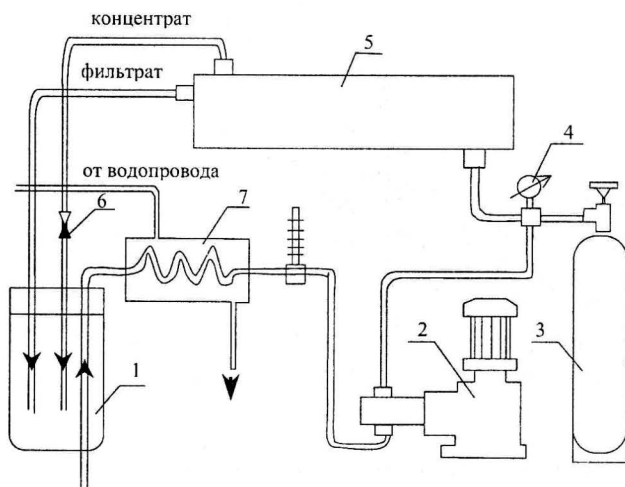


Рис. 3.5. Схема стендовой установки:

1 – бак исходного раствора; 2 – плунжерный насос высокого давления; 3 – ресивер-демпфер; 4 – манометр электроконтактный; 5 – рулонный мембранный элемент в корпусе; 6 – регулирующий вентиль; 7 – теплообменник; 8 – термометр

На *рис. 3.6, а* показаны графики снижения концентрации кальция в циркулирующем растворе разных составов исходной воды. Как видно на *рис. 3.6*, вид зависимостей близок к натуральной показательной функции, асимптотически приближающейся к оси $C_{Ca^{2+}}^t = C_{\min}$, и удовлетворительно описывается уравнением

$$C_{Ca^{2+}}^t = \frac{C_n - C_{\min}}{e^{K_{от} t}} + C_{\min}, \quad (3.11)$$

где $C_{Ca^{2+}}^t$ – концентрация ионов Ca^{2+} в исходном растворе; C_n – концентрация Ca^{2+} в начале эксперимента; $C_{\min}$ – минимальная концентрация Ca^{2+} , до которой снижается концентрация в исходном растворе; $K_{от}$ – коэффициент, определяющий скорость процесса.

Зная снижение концентрации кальция в растворе, можно рассчитать количество осадка, накапливающееся в аппарате с течением времени (*рис. 3.6, б*).

Массу накопившегося осадка за время t можно определить из уравнения

$$M'_{ос} = V(C_n - C_{Ca^{2+}}^t) = V(C_n - C_{\min}) - \frac{V(C_n - C_{\min})}{e^{K_{от} t}} + C_{\min}, \quad (3.12)$$

где V – объем циркулирующего раствора; C_t – концентрация момент времени t .

Концентрат и фильтрат после аппарата возвращаются в емкость с исходным раствором. В процессе циркуляции раствора через все тракты температура его повышается, поэтому для проведения эксперимента при постоянной температуре оказалось необходимым его термостатирование. Растворы сульфата кальция приготавливались путем сливания равных объемов растворов Na_2SO_4 и $CaCl_2$ в эквивалентных концентрациях.

Как уже указывалось, при прохождении раствора по напорному каналу происходит вынос кристаллов из застойных зон и их осаждение на мембранах. Это приводит к снижению с течением времени содержания ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в циркулируемом растворе.

Кинетика снижения содержания компонентов осадка в растворе отражает скорость накопления осадка в аппарате и является характеристикой аппарата – его склонности к зарастанию.

Контроль за ходом процесса осуществляется путем отбора проб из циркулирующего раствора и определения содержания в них Ca^{2+} и Cl^- . Определение хлоридов производится для проверки постоянства их содержания в растворе в процессе экспериментов.

Объем циркулирующего испытуемого раствора $CaSO_4$ во всех экспериментах составляет 10 л.

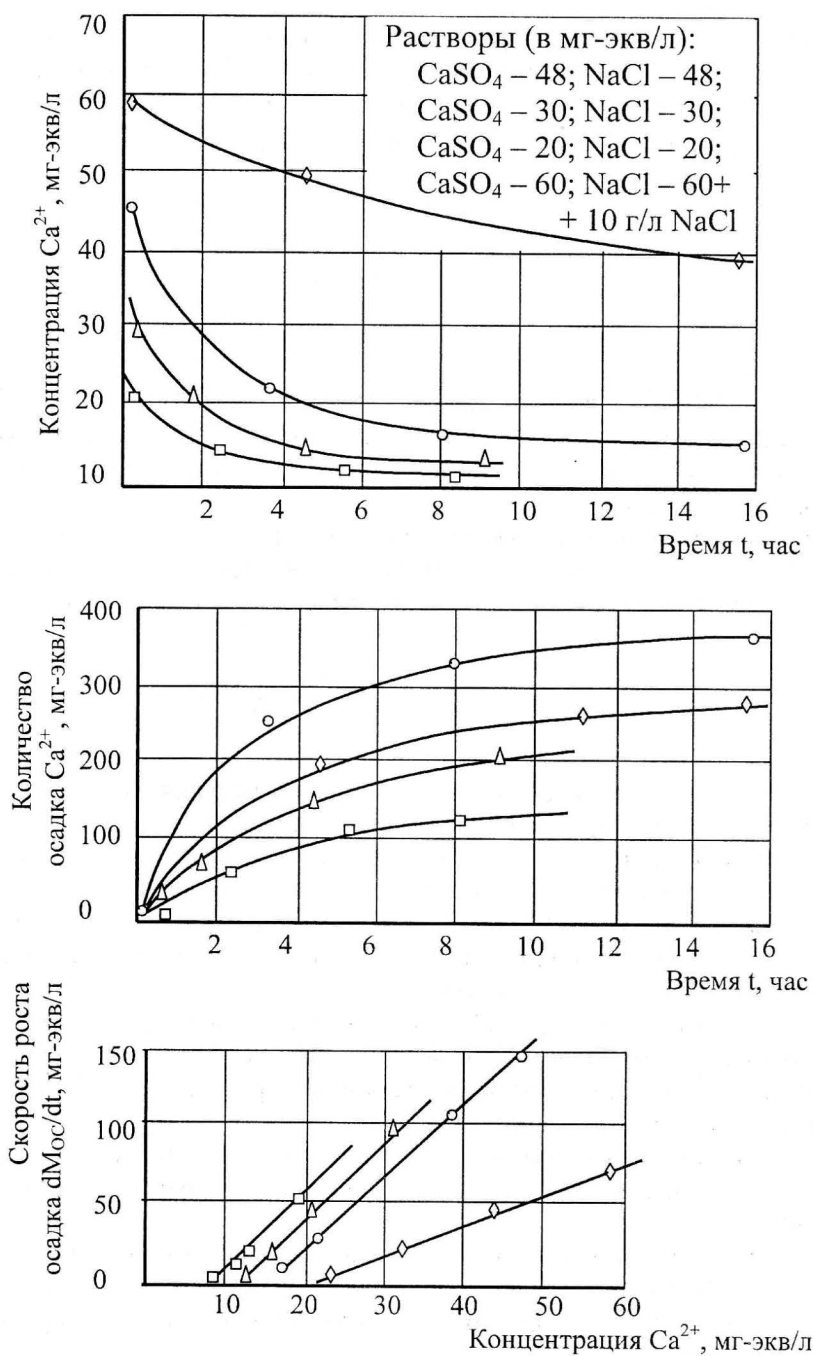


Рис. 3.6. Скорости роста осадка CaSO_4 в рулонном элементе ЭРО-ЭМ-3,0/400 для различных растворов

Поскольку мы знаем зависимость M_{oc} от t , мы можем найти скорость накопления осадка в каждый момент времени (которая численно равняется значению производной от функции $M_{oc} = f(t)$ в данный момент времени).

Скорость накопления осадка выражается уравнением

$$\frac{dM_{oc}}{dt} = \frac{K_o V (C_H - C_{min})}{e^{K_o t}}. \quad (3.13)$$

В процессе эксперимента концентрация Ca^{2+} снижается и каждому моменту времени соответствует содержание находящегося в растворе $C'_{Ca^{2+}}$. Поэтому выгоднее и нагляднее представить зависимость скорости накопления осадка $\frac{dM_{oc}}{dt}$ от концентрации $C'_{Ca^{2+}}$ которая показана на *рис. 3.6, в*.

Выражение зависимости скорости накопления осадка от концентрации ионов Ca^{2+} в растворе, поступающем в аппарат, получено подстановкой уравнения (3.11) в уравнение (3.13):

$$\frac{dM_{oc}}{dt} = K_o V (C'_{Ca^{2+}} - C_{min}). \quad (3.14)$$

Каждая точка на оси абсцисс соответствует определенному составу исходного раствора, поступающего на обратноосмотический аппарат.

Составы исходных растворов и результаты экспериментов по расчету скоростей роста осадка сульфата кальция показаны на *рис. 3.6*.

Составы растворов подбирались таким образом, чтобы охватить максимально возможное число соотношений содержания Ca^{2+} и SO_4^{2-} к общему солесодержанию, наиболее соответствующих реальным составам природных соленых вод с высокой жесткостью.

Концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворах изменялись от 20 до 60 мг-экв/л, общее солесодержание раствора варьировалось добавлением NaCl. Поскольку в процессе образования осадка концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в циркулирующем растворе уменьшались, полученные результаты позволили рассчитать скорости роста осадка для широкого диапазона различных ионных составов воды, охватывая концентрации кальция (и сульфат-иона) от 20 до 60 мг-экв/л и общее солесодержание от 2 до 18 г/л.

Вид зависимостей снижения содержания Ca^{2+} от времени t представлен на *рис. 3.6*. Из графиков видно, что чем больше исходное солесодержание раствора, тем медленнее снижается в нем содержание кальция. Это можно объяснить тем, что при многократном концентрировании в застойных зонах исходный раствор с меньшим солесодержанием оказывается более пересыщенным по сульфату кальция, чем растворы с более высоким исходным солесодержанием,

так как степень пересыщения по гипсу зависит не только от содержания ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} , но и от ионной силы раствора, а скорость зародышеобразования определяется степенью пересыщения.

Кроме того, с ростом солесодержания раствора проницаемость мембран снижается, что также снижает скорость концентрирования и образования кристаллов в застойных зонах.

Полученные данные позволяют рассчитывать скорость роста отложений сульфата кальция для различных составов воды, различных соотношений концентраций сульфата кальция и хлорида натрия.

Удобно представить зависимость скорости роста осадка от ионной силы и концентрации ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} как линии концентрирования гипотетических модельных растворов, имеющих определенные концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} в различном соотношении (рис. 3.7 и табл. 3.1). Скорость роста осадка представлена как зависимость от кратности концентрирования модельного раствора определенного ионного состава. Составы модельных растворов и K концентрирования подбирались таким образом, чтобы, основываясь на результатах экспериментов, можно было бы подобрать точки, соответствующие опытным значениям $\frac{dM_{\text{ос.}}}{dt}$ для данных концентраций CaSO_4 и NaCl .

Поскольку каждый модельный раствор представляется состоящим из смеси растворов CaSO_4 и NaCl , то удобно представить увеличение кратности его концентрирования как увеличение его ионной силы и концентраций входящих в его состав ионов.

На рис. 3.7, а показаны линии концентрирования различных модельных растворов как зависимости произведения концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} (выраженных в мг-экв/л) от ионной силы. Каждая линия концентрирования представляет собой параболу. Способность раствора к образованию осадка сульфата кальция, как сообщалось ранее, принято выражать как степень пересыщения.

3.1.4. Рост осадков карбоната кальция в рулонных элементах

Наряду с отложениями сульфата кальция в ряде случаев серьезную проблему при эксплуатации установок составляют осадки карбоната кальция. Однако, как принято считать, подкисление исходной воды практически исключает опасность отложений этого вида. Поэтому изучению предотвращения осадков карбоната кальция посвящено гораздо меньше работ.

Разработанная и представленная выше экспериментальная методика для изучения скоростей роста осадков сульфата кальция представлялась нам возможной и для изучения скоростей роста карбоната кальция в зависимости от состава поступающей в аппараты воды.

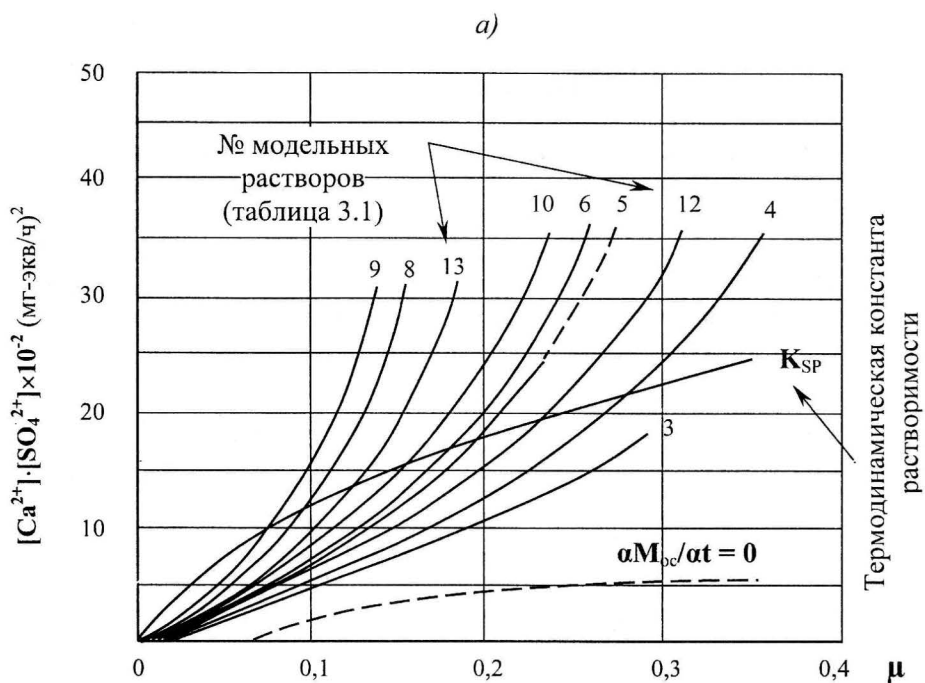


Рис. 3.7. Зависимость произведения концентраций
 а – и скорости роста осадка; б – от ионной силы μ для разных растворов

Таблица 3.1

Модельные растворы

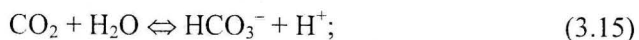
№	Ионный состав раствора, мг-экв/л				Кратность конц., К	Ионная сила, μ^*	Общее содержание, S, мг/л
	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Na^+	Cl^-			
1	15	15	50	50	4	0,08	3920
2	40	40	140	140	1,5	0,22	10870
3	10	10	50	50	4	0,07	3580
4	10	10	40	40	6	0,06	3000
5	18	18	50	50	3	0,86	4124
6	14	14	30	30	4,5	0,58	2700
7	10	10	20	20	6	0,04	1840
8	20	20	20	20	2,5	0,06	2520
9	30	30	30	30	1,5	0,09	3780
10	15	15	20	20	2,5	0,05	2180
11	10	10	20	20	2,5	0,04	1840
12	20	20	30	30	1,5	0,07	3100
13	25	25	30	30	1,6	0,08	3440

* Примечание: ионная сила растворов вычислена по формуле

$$\mu = \left\{ \left[\text{Ca}^{2+} \right] + \left[\text{SO}_4^{2-} \right] + \frac{1}{2} \left(\left[\text{Na}^+ \right] + \left[\text{Cl}^- \right] \right) \right\} \cdot 10^{-3},$$

где концентрации ионов выражены в мг-экв/л.

Основная сложность, связанная с изучением карбонатной системы, заключается в том, что осадкообразующие ионы CO_3^{2-} связаны с ионами водорода и ионами HCO_3^- в сложную систему углекислотных равновесий:



Любое изменение концентрации одного из компонентов вызывает сдвиг равновесия в реакциях на каждой из ступеней фильтрации.

Малейшее выпадение осадка CaCO_3 , вызывая уменьшение концентрации ионов CO_3^{2-} , приводит к увеличению содержания ионов H^+ (понижению pH) и уменьшению содержания ионов HCO_3^- . Таким образом, резко снижается потенциал выпадения карбонатного осадка, или индекс Ланжелье. Эти закономерности сильно влияют на возможность и условия проведения экспериментов по изучению кинетики образования осадков CaCO_3 , поскольку выпадение малого количества осадка в замкнутом объеме тормозит дальнейшую реакцию.

Это обстоятельство учитывается в работах Нанколласа [36] и Рейтса [37] по изучению закономерностей роста осадков солей слабых кислот, в частности карбоната кальция. Для проведения процесса кристаллизации в этих работах использовался метод постоянной величины pH с помощью дозирования раствора NaOH .

Основная цель, которая ставилась в экспериментах по изучению образования карбонатных отложений в обратноосмотических аппаратах, – это определение скоростей роста осадков в зависимости от ионного состава воды, поступающей в аппараты (концентрация ионов Ca^{2+} , HCO_3^- , а также pH, μ).

Химический состав исходного раствора можно менять, увеличивая концентрацию ионов Ca^{2+} , HCO_3^- , повышая значение pH (подщелачивая воду), увеличивая ионную силу раствора (добавляя NaCl).

Эксперименты проводились на установке, показанной на *рис. 3.5*, объем циркулирующего раствора составлял во всех экспериментах 10 л и готовился путем концентрирования исходной воды. Исходная вода подавалась в сосуд (объемы брались соответственно 20, 30 и 40 л), установка включалась в работу, и в процессе циркуляции воды через обратноосмотический аппарат (концентрат возвращался в сосуд, а фильтрат сбрасывался в канализацию) объем воды в сосуде доводился до 10 л, т.е. концентрировался соответственно в 2, 3 и 4 раза.

В процессе концентрирования исходной воды (при постоянном отводе фильтрата) происходит увеличение концентрации ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и Ca^{2+} , повышается значение pH, так как CO_2 свободно проходит через мембрану. Таким образом, вследствие концентрирования и постоянного отвода углекислого газа из объема раствора происходит непрерывное увеличение индекса Ланжелье в исходной воде. Поэтому в процессе концентрирования осадкообразование на мембранах должно иметь место в связи с благоприятными условиями.

В процессе концентрирования из сосуда исходного раствора (на разных стадиях концентрирования) нужно отбирать пробы и определять в них концентрацию ионов Ca^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , а также pH.

Если в аппарате в процессе эксперимента идет осаждение на мембранах CaCO_3 , то кратность увеличения концентраций ионов кальция не должна соответствовать кратности концентрирования исходной воды.

Разница между концентрацией ионов Ca^{2+} , которая должна была соответствовать кратности концентрирования исходной воды на данной стадии эксперимента, и действительной концентрацией кальция (определенной в пробе) по-

звolyет нам вычислить количество выпавшего из данного объема осадка. Таким образом, можно вычислить количество осадка в аппарате, образующегося в каждый момент времени:

$$M_{\text{ос.}} = V_{\text{исх}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{исх}} - V_t \cdot C_{\text{Ca}^{2+}}^t \quad (3.17)$$

где $M_{\text{ос.}}$ – количество накопленного в данный момент осадка, мг-экв; $V_{\text{исх}}$ – исходный объем раствора в начале эксперимента, л; V_t – объем в момент времени t ; $C_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{исх}}$, $C_{\text{Ca}^{2+}}^t$ – соответственно концентрации Ca^{2+} в начальный момент и в момент времени t , мг-экв/л.

Пользуясь разработанной методикой, можно построить графики зависимости массы накопленного осадка от времени. Каждая кривая характеризует процесс роста осадка при концентрировании исходной воды данного состава (рис. 3.8).

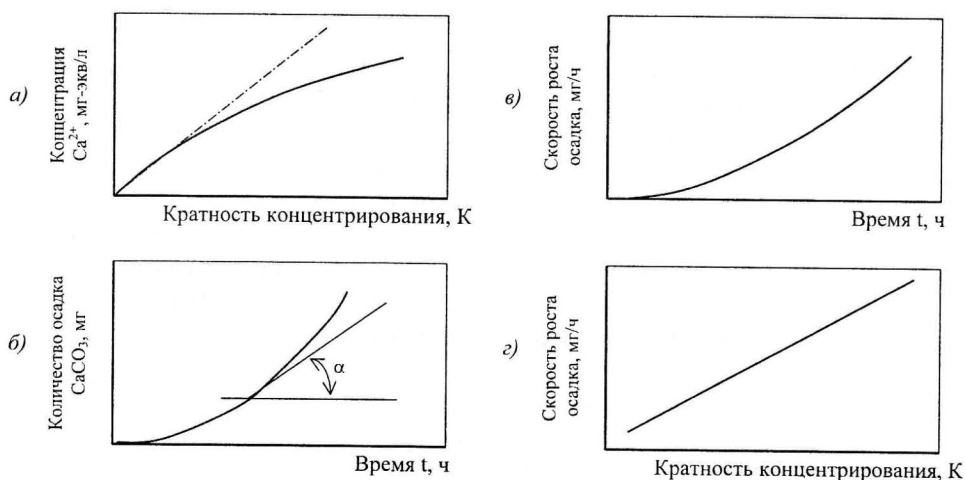


Рис. 3.8. Методика определения скоростей роста осадка карбоната кальция в режиме концентрирования

Значение тангенса угла наклона касательной к графику зависимости массы осадка от времени (для данного момента времени дает нам значение скорости роста осадка).

Графики зависимости скорости роста осадка от кратности концентрирования исходной воды позволяют также определить порог выпадения осадка, т.е. ионный состав, соответствующий началу осадкообразования в аппарате.

Степень пересыщения воды по карбонату кальция зависит не только от концентрации осадкообразующих элементов, но и от ионной силы минерализованной воды.

Солесодержание исходного раствора варьировалось добавлением поваренной соли в водопроводную воду в количестве 1 и 2 г/л. Значение pH варьировалось добавлением кислоты (H_2SO_4) или щелочи (NaOH), что способствовало изменению концентрации осадкообразующих ионов CO_3^{2-} .

Концентрирование исходных, специально приготовленных растворов, дало возможность охватить широкий диапазон составов определяемых вод: с солесодержанием от 0,5 до 15 г/л, с концентрацией ионов кальция от 4,5 до 25 мг-экв/л, с величиной общей щелочности от 3 до 30 мг-экв/л и pH от 6 до 8,5.

Результаты экспериментов представлены на графиках *рис. 3.9*:

- а) зависимость концентрации ионов Ca^{2+} в циркулирующем растворе от кратности концентрирования по хлорид-ионам;
- б) зависимость массы накопленного осадка от кратности концентрирования;
- в) зависимость массы накопленного осадка от времени, прошедшего с начала эксперимента;
- г) зависимость скорости прироста осадка от кратности концентрирования исходной воды.

Скорости роста осадка вычислялись как тангенс угла наклона касательной к кривой графика зависимости массы осадка от времени в данной точке. Полученные зависимости наглядно иллюстрируют процесс накопления осадка в разных условиях и позволяют проводить сравнения качества предварительной обработки воды, эффективности применяемых ингибиторов и т.д.

3.1.5. Выводы по разделу 3.1

1. Зарождение осадка сульфата кальция в рулонных элементах происходит в местах контакта турбулизаторной сетки с поверхностью мембраны. Образовавшиеся кристаллы выносятся из застойных зон и осаждаются на поверхности мембраны.

2. Закономерности образования, накопления и формирования осадка у большинства элементов можно считать одинаковыми. Различия в склонностях элементов к зарастанию осадком заключаются в накоплении разных по площади областей осадка одинаковой интенсивности.

3. На скорость образования осадка сульфата кальция кроме концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} оказывает влияние общее солесодержание воды.

4. Изучение закономерностей роста осадка карбоната кальция затруднено в связи с изменением равновесий в углекислотной системе при выпадении осадка. Экспериментальная методика должна учитывать сдвиг углекислотного равновесия в сторону понижения величины pH при образовании осадка.

5. Для растворения карбонатных отложений могут использоваться те же растворы, что и для удаления сульфатных отложений.

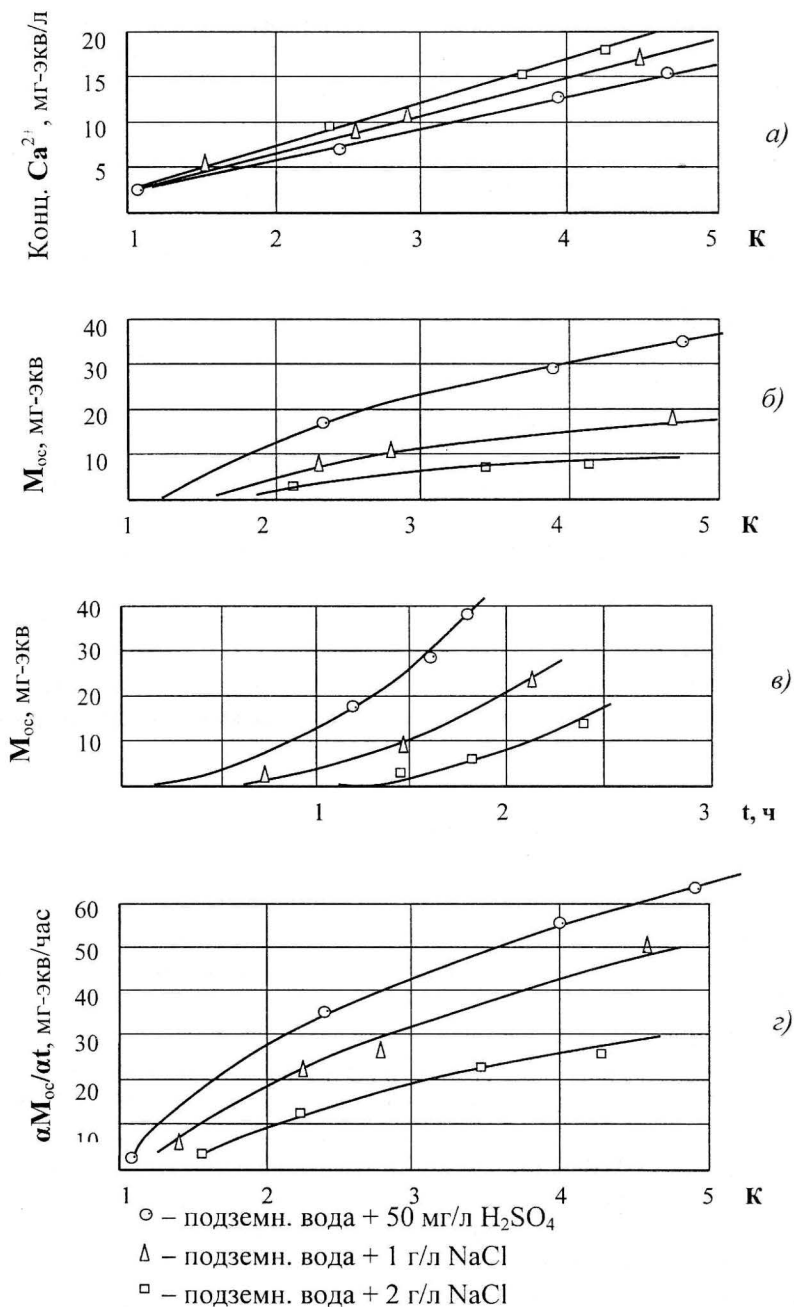


Рис. 3.9. Результаты определения скоростей образования карбоната кальция на растворах с различным соле-содержанием в рулонном элементе ЭРО-3-400 с ацетатными мембранами

3.2. Изучение механизма влияния различных ингибирующих веществ на процесс образования осадков сульфата и карбоната кальция при работе установок обратного осмоса

3.2.1. Обзор экспериментальных методов изучения эффективности ингибиторов

Для решения вопроса о применимости ингибиторов на обратноосмотических установках требуются экспериментальные исследования по выявлению их достоинств и недостатков и сравнению их эффективности. Основная задача в этой области – разработка методик, моделирующих процесс образования осадка и его ингибирования в обратном осмосе.

Из современных литературных источников известны новые ингибиторы, нашедшие применение в промышленных условиях или прошедшие испытания на опытных установках. Помимо ингибирующих качеств, вероятно, для широкого промышленного применения необходимы дешевизна и доступность.

Это, по-видимому, объясняет ограниченное применение новых ингибиторов. Наиболее широко на всех действующих станциях пока используется гексаметафосфат натрия.

Обзор экспериментальных работ, посвященных изучению проблемы малорастворимых осадков, позволяет сделать вывод, что вопрос далек от разрешения. Серьезность проблемы требует глубоких знаний как в области обратноосмотического опреснения воды, так и знаний о закономерностях роста кристаллов, механизмов ингибирования и т.д. Этим вопросам посвящено огромное количество работ, причем большая часть из них основывается на экспериментальных лабораторных исследованиях.

В этих работах методики постановки экспериментов и условия их проведения часто не соответствуют истинным условиям процесса, поэтому до сих пор нет однозначного ответа на вопросы: при каких условиях кристаллы зарождаются, как осадок накапливается и за счет чего в конечном счете начинают изменяться параметры процесса.

Взгляды на механизм осадкообразования у всех авторов основываются на том, что на мембранах имеются активные центры роста, т.е. образование кристаллов является гетерогенным, идет на поверхности мембраны. Поэтому ингибирование роста кристаллов происходит в результате подавления ингибитором активности этих точек на мембранах. Различные интерпретации этой концепции присутствуют во взглядах всех исследователей. Расхождения в методиках постановки экспериментов и выборах критерия оценки качества ингибиторов имеют место из-за разных представлений авторов об условиях протекания процесса.

В своих экспериментах различные исследователи исходили из следующих представлений:

1. Имеется довольно продолжительный индукционный период, т.е. время, в течение которого скорость роста кристаллов в присутствии ингибиторов сильно замедляется и по истечении которого кристаллы продолжают расти с нормальной скоростью. Для ингибирования роста отложений на мембранах требуется обеспечить время пребывания раствора в аппарате не менее индукционного периода. Этот взгляд высказывается в работе Амъяда [38] на основании экспериментальных работ Нанколласа [36]. Эффективность ингибитора оценивается по продолжительности индукционного периода.

Однако, пользуясь методом введения затравочных кристаллов [36], нельзя правильно моделировать условия при обратноосмотическом процессе, поскольку при этом исключается фаза зародышеобразования. Замедление роста кристаллов в присутствии ингибиторов в замкнутом объеме пересыщенного раствора не может вследствие этого соответствовать механизму роста осадка в аппаратах.

2. Присутствие ингибитора в растворе изменяет растворимость сульфата кальция, поэтому он не выпадает в осадок. Эта точка зрения подверглась экспериментальной проверке в работах Маршалла [39], где были получены отрицательные результаты и сделан вывод о влиянии ингибитора на скорость роста кристаллов.

3. В ряде работ [36, 40] высказывается и экспериментально проверяется предположение, что для начала кристаллизации в присутствии ингибитора требуется большая степень пересыщения раствора по сульфату кальция, чем в чистом растворе без ингибитора. В связи с этим делаются попытки экспериментально определить максимально возможные степени пересыщения, которых можно достигать без опасности выпадения в аппаратах осадка. Оценка эффективности ингибитора ведется по наибольшей степени пересыщения раствора, которую может обеспечить его присутствие.

4. Из опыта эксплуатации и из проведенных экспериментов известно, что ингибиторы полностью не предотвращают, но лишь снижают скорость накопления осадка, т.е. уменьшается количество отложений за определенный период работы аппаратов.

Именно такой точки зрения придерживаются многие специалисты, считая, что для эксплуатации установок важно знать снижение ингибитором скорости накопления осадка и уметь рассчитывать время, за которое осадок может накопиться в достаточном количестве и когда аппараты следует промыть специальными растворами. Поэтому исследователи, придерживающиеся этих взглядов, стараются проводить эксперименты в промышленных условиях на промышленных аппаратах, не стараясь глубоко вникать в механизм явления. Такой подход, безусловно, дает наиболее достоверные результаты для конкретных условий промышленного эксперимента, но в то же время предполагает трудоемкий и долгий путь, лишаящий исследователей возможности обобщения и проведения исследований в широком диапазоне параметров.

Ряд исследовательских работ по испытанию новых ингибиторов, способных ингибировать как сульфат, так и карбонат кальция, был проведен Д.П. Логаном с соавторами [36, 40].

В экспериментах использовалась круглая проточная мембранная ячейка из нержавеющей стали, в которую помещалась ацетилцеллюлозная мембрана. Испытуемый насыщенный по гипсу раствор помещался в емкость объемом 10 л, откуда насосом высокого давления подавался в испытательную ячейку. Эксперимент состоял в постоянном концентрировании исходного раствора, которое производится путем возврата концентрата из ячейки обратно в емкость с исходным раствором (рециркуляцией) и сбросом фильтрата (рис. 3.10). Поскольку постоянно увеличивается концентрация ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} в циркулирующем растворе, пределы растворимости превышаются и начинается выпадение осадка сульфата кальция. Эффективность ингибитора, а именно возможность предотвращения образования осадка, наглядно демонстрируется как возможность достигнуть максимального уровня растворенного кальция в циркулирующем растворе. Одновременно с увеличением концентрации кальция присутствие ингибитора увеличивает общее количество профильтровавшейся в течение эксперимента через мембраны воды, поскольку на мембранах не образуется слоя осадка, оказывающего сопротивление фильтрованию.

Методика наглядно демонстрирует преимущества использования ингибиторов при концентрировании насыщенных растворов при данных условиях экспериментов.

Однако вызывает сомнение, соответствуют ли условия экспериментов действительным условиям в аппаратах. Не удастся узнать, при какой концентрации начинается осадкообразование. Кроме того, методика не позволяет определить снижения скорости накопления осадка в присутствии ингибитора.

Результаты исследований Кимуры, представленные совместно с экспериментальными результатами Логана [40], были получены для ГМФН и органофосфатов, производимых фирмой Calgon Co (табл. 3.2).

При этом экспериментальная методика Кимуры существенно отличается от других методик и основывается на других представлениях о механизме ингибирования. По мнению Кимуры [41], ингибитор изменяет скорость роста кристаллов и его присутствие в растворе, поступающем в аппарат, задерживает накопление осадка CaSO_4 на мембранах.

В экспериментах Кимуры [41] ставилась цель определить скорости роста осадка CaSO_4 на мембранах в зависимости от пересыщения раствора в присутствии ингибиторов, кроме того, длительные эксперименты (до 100 часов) позволили проследить за эффективностью ингибиторов в течение определенного периода времени.

Эксперименты проводились при циркуляции насыщенного раствора через лабораторную установку с трубчатой мембраной при давлении 40 и 50 атм [40, 30].

Схема установки показана на рис. 3.11. В процессе экспериментов фильтрат и концентрат сливались в бак исходного раствора. Скоростной режим в мембранном аппарате поддерживался таким образом, чтобы уровень концентрационной поляризации (по расчету авторов) обеспечивал значение пересыщения по гипсу у поверхности мембраны, равное 2,1.

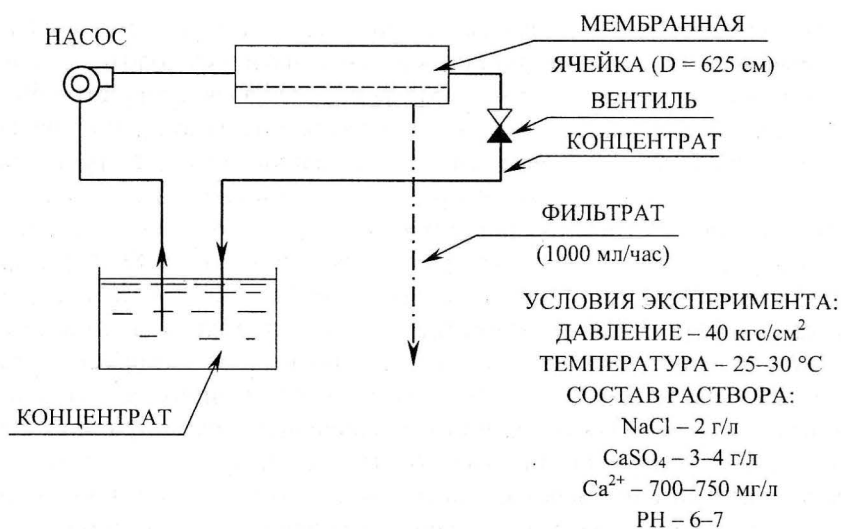


СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА
ПО МЕТОДИКЕ ЛОГАНА [135]

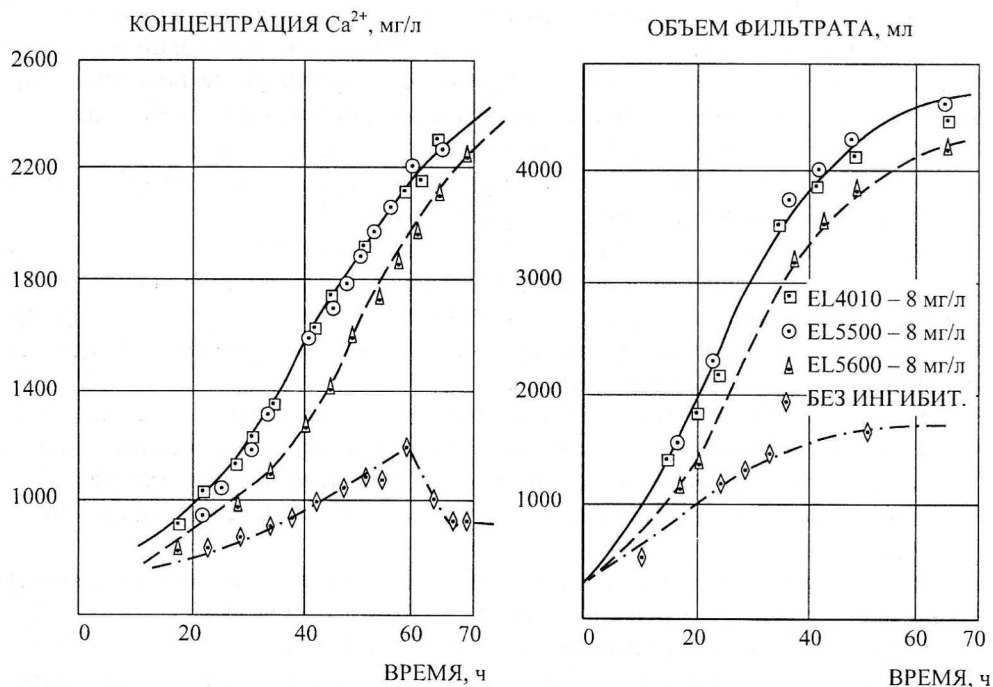


Рис. 3.10. Экспериментальные зависимости для оценки эффективности ингибиторов, полученные в экспериментах Логана

**Ингибиторы для предотвращения отложений CaSO_4 и CaCO_3 , исследовавшиеся
в опытах Кимуры и Логана [13]**

№	Ингибитор	Состав	Свойства и недостатки
1	Полиакрилат	Полиакриловая кислота	Органическая способность ингибирования CaCO_3
2	TRC-233	Органический полимер, сополимер сульфоновой кислоты и акриловой кислоты	Наиболее удобный и эффективный для CaCO_3 и CaSO_4
3	HEDP	Гидроксиэтилендифосфоновая кислота	Лучший ингибитор CaCO_3 , но может образовывать нерастворимый комплекс
4	EL-5600	Приготовлен на основе TRC-233 (смесь поликарбоксилатов и фосфонатов)	Ингибитор CaSO_4 и CaCO_3
5	EL-2438	Смесь фосфоната и поликарбоксилатов	Ингибирует CaSO_4 и CaCO_3
6	EL-4010	На основе полиакрилата	Ничего не сообщается
7	EL-5500	Смесь поликарбоксилатов	Ничего не сообщается

В процессе экспериментов замерялась производительность мембран J_v . На *рис. 3.11, а* показано снижение производительности мембран с течением времени для различных условий эксперимента (различных доз ингибиторов). Для количественной оценки эффективности влияния ингибиторов на скорость кристаллического роста в работах [40, 41] была применена методика расчета констант скорости роста кристаллов (*рис. 3.11, в*), разработанная Кимурой и Окадзаки в [30].

Методика проведения экспериментов на мембранной ячейке, разработанная Рейтсом, имеет существенные отличия от других методик (Логан, Кимура [40]).

Целью экспериментов было выяснить зависимость скорости накопления осадка сульфата кальция от доз ингибитора для разных степеней пересыщения раствора. По мнению автора, в экспериментах Логана [40] очень трудно определить критическое значение пересыщения (значение, при котором начинается образование осадка), поскольку причиной уменьшения производительности мембраны может быть не только осадок на ее поверхности, но и увеличенное осмотическое давление сконцентрированного раствора.

Эксперименты проводились на установке (*рис. 3.12*), состоящей из сосуда с испытуемым раствором, насоса высокого давления и круглой мембранной ячейки.

Фильтрат и концентрат после ячейки поступали обратно в сосуд с исходным раствором и смешивались с ним.

Исходный раствор циркулировал через мембранную ячейку в течение определенного промежутка времени, после чего ячейка раскрывалась и определялось количество осадка, отложившегося на мембранах. После этого строилась зависимость количества осадка на мембране от дозы ингибитора.

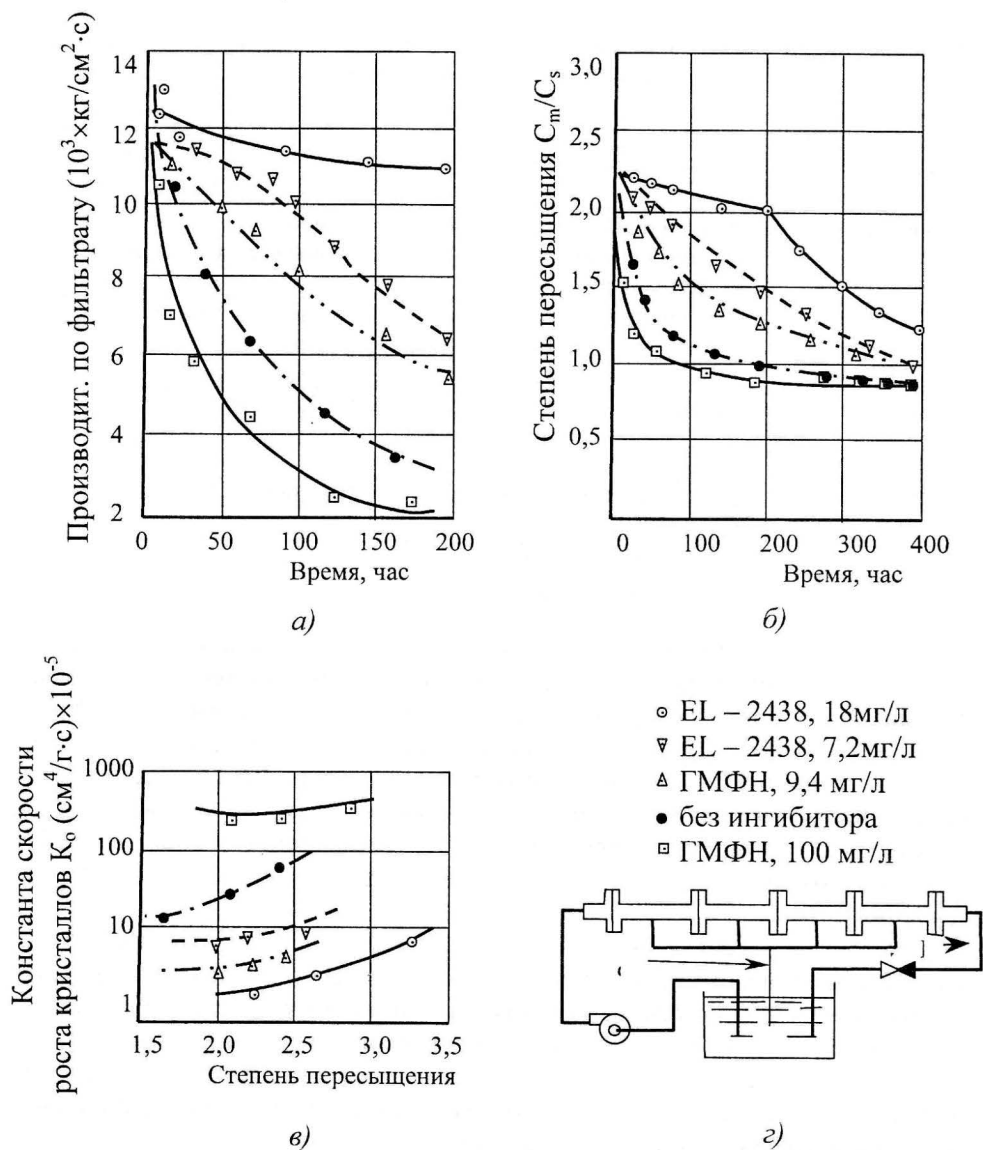
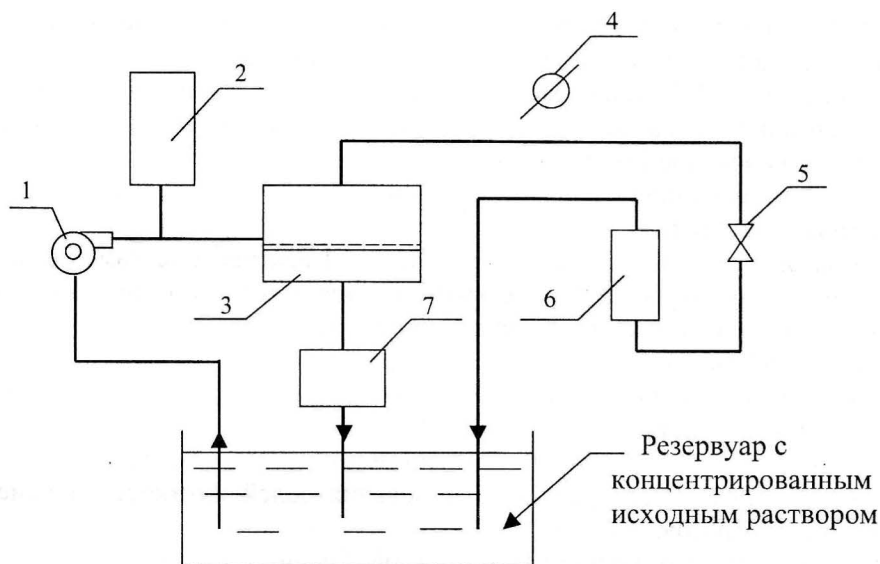


Рис. 3.11. Методика С. Кимуры для оценки эффективности ингибиторов.

Экспериментальные зависимости:

- а* – уменьшение производительности с течением времени; *б* – изменение пересыщения с течением времени; *в* – значения констант скорости роста для разных пересыщений; *з* – схема экспериментальной установки



- 1 – насос высокого давления; 2 – демпфер;
 3 – обратноосмотическая ячейка; 4 – манометр;
 5 – регулирующий давление вентиль;
 6 – расходомер концентрата; 7 – расходомер фильтрата.

Состав имитатов соленых вод (г/100 г р-ра)

Реагент	Морская вода выход ф-та 40%	Подз. вода (Росуэлл), выход ф-та 65%	Подз. вода (Рияд), выход ф-та 90%
NaCl	44,52	4,32	
CaCl ₂ (98%)	1,88	6,14	5,02
MgSO ₄ ·7H ₂ O	11,32	7,25	4,86
Na ₂ SO ₄		4,18	6,79
NaHCO ₃	0,96		
MgCl ₂ ·6 H ₂ O	8,38		
KCl	1,10	0,03	
KBr	0,17		
NaHSO ₄		0,23	
Na ₂ SiO ₃ ·9 H ₂ O		0,25	

Рис. 3.12. Схема лабораторной установки и состав растворов для испытания ингибиторов по методике Л. Рейтса

Испытуемые растворы представляли собой имитаты природной воды, сконцентрированные с заданной кратностью. Состав растворов представлен в таблице на *рис. 3.12*. Условия эксперимента должны были моделировать условия роста осадка в обратноосмотических аппаратах при разных степенях концентрирования исходной воды заданного состава.

Результаты испытаний ингибиторов Flocon-100 (Pfizer Inc.) гексаметафосфата натрия представлены на *рис. 3.13*.

Во всех экспериментах Flocon-100 оказался эффективнее гексаметафосфата натрия. При температуре 35 °С Flocon-100 обладает хорошими ингибирующими свойствами при значительно меньших дозах, чем ГМФН.

Ингибитор Flocon-100 также успешно прошел испытания на действующих установках, опресняющих подземную и морскую воду, где заменил дозирование кислоты и гексаметафосфата натрия [37].

Методика испытаний ингибиторов применительно к мембранным процессам должна моделировать условия образования солей жесткости в камерах мембранных аппаратов.

Кристаллические осадки образуются в мембранных аппаратах в силу конструктивных особенностей [11], и процесс накопления, структурирования и влияния осадков на снижение производительности и селективности мембран — достаточно долгий, особенно в присутствии ингибиторов. Поэтому методики, использующие высококонцентрированные пересыщенные растворы с целью «ускорения» процесса, малоэффективны, поскольку вызывают «спонтанное обрушение» гомогенного зародышеобразования на поверхности мембран. Механизм снижения производительности в таких случаях не имеет ничего общего с потерей производительности установок в процессе их эксплуатации, а свойства образующегося осадка далеки от реальных.

Как показали Уильф и Риклис [16], эксперименты по моделированию процесса осадкообразования и выяснению эффективности ингибиторов применительно к обратному осмосу, проводимые в лабораторных условиях, обладают рядом недостатков и могут давать не соответствующие действительности результаты. При испытаниях эффективности ингибитора непосредственно в промышленных условиях, когда соленая вода, проходя через обратноосмотический аппарат, концентрируется в нем, создавая условия для выпадения осадков малорастворимых веществ, необходимость в моделировании условий осадкообразования отпадает. Промышленные эксперименты были проведены на крупной опреснительной установке ($10\,000\text{ м}^3/\text{сут}$) в г. Эйлат (Израиль).

Для проведения испытаний авторами [16] была использована опытная установка, состоящая из трех рулонных элементов (диаметром 4 дюйма). Опытная установка была подключена к концентрату одной из групп аппаратов промышленной установки таким образом, что часть концентрата промышленной установки подавалась в аппараты опытной установки в качестве исходного раствора.

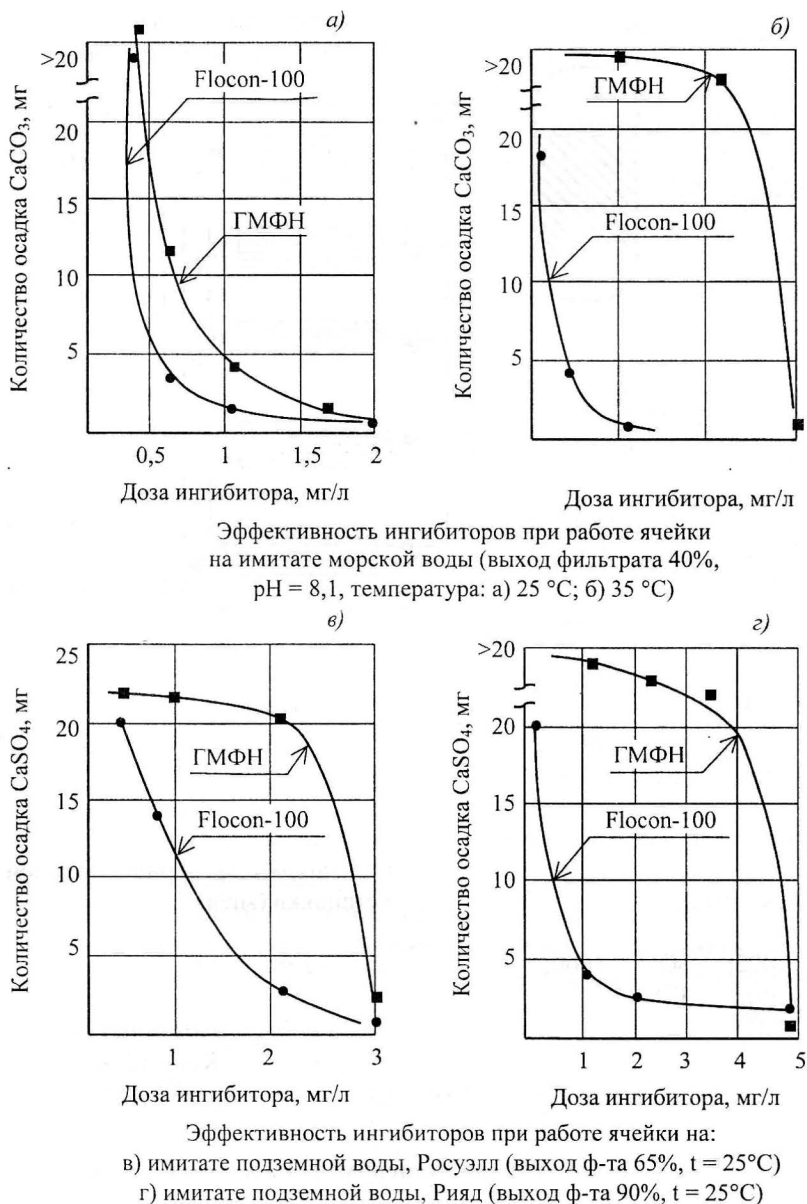
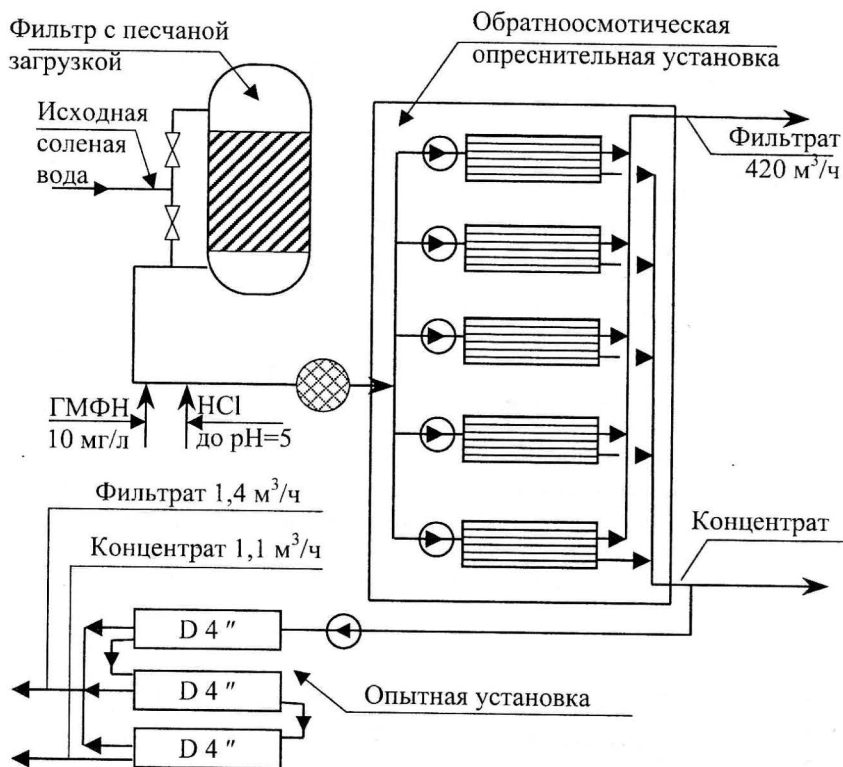


Рис. 3.13. Результаты экспериментов Рейтса

В процессе экспериментов кратность концентрирования исходного раствора и степень пересыщения концентрата опытной установки по $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могла изменяться. На рис. 3.14 показана схема проведения эксперимента, составы исходного раствора и концентрата опытной установки.



Химический состав исходного раствора экспериментальной установки (мг/л):

Ca²⁺ – 1002; SO₄²⁻ – 1600;
Mg²⁺ – 398; TDS – 8874;
Na⁺ – 1340; Ион. сила – 0,196
K⁺ – 55; K_{sp}(CaSO₄) – 5×10⁻⁴;
Cl⁻ – 3777; [Ca²⁺] $\cdot$ [SO₄²⁻]/K_{sp} – 0,84

Химический состав концентрата экспериментальной установки (мг/л):

Ca²⁺ – 2080; SO₄ – 3200;
Mg²⁺ – 901; TDS – 18252;
Na⁺ – 2740; Ион. сила – 0,410
K⁺ – 110; K_{sp}(CaSO₄) – 9×10⁻⁴;
Cl⁻ – 7917; [Ca²⁺] $\cdot$ [SO₄²⁻]/K_{sp} – 1,9

Рис. 3.14. Схема и условия эксперимента Уильфа и Риклиса

Выход фильтрата на промышленной установке составлял 50–55%, и концентрации ионов Ca²⁺ и SO₄²⁻ в концентрате были ниже равновесных значений, соответствующих растворимости CaSO₄·2H₂O в воде для данной ионной силы. В течение первых 1000 часов работы экспериментальной установки степень пересыщения концентрата по гипсу $\frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{K_{sp}}$ равнялась 1,3. Затем степень пересыщения была увеличена до значения 1,6, и установка работала в этих условиях еще 1000 часов.

В течение последующих 2500 часов степень пересыщения равнялась 1,8, после чего установка проработала еще 1500 часов при степени пересыщения концентрата по гипсу, равной 2,3. В течение 1000 часов работы ни производительность, ни селективность аппаратов существенно не изменились. Стабильная работа установки в течение длительных испытаний показала, по мнению авторов [16], что можно эксплуатировать промышленные опреснительные установки, превышая пределы растворимости по сульфату кальция в концентрате.

Промышленные эксперименты создают истинные условия для испытания ингибиторов, но требуют больших затрат времени (2000–4000 часов). Кроме показателей производительности и селективности, авторами пока не предлагается других характеристик процесса осадкообразования. Истинные процессы, происходящие в аппаратах, судя по литературным данным, не учитываются в исследованиях.

Из литературных данных [36, 37] известно об удачных промышленных испытаниях на установках по опреснению подземной и морской воды наиболее эффективных ингибиторов EL-5600 (Calgon Corp.), AF-100 (BF Goodrich) и Flocon-100 (Pfizer Inc.), которые в ближайшем будущем найдут широкое применение.

3.2.2. Экспериментальная оценка механизма действия ингибиторов для предотвращения образования осадков сульфата и карбоната кальция в рулонных элементах

Описанная здесь методика определения скоростей осадкообразования сульфата и карбоната кальция может быть пригодна и для расчета эффективности действия ингибиторов. Условия в застойных зонах и большие степени пересыщения могут сильно влиять на процесс замедления ингибиторами скорости зародышеобразования, который трудно смоделировать.

Испытания эффективности ингибиторов при использовании серийных элементов соответствуют реальным условиям, которые могут иметь место в застойных зонах. Поэтому эксперименты, проведенные на стендовой установке, дают картину осадкообразования, более полно характеризующую ход процесса образования осадка сульфата кальция при эксплуатации промышленных опреснительных установок.

Для определения скоростей образования карбоната кальция использовалась методика проведения экспериментов в режиме концентрирования. В соответствии с этой методикой фильтрат постоянно отводился из системы и концентрации кальций ионов в циркулирующем растворе постоянно увеличивались. Количество накапливающегося осадка на мембранах может быть вычислено как разность между действительной концентрацией кальция в циркулирующем растворе и значением концентрации, определенной расчетным путем, исходя из заданной селективности мембран и кратности концентрирования (см. рис. 3.8).

Описанная методика позволяет определить интенсивности образования осадка карбоната кальция в аппаратах установки в зависимости от кратности концентрирования поступающей в них воды (рис. 3.15).

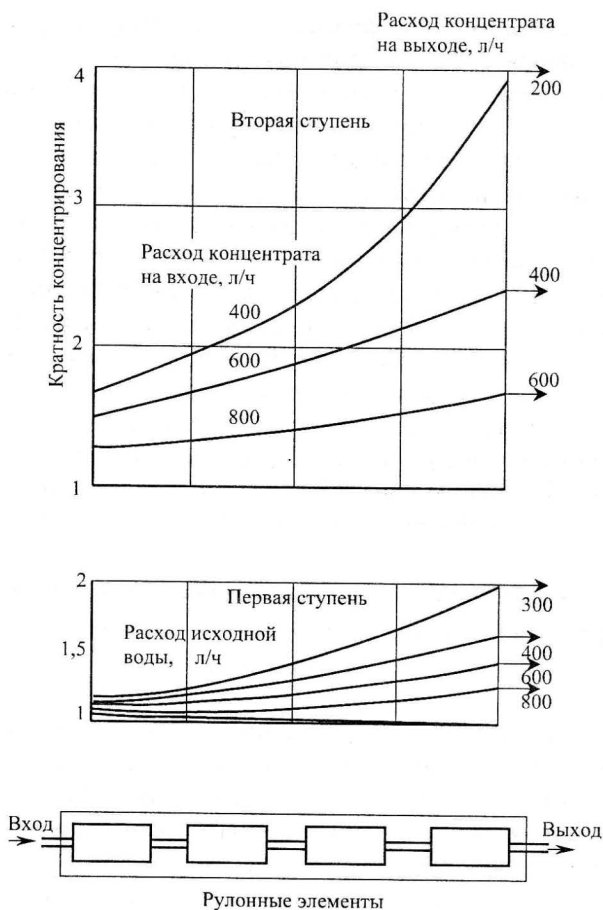


Рис. 3.15. Увеличение концентрации растворенных солей в концентрате установок при последовательном прохождении через рулонные элементы в аппарате

В соответствии с предлагаемой методикой оказывается легко сравнивать эффективность действия различных ингибирующих веществ.

На *рис. 3.16* показаны результаты экспериментального определения скоростей образования осадка карбоната кальция в присутствии ингибиторов производства компаний BF Goodrich (Aquafeed-500, 800, 1000) и Argo Scientific (AF 150, 200), а также отечественного ингибитора «фосфанол» производства НПО «ИРЕА» (Москва). Эксперименты проводились на воде московского водопровода. Доза ингибиторов составляла 1 мг/л.

Как видно из *рис. 3.16*, аминат лучше, чем другие ингибиторы, задерживает осадкообразование карбоната кальция. Эксперименты, показанные на *рис. 3.15*, были проведены на водопроводной воде на аппарате Hydranautics 2010 с мембранами CPA-2.

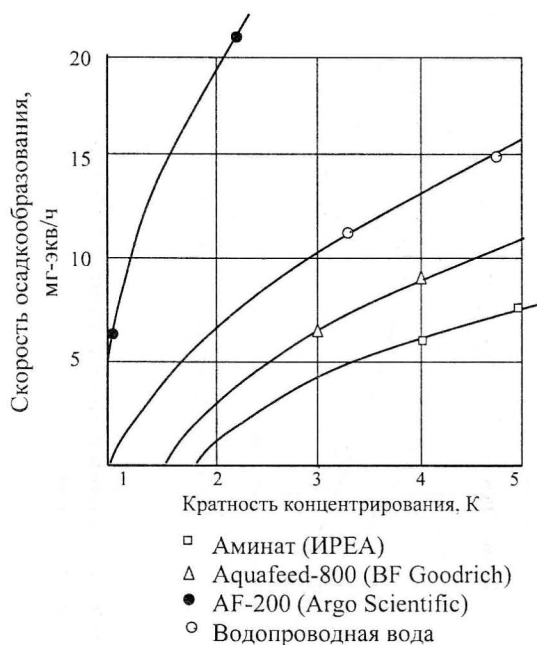


Рис. 3.16. Результаты сравнительных испытаний ингибиторов

Для использования в отечественной практике на основании проведенных экспериментов нами был выбран ингибитор «фосфанол» (ИРЕА) как наиболее доступный и эффективный из отечественных разработок.

Для использования ингибитора «фосфанол» были составлены рекомендации, позволяющие оценить интенсивности образования осадка карбоната кальция в аппаратах установки для широкого диапазона составов исходной воды. Для того чтобы охватить возможные составы исходной воды, в артезианскую воду, на которой проводились эксперименты, добавлялись хлорид кальция (для увеличения общего солевого содержания) и едкий натр (для корректировки pH). Результаты экспериментов представлены на рис. 3.17. Доза «фосфанол» во всех экспериментах составляла 1 мг/л. Пользуясь рис. 3.17, можно определить скорости осадкообразования для воды любого состава.

Методика определения зависимости скорости осадкообразования от кратности концентрирования исходной воды заданного состава представлена на рис. 3.18. Искомая зависимость лежит между кривыми максимального и минимального солевого содержания (S_1 и S_2). Вначале для требуемого солевого содержания исходной воды S_H определяются зависимости скорости осадкообразования от кратности концентрирования для значений концентраций кальция Ca_1 и Ca_2 , а также pH_1 и pH_2 . Далее с использованием полученных зависимостей определяются новые зависимости для требуемого значения pH исходной воды (pH_H) для концентраций кальция Ca_1 и Ca_2 . Искомые зависимости лежат между кривыми, соответствующими значениям pH_1 и pH_2 . Далее мы получаем искомую зависимость, которая лежит между кривыми, соответствующими значениям концентраций Ca_1 и Ca_2 при остальных одинаковых значениях S_H и pH_H .

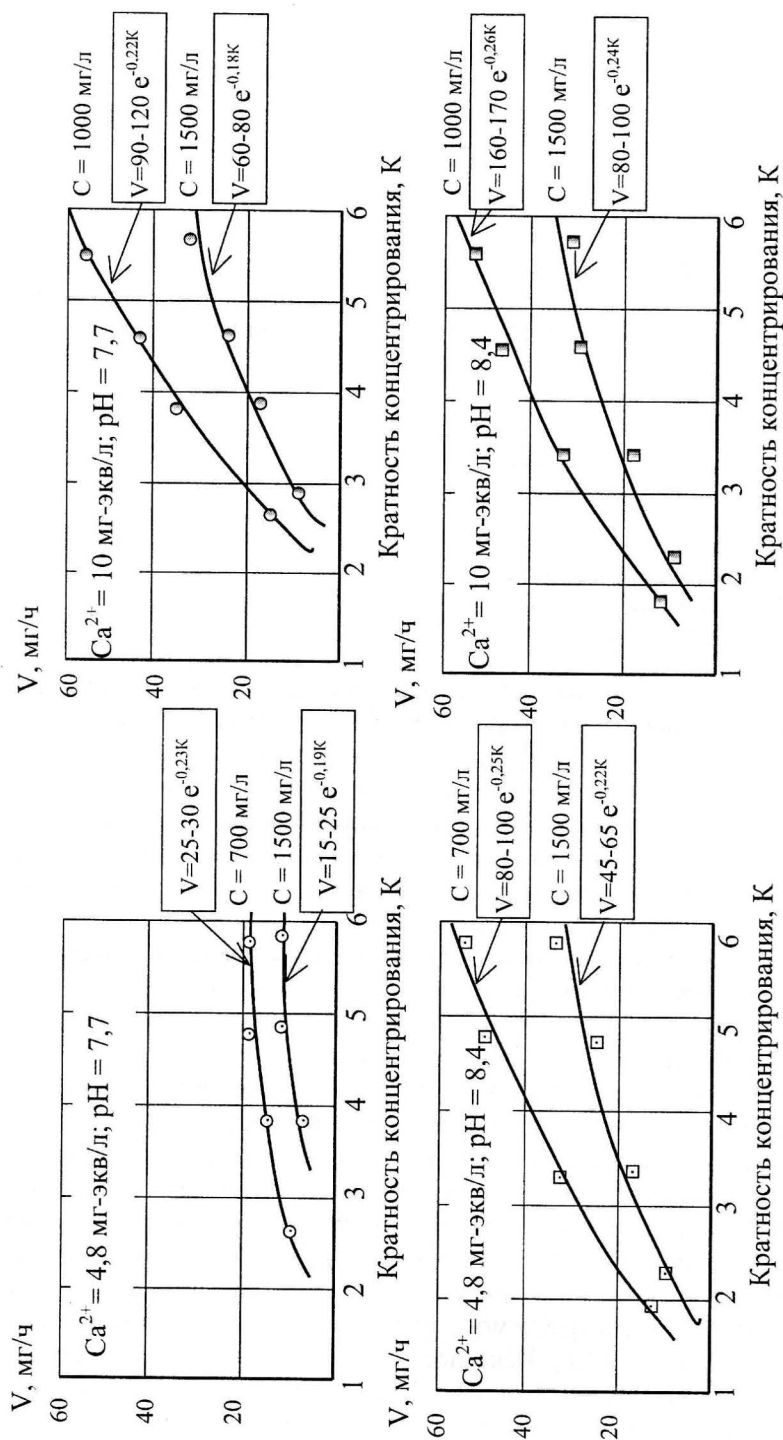


Рис. 3.17. Результаты определения скоростей образования карбоната кальция в присутствии ингибитора «фосфанол» для исходной воды разного состава

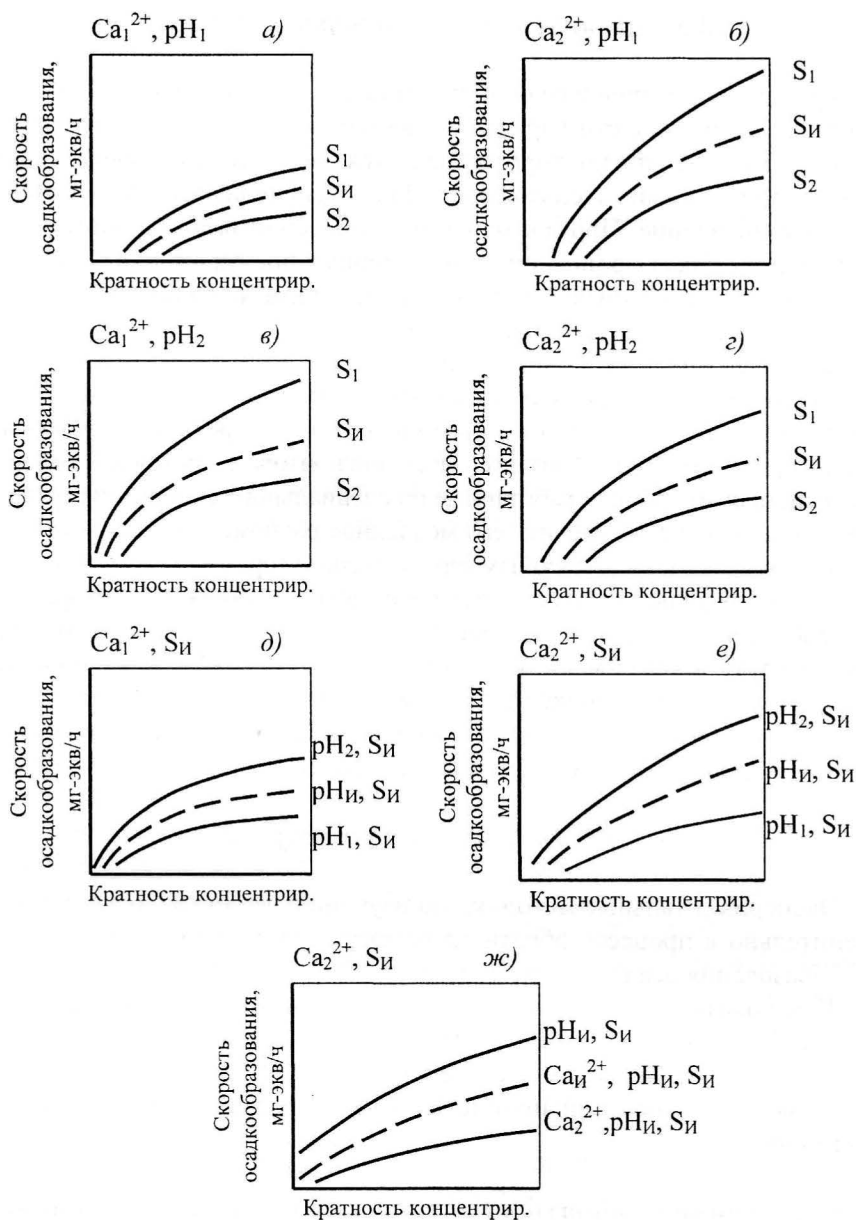


Рис. 3.18. Методика определения зависимостей скоростей роста от кратностей концентрирования для различных составов исходной воды

Таким образом, могут быть получены зависимости скорости осадкообразования в аппаратах от кратности концентрирования в них воды заданного состава (с заданными значениями pH, концентраций кальция и величины общего солесодержания).

3.2.3. Применение ингибиторов в сухом виде

Современное дозирующее оборудование достаточно дорого. Для установок малой производительности (при дозировании не более 5 г/ч) насос-дозатор с расходной емкостью ингибитора оказывается экономически невыгодным и неудобным с точки зрения эксплуатации. Для обеспечения малых доз ингибитора требуется разбавление. При длительном нахождении разбавленного ингибитора в расходных баках происходит его бактериальное заражение. Жидкие ингибиторы обычно имеют низкое содержание продукта (порядка 20%), что усложняет их транспортировку и использование.

Указанные недостатки современных жидких ингибиторов при их применении в установках малой производительности заставляют искать новые решения.

Известны патроны-дозаторы сухого ингибитора, эффект растворения ингибитора в которых основан на контакте массы ингибитора с проточной водой. Ингибитор представляет собой обработанные по специальной технологии полифосфаты натрия, позволяющие обеспечить его медленное равномерное растворение. Ингибитор поставляется в виде сменных картриджей, которые устанавливаются в корпусе патронного фильтра и заменяются после использования ингибитора.

Разработанные патроны-дозаторы находят применение не только в качестве «предфильтров» в установках обратного осмоса. Для небольших объектов, например автономных источников тепла и бойлерных, применение мини-дозаторов эффективно для дозирования ингибиторов отложений в подпиточную воду котлов и ингибиторов коррозии в контуры горячей или охлаждающей воды.

3.2.4. Выводы по разделу 3.2

1. Экспериментальные методики по изучению эффективности ингибиторов применительно к процессу обратного осмоса должны учитывать реальные условия образования осадков, имеющие место в обратноосмотических элементах.

2. Как показали эксперименты, ингибитор снижает скорость гомогенного зародышеобразования в застойных зонах, в результате чего в 5–10 раз снижается скорость накопления осадка в аппарате.

3. Доза ингибитора в диапазоне 10–40 мг/л практически не влияет на его эффективность.

3.3. Образование на обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранах осадков коллоидных и взвешенных веществ

3.3.1. Теоретические представления

Прогнозирование снижения производительности мембран с течением времени вследствие осадкообразования является одним из наиболее важных вопросов эксплуатации обратноосмотических установок.

В основе методик такого прогноза лежат разработанные различными авторами взгляды на механизм явления осадкообразования. Эти взгляды определяют также и методы проведения экспериментальных исследований.

Обзор литературы, посвященной изучению осадкообразования на обратно-осмотических мембранах, показывает, что разными исследователями приняты разные механизмы этого процесса.

1. Теория фильтрования с образованием осадка лежит в основе моделей, предложенных в многочисленных работах Белфорта с соавторами [43–49]. Эта теория использована в ряде методик, предлагающих прогнозирование снижения производительности мембран с течением времени. В основе этого механизма лежит представление, что накопление на мембране осадка подчиняется закономерностям фильтрования. По мнению Белфорта, фильтрационная гипотеза подтверждается экспериментально при проведении экспериментов на микрофильтрационных ячейках как в условиях тупиковой фильтрации, так и при различных величинах скорости тангенциального потока над мембраной [46], моделирующих условия в обратноосмотических аппаратах.

2. Белфортом и др. [47] разработана фильтрационная теория, учитывающая расчеты траектории движущихся в потоке частиц в зависимости от их массы и скорости. Как было отмечено в статьях Белфорта [47], теория фильтрования часто прогнозирует большее снижение производительности мембраны, чем это наблюдается в действительности. Поэтому механизм фильтрации, подразумевающий осаждение на мембране всех частиц, содержащихся в фильтруемой исходной воде, был усовершенствован с помощью расчета сил, действующих на частицу в потоке. Расчеты были проведены для условий ламинарного потока с параболическим распределением скоростей по высоте канала. На частицы у поверхности мембраны, кроме сил прижима ее конвективным потоком и обратной диффузией, действует еще подъемная сила, являющаяся результатом разности скоростей различных слоев жидкости над мембраной.

С учетом расчета сил подъема частиц в [47] были рассчитаны траектории движения частиц в потоке и показано, что при определенных условиях (массе частицы и ее скорости) не все частицы могут осаждаться на мембране.

С учетом этих поправок рассчитывается количество осадка, влияние которого на ухудшение показателей мембран подчиняется закону фильтрования с образованием осадка.

3. Теория стабильности коллоидных растворов у поверхности мембраны, описанная в работах Брюнелле [50] и развитая в ряде других работ [24]. Эта теория связывает явление концентрационной поляризации у поверхности обратноосмотической мембраны с коагуляцией частиц. Коагуляция частиц у поверхности мембраны происходит благодаря увеличению концентрации солей в примембранном слое и потере стабильности коллоидного раствора.

4. Теория гелеобразования, или гель-поляризации, описанная в ряде работ [51], также описывает коагуляцию или гелеобразование из высокомолекулярных растворов у поверхности мембраны вследствие явления концентрационной поляризации.

В соответствии с этой теорией образование геля происходит при достижении максимально допустимой концентрации гелеобразования у поверхности мембраны. Теория гелеобразования разработана сходно с теориями образования малорастворимых в воде осадков.

5. Теория образования коллоидных осадков с привлечением адсорбционных механизмов описана в работе Джексона и Ландольта [52] применительно к коллоидным растворам гидроокиси железа. В соответствии с предложенным механизмом образование осадка происходит в две стадии: зародышеобразование на поверхности мембраны и рост осадка. На стадии роста осадка авторами привлекается также теория стабильности коллоидных растворов.

При прогнозировании снижения производительности обратноосмотических мембран вследствие осадкообразования наибольшее распространение получила теория фильтрования с образованием осадка. Более подробно методика прогнозирования описана в главе обзора, посвященного анализу существующих параметров оценки качества поступающей на обратноосмотические установки воды.

3.3.2. Влияние осадка на изменение селективности обратноосмотических мембран

Влияние осадка на селективность мембраны по-разному оценивается разными авторами. В модели Кимуры [53] считается, что уменьшение производительности мембраны вследствие образования на ней осадка ведет к уменьшению уровня концентрационной поляризации, поскольку уменьшается поток ионов солей к поверхности мембраны (рис. 3.19). В ряде работ авторы полагают, что уровень концентрационной поляризации остается неизменным [51] (см. рис. 3.19).

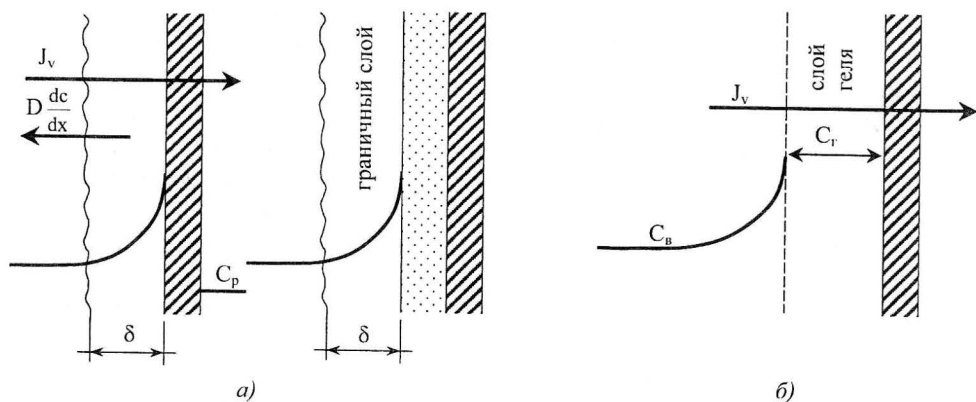


Рис. 3.19. Увеличение селективности мембраны с ростом осадка в соответствии с моделью Кимуры (а); концентрационный профиль с гелеобразным слоем (б)

В работах Белфорта [47] уменьшение селективности мембран в процессе осадкообразования объясняется ослаблением диффузии ионов солей в слое осадка от поверхности мембраны в объем потока. Такое объяснение снижения селективности мембранных установок в процессе их эксплуатации представляется наиболее правильным. В работах Ф.Н. Карелина и К.М. Ташенева [2] дается модель для описания процесса снижения селективности в процессе осадкообразования. Авторы модели считают, что уменьшение селективности происходит вследствие того, что толщина слоя концентрационной поляризации увеличивается на величину толщины слоя осадка. Основной причиной снижения концентрационной поляризации и основным параметром модели является, таким образом, толщина слоя осадка. Для случаев режимов, когда уровень концентрационной поляризации сведен к минимуму, толщина поляризационного слоя принимается равной толщине слоя осадка, и уровень концентрационной поляризации вычислен по формуле

$$C_w / C_b = \frac{\exp V\beta / D}{R + (1 - R) \exp(V\beta / D)}. \quad (3.18)$$

При разработке модели влияния осадка на селективность мембраны была использована пленочная модель Нернста. В соответствии с этой моделью у поверхности мембраны существует тонкий пограничный слой – неподвижная пленка толщиной β . Перенос солей в этом слое лимитируется молекулярными механизмами – диффузией, определяемой молекулярным коэффициентом D . При образовании на поверхности мембраны осадка толщина пограничного слоя увеличивается на высоту слоя осадка, поэтому перенос солей по всей толщине слоя осадка происходит лишь за счет молекулярных механизмов, что значительно затрудняет перенос соли от поверхности мембраны в ядро потока по сравнению с режимом без осадка (рис. 3.20).

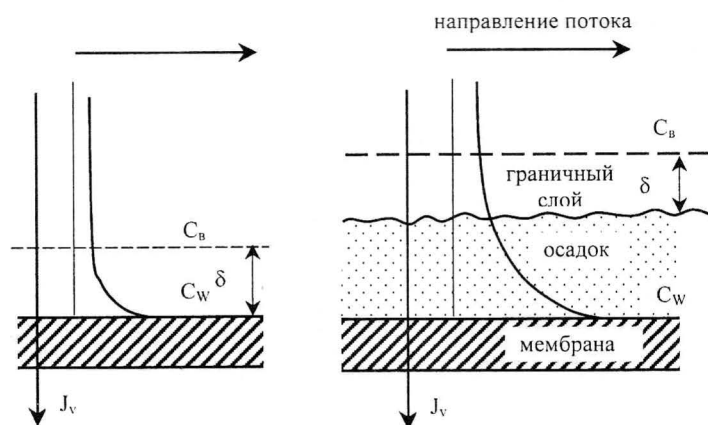


Рис. 3.20. Концентрационный профиль у поверхности обратноосмотической мембраны без осадкообразования и с осадком в условиях турбулентного потока

При этом, вероятно, плотность структуры осадка также может играть роль в снижении селективности мембраны. Турбулентные пульсации затухают постепенно, и у рыхлого слоя осадка толщина пограничного слоя может оказаться меньше, чем у плотного слоя осадка той же высоты.

При ламинарном режиме течения в потоке формируются концентрационный пограничный слой и профиль скоростей [54]. Профиль концентраций в ламинарном потоке формируется совместным действием продольной конвекции и диффузии. Профиль скоростей оказывается развитым уже на входе в канал.

При наличии на поверхности мембраны слоя осадка градиент концентраций устанавливается по высоте этого неподвижного слоя. Профиль скоростей в канале уже не влияет на перенос в слое осадка. Поэтому при входе в канал устанавливается уровень концентрационной поляризации, определяемый толщиной слоя осадка. Вероятно, в конце канала установится градиент концентраций, определяемый в канале профилем скоростей, а в пределах слоя осадка – толщиной слоя осадка (рис. 3.21).

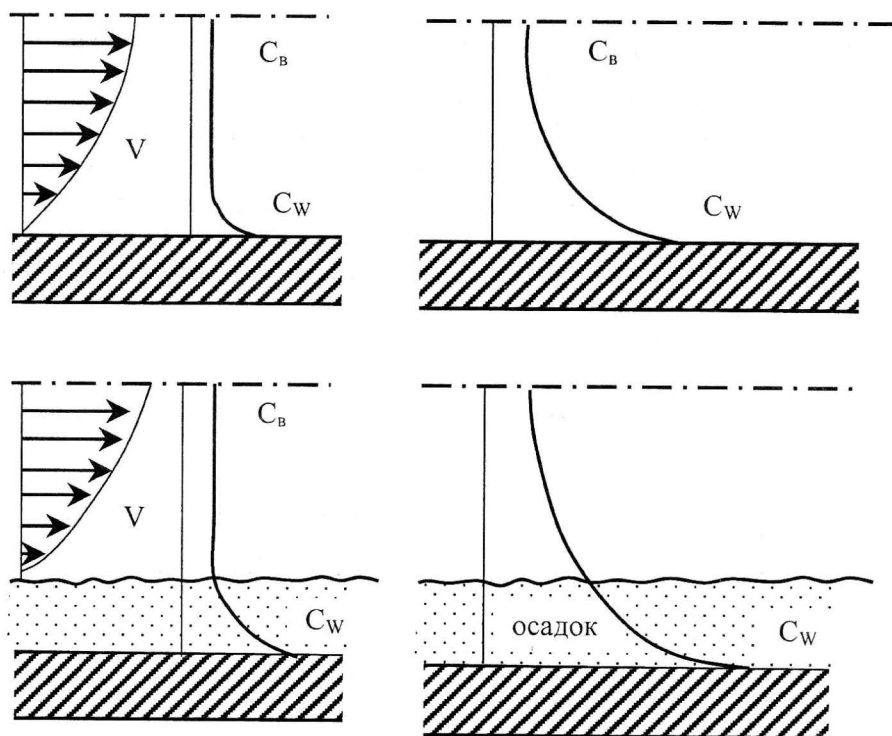


Рис. 3.21. Развитие концентрационной поляризации вследствие образования на мембране осадка при ламинарном режиме течения:
а – на входе в канал; б – в середине канала

3.3.3. Анализ механизмов образования коллоидных осадков на обратноосмотических мембранах

Визуальное наблюдение осадков на мембранах, извлеченных из рулонного элемента, показывает, что осадки представляют собой очень рыхлую структуру, не подверженную сжатию, несмотря на высокое давление в каналах аппарата. Это заставляет по-новому взглянуть на механизм осадкообразования и влияния осадка на ухудшение свойств мембран, которое никак не может быть следствием высокого гидравлического сопротивления слоя осадка.

Прежде всего нужно отметить, что обратноосмотический перенос не имеет ничего общего с микрофильтрацией, которым часто пользуются для моделирования осадкообразования на обратноосмотических мембранах. Сопротивление микрофилтра ничтожно, поэтому вследствие высокой разницы давлений частицы, задерживаемые фильтром, прижимаются к его поверхности. Обратноосмотический перенос представляет собой перенос молекул воды через мембранную перегородку при определенном давлении. Содержащиеся в воде частицы не прижимаются к мембране, поскольку при относительно малой производительности мембраны не может возникнуть сильного давления прижима частиц к мембранной поверхности. Все давление тратится на преодоление сопротивления мембраны и дренажного канала. Увеличение действующего давления вызывает увеличение производительности мембраны и, соответственно, увеличение сопротивления прохождения воды через мембрану и дренажную систему. Поэтому прижим частиц к мембране вследствие перепада давлений исключается.

Механизм адсорбции частиц на поверхности мембраны является наиболее вероятным. В то же время не исключается и участие процесса обратноосмотического переноса в формировании слоя отложений. Перенос через мембрану вызывает движение частиц, находящихся в потоке, к мембране. Поэтому адсорбция частиц (адгезия) к поверхности мембраны увеличивается благодаря постоянному транспорту частиц к поверхности мембраны. Одновременно возможны процессы коагуляции частиц, подходящих к поверхности мембраны, с частицами, уже прикрепленными к поверхности.

Механизм, предложенный Брюнелле [50], не совсем соответствует действительным процессам. Коагуляция происходит при определенных условиях, требуются определенные концентрации коагулирующих частиц. Между тем, как показывает опыт, загрязнение мембран происходит даже при очень низких концентрациях коллоидных веществ в воде (например, железа – вплоть до нулевых концентраций).

3.3.4. Представления о влиянии осадка на снижение производительности и селективности мембранных элементов

Существуют различные представления о механизме влияния осадка на показатели мембран. По мнению Кимуры и др. [53], накопление осадка вследствие его высокого гидравлического сопротивления вызывает снижение производительности мембраны.

При снижении скорости переноса ионов через мембрану уровень концентрационной поляризации уменьшается и селективность аппаратов увеличивается.

Белфорт [42–47] справедливо отмечает, что ухудшение селективности мембран связано с затруднением диффузии ионов от поверхности мембраны в раствор вследствие наличия слоя мелкопористого осадка.

Карелин и Ташенев [2] в своих работах основываются на модели Мертена [2]. В соответствии с их представлениями осадок увеличивает высоту слоя концентрационной поляризации на величину толщины слоя осадка.

Снижение производительности мембран вызвано скорее всего не увеличением гидравлического сопротивления слоя осадка, а ростом уровня концентрационной поляризации и уменьшением величины активного давления ($P - \pi_{\text{осм}}$).

Следует учитывать еще увеличение перепада давлений при прохождении концентрата через аппарат. Величина такого перепада может иметь большое значение, вызывая телескопирование у рулонных элементов.

Увеличение перепада давлений вызывает значительное уменьшение активного давления над мембраной, снижая ее производительность.

Механизм возрастания перепада давлений через аппарат в значительной степени определяется конструкцией аппарата. При вскрытии рулонных элементов и визуальном изучении загрязненных мембран было обнаружено, что потоки (зазоры) между волокнами турбулизатора зарастают осадком сильнее, чем остальная поверхность мембраны. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что места контакта турбулизатора с мембраной обрастают осадком, вызывая сильное «продольное» сопротивление потоку [55].

Снижение производительности мембран, таким образом, вызвано увеличением концентрационной поляризации и уменьшением действующего давления.

Гидравлическое сопротивление осадка, по-видимому, не оказывает влияния на производительность мембраны. При разборке аппаратов всегда видно, что осадок имеет очень рыхлую структуру, его гидравлическое сопротивление ничтожно по сравнению с сопротивлением мембраны. Поэтому расчеты гидравлического сопротивления осадка и его сжимаемости не имеют большого практического значения. Более того, ухудшение показателей работы установок в процессе их эксплуатации отражается главным образом и в большей степени на снижении селективности, чем производительности.

В противном случае, т.е. при снижении производительности за счет сопротивления осадка, не наблюдалось бы сильного снижения селективности.

3.3.5. Методика оценки скорости роста на мембранах осадков коллоидных и взвешенных веществ

Прогнозирование изменения показателей работы мембранных аппаратов в процессе накопления на мембранах осадков коллоидных веществ составляет довольно сложную научную задачу. Существующие экспериментальные методики моделирования осадкообразования с помощью микрофилтрации не пол-

ностью отражают процессы осаждения частиц на обратноосмотических мембранах. Во-первых, принятый авторами этих методик фильтрационный механизм образования осадка исходит из того, что количество осажденного на мембранах вещества точно равняется произведению количества профильтровавшейся через мембраны воды на концентрацию коллоидных и взвешенных веществ в исходной воде. Это предположение в ряде случаев не подтверждается практическим опытом [50] и не соответствует взглядам на механизм осадкообразования некоторых специалистов [52]. Во-вторых, снижение производительности мембраны с ростом гидравлического сопротивления осадка при микрофильтрации не моделирует влияния осадка на обратноосмотический перенос. В первом случае осадок обладает большим, чем мембрана, сопротивлением, во втором случае – наоборот. Более того, полученный в обратноосмотических аппаратах осадок оказывается гораздо менее плотным, чем осадок из микрофильтрационных ячеек, что говорит о разности механизмов формирования осадков и их влияния на работу мембран. Закономерности прироста гидравлического сопротивления осадка удовлетворительно могут характеризовать качество загрязненной воды, в которой преобладают крупные частицы, по своему размеру превышающие диаметр пор. При фильтровании очищенной воды через микрофильтры с концентрацией взвешенных веществ менее 1 мг/л увеличение гидравлического сопротивления микрофильтра происходит в основном за счет его закупоривания мелкими частицами, что не дает возможности получить характеристики гидравлического сопротивления слоя осадка.

Таким образом, известные методики оценки качества поступающей на установки воды не могут полностью отразить влияния ее химического состава на работу обратноосмотических мембран. Для оценки качества поступающей в обратноосмотический аппарат воды представляется целесообразным проводить расчет скоростей роста на мембранах осадка в зависимости от состава исходной воды. Качество предварительной обработки воды можно также оценивать по изменению скорости осадкообразования.

Исследования по изучению процесса образования на мембранах коллоидных осадков было решено провести в соответствии с методикой, использованной ранее для изучения скоростей роста осадков сульфата и карбоната кальция. Такой методический подход позволяет определять скорости роста отложений в обратноосмотическом аппарате в зависимости от состава исходной воды, контролировать количество осадка на мембранах в каждый момент времени, прогнозировать количество отложений и их влияние на показатели работы аппарата, определять эффективность моющих растворов, рекомендовать режимы промывочных мероприятий и продолжительность интервала между промывками при эксплуатации установок. В ряде случаев добиться высокого эффекта удаления взвешенных и коллоидных частиц при предварительной обработке воды либо не представляется возможным, либо требует дополнительных затрат, поэтому регулярные промывки с применением моющих средств могут оказаться эффективным средством предотвращения пагубных последствий осадкообразования.

Для определения скоростей образования осадка экспериментальная установка (см. рис. 3.5) работала в режиме концентрирования. Исходная вода (из московского водопровода) помещалась в емкость, откуда насосом высокого давления подавалась в обратноосмотический аппарат. Концентрат после аппарата подавался обратно в емкость с исходной водой, а фильтрат сбрасывался в канализацию. Таким образом, в процессе работы экспериментальной установки исходная вода в емкости концентрируется. Поскольку на мембранах аппарата образуется осадок, кратность увеличения концентрации взвешенных веществ в воде окажется меньше кратности концентрирования исходной воды по объему. В процессе концентрирования исходной воды проводились определения содержания взвешенных веществ, соответствующие различным кратностям концентрирования. Зная объем воды, кратность концентрирования и содержание взвешенных веществ, можно рассчитать количество осадка в аппарате в каждый момент времени, соответствующее определенной кратности концентрирования. Количество взвешенных веществ, осадившихся на мембране, может быть рассчитано по формуле

$$M_{\text{ос}}^{\text{взв}} = V_{\text{исх}} \cdot C_{\text{исх}}^{\text{взв}} - V_t \cdot C_t^{\text{взв}}, \quad (3.16)$$

где $M_{\text{ос}}^{\text{взв}}$ — количество взвешенных веществ в осадке, мг; $V_{\text{исх}}$ — объем исходной воды, л; $C_{\text{исх}}^{\text{взв}}$ — концентрация взвешенных веществ в исходной воде, мг/л; V_t — объем сконцентрированной исходной воды в момент времени t , л; $C_t^{\text{взв}}$ — концентрация взвешенных веществ в момент времени t , мг/л.

Каждому моменту времени t эксперимента соответствует значение кратности концентрирования исходной воды K , равное соотношению $\frac{V_{\text{исх}}}{V_K}$.

По результатам эксперимента можно построить графики зависимостей (рис. 3.22): концентрации взвешенных веществ в воде от кратности ее концентрирования (а), количества осажденных на мембранах взвешенных веществ от кратности концентрирования исходной воды (б), скорости роста осадка от кратности концентрирования исходной воды (в). Скорости осадкообразования могут быть определены как тангенсы углов наклона касательных к графику на рис. 3.22, б для разных значений времени эксперимента.

Скорости образования отложений взвешенных веществ легко и наглядно определяются в режиме циркуляции. Скорости осаждения взвешенных веществ зависят от скорости транзитного потока воды через канал: чем выше скорость, тем меньше осаждается на мембранах взвешенных осадков. Механизм осаждения на мембране состоит, очевидно, в адгезии частиц к поверхности. В зависимости от свойств мембраны (гидрофильности, величины поверхностного заряда и т.д.) изменяются скорости осаждения на мембранах взвешенных веществ.

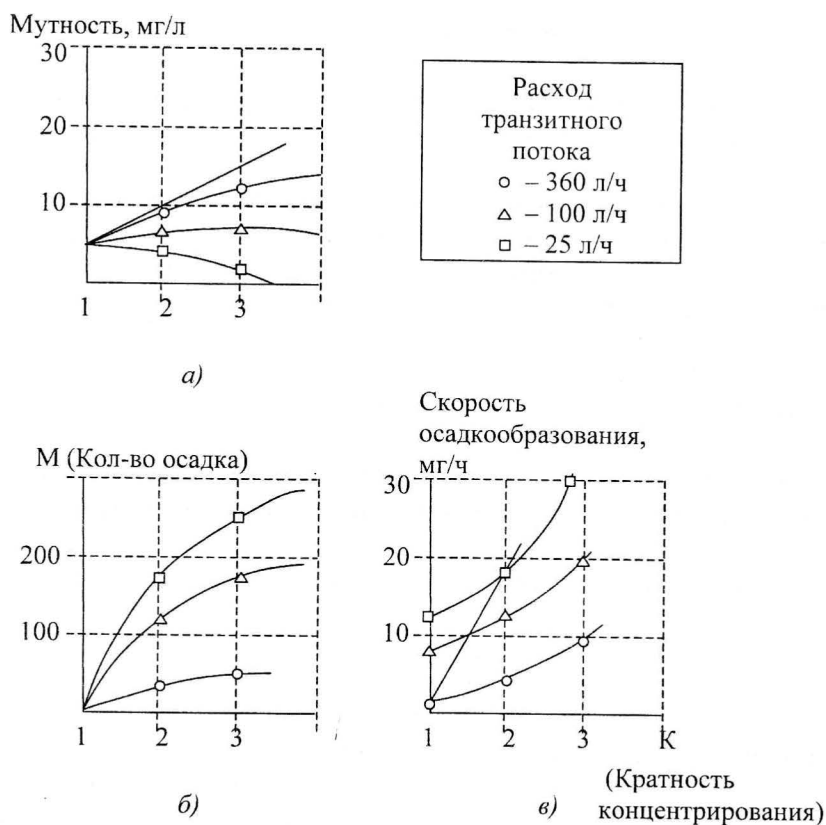


Рис. 3.22. Влияние скорости транзитного потока на интенсивность образования осадка взвешенных и органических веществ:

а – рост мутности воды в зависимости от кратности концентрирования; *б* – зависимость количества накопленного на мембранах осадка взвешенных веществ от кратности концентрирования; *в* – зависимости изменения скоростей образования осадков взвешенных веществ от кратности концентрирования

В результате эксперимента вычислены скорости осаждения на мембранах содержащихся в воде взвешенных веществ в зависимости от кратности ее концентрирования в обратноосмотическом аппарате. Естественно, в водопроводной воде находятся частички различного размера и природы (глинистые частицы, коллоиды железа, высокомолекулярные соединения – гуминовые кислоты и т.д.). Поэтому представляет интерес выяснение скоростей осаждения на мембранах различных веществ. Это поможет выявлению механизма их осаждения, даст возможность разработки требований к качеству воды, поступающей на обратноосмотические установки и позволит оценить эффективность предварительной обработки. Для проведения таких исследований пригодна предлагаемая методика, однако требуются также методики количественного анализа различных веществ.

3.3.6. Выводы по главе 3.3

1. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время не существует единой методики оценки качества воды, поступающей на обратноосмотические установки.

2. Предлагаемая экспериментальная методика позволяет, оценивать качество предочистки по сравнению скоростей осадкообразования. Определение скоростей осаждения на мембранах различных веществ позволит разработать требования по допустимому содержанию этих веществ в исходной воде.

3. Дальнейшие работы по изучению эффективности растворения отложений позволят совершенствовать технологию опреснения для разных конкретных случаев очистки природных и сточных вод.

3.4. Влияние растворенных органических соединений на показатели работы обратноосмотических мембран

3.4.1. Влияние летучих органических соединений

Надежность работы мембранных установок в большой степени зависит от скорости загрязнения мембран веществами, содержащимися в природной воде. Во многих случаях влияние растворенных органических веществ оказывается решающим при ухудшении характеристик мембран.

Даже для случаев обработки поверхностных вод главную проблему уже составляют не взвешенные вещества, а растворенные органические вещества, проходящие через сооружения предочистки и не учитывающиеся индексами загрязнения. Поэтому в последнее время исследователи особо выделяют проблему загрязнения мембран осадками растворенных органических веществ, образующих цветность природных вод. Эта проблема подробно рассматривается в [53, 54], где представлены материалы многих исследований в этом направлении.

Для обратноосмотических мембран особый интерес представляют побочные продукты обеззараживания воды, например, хлороформ, бромформ и другие.

На ранней стадии исследований был сделан вывод о том, что взаимодействие материала мембран с галогенокарбонатами и другими растворенными органическими веществами явилось причиной необратимой потери производительности мембран.

Как показано в работе [24], галогеноуглеводороды (продукты хлорирования) в концентрациях 100 мг/л в поступающей на установку воде могут влиять на снижение производительности мембран. Это может быть объяснено тем, что мембрана абсорбирует эти соединения, которые, соединяясь с полимерами, образующими мембрану, вызывают уплотнение ее селективного слоя. Кроме того, упоминается влияние растворов органических веществ (например, фенола с

концентрацией 25 г/л), сильно ускоряющих уплотнение мембраны. Влияние органических веществ в значительной степени зависит от полимерного состава мембран, на что указывается в [24].

Кроме того, растворенные органические вещества (бромформ) могут абсорбироваться мембраной, делая ее более гидрофобной [24].

В работе [56] исследовалось влияние на показатели мембран следующих веществ: CHCl_3 , CHBr_3 , CCl_4 . Исследования показали, что более высокопроизводительные мембраны, типа композитных, быстрее теряют производительность, чем ацетатные мембраны, в случае, если в исходной воде содержатся галогенокарбонаты. Селективность всех мембран слегка увеличилась после контакта с галогенокарбонатами. Результаты экспериментов подтверждают правильность предположения о том, что галогенокарбонаты «встраиваются» в структуру мембраны и вызывают уменьшение размера пор, через которые происходит перенос воды.

Результаты исследований структуры «загрязненных» мембран показали, что эти органические соединения «встраиваются» в структуру композитных мембран лучше, чем в структуру ацетатных. Общим выводом, сделанным авторами [57], является утверждение, что чувствительность композитных мембран к органическим соединениям типа галогенокарбонатов (побочных продуктов хлорирования) заставляет обращать внимание на обеспечение специальной предварительной обработки воды.

Тейлором [57] описываются эксперименты по работе мембран на водах, содержащих растворенные низкомолекулярные органические соединения. Многочисленные эксперименты, проведенные с аппаратами различных фирм на растворах различных органических веществ, показали, что селективность по различным соединениям может изменяться от 0 до 99% в зависимости от материала мембран, типа соединения и условий эксплуатации мембранных аппаратов. Например, наилучшую селективность по низкомолекулярным органическим соединениям продемонстрировали композитные мембраны.

3.4.2. Образование осадков высокомолекулярных органических соединений гуминовых кислот

Как отмечается в работах Т. Фейна с соавторами [53], интенсивность органического загрязнения мембран определяется в первую очередь размером пор, и механизмы загрязнения разрабатываются «под каждый конкретный случай» для определенного состава воды.

В докладе Роберта Райли [58], представленном департаментом мембранных систем разделения, сформулированы основные проблемы, которые еще не решены и требуют дополнительных исследований в области обратного осмоса. В частности, Райли указывает на несовершенство работы существующих сооружений подготовки. Здесь главным образом требуется выяснение механизмов образования осадков и разработка на этой основе правильных требований к качеству исходной воды.

Один из главных видов загрязнений, требующих изучения, – органические коллоидные комплексы гуминовой кислоты Ca, Fe, Si. Необходимо выяснить возможности их удаления на стадии предподготовки, а также предложить эффективные моющие технологии по удалению данного вида осадков.

Органические молекулы и кальциевые комплексы адсорбируются в порах и на поверхности мембраны и меняют степень ее гидрофильности, т.е. «модифицируют» ее поверхность. Как пишет Т. Фейн [53], при нанофильтрации увеличивается концентрация высокомолекулярных веществ в примембранном слое. Крупные органические молекулы с малым значением коэффициента диффузии быстрее и в большей степени загрязняют мембраны благодаря низкой растворимости и более высоким значениям концентрации, достигаемой в примембранном слое [59].

Уинтерсом [60] сообщается о случаях образования на мембранах осадков скоагулированных гуминовых кислот при использовании катионного полимера в качестве флокулянта на установках по опреснению морской и подземной воды. Присутствие в воде катионного полимера приводило к образованию нерастворимых гуминовых комплексов, которые не задерживались фильтрованием. Замена катионного флокулянта на сульфат железа в одном случае и отказ от флокулянта в другом полностью избавили установки от проблемы осаждения гуминовых кислот.

Таким образом, образование осадков гуминовых кислот может быть предотвращено даже при ее содержании до 40 мг/л при использовании реагентов, не вызывающих коагуляции и снижения производительности мембран.

Влияние на показатели мембран растворенных органических соединений глубоко изучалось рядом авторов [60, 61]. Отмечается, что трудности при загрязнении мембран органическими соединениями заключаются не только в том, что их нельзя прогнозировать с помощью известных методов (индекс плотности ила и др.), но и трудно предотвратить с помощью известных методов обработки исходной воды.

Концентрации органических веществ в морской воде могут изменяться от 1 мг/л в открытом море до 800–100 мг/л у берега. Большинство гуминовых кислот в воде продуцируются водорослями и бактериями в результате фотосинтеза. Концентрация гуминовых кислот в воде увеличивается с ростом биологической активности. Поэтому важно уметь оценивать биологическую активность исходной воды, чтобы прогнозировать возможность загрязнения мембран органическими веществами.

Механизм влияния гуминовых кислот на обратноосмотические мембраны связан с определением стабильности гуминовых кислот в воде.

Поскольку молекулы гуминовой кислоты представляют собой полианионы [60], способные образовывать водородные связи с молекулами H_2O , в воде они находятся в относительно стабильном состоянии даже при концентрациях 100 мг/л. Гуминовые кислоты образуют на поверхности мембран тонкий слой, толщина которого не превышает 50 микрон при достижении равновесного со-

стояния, определяемого производительностью мембраны и концентрацией гуминовых кислот в исходной воде. Образование такого слоя на поверхности мембраны обычно влияет в большей степени на производительность мембран, чем на их селективность. Образовавшийся слой дает несколько большую потерю производительности мембран, чем это может ожидать в связи с их крипом. Однако слой гуминовых кислот не вызывает необратимого ухудшения показателей мембран, при достижении равновесного состояния опреснительные аппараты могут стабильно работать.

Механизм образования органических отложений также достаточно глубоко изучен. Согласно [53] на мембранах образуется адсорбционный слой, который практически не снижает характеристик мембран. Однако, как показывает практический опыт, органические загрязнения со временем все же приводят к снижению селективности и производительности. Это вызвано, очевидно, тем, что растворенная органика очень разнообразна по свойствам и имеет сложную картину молекулярно-массового распределения.

Если органические вещества малого размера не оказывают существенного влияния на мембраны, то высокомолекулярные вещества, накапливаясь, создают осадок, в состав которого обычно входит железо, карбонат кальция и др. Поэтому для окончательного вывода о применимости мембранной технологии необходимо проводить пилотные испытания и изучение совместного влияния различных осадков.

При этом важно понять, какие молекулы адсорбируются на мембране и с какой интенсивностью.

Заслуживает специального рассмотрения вопрос о методических подходах к проведению экспериментов. Необходимо дать прогноз работы мембран в зависимости от вида и концентрации содержащихся в воде соединений.

Сорбция композитной мембраной органических веществ была замечена в результате подсчета массового баланса в циркуляционных экспериментах, описанных Тейлором [55].

Результаты подобных экспериментов не дают возможности определить сорбционную емкость мембран, скорость взаимодействия органики с материалом мембран, прогнозировать снижение показателей мембран в зависимости от состава исходной воды.

Взаимодействие хлороформа с материалом мембран изучалось с помощью специально разработанной автором экспериментальной методики определения скоростей загрязнения мембран.

Выбор хлороформа из всех галогенуглеводородов основывается на том, что он обычно составляет большую часть (60–80%) продуктов хлорирования [57].

Схема экспериментального стенда, содержащего промышленный рулонный элемент ЭРО-К-96475 с обратноосмотическими композитными мембранами, показана на *рис. 3.5*.

В процессе проведения эксперимента в режиме циркуляции хлороформ, содержащийся в исходной воде, сорбируется материалом мембраны.

Этот процесс отражается в постоянном снижении концентрации хлороформа в циркулирующем растворе. На *рис. 3.23, а* показано изменение концентрации хлороформа в воде московского водопровода с течением времени в процессе эксперимента. Объем циркулирующей воды составлял 20 л. Зная снижение концентрации хлороформа, можно определить количество адсорбированного хлороформа, как показано на *рис. 3.23, б*.

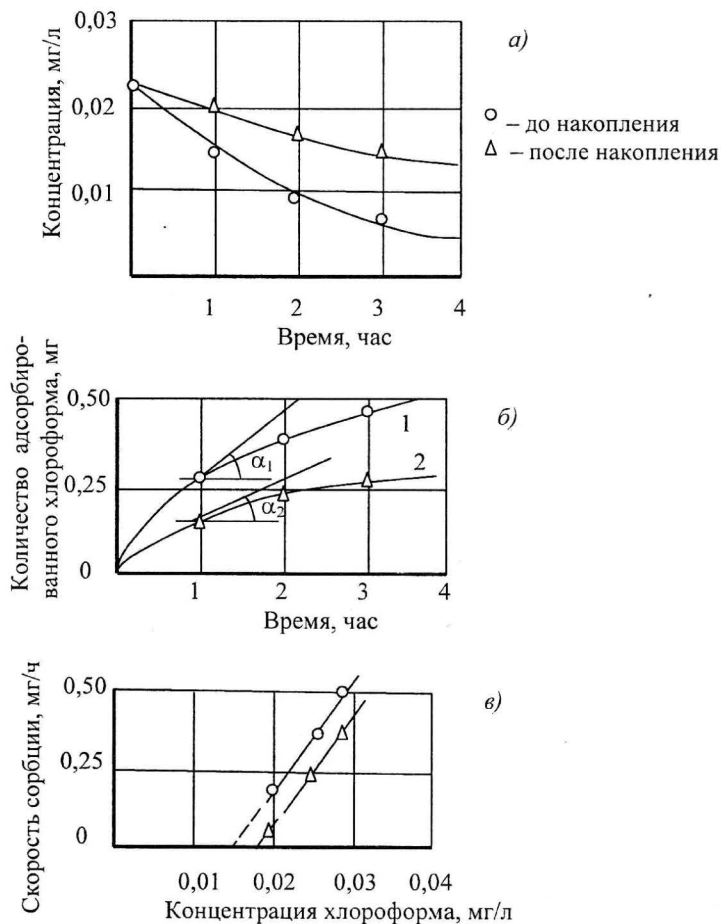


Рис. 3.23. Определение скоростей сорбции хлороформа мембраной из водопроводной воды

Тангенс угла наклона касательной к кривой (см. *рис. 3.23, б*) в любой точке равен скорости сорбции хлороформа в любой заданный момент эксперимента. Кроме того, каждому моменту эксперимента соответствует определенная концентрация хлороформа. На *рис. 3.23, в* показана зависимость скоростей сорбции хлороформа от концентрации хлороформа в водопроводной воде.

Прогноз количества адсорбированного хлороформа показан на *рис. 3.24*.

Главная проблема, связанная с присутствием гуминовых кислот в опресняемой воде, состоит в том, что гуминовые кислоты коагулируют и высаживаются из раствора в основном по следующим причинам: а) при завышенной удельной производительности мембран; б) в случае использования катионных полимеров в качестве флокулянтов при предварительной обработке воды. Осаждение скоагулированных гуминовых кислот в аппаратах ведет к увеличению потерь напора, развитию концентрационной поляризации, снижающей производительность и селективность мембран.

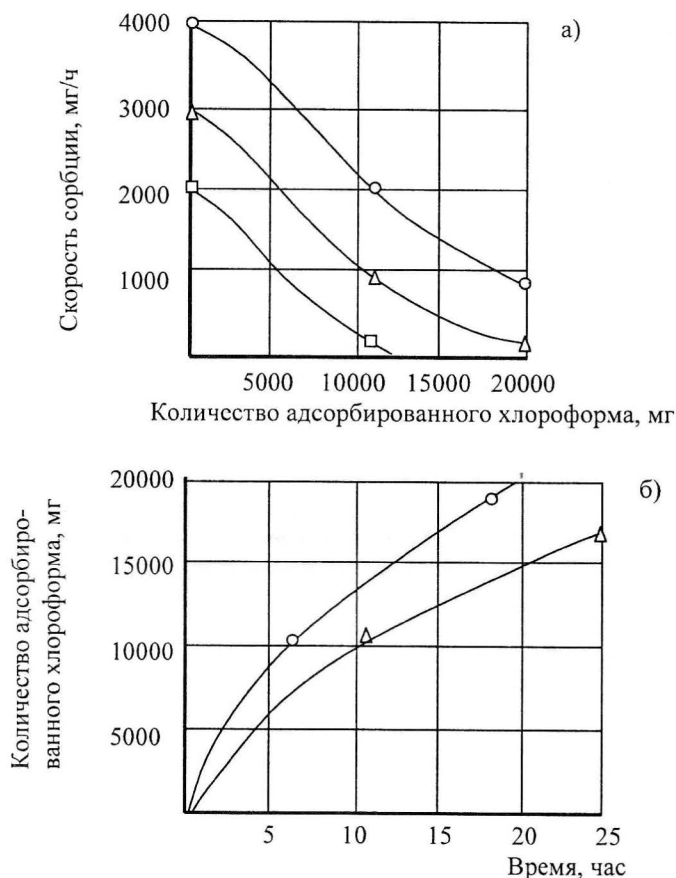


Рис. 3.24. Прогнозирование количества адсорбированного хлороформа

Осадки адсорбированных веществ приводят к увеличению селективности за счет снижения размера пор [53]. Механизмы обратного-диффузионного транспорта различных веществ низкомолекулярных органических соединений, макромолекул и коллоидов различны.

Решающее значение при загрязнении мембран оказывает уровень концентрационной поляризации. Чем больше скорость транзитного потока, тем меньше вероятность загрязнения мембран.

Органические соединения адсорбируются на поверхности мембраны, образуя на ней тонкий слой, практически не оказывающий влияния на производительность и селективность мембран. После покрытия всей поверхности мембраны адсорбционный слой больше не растет и скорости адсорбции органических веществ падают (рис. 3.25). Экспериментальное определение скоростей сорбции органических веществ дало возможность измерить сорбционную емкость мембранной поверхности (для композитных НФ и ОО мембран). Возможно, что при совместном загрязнении поверхности мембран осадками коллоидных и органических веществ имеют место их взаимная коагуляция и увеличение массы осадка. Однако доказано, что при отсутствии взвешенных веществ и других загрязнений растворенные вещества менее 100–150 кДа могут считаться не опасными для мембран.

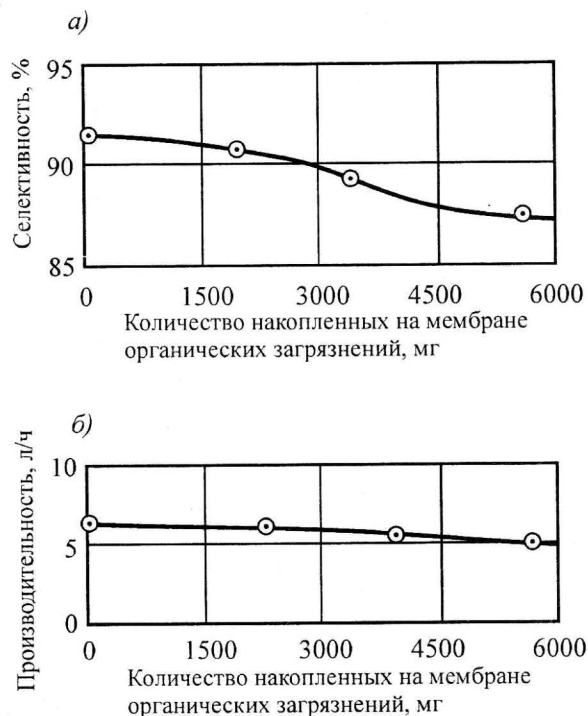


Рис. 3.25. Определение влияния природных органических веществ на работу обратноосмотических мембран:

- а* – снижение селективности обратноосмотического элемента;
- б* – снижение производительности обратноосмотического элемента

3.5. Влияние биологического загрязнения на работу обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранных элементов

3.5.1. Современное состояние вопроса

Ухудшение показателей работы мембран вследствие образования на их поверхности биологических осадков является одной из наиболее важных и наименее исследованных проблем. Этот тип загрязнения труднее всего поддается изучению, и в связи с этим часто ощущается недостаток эффективных мер по его преодолению.

При обработке природных вод, содержащих органические вещества и микроорганизмы, наблюдается возникновение биологического обрастания внутри мембранных модулей. Из всего спектра микроорганизмов, присутствующих в природных водах, на мембранах развиваются те, для которых создаются наилучшие условия. Как показывают результаты осмотра обратноосмотических мембранных элементов, находящаяся в них биопленка состоит на 30–50% из гуминовых веществ, а остальная часть – это бактерии, водоросли и простейшие (например *Pseudomonas*, *Corynebacterium*, *Bacillus* и др.), а также грибы (*Penicillium*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Fusarium*, *Aspergillus*).

Основное различие между загрязнением мембран коллоидными и кристаллическими осадками и биологическим загрязнением состоит в том, что микроорганизмы не только осаждаются на поверхности мембраны, но и в дальнейшем размножаются. При этом на скорость развития биопленки будет влиять целый ряд факторов.

Микроорганизмы могут формировать биопленку в условиях крайне малого содержания питательных веществ в окружающей среде. Закрепление на различных поверхностях позволяет им «выживать» в самых тяжелых условиях и аккумулировать необходимые питательные вещества. Мембранные модули в этом отношении представляют собой идеальную среду для обитания микроорганизмов, работая по принципу биофильтра. Этому способствуют большая удельная поверхность мембраны и дренажных материалов, постоянный приток свежей воды, отсутствие механических воздействий.

Биологические осадки вызывают уменьшение производительности и селективности мембран и, по мнению некоторых специалистов, могут влиять на процессы деградации ацетатцеллюлозных мембран. Ухудшение показателей работы мембранных систем, как правило, возможно зафиксировать только на стадии интенсивного развития биопленки, когда внутри мембранных аппаратов уже накоплено большое количество биомассы. Поэтому контроль биологического загрязнения необходимо вести с начала работы установки. Однако в настоящее время не существует простого и надежного способа мониторинга биозагрязнения мембранных систем [62]. Обычно предлагается использовать контрольные мембранные модули, которые периодически вскрываются для изуче-

ния [62, 63]. Наблюдения за падением производительности мембран малоэффективны, так как очень трудно разграничить влияние биологических и «обычных» загрязнений на этот процесс. Общий счет микроорганизмов в исходной воде тоже не является объективным показателем для предсказания темпов развития биологических отложений: повышенное количество микроорганизмов в исходной воде не означает, что на поверхности мембран будет образовываться более толстая биопленка [64].

Поэтому наиболее важно уметь предсказывать темпы биологического загрязнения мембранных аппаратов и вовремя удалять накопленный осадок.

Основная проблема, с которой обычно сталкиваются исследователи при изучении биологических загрязнений, состоит в том, что развитие биологических отложений трудно поддается прогнозированию, так как законы, которым подчиняется рост биопленки, недостаточно изучены [65–67]. Состав микрофлоры биологических отложений очень разнообразен и зависит от состава исходной воды. Различные микроорганизмы будут по-разному реагировать на те меры, которые предпринимаются для борьбы с биозагрязнениями.

Целью проведенных автором исследований была попытка дать прогноз развития биологических отложений на мембранах путем непосредственного измерения скоростей адгезии бактерий к поверхности мембраны и дальнейшего роста биопленки.

Каждый тип состава исходной воды, поступающей на мембранные аппараты, характеризуется своей склонностью к биозагрязнению, и задача исследований состоит в том, чтобы дать прогноз роста биопленки и связанного с этим ухудшения работы мембранных установок.

Как известно из работ, посвященных изучению этого вопроса, процесс биологического загрязнения мембран включает две основные стадии: адгезию и дальнейший рост осадка. Уинтерс [68, 69] считает, что можно добавить еще одну фазу: фазу предварительной сорбции на мембране органических веществ, используемых в качестве питательной среды для размножения бактерий. Большинство работ посвящено изучению стадии адгезии бактерий к поверхности мембран [65–69].

Глубокое изучение механизмов адгезии бактериальных клеток очень важно при дальнейшей разработке мероприятий по борьбе с биозагрязнениями. В настоящее время в практике очистки воды на мембранных установках биологическое загрязнение мембран происходит практически в любых условиях. Однако вопросы развития и роста биопленки еще мало исследованы, что отражается в литературных источниках. Тем не менее именно процесс роста биопленки главным образом влияет на снижение производительности и селективности мембран.

В связи с интенсивным развитием нового метода очистки природных вод – ультрафильтрации – вопросы биологического загрязнения мембран встают в новом свете. Во-первых, на ультрафильтрационные мембраны, в отличие от обратноосмотических, в большинстве случаев подается поверхностная или подземная

вода без какой-либо предочистки, во-вторых, удельные потоки, приходящиеся на единицу площади поверхности ультрафильтрационных мембран, в несколько раз превышают потоки, при которых работают обратноосмотические мембраны. Наконец, здесь возникает такой фактор, как периодическое удаление осадка с поверхности мембран во время обратных промывок.

Таким образом, общая картина накопления биоотложений будет отличаться от той, которую можно наблюдать в обратноосмотических аппаратах.

Изучение закономерностей развития и роста биопленки представляется особенно важным для оценки эффективности мероприятий по предотвращению биозагрязнения. В последнее время большое внимание уделяется применению различных биоцидных препаратов, например, хлорированию исходной воды [68, 69]. Использование биоцидов, как известно, не всегда предохраняет мембраны от биозагрязнений, так как различные типы бактерий по-разному реагируют на их присутствие. Ключ к решению этой проблемы также лежит в изучении закономерностей роста микроорганизмов.

В литературе также сообщалось об отрицательном влиянии различных добавок, дозируемых в исходную воду (типа полифосфатов, используемых в качестве ингибиторов). Эти вещества содержат биогенные элементы, которые являются дополнительным источником питания для развивающейся биопленки. В подобных случаях процесс биологического загрязнения определяется только развитием биопленки. Чтобы прогнозировать процесс биологического роста, необходима количественная оценка скоростей этого процесса. В настоящей работе была предпринята попытка расчета скорости биологического роста экспериментальным путем.

3.5.2. Экспериментальное описание процесса

Процесс развития биологического загрязнения можно разделить на четыре стадии (рис. 3.26):

- 1) химическая модификация поверхности мембраны органическими веществами, содержащимися в обрабатываемой воде;
- 2) адгезия бактерий и образование колоний – биопленки;
- 3) увеличение видового разнообразия микрофлоры осадка;
- 4) накопление биомассы.

Последняя стадия – самая продолжительная, и от количества накопленной на этой стадии биомассы зависит падение производительности мембранных аппаратов. Скорость адгезии микроорганизмов, которая зависит, кроме всего прочего, от их исходной концентрации в обрабатываемой воде, определяет дальнейшее развитие биопленки, так как для интенсивного роста последней необходимо накопление достаточного количества бактерий на поверхности мембраны.

Для расчета скоростей образования бактериальных отложений была разработана следующая экспериментальная методика [70]. Определение скоростей адсорбции бактериальных клеток проводится непосредственно на обратноос-

мотическом рулонном элементе, работающем в режиме, рекомендуемом для его эксплуатации. Эксперименты на мембранном элементе проводятся в циркуляционном режиме, при котором фильтрат и концентрат после аппарата собираются в емкость исходной воды (рис. 3.27).

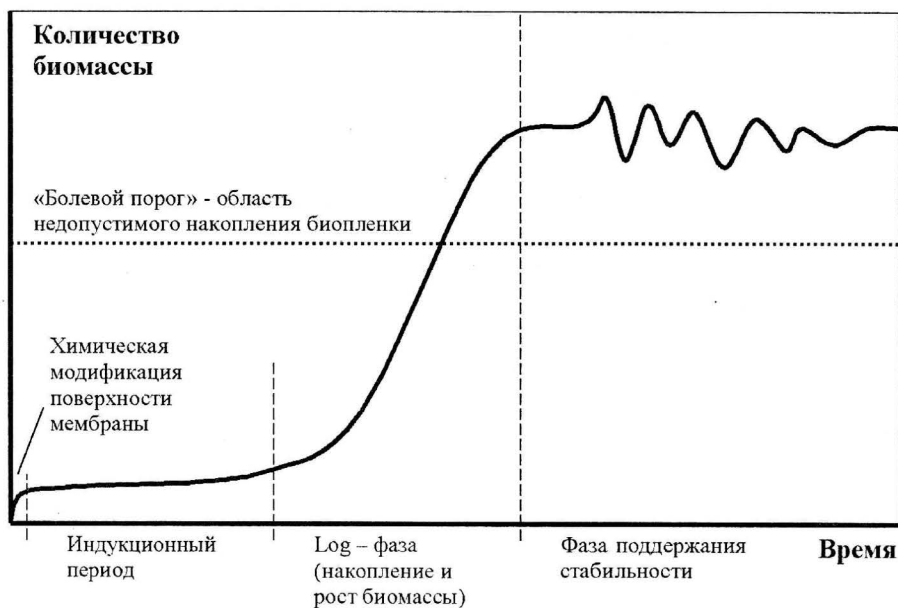


Рис. 3.26. Стадии развития биопленки

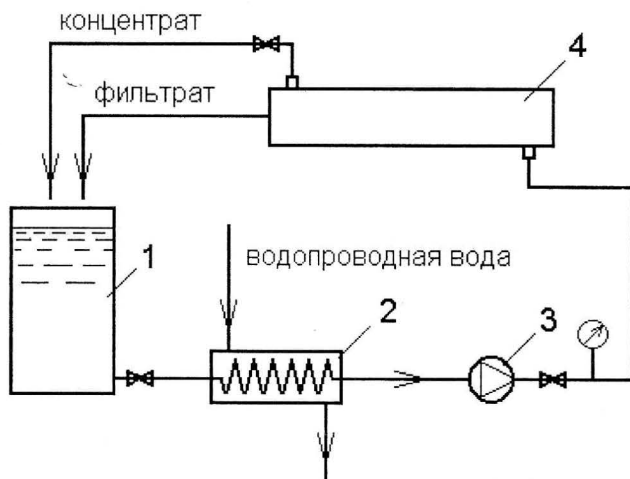


Рис. 3.27. Схема лабораторной установки:

1 – бак циркуляционного раствора; 2 – теплообменник; 3 – насос высокого давления;
4 – мембранный аппарат

Исходный раствор, содержащий бактерии, помещается в емкость исходной воды. В процессе работы рулонного элемента бактерии будут осаждаться на мембранах и их концентрация в циркулирующем растворе будет неуклонно падать. Скорость адгезии бактериальных клеток к мембране определяется величиной скорости снижения их концентрации в циркулирующем растворе (рис. 3.28).

На рис. 3.28, а показан пример зависимости снижения концентрации (общего счета) бактерий в исходном циркулирующем растворе с течением времени. Зная концентрации бактерий, можно рассчитать количество бактерий, адсорбировавшихся на поверхности мембраны (рис. 3.28, б).

Значение тангенса угла наклона касательной к графику зависимости, показанной на рис. 3.28, б, соответствует значению скорости осаждения бактерий на поверхности мембран. Вид зависимостей скоростей биозагрязнений от концентрации бактерий в исходной воде показан на рис. 3.28, в.

С помощью описанной методики можно определить скорости бактериального загрязнения мембран для различных условий работы обратноосмотических и нанофильтрационных аппаратов (материал мембран, выход фильтрата и т.д.) при различных показателях качества исходной воды. Такие эксперименты могут проводиться как на искусственно приготовленных бактериальных суспензиях, так и на исходной природной или водопроводной воде.

3.5.3. Определение продолжительности фазы адгезии

После того как бактерии осядут на поверхности мембраны, они могут размножаться (образовывать колонии), если существуют условия для их жизнедеятельности и обеспечивается подвод к ним питательного материала (биогенных элементов) с исходной водой.

Естественно, процессы адгезии бактерий к мембране и рост их числа за счет размножения происходят одновременно. Однако можно предположить, что на разных стадиях развития биопленки может доминировать один из процессов. Например, на ранних стадиях адгезии, когда на мембране находится очень немного бактерий, их размножение не оказывает заметного влияния на процесс накопления биомассы. Но когда бактерий накоплено достаточное количество, скорость увеличения биомассы за счет их размножения может намного превышать скорость адгезии новых бактерий.

Процесс адгезии и дальнейшего развития адгезионного слоя (исключая процессы биологического роста) может быть изучен и спрогнозирован в ходе проведения экспериментов в режиме циркуляции. Количество бактериальных отложений, образовавшихся на мембранах в процессе экспериментов, и изменение скоростей адгезии с ростом бактериальной массы может быть определено в соответствии с изложенной выше экспериментальной методикой.

Снижение скорости адгезии можно объяснить тем, что уже образовавшийся бактериальный слой на поверхности мембраны «отторгает» новые бактерии. Методика определения зависимости снижения скоростей адгезии бактерий с ростом накопленной биомассы представлена на рис. 3.28, г.

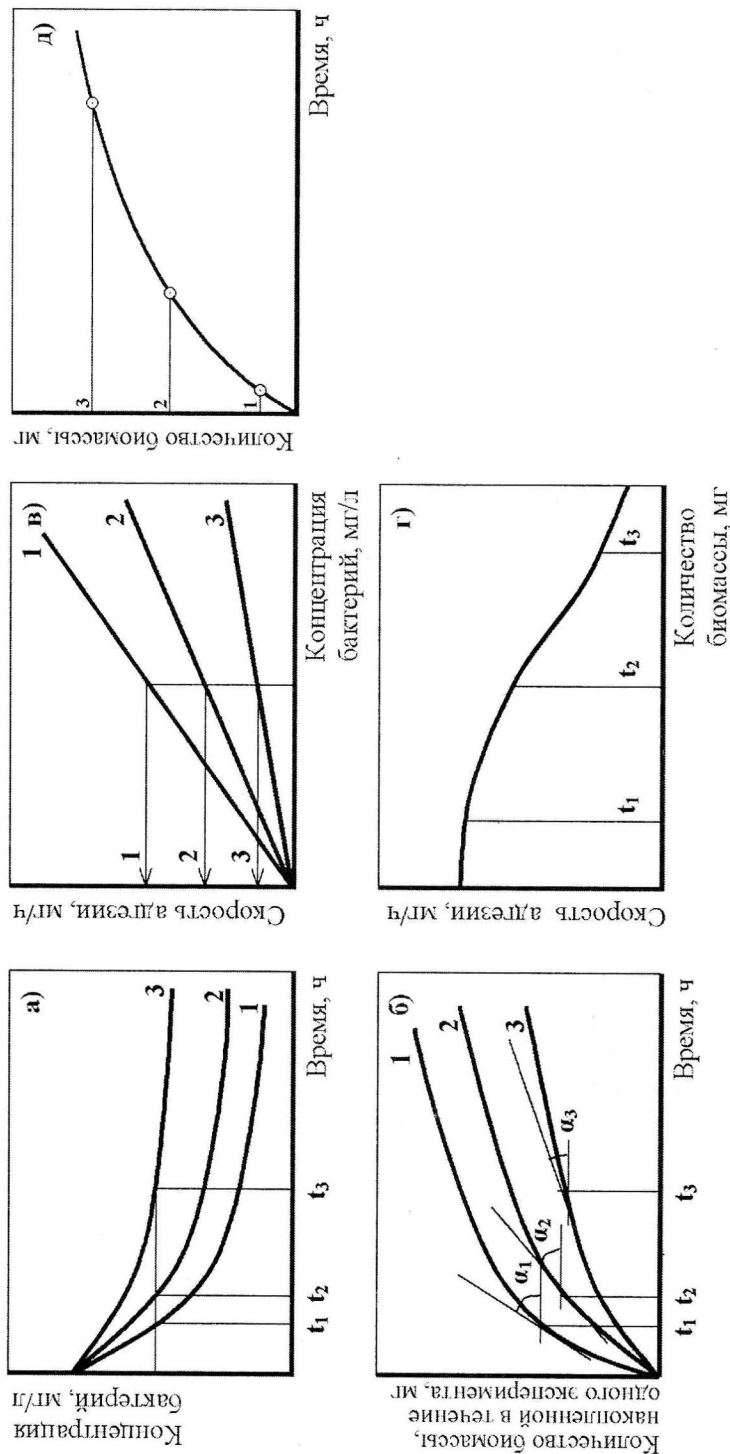


Рис. 3.28. Определение скоростей адгезии бактерий:

а – снижение концентрации бактерий в циркуляционном растворе; б – определение количества накопленной биомассы; в, г – изменение скоростей адгезии микроорганизмов с ростом биомассы; д – прогнозирование адсорбированной биомассы: 1, 2 и 3 – номера серий экспериментов со свежими растворами бактериальных клеток

Снижение скоростей адгезии бактерий (в два-три раза) к поверхности мембраны соответствует окончанию первой фазы (фазы адгезии) образования биотложений, когда поверхность мембраны уже покрыта биопленкой. Количество накопленных бактериальных отложений соответствует значениям скоростей адгезии. Поэтому масса отложений, отвечающая окончанию фазы адгезии, может быть определена экспериментально, как показано на *рис. 3.28, з, д*. Таким образом, процесс накопления бактерий на мембранах за счет их адгезии может быть экспериментально проиллюстрирован и рассчитан.

3.5.4. Эксперименты по накоплению и росту биопленки

Как уже говорилось, в процессе своей жизнедеятельности и роста бактерии используют биогенные элементы, растворенные в исходной воде, постоянно поступающей в мембранный аппарат. Скорости биологического роста можно количественно оценить косвенным образом, определяя скорости потребления биогенных элементов (питательных материалов) из исходной воды.

Для определения скоростей потребления питательного материала эксперименты проводятся в режиме циркуляции. Количество питательных веществ, потребленных из раствора, можно определить по снижению их концентрации. Чем больше бактериальная масса, тем с большей скоростью она потребляет биогенные элементы (*рис. 3.29*). Эксперименты по накоплению биопленки проводятся до тех пор, пока в мембранном аппарате не накопится достаточное количество загрязнений и не изменятся показатели (селективность и производительность).

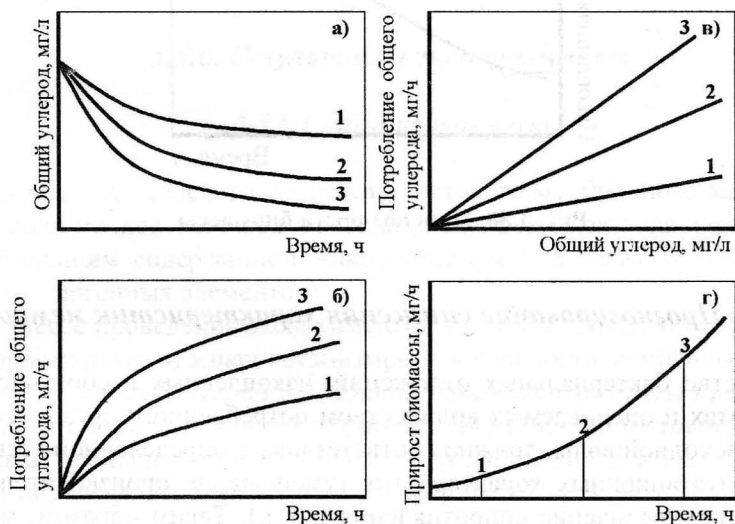


Рис. 3.29. Прогноз роста биомассы:

а – снижение концентрации общего органического углерода в циркуляционном растворе; б – изменение скорости потребления общего углерода со временем; в – то же в зависимости от прироста биомассы; г – прирост биомассы со временем; 1, 2 и 3 – номера серий экспериментов со свежими растворами органических веществ

Скорости потребления питательного материала могут быть определены как для искусственно приготовленных питательных сред, так и для природных вод. Чтобы определить скорости бактериального роста на ранних стадиях биозагрязнения во время адгезионной фазы, следует провести описанные выше эксперименты для разных количеств адсорбированных на мембране бактерий. Такой подход помогает оценить развитие биомассы в течение всего периода эксплуатации обратноосмотических аппаратов (рис. 3.30).

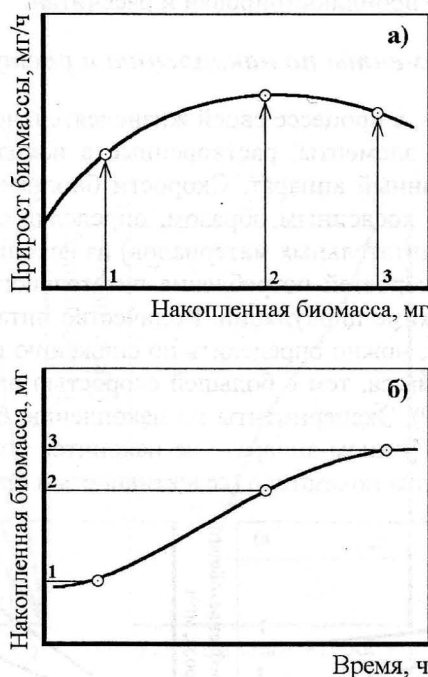


Рис. 3.30. Прогноз роста биомассы

3.5.5. Прогнозирование снижения характеристик мембран

Количество бактериальных отложений, накопленных в обратноосмотических аппаратах и оцениваемых количеством потребленного органического материала из исходной воды, должно соответствовать определенной степени снижения эксплуатационных характеристик (уменьшение производительности и селективности, увеличение сопротивления и т.д.). Таким образом, можно составить зависимости изменения характеристик мембран от количества потребленного органического материала. Выше описывалась методика прогнозирования количества биоотложений (см. рис. 3.28 и 3.29). Аналогично могут прогнозироваться степени снижения производительности и селективности, соответствующие определенным количествам биоотложений (рис. 3.31).

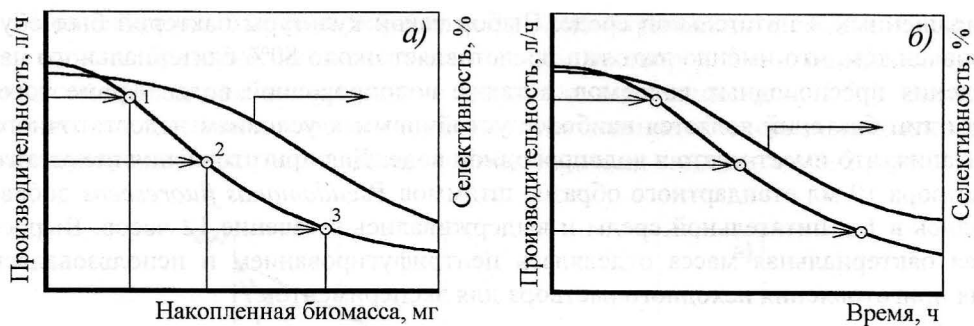


Рис. 3.31. Прогноз ухудшения характеристик мембран с течением времени (а) и ростом биомассы (б)

Для предварительной оценки влияния биологических загрязнений на эксплуатационные характеристики мембранных элементов фазы адгезии микроорганизмов и их роста могут быть смоделированы с использованием концентрированных суспензий, приготовленных из штаммов бактерий и растворов питательных сред.

Естественно, проверка результатов должна осуществляться на практике в процессе эксплуатации. Но для разработки предварительных рекомендаций и оценки возможности образования биологических осадков и степени их опасности описанный экспериментальный подход может считаться обоснованным и корректным.

3.5.6. Результаты экспериментов

3.5.6.1. Адгезионная фаза

Объектом для исследования работы бытового мембранного элемента была выбрана вода московского водопровода. Водопроводная вода характеризуется очень небольшим содержанием микроорганизмов, а также очень низким содержанием биогенных элементов.

В процессе проведения экспериментов в режиме циркуляции были определены скорости адгезии микроорганизмов к поверхности мембраны в зависимости от общего счета бактерий в исходной воде. Эксперименты проводились на обратноосмотическом рулонном элементе ЭРО-Б-45-350 бытового назначения (тип – 2012, площадь мембран – $0,5 \text{ м}^2$) при давлении $0,5 \text{ МПа}$. Концентрация бактерий определялась путем проведения общего счета; количество биомассы рассчитывалось, исходя из предпосылки, что 10^9 бактерий составляют 1 мг сухого веса. Результаты экспериментов по определению скоростей адгезии показаны на рис. 3.32. Для ускорения процесса протекания фазы адсорбции было решено использовать концентрированную суспензию бактерий. Раствор монокультуры готовился с использованием штаммов *Pseudomonas Auorescens*,

выращенных в питательной среде. Выбор такой культуры бактерий был обусловлен тем, что именно этот тип представляет около 80% бактериального населения пресноводных водоемов, а также водопроводной воды. Кроме того, этот тип бактерий является наиболее устойчивым к условиям недостаточного питания, что имеет место в водопроводной воде. Для приготовления исходного раствора 10 мл стандартного образца штаммов *Pseudomonas fluorescens* добавлялись в 1 л питательной среды и выдерживались в течение 12 часов. Выросшая бактериальная масса отделялась центрифугированием и использовалась для приготовления исходного раствора для экспериментов.

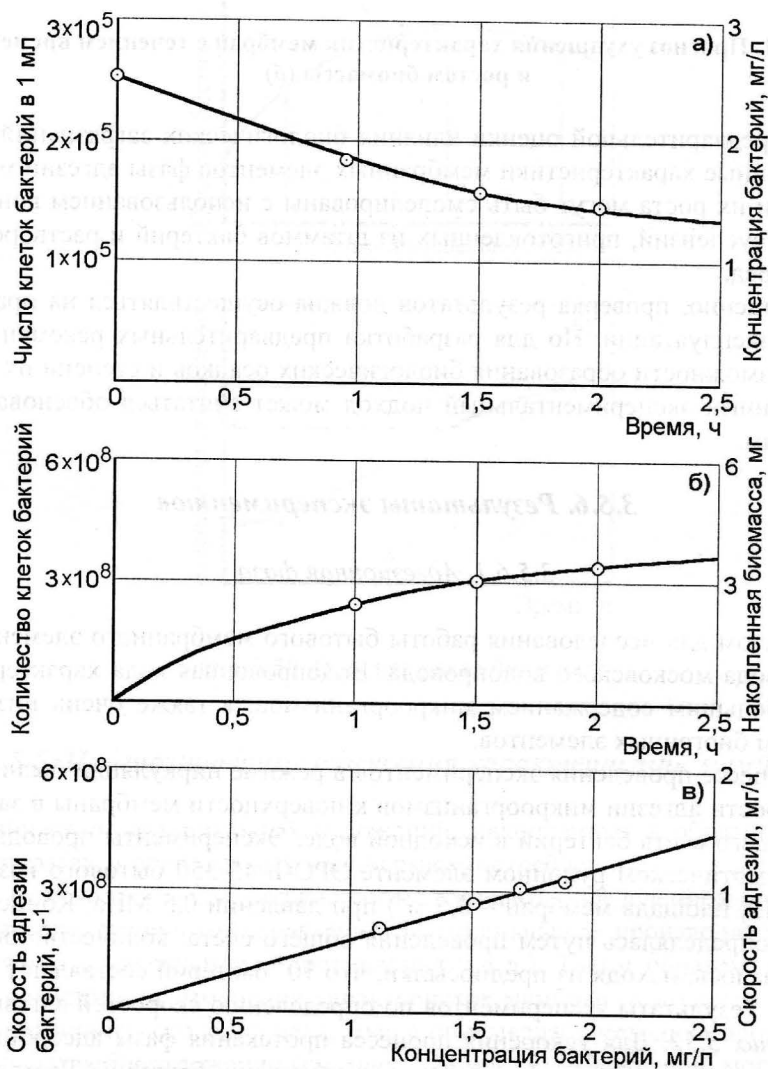


Рис. 3.32. Определение скоростей адгезии бактерий из водопроводной воды

Концентрация бактерий определялась коллометрическим методом. Скорости адгезии бактерий из экспериментальных растворов были определены в процессе проведения экспериментов в режиме циркуляции (рис. 3.33). Эксперименты по изучению процесса адгезии и накоплению бактериальных клеток были прекращены, когда значения скоростей адгезии снизились в 2–3 раза.

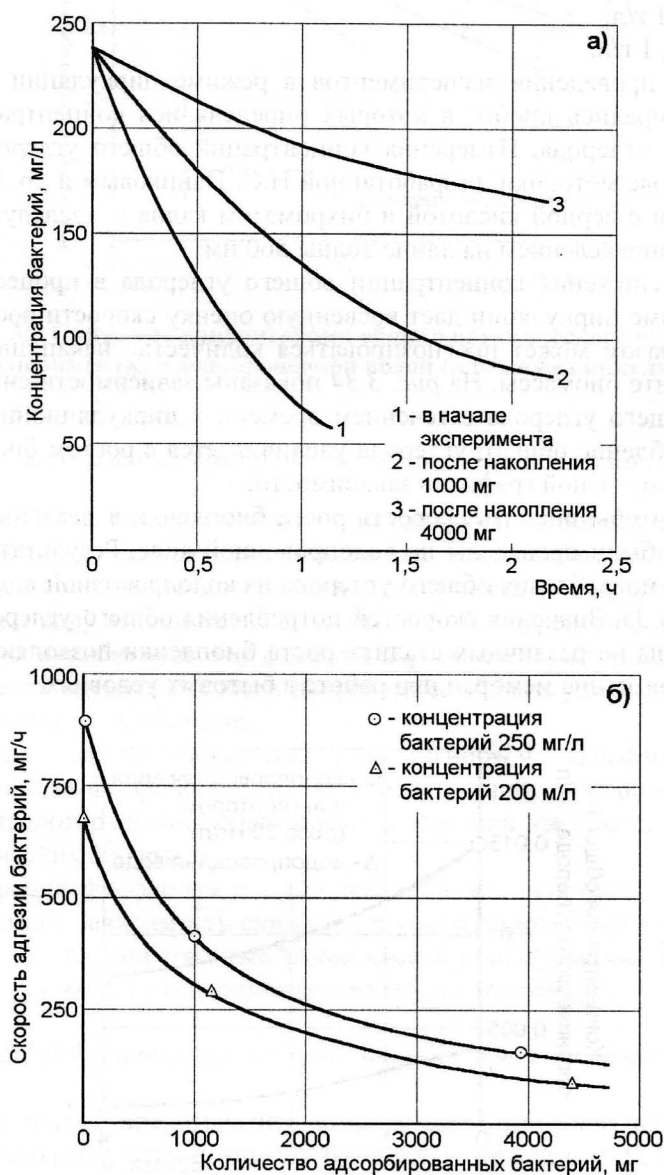


Рис. 3.33. Результаты экспериментов по определению скоростей адгезии

3.5.6.2. Эксперименты по изучению процессов роста биомассы

Чтобы ускорить прирост бактериальной массы, были проведены эксперименты по циркуляции питательного субстрата, включающего следующие компоненты:

- дрожжевой экстракт, 1 г/л;
- пептон, 1 г/л;
- глюкоза, 1 г/л.

Во время проведения экспериментов в режиме циркуляции из раствора субстрата отбирались пробы, в которых определялись концентрации общего органического углерода. Измерения концентраций общего углерода производились на основе методики, разработанной Н.С. Паниковым и др. Метод основан на реакции с серной кислотой и бихроматом калия и последующим колориметрическим определением на длине волны 560 нм.

Скорость снижения концентрации общего углерода в процессе экспериментов в режиме циркуляции дает косвенную оценку скорости роста биопленки. Таким образом может прогнозироваться количество накапливаемой в рулонном элементе биомассы. На рис. 3.34 показаны зависимости снижения концентраций общего углерода с течением времени в циркуляционных экспериментах. Потребление общего углерода увеличивается с ростом биопленки, что определяется крутизной графиков зависимости.

Для того чтобы оценить скорость роста биопленки в реальных условиях, эксперименты были проведены на водопроводной воде. Результаты определения скоростей потребления общего углерода из водопроводной воды представлены на рис. 3.35. Значения скоростей потребления общего углерода из водопроводной воды на различных стадиях роста биопленки позволяют прогнозировать биозагрязнение мембран при работе в бытовых условиях.

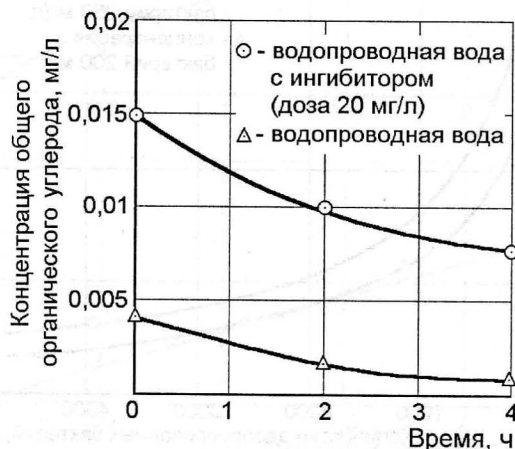


Рис. 3.34. Снижение концентрации общего углерода со временем

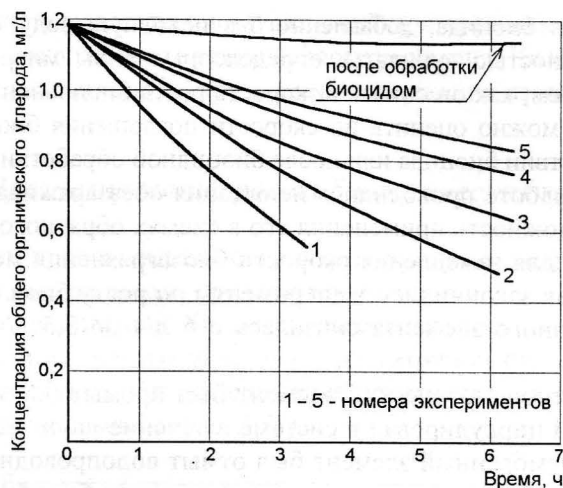


Рис. 3.35. Снижение концентрации общего органического углерода в экспериментах с водопроводной водой (в режиме циркуляции)

3.5.6.3. Влияние дозирования ингибиторов на рост биопленки

Как уже сообщалось, дозирование в исходную воду органических добавок (ингибиторов) может ускорять рост биопленки. Ингибиторы роста осадков малорастворимых солей часто дозируются в поступающую на обратноосмотические установки воду в количестве 5–10 мг/л. Чтобы определить, влияет ли добавление таких ингибиторов, как фосфаты и фосфонаты, на процесс биозагрязнения, требуется оценить скорости потребления общего углерода из исходной воды в присутствии ингибиторов.

В настоящей работе оценивалась роль ингибитора «фосфанол», изготовленного на основе фосфоновой кислоты, обладающего хорошими характеристиками по предотвращению образования отложений карбоната кальция в обратноосмотических аппаратах.

Концентрация фосфанола в водопроводной воде составляла 20 мг/л. На рис. 3.34 показана зависимость снижения концентрации общего углерода с течением времени. Количество уже накопленной в мембранном элементе биомассы к моменту начала эксперимента составляло 160 000 мг.

3.5.6.4. Оценка эффективности обработки биоцидом

Для того чтобы предотвратить разрастание биопленки на поверхности мембран, в исходную воду дозируют биоцидные препараты. Как уже говорилось, хлор и другие биоциды по-разному воздействуют на различные виды микроорганизмов и не всегда обеспечивают эффективное предотвращение от биозагрязнений.

Эффективность биоцида, добавленного в исходную воду, определяется не только его способностью «убивать» определенные виды микроорганизмов, но главным образом тем, как он снижает скорость роста биопленки. Эффективность действия биоцида можно оценить по скорости поглощения биопленкой общего углерода в присутствии биоцида или после биоцидной обработки (промывки).

В настоящей работе проводились испытания обеззараживающего реагента «метацид» на возможность применения его в схемах обратного осмоса. Эффективность биоцида для замедления скорости биозагрязнения мембран проверялась после того, как закончились эксперименты по росту биопленки и производительность рулонного элемента снизилась с 6 л/ч до 3,5 л/ч (при давлении 0,5 МПа).

Бытовой обратноосмотический элемент был промыт 0,5%-ным раствором метацида, который циркулировал в системе в течение двух часов. После обработки биоцидом мембранный элемент был отмыт водопроводной водой. Вслед за этим эксперименты по определению скорости роста биопленки были проведены повторно. Они состояли в циркуляции питательного субстрата и определения в нем концентрации общего углерода.

На *рис. 3.35* показано снижение содержания общего углерода в циркулирующем субстрате с течением времени в экспериментах, проведенных до и после обработки биоцидом. Очевидно, что после обработки биоцидом биоотложения не проявляют признаков метаболизма, так как общий углерод не потребляется из субстрата. Это подтверждает эффективность испытуемого реагента.

Представляется целесообразным добавлять биоцид в моющие растворы, что придает дополнительный эффект обеззараживания мембран во время обязательных промывок при удалении осадков карбоната кальция, гидроокиси железа и коллоидных веществ. Поверхностно-активные свойства у биоцида были проверены во время обработки. Количество удаленной биомассы во время обработки биоцидом представлено на *рис. 3.36*.

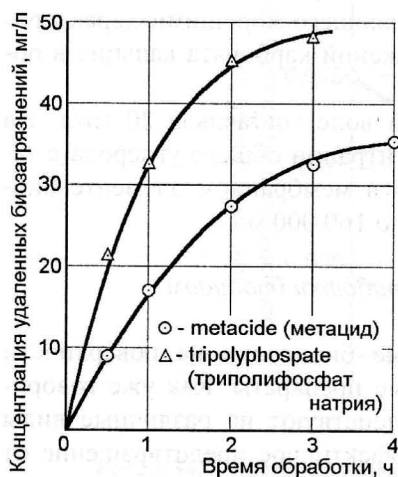


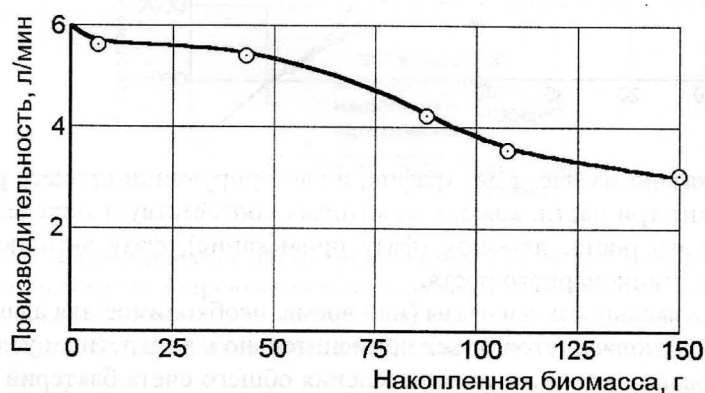
Рис. 3.36. Оценка эффективности промывок мембранных элементов

Эффективность удаления биозагрязнений при промывке также проверялась на примере 2%-ного раствора триполифосфата натрия. Количество удаленного осадка оценивалось методом определения содержания взвешенных веществ на микрофилт্রে.

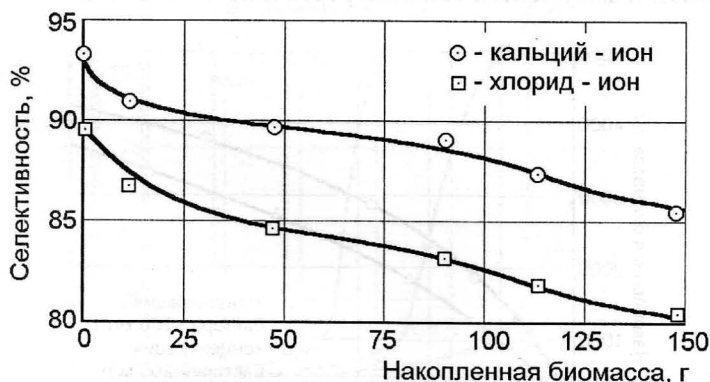
3.5.7. Прогнозирование роста биологических загрязнений

Зависимости производительности и селективности мембран от количества накопленной на них биомассы представлены на рис. 3.37.

Количество накопленной биомассы рассчитывалось на основе полученных данных потребления общего углерода с достаточной степенью точности при помощи соответствующих коэффициентов, учитывающих содержание углерода и воды в клеточной массе (рис. 3.38).



а)



б)

Рис. 3.37. Ухудшение показателей работы мембран с ростом биозагрязнений

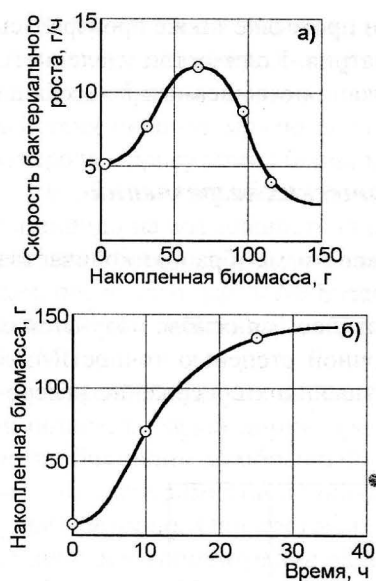


Рис. 3.38. Прогнозирование роста биопленки:

a – зависимость скорости роста от количества биомассы; *б* – прирост биомассы с течением времени (концентрация общего органического углерода в растворе питательной среды – 1,2 мг/л)

Как показано на *рис. 3.38*, график, иллюстрирующий процесс роста бактерий, содержит три части, каждая из которых соответствует определенной фазе биологического роста: лаг-фазу (фазу привыкания), фазу экспоненциального роста и фазу стационарного роста.

Продолжительность лаг-фазы (или время, необходимое для адаптации микроорганизмов) должна уточняться применительно к конкретным условиям.

На основании результатов определения общего счета бактерий в воде московского водопровода и скоростей снижения концентраций общего углерода в водопроводной воде был проведен прогноз накопления биомассы, включая адгезионную фазы и фазу бактериального роста (*рис. 3.39–3.42*).

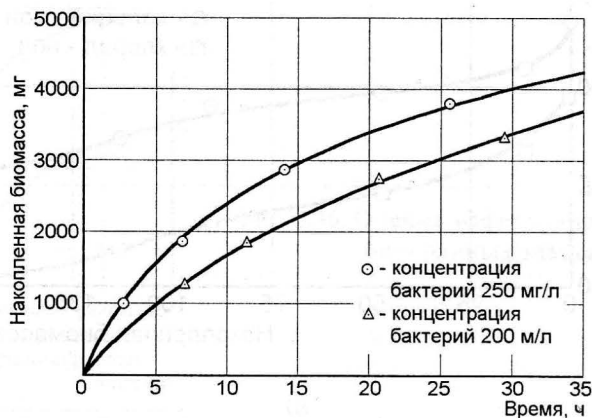


Рис. 3.39. Прогнозирование адгезионной фазы

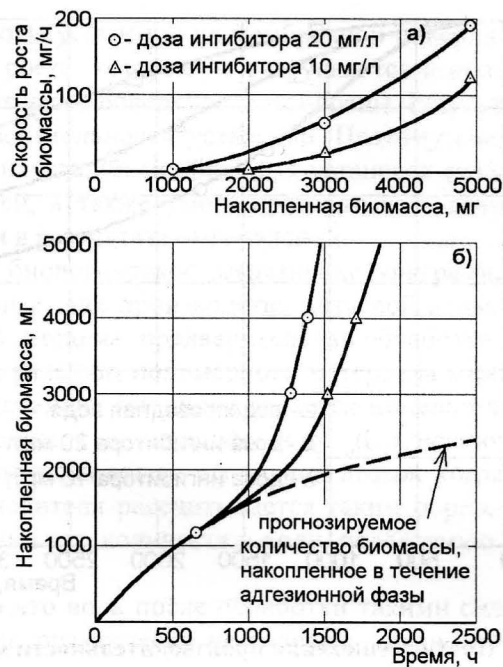


Рис. 3.40. Прогнозирование роста биопленки во время адгезионной фазы на примере водопроводной воды с добавлением ингибитора:

a – результаты определения скоростей бактериального роста на различных стадиях адгезии; *b* – определение продолжительности адгезионной фазы

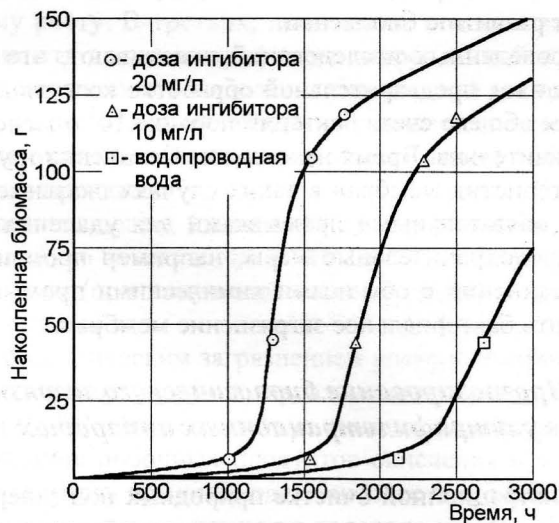


Рис. 3.41. Результаты прогнозирования роста биопленки для водопроводной воды с добавлением ингибитора и без него

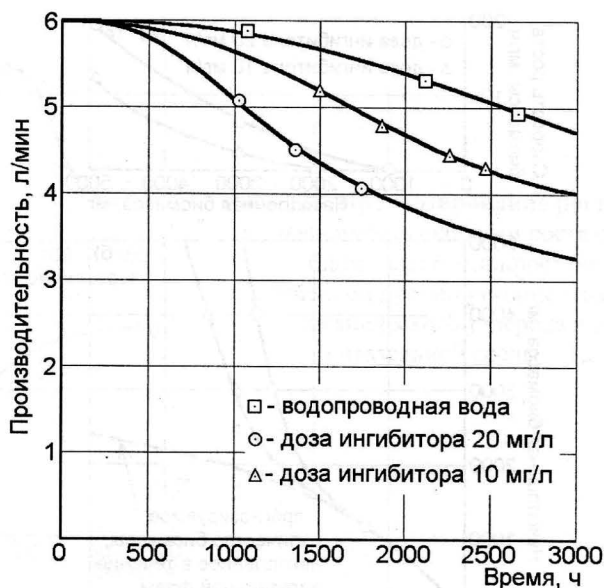


Рис. 3.42. Прогноз снижения производительности мембран в процессе биозагрязнения для различных составов исходной воды

На рис. 3.41 и 3.42 представлены примеры прогноза, выполненного для водопроводной воды, содержащей добавки высокомолекулярного органического вещества — ингибитора «фосфанол» в концентрациях 10 и 20 мг/л. Таким образом, дозирование ингибитора дает дополнительный питательный материал, который содействует развитию биопленки.

Результаты проведенных исследований показывают, что для поверхностных вод, подвергшихся предварительной обработке коагуляцией с фильтрованием, со значением общего счета бактерий порядка 10^5 опасность биозагрязнения мембран незначительна. Время накопления биопленки и ухудшения вследствие этого характеристик мембран в таких случаях оказывается меньше, чем интервалы между обязательными промывками для удаления других осадков. Таким образом, предохранительные меры, например промывки биоцидными препаратами в соединении с обычными химическими промывками, могут надежно предотвратить бактериальное загрязнение мембран.

3.5.8. Прогнозирование биологического загрязнения в ультрафильтрационных аппаратах

При ультрафильтрационной очистке природных вод задержанные на мембране загрязнения в основном удаляются в течение обратных промывок. Однако в отличие от коллоидных и минеральных веществ биологические отложения удалить труднее, особенно во время фазы биологического роста.

В процессе работы установок на мембранной поверхности образуются зоны бактериального роста, которые не разрушаются в процессе обратной промывки и экранируют часть поверхности мембраны. Результатом этого является уменьшение производительности установки. Поэтому очень важно не допускать в процессе эксплуатации мембранных установок развития биообрастаний мембранных модулей, а также уметь предсказывать возможное уменьшение производительности в результате этих явлений.

Предотвратить биологическое загрязнение ультрафильтрационных мембран, предназначенных для производства питьевой воды, чрезвычайно трудно, так как, с одной стороны, предварительная обработка воды окислителями может вызывать деградацию полимерного материала мембраны, а с другой – применение неокисляющих биоцидов является нежелательным из-за высокого риска их попадания в очищенную воду. Для исключения повреждения мембран используют технологию «голодной дозы», когда количество добавляемого в воду окислителя рассчитывается таким образом, что исключается попадание остаточных его количеств в воду, подаваемую на мембранную установку.

Несмотря на то что вода после обработки такими сильными окислителями, как хлор и озон, практически не содержит жизнеспособных микроорганизмов, их применение имеет ряд отрицательных сторон. Во-первых, некоторые бактерии, и особенно их споры, выживают после обработки окислителями. Мертвые микроорганизмы могут являться источником биогенных веществ для биопленки, находящейся в мембранных аппаратах. Во-вторых, озон и хлор разлагают гуминовые соединения на более простые вещества, которые легко усваиваются микроорганизмами, что в ряде случаев способствует их биологическому росту. В-третьих, постоянное использование окислителей вызывает устойчивость к ним микрофлоры, закрепленной в мембранных модулях, и вызывает повышенное выделение биопленкой внеклеточных полисахаридов, которые увеличивают ее общее гидравлическое сопротивление. Наконец, применение окислителей связано с образованием побочных продуктов хлорирования и озонирования.

Применение неокисляющих биоцидных препаратов позволяет избежать вышеуказанных явлений, но вместе с тем имеет собственные минусы: риск попадания в очищенную воду (при получении питьевой воды) и проблема обработки концентрата и промывных вод.

Для борьбы с биологическим загрязнением ультрафильтрационных мембран обычно предлагается использовать дозирование окислителя не в исходную, а в промывную воду [71, 72]. Это значительно снижает расход реагента, сокращает до минимума попадание побочных продуктов окисления в очищенную воду и уменьшает общую нагрузку на мембраны. Наиболее часто для этой цели используют гипохлорит натрия, реже – пероксид водорода или метабисульфит натрия. Для усиления эффекта используют повышенные дозы окислителя, которые допускаются для данного типа мембран.

Как показано на *рис. 3.35* кратковременный контакт с биоцидом эффективно снижает количество активной биомассы. Для предупреждения биологического обрастания мембранных аппаратов борьбу с биозагрязнением следует проводить с самого начала работы установки. Для этого проводят обратные промывки (1 раз в несколько дней) «ударными» дозами биоцида (например, гипохлоритом натрия в количестве 100 мг/л).

Процедура промывки биологически загрязненных мембранных аппаратов обычно включает три стадии: предварительная щелочная промывка, обработка дезинфектантом (предпочтительно применение неокисляющих составов) и щелочная промывка для удаления дезактивированной микрофлоры.

Накопление бактериальных клеток в течение адгезионной фазы сдерживается регулярными обратными промывками, поэтому, несмотря на большие объемы профильтрованной воды, продолжительность фазы адгезии увеличивается (по сравнению с обратным осмосом или нанофильтрацией). На стадии биологического роста различия будут уже не так существенны. Зависимость количества накопленной на стадии адгезии биомассы от времени приведена на *рис. 3.43*.

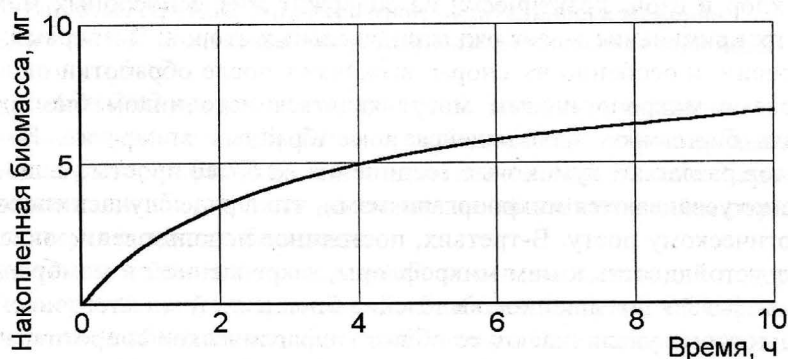


Рис. 3.43. Прогнозирование адгезионной фазы для рулонного ультрафильтрационного аппарата

После завершения адгезионной фазы скорость прироста бактериальных загрязнений может превышать скорость накопления взвешенных веществ, остающихся после обратных промывок в ультрафильтрационных аппаратах. Активному росту бактерий при тупиковом режиме фильтрации способствует повышение концентрации органических веществ (в том числе питающих биологические клетки) вблизи поверхности мембраны.

На *рис. 3.44* приведены примеры прогноза накопления биомассы в рулонном элементе, работающем на поверхностной воде при двух режимах — с обратными промывками и без них.

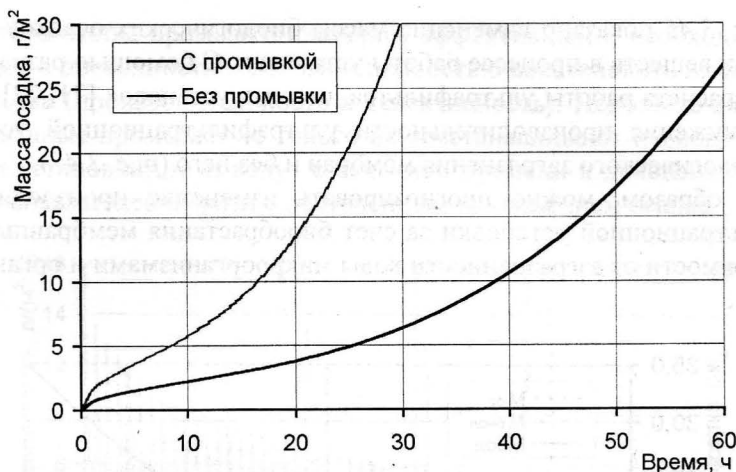


Рис. 3.44. Прогноз накопления биомассы в рулонном ультрафильтрационном элементе, работающем при двух режимах – с обратными промывками и без них

Измеряя производительность мембранного аппарата по мере роста биопленки, можно построить зависимость между количеством накопленной биомассы и сопротивлением биологического осадка (рис. 3.45). При расчете падения производительности мембранной установки прирост сопротивления мембраны за счет биологических осадков суммируется с ее общим сопротивлением:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_3 + R_{oc} + R_{биол})}, \quad (3.20)$$

где ΔP – перепад давления на мембране; R_m – сопротивление мембраны; R_3 – дополнительное сопротивление за счет закупоривания пор; R_{oc} – сопротивление слоя осадка; $R_{биол}$ – сопротивление слоя биопленки.

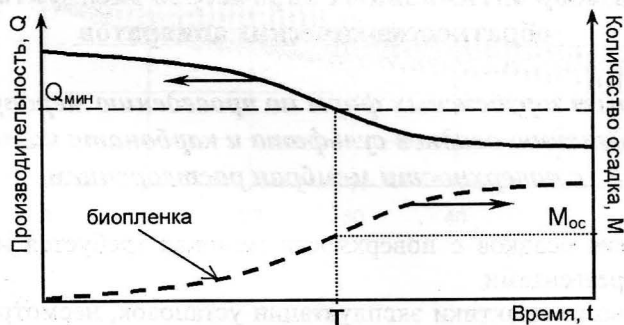


Рис. 3.45. Зависимость между количеством накопленной биопленки и ее сопротивлением – прогноз снижения производительности

На рис. 3.45 показано изменение массы биологических осадков и осадков взвешенных веществ в процессе работы установки. С помощью разработанного алгоритма расчета работы ультрафильтрационных установок [71, 72] получены графики снижения производительности ультрафильтрационной установки с учетом биологического загрязнения мембран и без него (рис. 3.47).

Таким образом, можно прогнозировать изменение производительности ультрафильтрационной установки за счет биообрастания мембранных элементов в зависимости от загрязненности воды микроорганизмами и органическими примесями.

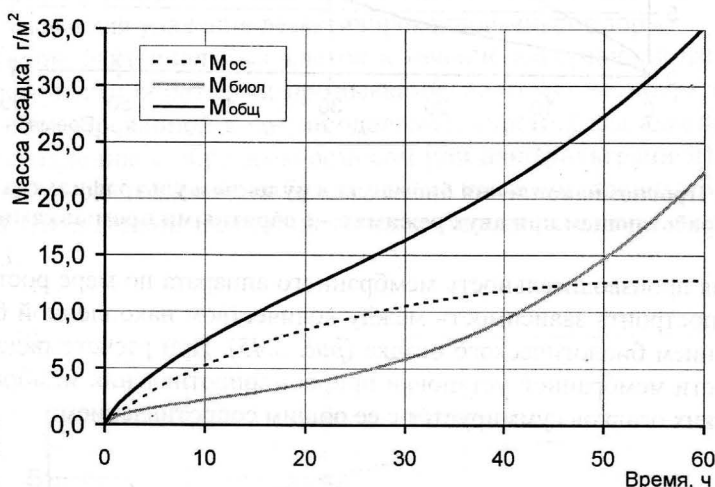


Рис. 3.46. Прогнозирование количества коллоидных ($M_{ос}$) и биологических ($M_{биол}$) осадков, накопленных в ультрафильтрационном аппарате, с течением времени

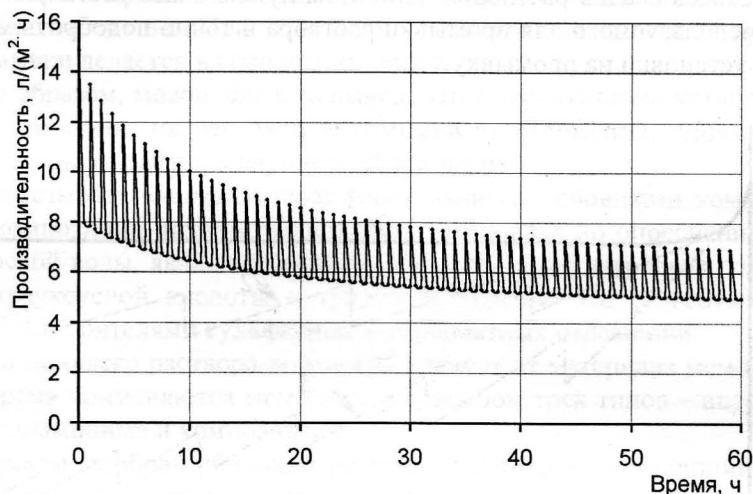
3.6. Выбор оптимальных параметров эксплуатации обратноосмотических аппаратов

3.6.1. Опыт зарубежных фирм по проведению мероприятий по удалению осадков сульфата и карбоната кальция с поверхности мембран растворением

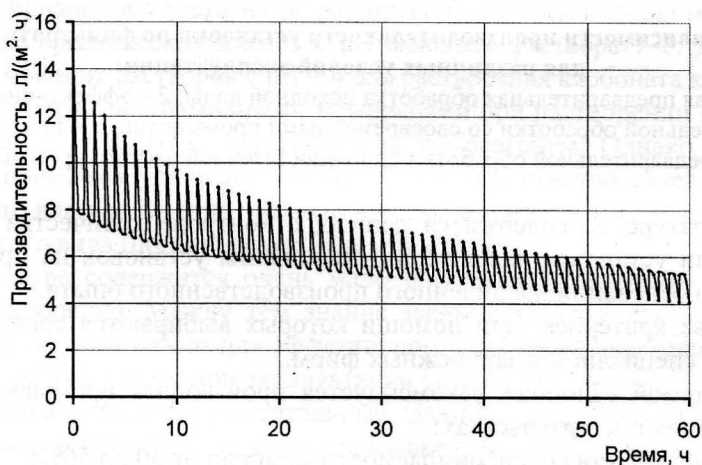
Для удаления осадков с поверхности мембран требуется их растворение специальными реагентами.

Как известно из практики эксплуатации установок, несмотря на все мероприятия по предварительной подготовке, осадки могут образовываться в аппаратах, и частота профилактических промывок колеблется от 1 раза в две недели до 1 раза в полугодие.

Для того чтобы промывки оказались эффективными, необходимо удалить весь осадок с поверхности мембран и полностью восстановить их первоначальные свойства (производительность и селективность). Недостаточно эффективно проведенные промывки не только не восстанавливают первоначальных показателей установки, но и ведут с течением времени к дальнейшему ухудшению этих показателей в связи с постепенным накоплением осадка.



а)



б)

Рис. 3.47. Прогноз падения производительности:

а — без биологического обрастания; *б* — с учетом биологического загрязнения мембранных аппаратов

На рис. 3.48 схематично показаны зависимости изменения производительности мембранных аппаратов от времени при различных условиях эксплуатации. Вследствие неудовлетворительной предварительной подготовки в этом случае возникает необходимость в большей частоте промывок. Для того чтобы иметь уверенность в эффективности промывки, необходимо, во-первых, иметь достоверные данные о количестве осадка и, во-вторых, после промывки убедиться, что весь осадок растворен. При этом нужно знать растворяющую способность используемого для промывки раствора и точно подобрать момент отключения установки на промывку.

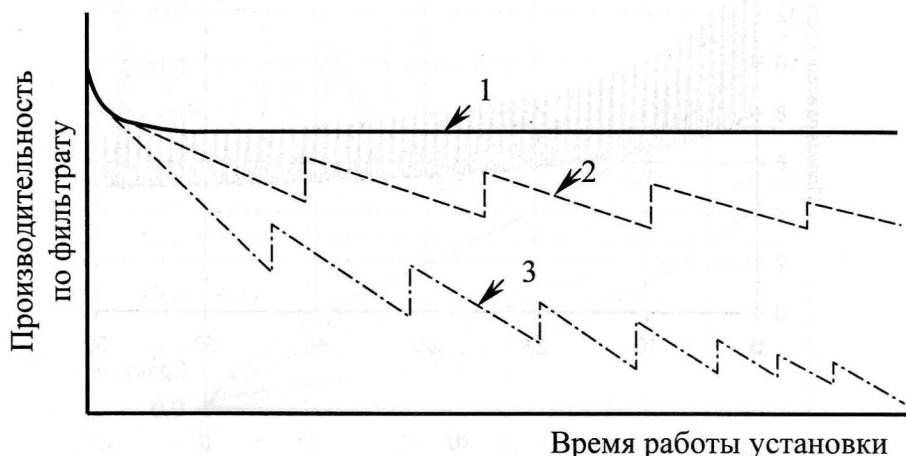


Рис. 3.48. Зависимости производительности установки по фильтрату от времени для различных условий эксплуатации:

1 — идеальная предварительная обработка исходной воды; 2 — эффективное сочетание предварительной обработки со своевременными промывками; 3 — низкое качество предварительной обработки при недостаточной частоте промывок

В литературе не содержится данных о контроле количества осадка при эксплуатации установок, и критерии отключения установок на промывку выбираются на основании накопленного производственного опыта.

В основе критериев, при помощи которых выбираются сроки промывок, лежит опыт специалистов зарубежных фирм.

Так, фирмой «Дюпон» рекомендуется производить промывку установок при следующих обстоятельствах:

- при увеличении солепроницаемости мембран от 30 до 50%;
- в случае снижения производительности более чем на 10% или в случае, когда для поддержания производительности установки по фильтрату требуется увеличение давления в системе на 8–10%;
- если разность давлений на входе и выходе аппаратов увеличилась на 25–50% (при одних и тех же значениях расхода фильтрата и температуры).

Как отмечается в материалах фирмы «Дюпон» (в рекомендациях по эксплуатации установок), невозможно с точностью установить частоту очистки модулей, поэтому рекомендуется производить очистку через каждые 1 или 3 месяца даже при предварительной обработке воды, состоящей в подкислении и дозировании гексаметафосфата натрия для предотвращения роста отложений. Многие фирмы (например, «Дегремон») справедливо рекомендуют не дожидаться заметного снижения показателей работы установки, а проводить промывки заблаговременно. При этом подбор объемов моющих растворов и времени промывки делается на основании опыта.

Таким образом, можно сделать вывод, что в эксплуатации установок необходимо производить их регулярные отмытки от отложений, однако решение этого вопроса не имеет пока научного обоснования.

Как показывает анализ литературных данных, основными компонентами моющих композиций, используемых на установках по опреснению подземной и морской воды, являются лимонная кислота и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты – трилон Б. Именно эти реагенты являются лучшими растворителями сульфатных и карбонатных отложений.

Состав моющего раствора во многом зависит от материала мембран. В настоящее время применяются мембраны в основном трех типов – ацетилцеллюлозные, полиамидные и композитные.

Материалы мембран обладают различной стойкостью к величине pH промывного раствора, поэтому выбор растворителя и его концентрации ограничивается допустимым значением pH, при котором мембрана не потеряет своих селективных свойств.

Так, для аппаратов с ацетатными мембранами обычный состав моющих растворов – соли органических кислот с pH моющего раствора 7–8. Допускается применение моющих растворов с pH = 4 для растворения карбоната кальция.

Для аппаратов с полиамидными мембранами при растворении солевых отложений (CaSO_4 , CaCO_3) используются те же реагенты. Однако в практике проведения промывок удаление солевых отложений обычно сочетают с мероприятиями по восстановлению селективности мембран, а также растворением осадков другого вида (органических веществ и др.).

В литературе содержится очень мало информации об опыте проведения промывных процедур. Между тем знание закономерностей растворения кристаллических осадков важно для эффективного сочетания промывок и предварительной обработки воды при эксплуатации установок.

Как показывают экспериментальные данные, растворимость сульфата кальция уменьшается от промывки к промывке (рис. 3.49). Разный вид кривых растворения, очевидно, показывает, что разные части осадка обладают различной растворимостью, выражающейся в максимально достижимой в процессе промывки концентрации кальция. Такое изменение растворимости осадка при его обработке комплексообразователем (лимонной кислотой) объясняется, вероятно, его «старением».

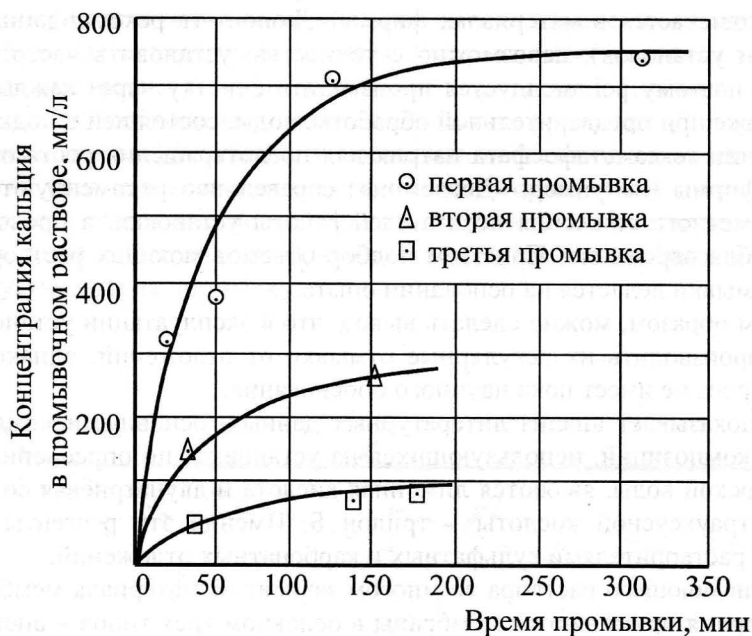


Рис. 3.49. Результаты промывок установки с модулями В-9 раствором лимонной кислоты с аммиаком

3.6.2. Экспериментальное изучение процесса растворения отложений

Как известно, при эксплуатации обратноосмотических установок с мембранами из ацетата целлюлозы для удаления осадка сульфата кальция используют раствор лимонной кислоты концентрацией 2% с добавлением раствора аммиака для стабилизации рН до значения 5–7. Выбор аммиака в данном случае определяется тем, что цитрат аммония обладает несколько большей растворяющей способностью по сульфату кальция, чем цитрат натрия. Хотя для случаев промывок обратноосмотических установок, как показывает опыт, их эффективность зависит в большей степени от условий проведения процесса, чем от ничтожной разницы в растворяющих способностях разных веществ. Обычно повышение рН ведется до величины 6–7 в случаях отмытки от сульфата кальция аппаратов с ацетатными мембранами.

Целью проведенных нами экспериментов было выяснить, как влияет возраст осадка на его способность растворяться, с какой скоростью протекает процесс растворения в разных случаях, сколько времени и какой объем раствора требуются для проведения процесса промывки.

Предпосылками для начала экспериментов послужило принятое допущение о том, что осадок, накапливавшийся в течение четырех месяцев в процессе предыдущих экспериментов, можно мысленно разбить на порции, каждая из

которых имеет свой возраст (от 1 дня до 4 месяцев) и, следовательно, свою способность к растворению. Если проводить процесс промывки небольшими порциями моющего раствора, фиксируя в каждый момент времени концентрацию растворяющегося кальция, то можно проследить, как меняется скорость растворения осадка в зависимости от его возраста и количества уже растворившегося осадка.

Рулонный элемент с осадком, накопленным в процессе экспериментов по накоплению осадка, отмывался от осадка на установке, показанной на *рис. 3.5*.

В сосуд исходного раствора помещался промывочный раствор лимонной кислоты (2%, pH = 7) объемом 10 л. Промывка проводилась в режиме циркуляции при величине давления 4 атм при расходе насоса 100 л/ч. В процессе промывки из циркулирующего раствора отбирались пробы, в которых определялись концентрации ионов Ca^{2+} . Промывка велась в каждом случае до достижения постоянного значения концентрации иона Ca^{2+} в циркулирующем растворе, т.е. до значения максимальной растворимости кальция в данных условиях $C_{\max}$ (*рис. 3.50*). После достижения максимальной концентрации Ca^{2+} в растворе промывной раствор заменялся свежим объемом, и циркуляция с постоянным контролем содержания иона кальция в растворе продолжалась.

Анализ семейства кривых, описывающих зависимости концентрации растворенного Ca^{2+} от времени, показывает, что вид экспериментальных зависимостей близок к натуральной показательной функции, асимптотически приближающейся к оси $C'_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\max}$ и удовлетворительно описывается уравнением

$$C'_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\max} - \frac{C_{\max}}{e^{K_p t}}, \quad (3.21)$$

где $C'_{\text{Ca}^{2+}}$ — концентрация ионов Ca^{2+} в циркулирующем растворе; $C_{\max}$ — значение максимальной концентрации кальция, к которой стремится величина концентрации кальция в процессе эксперимента; K_p — коэффициент, определяющий скорость процесса; t — время, прошедшее с начала эксперимента.

Зная увеличение кальция в растворе, можно рассчитать количество растворившегося осадка в каждый момент времени:

$$M'_{\text{ос.р.}} = V \cdot C'_{\text{Ca}^{2+}} = V \cdot C_{\max} - \frac{VC_{\max}}{e^{K_p t}}, \quad (3.22)$$

где V — объем циркулирующего раствора.

Поскольку нам известна зависимость количества растворенного осадка от времени, можно найти скорость растворения осадка в каждый момент времени, которая численно равняется значению производной от функции $M_{\text{ос.}} = f(t)$ в данный момент времени (значению тангенса угла наклона касательной к графику).

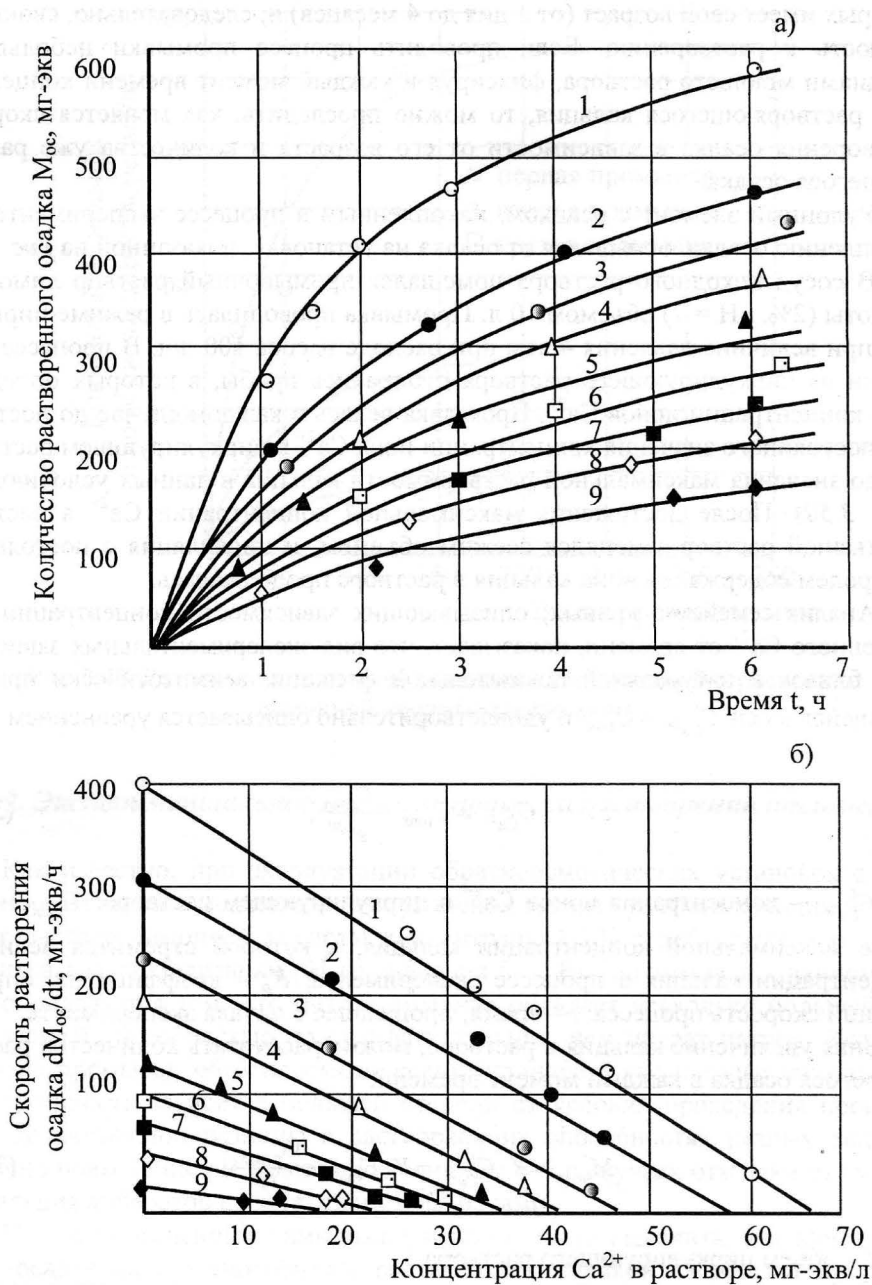


Рис. 3.50. К расчету скоростей растворения осадка на основании экспериментальных данных:

а – зависимости количества растворенного осадка от времени;

б – зависимости скорости растворения от концентрации Ca^{2+}

Тогда скорость растворения осадка выразится уравнением

$$\frac{dM_{\text{ос.р.}}}{dt} = \frac{C_{\text{max}} \cdot K_p \cdot V}{e^{K_p t}} \quad (3.23)$$

Поскольку каждому моменту времени при промывке соответствует определенная концентрация ионов кальция в растворе, можно представить зависимость скорости растворения осадка от концентрации ионов кальция в растворе:

$$\frac{dM_{\text{ос.р.}}}{dt} = (C_{\text{max}} - C_{\text{Ca}^{2+}}^t) \cdot K_p \cdot V. \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) получено подстановкой уравнения (3.21) в уравнение (3.23).

Полученное уравнение показывает, что осадок сульфата кальция растворяется диффузионно, т.е. скорость его растворения пропорциональна концентрации кальция в растворе и убывает с увеличением концентрации.

При увеличении объема циркулирующего раствора при прочих равных условиях (расходе насоса, температуре, составе моющего раствора) уравнение скорости растворения остается неизменным, т.е. будет определяться только концентрацией растворенного кальция.

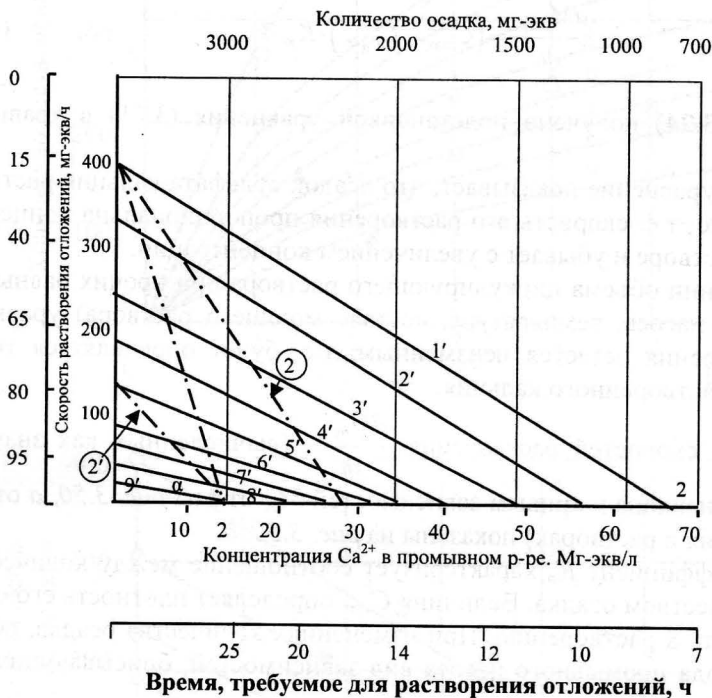
Зависимости скоростей растворения $\frac{dM_{\text{ос.р.}}}{dt}$ (вычисленных как значения тангенсов углов наклона к кривым зависимостей $M_{\text{ос}}$ от t на *рис. 3.50*, а от концентраций кальция в растворах) показаны на *рис. 3.50*, б.

Угловой коэффициент K_p характеризует соотношение между количеством раствора и количеством осадка. Величина C_{max} определяет плотность его структуры, способность к растворению. При изменениях количества осадка, объема раствора и расхода промывного насоса вид зависимостей, описывающих процесс растворения, изменится.

В условиях эксплуатации на установке для проведения процесса промывки обычно предусмотрен бак для промывного раствора, обслуживающий всю установку или группу аппаратов, и промывной насос.

Перед проведением процесса отмывки важно представлять себе, сколько осадка находится в аппаратах, какой объем раствора потребуется для полного удаления осадка и сколько может занять времени вся процедура. Как показали эксперименты, ход процесса отмывки будет определяться общим количеством осадка, объемом бака и скоростью раствора в каналах аппаратов. Как установлено, осадок в аппарате представляет собой неоднородную массу, различные области которой имеют разную структуру, плотность, проницаемость и способность к растворению. Предположив, что с возрастом осадка ухудшается его растворимость и убывает величина C_{max} , разные области осадка можно условно

разбить на группы по возрасту. По результатам проведенных промывок и данным о количестве удаленных в течение каждой промывки отложений каждому значению растворимости $C_{\max}$ можно поставить в соответствие возраст удаленного осадка (рис. 3.51). Тогда, прежде чем приступить к промывке, зная общее время работы установки, можно знать растворимость $C_{\max}$ наиболее труднорастворимой части осадка. Если вся процедура промывки должна быть проведена в один прием, т.е. за один цикл, то, очевидно, процесс должен быть закончен, когда растворится весь осадок и концентрация кальция в промывном растворе достигнет величины $C_{\max}$, соответствующей наиболее труднорастворимой части осадка.



Объем раствора для промывки	Линии растворения отложений 1'–8'
$V = \frac{M_{\text{ос}}}{[C_{\text{Ca}^{2+}}]}$ $[C_{\text{Ca}^{2+}}]$ – конц., мг-экв/л t – время, ч	$\frac{dM_{\text{ос}}}{dt} = ([C_{\text{Ca}^{2+}}] - C) \cdot \text{tg} \alpha$ $C = [C_{\text{Ca}^{2+}}] - \frac{[C_{\text{Ca}^{2+}}]}{e^{kt}}, \text{ где } k = \frac{\text{tg} \alpha}{V}$

Рис. 3.51. Методика расчета объема раствора для промывки и времени растворения (по экспериментальным результатам)

Объем промывного раствора V будет рассчитан как

$$V = \frac{M_{\text{ос.}}}{C_{\text{max}}}, \quad (3.25)$$

где $M_{\text{ос}}$ – общее предполагаемое количество осадка в установке, определяемое с помощью *рис. 3.51*. Чем дольше срок эксплуатации установки, тем труднее растворяется осадок при промывке, тем большее количество раствора требуется для полного удаления отложений. Пользуясь *рис. 3.51*, можно представить вид и уравнение кривой отмывки. Как следует из результатов проведенных экспериментов, скорость растворения осадка определяется концентрацией ионов кальция в растворе независимо от объема раствора. В начале процесса отмывки ($C_{\text{Ca}^{2+}}^t = 0$) скорость растворения осадка будет равна начальному значению скорости размыва «свежего» осадка в первом эксперименте по промывке (см. *рис. 3.51*).

Окончание промывки ($\frac{dM_{\text{ос}}}{dt} = 0$) будет соответствовать достижению в растворе концентрации C_{max} , соответствующей растворимости наиболее застаревшего осадка.

Результирующая прямая 1, соединяющая точки 1 и 2 (см. *рис. 3.51*), соответствует графику зависимости $\frac{dM_{\text{ос.п}}}{dt}$ от $C_{\text{Ca}^{2+}}^t$ для случая растворения накопленного осадка в один прием.

Зная общее количество осадка в аппарате, можно вычислить требуемый объем промывного раствора. Используя полученное значение объема раствора, можно построить график зависимости концентрации растворенного кальция от времени для данного случая отмывки аппарата и определить продолжительность промывки.

3.6.3. Выводы по разделу 3.6

1. Скорость накопления осадка уменьшается с увеличением количества отложений, при этом уменьшаются производительность и селективность мембран.
2. Скорость растворения осадка пропорциональна концентрации ионов кальция в растворе и скорости протекания раствора через аппарат.
3. Растворение заканчивается по достижении в растворе максимальной концентрации кальция, характеризующей плотность структуры осадка.
4. Возраст осадка оказывает большое влияние на его способность к растворению.

3.7. Совершенствование технологий очистки воды путем разработки новых конструкций аппаратов

3.7.1. Обработка экспериментальных данных по оценке эффективности ингибиторов

На основе проведенных исследований были обобщены и прогнозированы эксплуатационные режимы в зависимости от состава исходных вод применительно к отечественному ингибитору «аминат».

Для определения оптимального эксплуатационного режима сначала необходимо идентифицировать состав исходной воды в соответствии с *табл. 3.3*.

Таблица 3.3

рН	Общее солесо- держа- ние, мг/л	Щелочность, мг-экв/л					№ стро- ки
		4–6			6–8		
		Кальций, мг-экв/л			Кальций		
		4–6	6–8	8–10	6–8	8–10	
7,2–7,7	500–800	A1	B1	B1	Г1	Д1	1
	800–1200	A2	B2	B2	Г2	Д2	2
	1200–1600	A3	B3	B3	Г3	Д3	3
7,8–8,4	500–800	A4	B4	B4	Г4	Д4	4
	800–1200	A5	B5	B5	Г5	Д5	5
	1200–1600	A6	B6	B6	Г6	Д6	6
	№ столбца	A	B	B	Г	Д	

Индексы определяются исходя из концентрации кальция и бикарбонатов, значения рН и солевого содержания – по буквенным символам. По *табл. 3.4* определяется оптимальный эксплуатационный режим в соответствии с *табл. 3.4*. Интервалы между промывками рассчитаны исходя из скоростей осадкообразования в мембранных рулонных модулях с композитными мембранами для значений кратности концентрирования 1,7 и 2,5.

Данные расчеты составлены для мембранных установок, работающих с ингибитором «фосфанол» дозой 1 мг/л без предварительной обработки.

Оптимальная концентрация моющих растворов, как показали эксперименты, составляет 2%. Указанные в *табл. 3.4* интервалы между промывками обеспечивают наиболее эффективное удаление карбоната кальция, что было проверено на нескольких обратноосмотических установках малой и средней производительности.

Таблица 3.4

Определение эксплуатационных режимов

Индекс (из табл. 3.3)	Интервалы между промывками, ч	
	2-ступенчатая схема Кратность концентрирования 1,7	3-ступенчатая схема Кратность концентрирования 2,5
A6	2000	1000
B6	2000	1500
B6	2000	2000
B1	500	—
B2	1000	—
B3	2000	300
A5	2000	400
B5	2000	500
B5	2000	1500
Г1	*	—
Г2	250	—
Г3	800	—
B3	2000	—
B3	2000	300
A3	2000	500
Д1	*	*
Г1	*	*
В1	*	*
Г4	500	—
Г5	800	250
Г6	2000	400
Д2	300	—
Г2	500	—
В2	700	—

3.7.2. Программа для технологического расчета систем обратного осмоса и нанофильтрации с использованием сервисных реагентов серии «Аминат»

Фирмы – производители мембранных аппаратов (Filmtec, Hydranautics, Osmonics, Saehan) снабжают своих покупателей компьютерными программами, помогающими, исходя из заданных характеристик установки (состава исходной воды, величины выхода по фильтрату, производительности по фильтрату, качества очищенной воды), произвести расчет схемы оптимального гидравли-

ческого распределения и определить химический состав фильтрата. Такие расчеты направлены на максимальное снижение уровня концентрационной поляризации в мембранных аппаратах. По сложившемуся мнению большинства специалистов, существование концентрационной поляризации является причиной образования в аппаратах осадков малорастворимых в воде солей. Как показывают результаты многолетних исследований, на интенсивность образования в мембранных аппаратах осадков малорастворимых солей влияет не уровень концентрационной поляризации, а несовершенство существующих мембранных каналов. Поэтому с точки зрения надежности работы проектируемых установок и их обслуживания важен технологический расчет установки, позволяющий подобрать необходимые реагенты, определить их расходы и дать рекомендации по применению.

Программы, предлагаемые НПФ «Траверс» (разработанные автором), отличаются от программ других поставщиков сервисных реагентов установок обратного осмоса (Nalco, Biolab, Genesis) возможностью прогноза работы установок и подбора количества потребляемых реагентов.

Уже накоплен и производственный, и лабораторный опыт оценки эффективности действия ингибиторов. Выявлены свойства ингибиторов – различных веществ, способных к ингибирующему действию, и намечены пути их синтеза и производства.

Для удобства эксплуатации небольших систем обратного осмоса специалистами «Траверс» постоянно проводятся исследования по разработке и получению новых ингибиторов с набором заданных потребительских свойств продукта, таких как:

- высокая эффективность в снижении скоростей образования на мембранах осадков карбоната и сульфата кальция для различных условий;
- хорошая растворимость в воде;
- стабильное и полное растворение в течение длительного периода;
- биологическая стойкость (долго хранящиеся растворы покрываются пленкой бактерий, кроме того, ингибиторы могут являться источником питания для бактерий биопленки);
- низкая стоимость, соизмеримая со стоимостью отечественных жидких ингибиторов.

В отечественной практике применения ингибиторов для работы мембранных установок первые шаги по обоснованию эффективности ингибиторов были сделаны специалистами НИИ ВОДГЕО и ИРЕА. Отечественные химикаты марки «Аминат», разработанные в ИРЕА, по эффективности применения в эксплуатации обратноосмотических установок не уступают лучшим образцам ингибиторов производства крупнейших зарубежных фирм поставщиков (BIOLAB – Великобритания, ARGO-Scientific – США и др.).

Проведенные исследования ЯМР-спектров показали, что по своему химическому составу и содержанию основного компонента «Аминат» («Траверс») приближается к широко используемому в зарубежной практике инги-

битору Permatreat (Nalco) и Flocon (Biolab). Ингибиторы, разработанные специалистами ИРЕА и фирмы «Траверс», уже широко применяются при эксплуатации обратноосмотических установок, используемых в различных отраслях промышленности. Дозирование ингибитора производится с помощью насоса-дозатора.

В настоящей работе представлены пути обоснования выбора доз и расходов реагентов серии «Аминат» для ингибирования и промывки установок обратного осмоса и нанофильтрации. Все значения получены на основании опытных данных. В табл. 3.5 показаны характеристики реагентов серии «Аминат».

Таблица 3.5

Реагенты марки «аминат» для эксплуатации мембранных установок водоподготовки

№	Название, марка продукта	Физические свойства	Химический состав	Применение
<i>Ингибитор для предотвращения образования кристаллических отложений малорастворимых в воде солей на мембранах</i>				
1	Аминат-К	Жидкость светло-желтого цвета	Водный раствор натриевых солей смеси метилиминодиметилфосфоновой и нитриметилфосфоновой кислот	Эффективная доза составляет 5–10 мл/м ³ обрабатываемой воды. Реагент дозируется в исходную воду при помощи насоса-дозатора
<i>Моющие композиции для удаления с мембран различных отложений</i>				
2	Аминат ДМ-30, ДМ-14	Кислый раствор	Водный раствор смеси неорганической и органической кислот	Растворение CaCO ₃ , Fe(OH) ₃ , CaSO ₄
3	Аминат ДМ-56	Кислый раствор	Водный раствор смеси неорганической и органической кислот	Растворение отложений CaCO ₃ , Fe(OH) ₃ , CaSO ₄
4	Аминат ДМ-50	Щелочной моющий состав	Водный раствор натрия гидроксида, содержащий органический комплексообразователь	Растворение органических коллоидных и биологических загрязнений с поверхности мембран
5	Аминат ДМ-70	Щелочной моющий состав	Водный раствор натрия гидроксида, содержащий органический комплексообразователь	Растворение органических, коллоидных и биологических загрязнений с поверхности мембран

Экспериментальная процедура позволяет на основе массового баланса определить количество и скорость образования осадка CaCO_3 в зависимости от состава исходной воды, наличия ингибитора и параметров установки: типа мембран, величин рабочего давления, выхода фильтрата, температуры (рис. 3.16).

Для эксплуатации установки важно уметь составлять прогноз снижения производительности и селективности мембран в процессе накопления осадка (рис. 3.52). Накапливая осадок в аппаратах, определяются скорости осадкообразования в зависимости от количества уже образовавшегося осадка (рис. 3.53, а, б). Интегрирование полученной зависимости дает зависимость количества осадка от времени работы аппарата для заданных условий (рис. 3.54). Выбор времени, когда установку останавливают на промывку, зависит от количества накопленного осадка (рис. 3.55). Требуемое количество промывочного раствора и режим промывки подбираются на основе оптимизационных расчетов (см. рис. 3.51).

Технологический расчет позволяет в зависимости от параметров установки (производительность, тип мембран, рабочее давление, выход фильтрата) и состава исходной воды определить:

- виды и марки необходимых реагентов;
- дозы реагентов и их расходы;
- снижение производительности установки с течением времени и рекомендуемое время работы установки до промывки;
- инструкцию по эксплуатации и промывке.

Виды моющих растворов подбираются в зависимости от происхождения и состава исходной воды и наличия в ней потенциальных осадкообразующих веществ. Например, для подземной воды ожидается образование карбоната кальция, железистых отложений. Реже образуются другие малорастворимые соли – сульфат кальция, силикат кальция. Для поверхностной воды наряду с карбонатом кальция имеют место органические осадки, биологические образования. Скорости их образования исследованы по той же методике. Аналогичным образом исследуются и другие свойства ингибиторов, например, скорость поглощения его биопленкой.

Специально разработанная автором компьютерная программа позволяет в зависимости от состава исходной воды для любого типа установки, используемой заказчиком:

- подобрать реагенты (определить наиболее эффективный из предложенных реагентов);
- определить технологию их применения:
 - дозы, годовую потребность;
 - технологии промывки, расходы, инструкцию по промывкам, параметры установки – моющего блока;
- получить прогноз работы установки.

В приведенных таблицах представлены результаты обработки исходных данных (состава исходной воды и заданных параметров работы установки) и составления рекомендаций по выбору и применению реагентов (рис. 3.56).

Пример ввода данных показан на рис. 3.56, а. Результаты технологического расчета установки показаны на рис. 3.56, б. На рис. 3.56, в представлена таблица рекомендаций по выбору и применению реагентов. На рис. 3.56, г показана инструкция по проведению химических промывок с применением реагентов серии «Аминат».

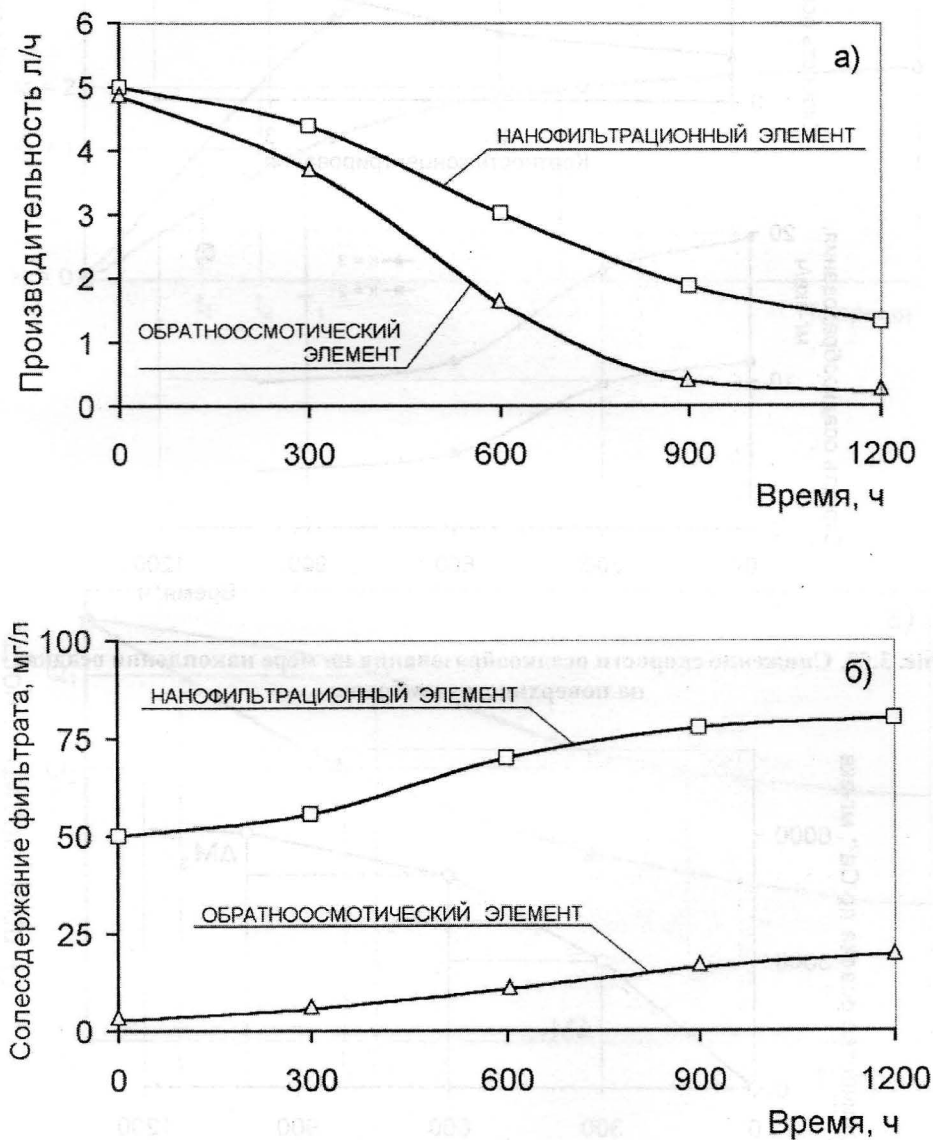


Рис. 3.52. Снижение производительности и селективности мембранных аппаратов в процессе их работы

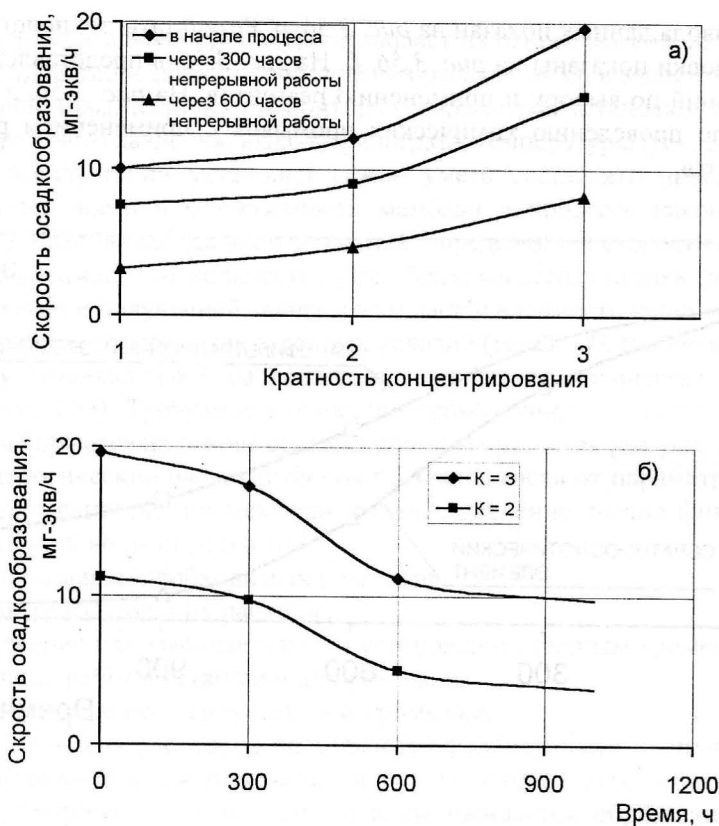


Рис. 3.53. Снижение скорости осадкообразования по мере накопления осадка на поверхности мембраны

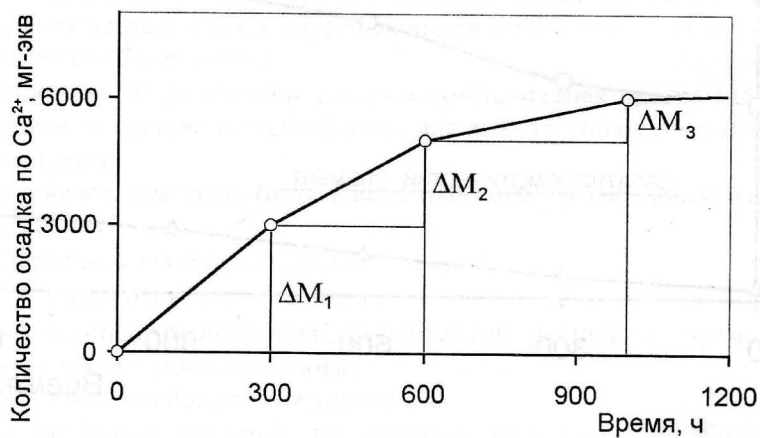


Рис. 3.54. Прогноз количества образовавшегося осадка с течением времени

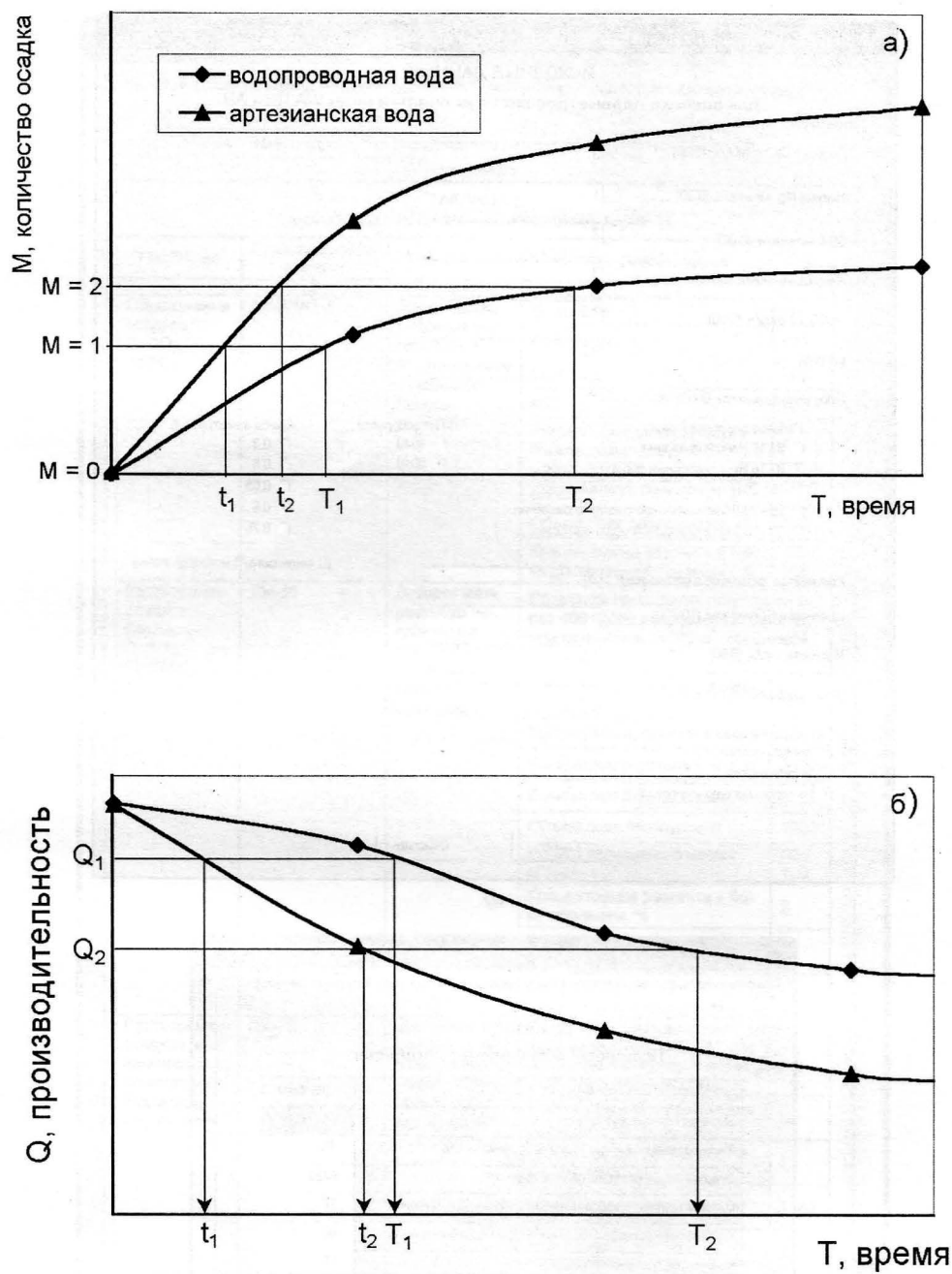


Рис. 3.55. Прогноз снижения производительности аппарата

WaterLab - Ввод данных для технологического расчета установки

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

для расчета параметров системы очистки воды WATERLAB

Введите:

Кальций Са, мг-экв/л, (0-30)

Магний Мг, мг-экв/л, (0-30)

SO₄, мг-экв/л, (0-30)

Хлор Cl, мг-экв/л, (0-100)

HCO₃, мг-экв/л, (0-20)

pH (5-9)

Производительность Q м³/час

Рабочее давление Р бар

☐ 8 - 16 Наночитрация

☒ 8 - 16 Низконапорный обратный осмос

☐ 16 - 20 Низконапорный обратный осмос

☐ 25 - 30 Обратный осмос среднего давления

☐ 30 - 50 Высокнапорный обратный осмос

Тип аппаратов

☐ 4040

☒ 8040

Выход фильтрата %

☐ 0.3

☐ 0.5

☐ 0.55

☒ 0.6

☐ 0.75

(Q фильтрата/Q исходной воды)

Количество аппаратов в установке N

Цветность Ц, градусы, (10-200)

Мутность, мг/л, (0-50)

Железо общее Fe, мг/л, (0-10)

Тип исходной воды

☐ поверхностная

☐ артезианская

☒ из городского водопровода

a)

WaterLab - Технологический расчет установки. Результаты

Технологический расчет установки | Рекомендации | Инструкция | Исходные данные

ТАБЛИЦА 1

Технологический расчет установки

Параметры установки	Значение
Доза ингибитора, мл/л, D	10
Рекомендуемое время работы до промывки, час	480
Общее количество воды до промывки, М	6720
Ожидаемое снижение производительности, % к исходной	12
Количество моющей композиции на одну промывку, кг, В	80
Количество промывок в год, л	15

б)

Рис. 3.56. Программа технологического расчета мембранных установок с применением реагентов серии «Аминат» (начало)

7' WaterLab - Технологический расчет установки. Результаты

Технологический расчет установки

Рекомендации

Инструкция

Исходные данные

Рекомендации по применению реагентов АМИНАТ

ТАБЛИЦА 3

Рекомендации по применению реагентов АМИНАТ

Проблема	Рекомендуемый реагент	Назначение	Рекомендации	
1	2	3	4	
Образование осадков CaCO_3 , CaSO_4	АМИНАТ-К	Дозирование раствора ингибитора в исходную воду с помощью насоса-дозатора	Доза, мг/л	10
			Расход, мл/час	833
			кг/сутки	20,0
			кг/год	7300
			Рекомендуемое количество блоков дозирования	1
			Расход дозирующего насоса, мл/час	1000
			Объем бака дозирования, л	150
			Концентрация реагента в баке дозирования, ч.ч воды / %	1:0 / 100
Растворение осадков CaCO_3 , CaSO_4 , Fe(OH)_3	ДМ-56	Дозирование раствора ингибитора в исходную воду с помощью насоса-дозатора	Промывки проводятся регулярно через 400 часов непрерывной работы или получения 14000 м ³ очищенной воды	
			Количество реагента на одну промывку, кг	200
			Количество промывок в год	18
			Количество реагента в год, кг	3600
			Количество блоков промывки	1
			Объем бака промывки, л	1000
			Расход промывного насоса, м ³ /час	50 - 100
			Концентрация реагента в баке промывки, %	2
			Количество последовательных промывок	3
			Количество одновременно промываемых аппаратов	25
Растворение осадков органических веществ и бактериальных отложений	ДМ-70	Щелочная моющая композиция для удаления органических и бактериальных отложений	Промывки совмещаются с промывками реагентом АМИНАТ ДМ-56, проводятся регулярно через 480 часов непрерывной работы	
			Количество реагента на одну промывку, кг	80
			Концентрация реагента в баке промывки, %	1
			Годовой расход реагента, кг	1440
			Количество последовательных промывок	2

6)

Рис. 3.56. Программа технологического расчета мембранных установок с применением реагентов серии «Аминат» (продолжение)

Инструкция по регенерации мембранных элементов**1. Схема регенерации водоподготовительной системы мембранной ВПСМ-А**

Промывка рулонных элементов осуществляется в циркуляционном режиме. Для этого используется промывной бак емкостью 100 л с нижним выходом. Всасывающая линия рабочего насоса подключается к выходу из моющего бака, а фильтрат и концентрат после установки возвращаются в бак моющего раствора.

2. Приготовление промывочного раствора для мембранных фильтрующих элементов

Щелочной: - на 50 литров умягченной воды добавить 4 литра раствора ДМ-70;
pH раствора: 8-10.

Кислотный: - на 50 литров умягченной воды добавить 1 литр раствора ДМ-56;
pH раствора не менее 2.

2)

Рис. 3.56. Программа технологического расчета мембранных установок с применением реагентов серии «Аминат» (окончание)

3.7.3. Совершенствование конструкций мембранных аппаратов

Опыт работы мембранных установок по очистке природных вод, а также экспериментальное и теоретическое изучение процессов образования осадков на поверхности мембран показывают, что процессы массообмена, гидравлического распределения и химических взаимодействий, протекающие в аппаратах мембранного разделения, взаимосвязаны.

Долгое время формирование коллоидных осадков рассматривалось в зависимости от гидравлических характеристик мембранных аппаратов (производительности, скорости транзитного потока), а сорбционные и адгезионные процессы практически не учитывались. По мере изучения загрязнения выяснилось, что адгезионные характеристики мембран (поверхностный заряд, гидрофильность), связанные с их полимерным составом, имеют решающее значение при формировании слоев коллоидных, биологических и гуминовых загрязнений. Этот факт подтолкнул специалистов к разработке нового направления – создания незагрязняющихся мембран.

Исследования показали, что конструкции мембранных аппаратов также имеют большое значение при загрязнении мембран. Так, широко применяемая конструкция рулонного типа, используемая более чем в 90% систем водоподготовки с мембранами обратного осмоса, считается непригодной для обработки поверхностных вод, содержащих коллоидные и взвешенные вещества, вследствие опасности загрязнения. Глубокая предочистка (удаление коллоидных и высокомолекулярных органических загрязнений) перед системами обратного осмоса осуществляется в системах ультрафильтрации, где обычно используются мембранные аппараты трубчатой формы и в форме капилляров, в редких случаях – фильтр-прессы. По сравнению с рулонными такие конструкции представляются более надежными по эффективности проведения гидравлических и обратных промывок и из-за меньшего прироста гидравлического сопротивления. Однако они являются дорогостоящими, что делает предочистку значительно дороже самих систем обратного осмоса.

Рулонная конструкция для систем ультрафильтрации и обратного осмоса давно признана оптимальной: она обладает большой удельной поверхностью мембран, низкой материалоемкостью. Недостаток рулонной конструкции – наличие турбулизаторной сетки, которая является ловушкой для частиц, создает высокое гидравлическое сопротивление потоку при работе аппаратов на воде, содержащей взвешенные вещества. Устранение этого недостатка может стать решающим шагом в создании технологий очистки поверхностных вод с применением мембранных аппаратов рулонной конструкции (рис. 3.4, 3.57).

О возможностях создания открытого канала в рулонных элементах и перспективах применения новых аппаратов известно давно [55]. К сожалению, большинство производителей рулонных элементов игнорируют это обстоятельство и не предпринимают серьезных шагов к усовершенствованию рулонной конструкции.

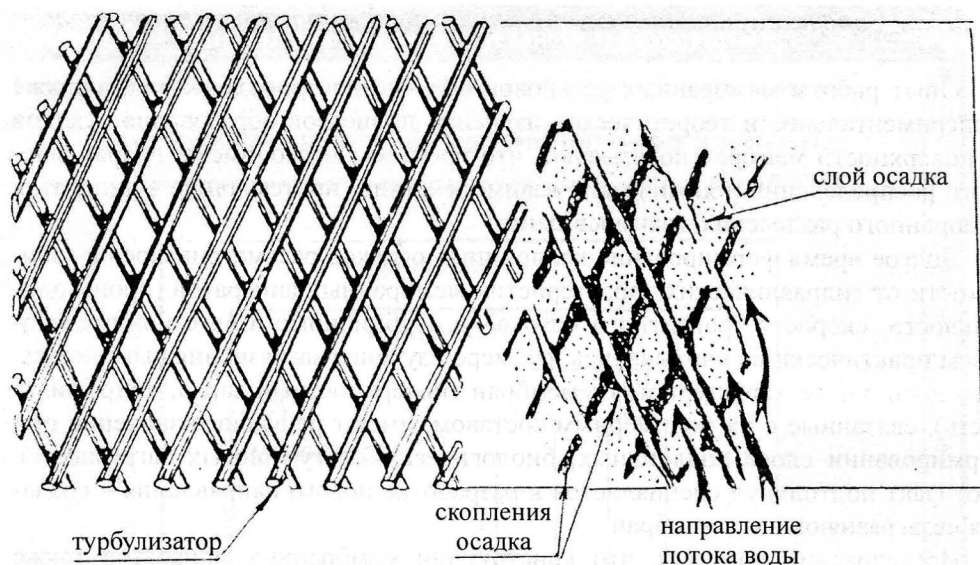


Рис. 3.57. Влияние конструкции рулонных мембранных аппаратов на образование кристаллических осадков

В последнее время для очистки поверхностных вод активно внедряется технология нанофильтрации, при которой установки работают без предочистки, забирая воду напрямую из поверхностных источников. Такие системы производят фирмы Norit (Нидерланды) и PCI (Великобритания). Эффективность такой технологии, по мнению авторов, обусловлена созданием гидравлических условий, не позволяющих взвешенным веществам осаждаться на мембранах. Это достигается за счет применения трубчатой конструкции канала (трубчатых или капиллярных мембран), проведения автоматизированных гидравлических промывок со сбросом давления, частых химических регенераций, работы при высоких значениях скорости транзитного потока. Однако до сих пор такие системы не нашли широкого применения в водоподготовке из-за очень высоких капитальных и эксплуатационных затрат.

Совершенствование аппаратов рулонной конструкции и создание безреагентных схем водоподготовки, позволяющих напрямую обрабатывать поверхностные воды, является важнейшей задачей при разработке современных мембранных технологий для водоподготовки.

Для создания технологии водоподготовки с длительным фильтроциклом и периодом непрерывной работы без химических регенераций необходимо: совершенствование конструкции аппаратов рулонного типа, проведение комплексных исследований, позволяющих обосновать оптимальные гидравлические характеристики, материал мембран и минимальные эксплуатационные затраты.

Разработка новой технологии включает не только создание новой конструкции канала и ее испытание, но и выполнение следующих работ:

– выбор оптимального гидравлического режима работы – минимальной скорости транзитного потока, соответствующей минимальной величине эксплуатационных затрат на химические промывки;

– разработку режима, соответствующего минимальному расходу воды на собственные нужды (частота и продолжительность гидравлических промывок);

– подбор материалов мембран, соответствующих минимальным скоростям осаждения взвешенных и органических веществ, а также большей эффективности гидравлических промывок.

В местах контакта турбулизатора и мембраны возникает застойная зона – область, где нет потока воды и соответственно увеличения концентрационной поляризации. В этих зонах происходит образование кристаллов малорастворимых солей и гелеобразование (см. рис. 3.4, 3.57). Возникновение гелевых слоев (коагуляция) идет вокруг этих областей быстрее, чем на поверхности мембран, что приводит к росту сопротивления (см. рис. 3.57).

При создании систем водоподготовки с применением мембран обратного осмоса экономические расчеты связаны с капитальными затратами (стоимостью оборудования) и эксплуатационными расходами (стоимостью электроэнергии для привода насосов и замены мембранных элементов). По этим показателям малоперспективны трубчатые аппараты, фильтр-прессы, а также половолоконные конструкции, которые применяют в предочистке. Кроме того, большие рециркуляционные расходы воды для поддержания высоких скоростей транзитного потока также приводят к повышению эксплуатационных затрат.

Аппараты, изготовленные по технологии, разработанной ранее [71], усовершенствованы и находятся в стадии патентования (рис. 3.58). В разработанном мембранном рулонном элементе при наличии турбулизатора устраняются застойные зоны – места касания турбулизатора и мембраны. Современная турбулизаторная сетка представляет собой ячейки ромбовидной формы, образуемые волокнами толщиной 0,6–0,7 мм. Длина ячейки составляет 4–6 мм, ширина 3–5 мм. Места контакта волокна с поверхностью мембраны образуют застойные зоны, однако предлагаемая конструкция позволяет избежать этого. На поверхности мембран отливаются выступы высотой 0,3–0,35 мм и шириной 1,2–1,5 мм. Они располагаются в виде параллельных линий под углом 30–45° к направлению движения воды в аппарате. Расстояния между выступами 8 мм.

Мембраны с отлитыми выступами собираются в пакет. При изготовлении рулонного элемента мембраны с выступами накладываются друг на друга, образуя напорный канал, в котором вода проходит через зазоры между выступами и поверхностью мембраны. Для этого турбулизатор «прикрепляется» к мембране (рис. 3.59). При скручивании элемента параллельные нити, отлитые на противоположных сторонах мембран, при их наложении образуют структуру турбулизаторной сетки. Кроме того, в экспериментах использовались конструкции каналов, состоящих из двух слоев турбулизаторных сеток, что также позволило уменьшить сопротивление канала.



Рис. 3.58. Изготовление аппарата рулонной конструкции

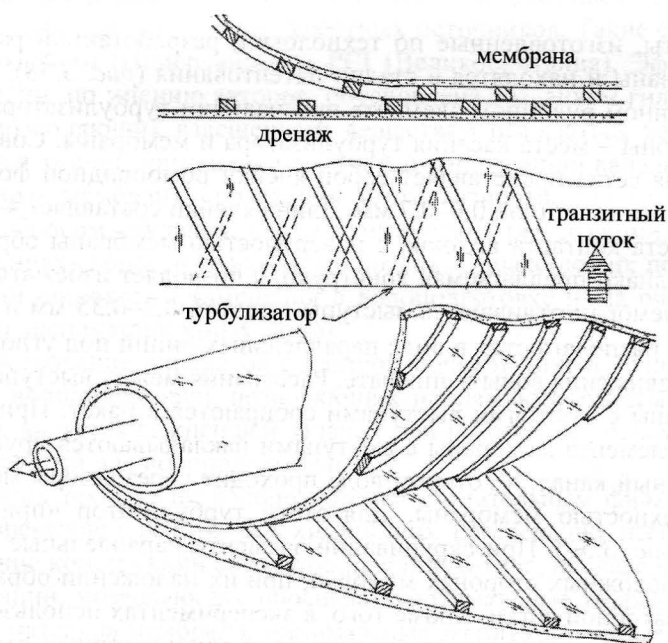


Рис. 3.59. Рулонный аппарат новой конструкции с открытым каналом:
 1 – мембрана; 2 – дренаж; 3 – турбулизатор

В результате проведенных исследований получены новые данные по следующим направлениям:

- влияние материала мембран на осадкообразование взвешенных веществ и гуминовых соединений;
- влияние конструкции канала на интенсивность осадкообразования и прироста гидравлического сопротивления аппаратов;
- влияние скоростных режимов на процесс накопления осадков;
- эффективность борьбы с осадкообразованием при использовании гидравлических и химических промывок;
- прогнозирование снижения производительности мембранных аппаратов в процессе осадкообразования;
- выбор оптимальной скорости транзитного потока;
- выбор рекомендуемых значений времени между проведением гидравлических промывок и химических регенераций.

Результаты выполненных экспериментов по определению зависимостей потерь напора от величины транзитного расхода для нового аппарата приведены на рис. 3.60. Зависимость гидравлического сопротивления рулонных элементов типа 1812 со стандартным турбулизатором и с открытым каналом от скорости транзитного потока показывает, что при равных расходах транзитного потока рулонный элемент с открытым каналом обеспечивает снижение потерь напора на 55–60% по сравнению с традиционной конструкцией. При этом разница в сопротивлениях увеличивается со скоростью транзитного потока.

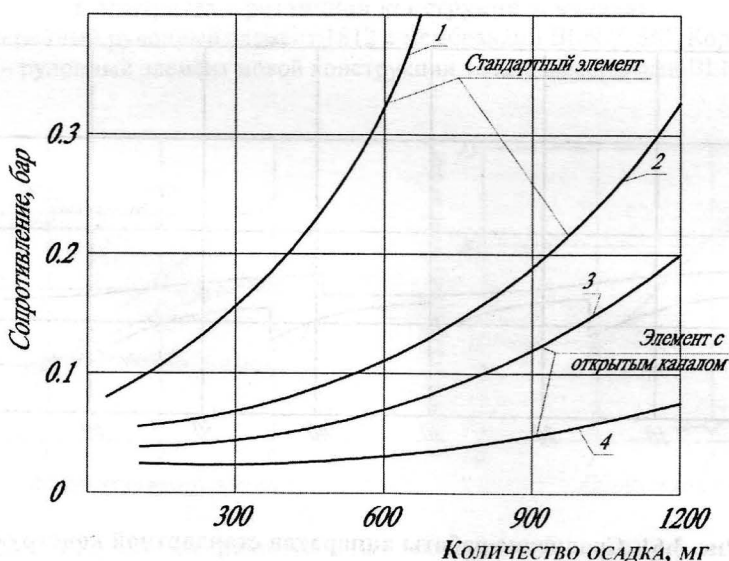


Рис. 3.60. Прирост потерь напора в процессе образования осадка для аппаратов различных типов (расход транзитного потока): 1, 3 – 100 л/ч; 2, 4 – 50 л/ч; стандартный элемент; элемент с открытым каналом

Гидравлическое преимущество открытого канала возрастает при накоплении осадка на мембранах. При равных скоростях транзитного потока и одинаковом количестве осадков взвешенных и коллоидных веществ на поверхности мембран величины потерь напора в сравниваемых конструкциях мембранных элементов отличаются в 6–10 раз в пользу элементов с открытыми каналами.

На рис. 3.61 представлены изменение гидравлического сопротивления сравниваемых элементов во времени с учетом гидравлических промывок и зависимость производительности мембранных элементов различных конструкций по фильтрату от интервала между гидравлическими промывками.

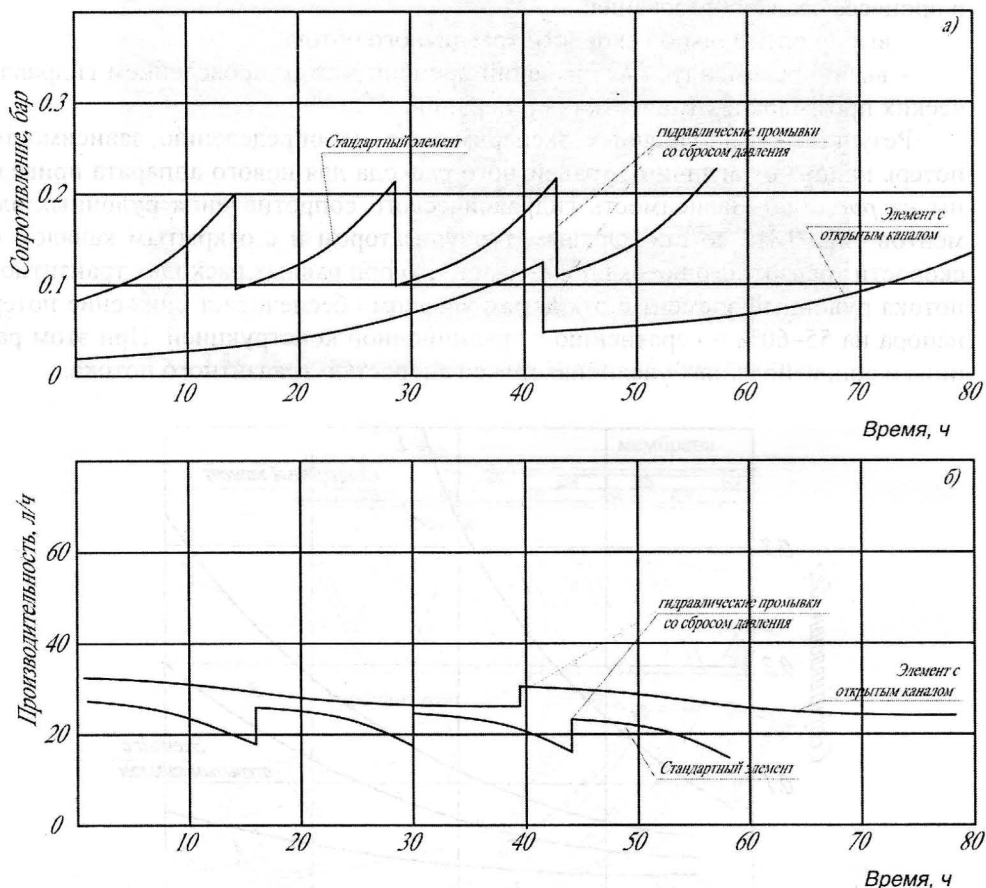


Рис. 3.61. Сравнение работы аппаратов стандартной конструкции и с открытым каналом:

a – по потерям давления; *б* – по производительности; 1 – стандартный элемент; 2 – гидравлические промывки со сбросом давления; 3 – элемент с открытым каналом

Влияние гидродинамических характеристик открытого канала на качество фильтрата представлено на *рис. 3.62*, результаты сравнительных испытаний новых элементов (в соответствии с методикой определения скоростей образования осадка карбоната кальция) – на *рис. 3.63*. Как видно из *рис. 3.63*, элементы новой конструкции практически не обладают склонностью к зарастанию осадком карбоната кальция.

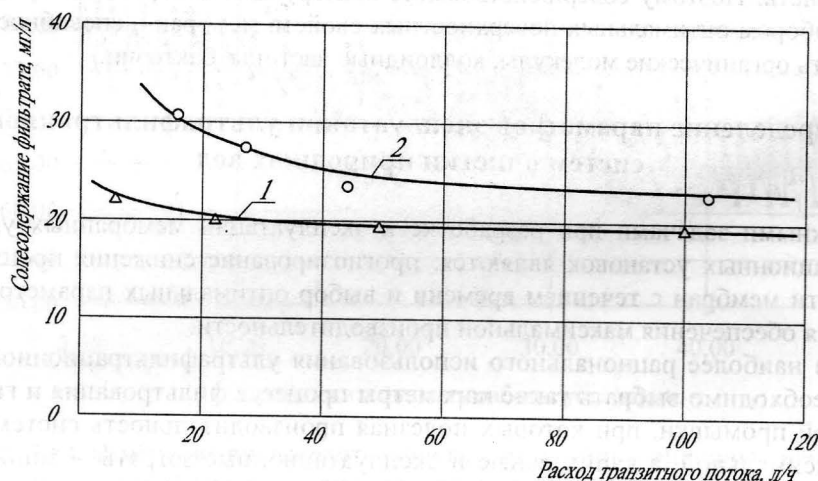


Рис. 3.62. Влияние гидродинамических характеристик на качество фильтрата в аппаратах с различной конструкцией канала:

- 1 – серийный рулонный элемент 1812 с мембранами BLN (CSM, Корея);
2 – рулонный элемент новой конструкции 1812 с мембранами BLN

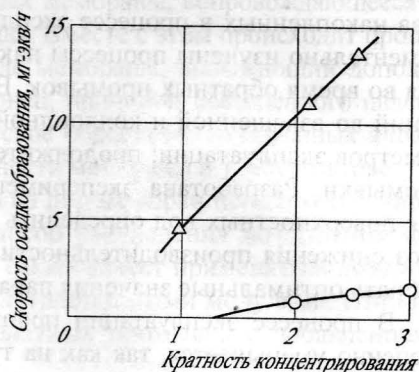
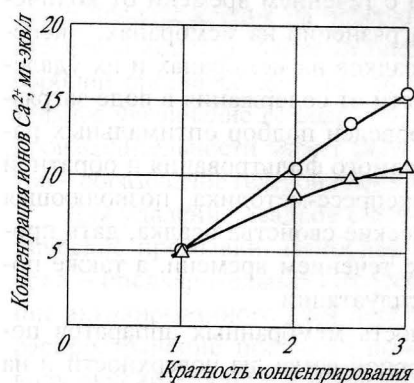


Рис. 3.63. Результаты сравнительных экспериментов по определению интенсивности осадкообразования в аппаратах традиционной и новой конструкции:

- 1 – серийный рулонный элемент 1812 с мембранами BLN (CSM, Корея);
2 – рулонный элемент новой конструкции 1812 с мембранами BLN

Образование слоя загрязнений на поверхности мембраны – всего лишь одна составная часть сложного механизма. Если гелеобразование можно контролировать изменением скорости транзитного потока, то другими процессами (забивание пор, адсорбция, бактериальный рост, образование карбонатных отложений) нельзя управлять путем изменения гидравлических параметров. Эти процессы зависят от конструкции канала, структуры мембран, их материала и поверхностных свойств. Поэтому совершенствование конструкции аппаратов сопровождается подбором оптимальных поверхностных свойств мембран – способности отталкивать органические молекулы, коллоидные частицы, бактерии.

3.8. Определение параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод

Важными задачами при разработке и эксплуатации мембранных ультрафильтрационных установок являются: прогнозирование снижения производительности мембран с течением времени и выбор оптимальных параметров работы для обеспечения максимальной производительности.

Для наиболее рационального использования ультрафильтрационной системы необходимо выбрать такие параметры процесса фильтрования и гидравлической промывки, при которых полезная производительность системы будет максимальной, а капитальные и эксплуатационные затраты – минимальными.

В работе представлен анализ современных моделей, описывающих процессы накопления и удаления загрязнений на ультрафильтрационных мембранах и удаления загрязнений при проведении обратных промывок.

На основании проведенных экспериментальных работ определены зависимости снижения производительности мембран с течением времени от количества накопленных в процессе эксплуатации загрязнений на мембранах. Экспериментально изучены процессы накопления осадков на мембранах и их удаления во время обратных промывок. В зависимости от содержания в воде загрязнений во взвешенной и коллоидной форме проведен подбор оптимальных параметров эксплуатации: продолжительность прямого фильтрования и обратной промывки. Разработана экспериментальная экспресс-методика, позволяющая для поверхностных вод определить гидравлические свойства осадка, дать прогноз снижения производительности мембран с течением времени, а также подобрать оптимальные значения параметров эксплуатации.

В процессе эксплуатации производительность мембранных аппаратов постепенно уменьшается, так как на турбулизаторной сетке, на поверхности и на стенках пор мембран сорбируются различные вещества и осаждаются частички загрязнений, увеличивающие общее гидравлическое сопротивление мембранных аппаратов. Типичная зависимость производительности установки от времени приведена на *рис. 3.64* [72, 73]. На графике видно восстановление первоначального потока после промывок и медленное уменьшение производительности от

цикла к циклу. Для восстановления первоначальной производительности несколько раз в год проводится химическая промывка мембранных аппаратов специальными кислотными и щелочными реагентами.



Рис. 3.64. Изменение производительности ультрафильтрационных мембран в процессе работы установки при продолжительности фильтроцикла и промывки соответственно 60 мин и 30 с

Процесс загрязнения мембран при обработке природных вод выглядит следующим образом: основной причиной падения производительности является отложение коллоидных и взвешенных частиц как органического, так и неорганического происхождения на поверхности и порах мембраны, сопровождающееся закупориванием пор и образованием слоя осадка. Вместе с этим происходит процесс сорбции органических веществ на материале мембраны, вызывающий дополнительное увеличение ее сопротивления. Наконец, причиной постепенного падения производительности может быть биологическое обрастание мембранных аппаратов — образование гелевой пленки на поверхности мембраны и турбулизаторе.

Для удаления осадков с поверхности и из пор мембран используют гидравлические промывки. Наиболее простой способ уменьшения загрязнения мембран — предварительная коагуляция воды. Также может применяться дозирование активированного угля перед ультрафильтрационными модулями. Широкое распространение получило проведение обратных промывок с добавлением в воду окислителя или дезинфектанта.

Оптимальные параметры процесса фильтрования и гидравлической промывки соответствуют максимальной полезной производительности системы и наименьшим капитальным и эксплуатационным затратам. Для этого расход очищенной воды на промывку должен быть низким, а интервалы между химическими промывками — большими.

Несмотря на интенсивное развитие ультрафильтрационной технологии, многие вопросы остаются недостаточно изученными. В частности, не существует единого мнения о наилучшем типе мембран и аппаратов для обработки природных вод: для этой цели используются как капиллярные, так и плоские (рулонные элементы) мембраны. Отсутствуют четкие критерии, по которым можно оценить необходимость и целесообразность предочистки, обработки воды коагулянтами и окислителями перед подачей на мембранную установку, а также рекомендации по выбору оптимального размера пор мембран и дозы коагулянта. На настоящий момент не существует теории оптимизации работы ультрафильтрационной системы очистки воды с учетом эффективности гидравлических промывок и постепенного падения ее производительности с течением времени, а также надежной экспериментальной методики долгосрочного прогноза ее работы на воде заданного состава.

В большинстве случаев проектирование системы водоочистки начинают с устройства пилотной установки, длительного подбора оптимального режима работы и конфигурации системы. Такие испытания, проведенные высококвалифицированными специалистами, дают обширный материал для дальнейшего конструирования системы очистки для данного типа исходной воды, однако требуют много времени и денежных затрат.

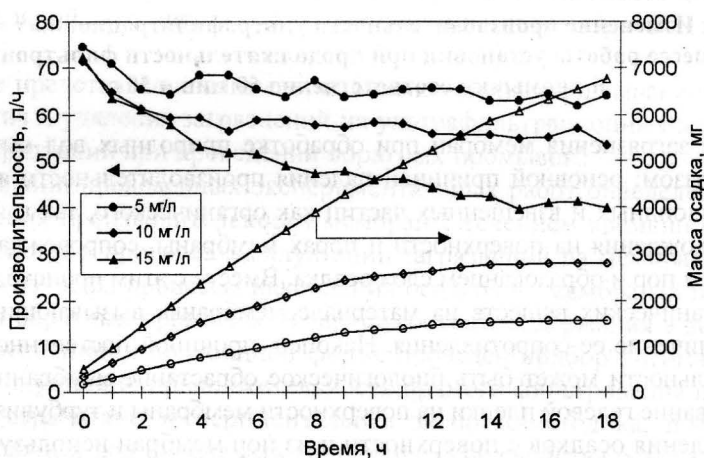


Рис. 3.65. Зависимость производительности мембранного аппарата и количества накопленного в нем осадка от времени

Для определения оптимальных величин продолжительности фильтроцикла и промывки проводилось несколько серий экспериментов с различной продолжительностью обратной промывки. Внутри каждой серии при фиксированной длительности обратной промывки менялась продолжительность фильтроцикла. Зависимости объема фильтрата и промывной воды от времени работы установки для одной из серий экспериментов приведены на рис. 3.66 (продолжительность обратной промывки – 30 с).

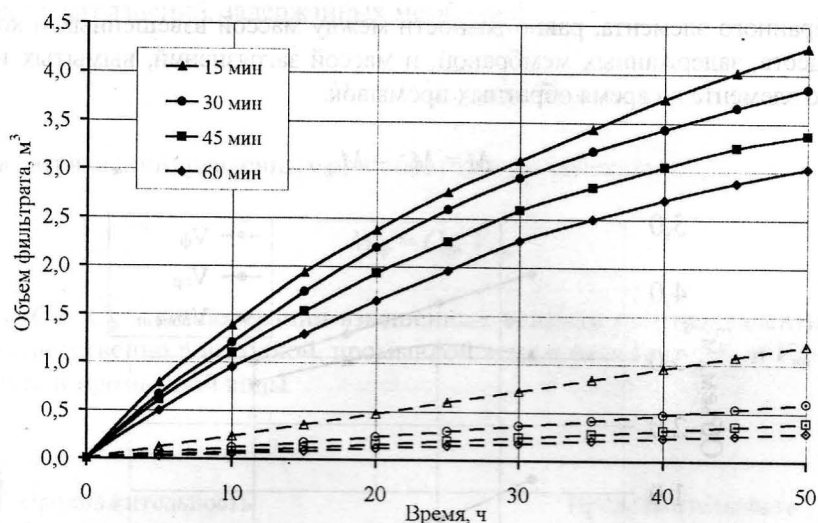


Рис. 3.66. Зависимость объема фильтрата (сплошная линия) и промывной воды (пунктирная линия) от времени работы установки при различных продолжительностях фильтроцикла и длительности промывки 30 с.
Концентрация железа в исходной воде — 10 мг/л

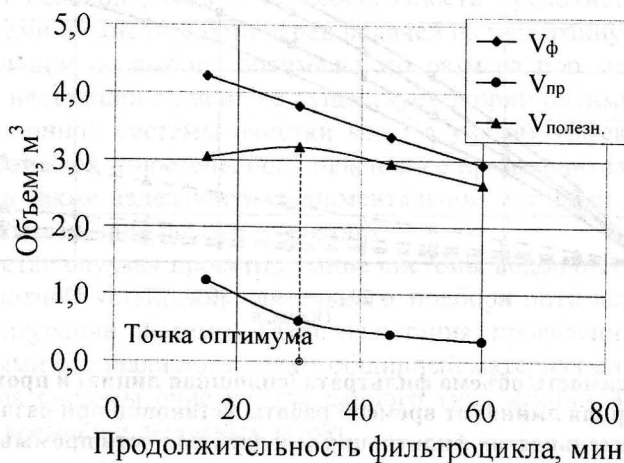
Поиск оптимальных соотношений длительности фильтроцикла и промывки производится по максимальной полезной производительности мембранного аппарата, которую можно определить как $V_{\text{полезн}} = V_{\text{ф}} - V_{\text{пр}}$. Сначала оптимальные точки определялись отдельно для каждой продолжительности промывки (рис. 3.67, а). Затем полученные кривые зависимости полезного объема чистой воды от продолжительности фильтроцикла сводятся на один график и по точкам максимумов этих кривых строится результирующая кривая, которая позволяет определить максимальное количество очищенной воды в зависимости от $t_{\text{ф}}$ и $t_{\text{пр}}$ и соответственно найти оптимальную длительность обратной промывки. Построение кривой оптимизации показано на рис. 3.67, б. Эксперименты по приведенному алгоритму определения точки оптимума повторяются для различных концентраций железа в исходной воде.

Результаты экспериментов по оптимизации приведены на сводном графике (рис. 3.68). Таким образом, полученные данные могут использоваться в качестве рекомендаций при разработке систем обезжелезивания на основе мембранной ультрафильтрации.

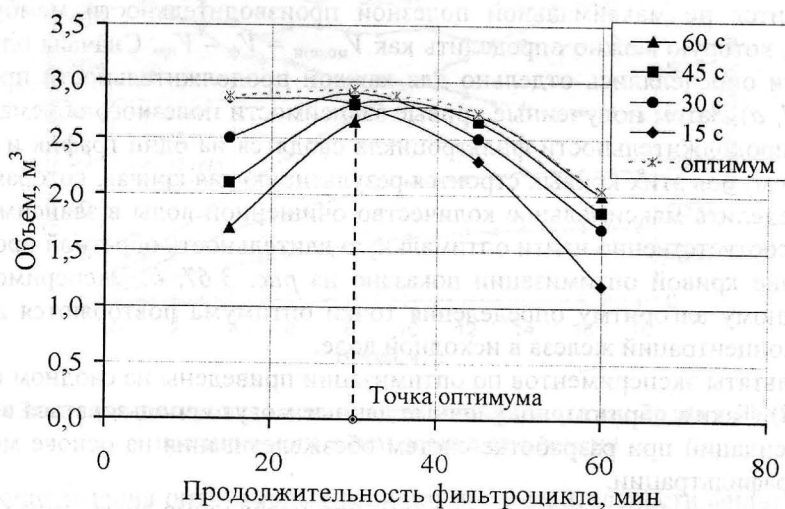
Для прогноза падения производительности необходимо знать, какое количество загрязнений остается на мембране после каждого фильтроцикла и через какое время накопится такое их количество, которое вызовет падение производительности, максимально допустимое для данной системы очистки воды. Для определения массы загрязнений на мембране в процессе экспериментов определялось содержание железа в исходной и промывной воде. Количество осадка, находящегося в нут-

при мембранного элемента, равно разности между массой взвешенных и коллоидных веществ, задержанных мембраной, и массой загрязнений, вымытых из мембранного элемента во время обратных промывок:

$$M = M_{\text{ос}} - M_{\text{пр}} \quad (3.26)$$



а)



б)

Рис. 3.67. Определение оптимальной продолжительности фильтроцикла:
а – при продолжительности промывки 30 с; б – для разных продолжительностей фильтроцикла – сводный график. Концентрация железа в исходной воде – 10 мг/л

Масса загрязнений, задержанных мембраной:

$$M_{oc} = (C_{исх} - C_{ф}) \cdot V_{ф} \quad (3.27)$$

и масса загрязнений, удаленных при обратных промывках:

$$M_{пр} = C_{пр} \cdot V_{пр}, \quad (3.28)$$

где $C_{исх}$, $C_{пр}$, $C_{ф}$ – концентрации взвешенных веществ или трехвалентного железа соответственно в исходной, промывной воде и фильтрате; $V_{ф}$ и $V_{пр}$ – объем фильтрата и промывной воды.

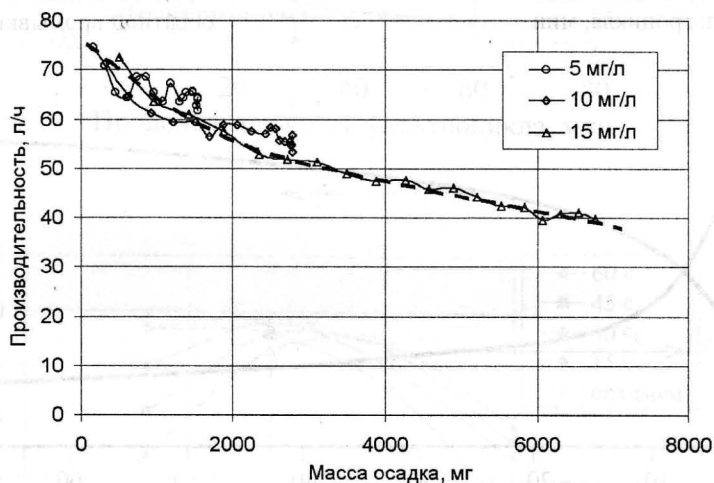


Рис. 3.68. Пример сводного графика выбора оптимальных параметров работы ультрафильтрационной установки

Методика прогнозирования заключается в следующем. Сначала определяют зависимость падения производительности от количества накопленных на мембране загрязнений (рис. 3.69). Зная количество осадка, остающегося в мембранном аппарате после обратной промывки, можно рассчитать, через какое время в нем накопится такое количество осадка, которое вызовет снижение производительности до заданного уровня, при котором мембранные аппараты необходимо подвергнуть химической регенерации.



а)



б)

Рис. 3.69. Зависимость производительности мембранного аппарата:
а – от времени; б – от количества накопленного в нем осадка

Для расчета падения производительности в течение длительного времени предлагается следующая экспресс-методика, основанная на определении массы загрязнений, остающихся внутри мембранного аппарата, и расчета по уже известной зависимости (рис. 3.69, б) падения производительности от количества осадка в аппарате. На рис. 3.70 показаны зависимости количества удаленных загрязнений для нескольких фиксированных продолжительностей промывки и фильтроцикла. Опыты проводились на лабораторной ячейке с площадью мембраны $0,02 \text{ м}^2$.

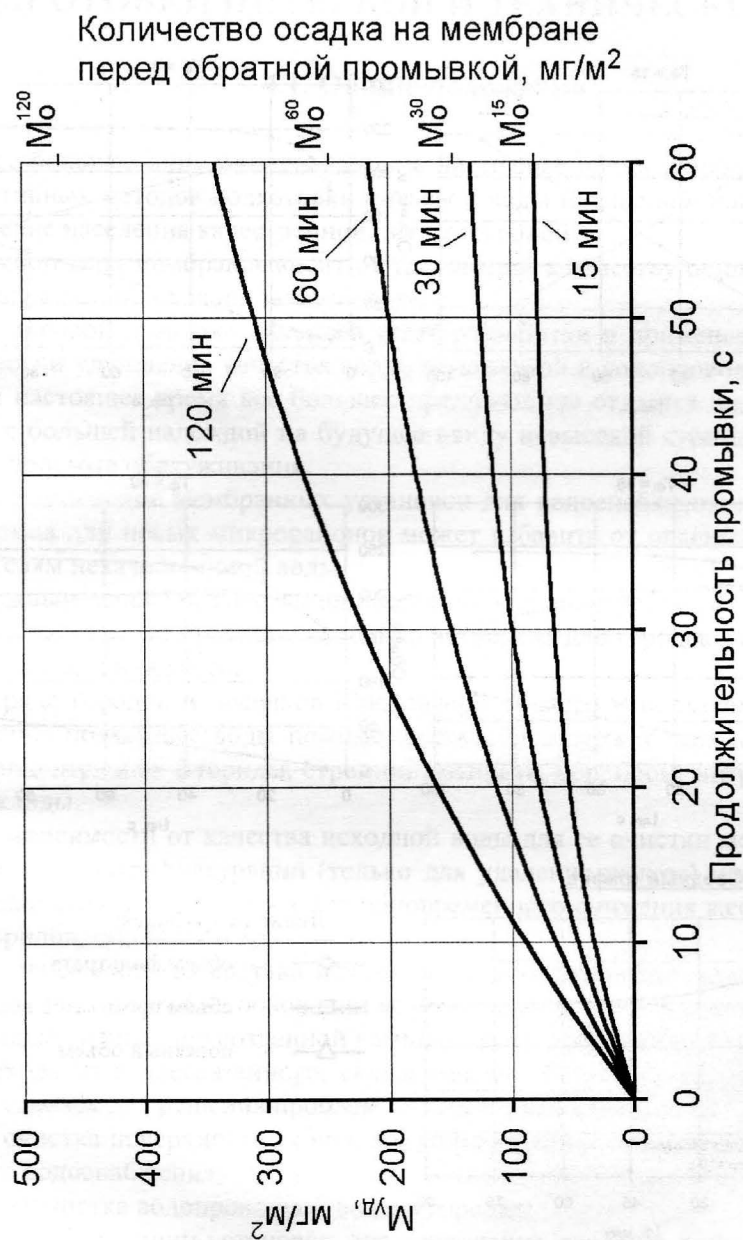


Рис. 3.70. Степень удаления осадка в зависимости от продолжительности промывки и фильтроцикла (показано на графике)

На рис. 3.71 показан пример поиска оптимальных показателей работы ультрафильтрационной установки в зависимости от содержания взвешенных веществ.

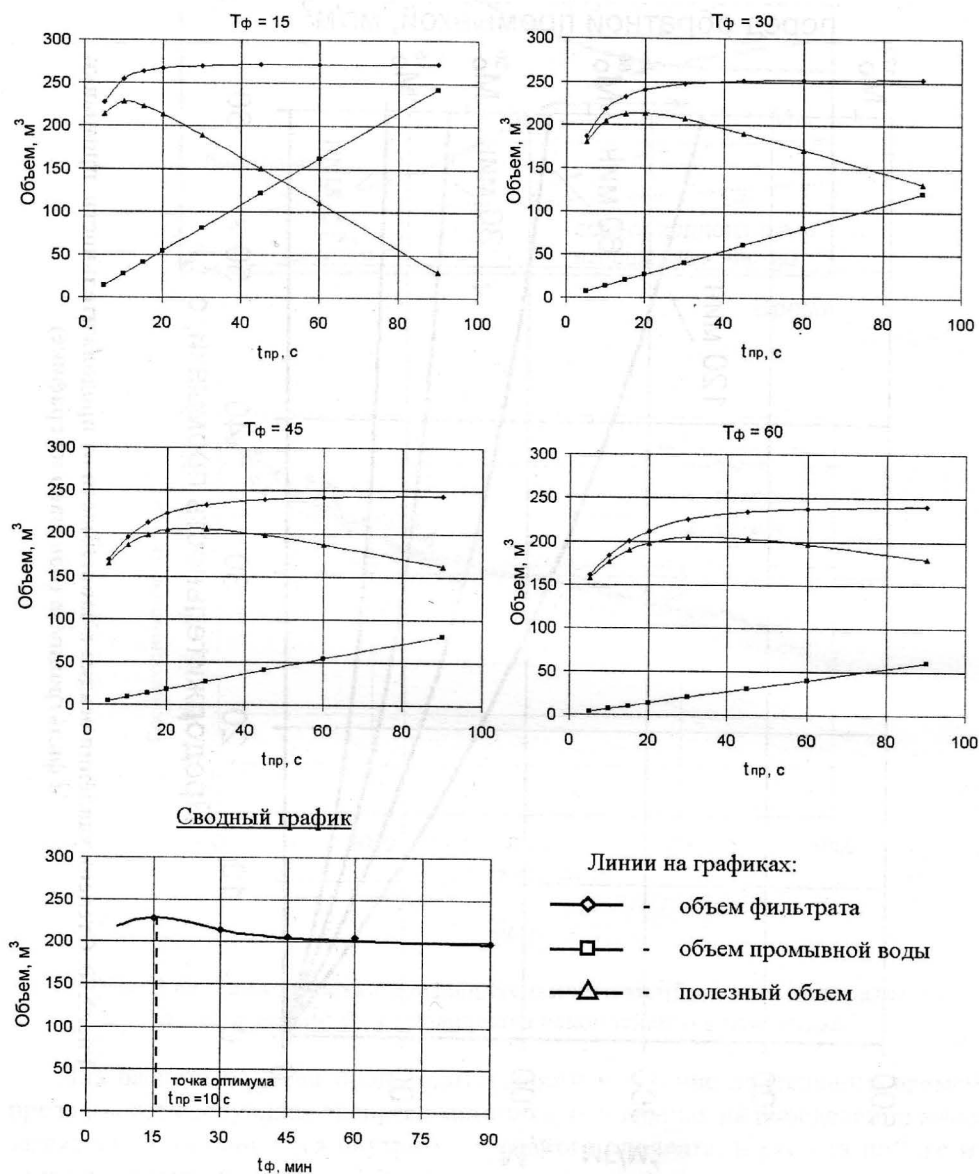


Рис. 3.71. Пример определения оптимального режима работы ультрафильтрационной установки для заданной концентрации взвешенных веществ в обрабатываемой воде

ГЛАВА 4. ПРИМЕРЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ

4.1. Общие положения

Все большее внимание уделяется в настоящее время поиску новых, более эффективных методов подготовки питьевой воды и решений, направленных на снабжение населения качественной питьевой водой.

Выбор типа мембран зависит от требований к качеству очищенной воды и вида загрязнений в водопроводной воде.

В мировой практике накоплен опыт разработки и применения различных технологий улучшения качества воды, подаваемой в водопроводную сеть. Однако в настоящее время все большее предпочтение отдается мембранным методам с большей надеждой на будущее ввиду невысокой стоимости, компактности, простоте обслуживания.

Использование мембранных установок для водоснабжения многоквартирных домов или новых микрорайонов может избавить от опасности подачи потребителям некачественной воды.

Важным аспектом снабжения населения водой является использование артезианских вод. Эта проблема особенно актуальна для городского строительства в Московской области.

В ряде городов и поселков Московской области используемые для водоснабжения подземные воды помимо жесткости содержат железо, в повышенных концентрациях фториды, стронций, мышьяк, бор, бром, нитраты, даже радионуклиды.

В зависимости от качества исходной воды для ее очистки может быть выбран метод ультрафильтрации (только для удаления железа) или метод нанофильтрации/обратного осмоса для одновременного снижения жесткости, железа, фторидов, стронция и др.

В зависимости от состава исходной воды оптимальное качество очищенной воды достигается на основании компьютерного оптимизационного расчета с помощью специально созданной компьютерной программы [47].

Исходя из вышесказанного, складываются области применения мембранных установок для решения проблем питьевого водоснабжения:

- 1) очистка поверхностных вод, создание крупных станций для централизованного водоснабжения;
- 2) доочистка водопроводной воды в городах:
 - а) создание мини-установок для улучшения качества воды в квартирах, офисах, ресторанах, пищеблоках больниц, предприятий и т.д.;
 - б) создание систем для централизованного водоснабжения объектов: жилых зданий, офисов, предприятий, целых микрорайонов;

3) обработка подземных вод для получения питьевой воды:

а) очистка воды для отдельных объектов (квартир, загородных домов, сельхозобъектов);

б) создание крупных станций умягчения и обезжелезивания воды.

Внутри каждой области имеются свои различия и особенности в зависимости от состава очищаемой воды:

– для поверхностных вод необходимо снижение мутности, цветности, пестицидов и др. антропогенных загрязнений;

– для воды поверхностного происхождения, обработанной на муниципальных сооружениях водоочистки (с применением коагуляционных методов), вода может содержать хлорорганические вещества, иметь избыточную окисляемость;

– для воды из подземных источников помимо жесткости и железа в ряде случаев важными загрязнениями являются фториды стронция, мышьяк, радионуклиды, нитраты;

– для воды северных районов характерны высокие значения цветности при низких значениях солесодержания и жесткости, а также присутствие железа, аммония, сероводорода, метана.

Идеально, если каждому составу воды соответствует свой тип мембран и своя технология, обеспечивающие оптимальный состав воды.

4.2. Технологии очистки поверхностных и подземных вод, применяемые в питьевом водоснабжении

Освоение новых территорий на Севере России, в Казахстане, Узбекистане требует решения проблем питьевого водоснабжения новых населенных пунктов и вахтовых поселков. Подземные, поверхностные или морские воды часто не пригодны для питьевых целей из-за высокого содержания различных загрязнений: солей, органических веществ, микрокомпонентов и т.д. До недавнего времени очистка таких вод представляла нерешенную в научном отношении задачу по поиску эффективных технологий, обеспечивающих удаление из воды загрязнений при экономически целесообразных расходах на эксплуатацию.

В основном для небольших объектов требуемая производительность установок составляет от 5 до 500 м³/сут.

Источниками водоснабжения в этих случаях являются:

– подземные солоноватые воды с солесодержанием 8000–12 000 мг/л (Казахстан, Узбекистан);

– подземные воды с высокой цветностью (100 град и выше), высоким содержанием железа и метана, солей – 500 мг/л и выше (Ханты-Мансийский округ, Тюменская область);

– подземные воды с высокой перманганатной окисляемостью, содержанием железа и повышенным содержанием аммония (Ханты-Мансийский округ);

– подземные воды с высоким солесодержанием (18 г/л) и повышенным содержанием бора и брома (г. Нарьян-Мар, Архангельская область);

- поверхностные воды (рек и озер) с повышенным значением цветности и перманганатной окисляемости (Архангельская область, Карелия);
- морская вода (Каспийское море).

Водоснабжение вахтовых поселков имеет определенную специфику. Системы водоочистки поставляются в собранном виде, размещаются в блок-боксах или железнодорожных контейнерах. Предпочтение отдается компактным технологиям, требующим минимальных объемов и расходных материалов. Кроме случаев опреснения воды, мембранная технология (нанофильтрация) оказывается эффективным методом снижения цветности и окисляемости, а также содержания взвешенных веществ.

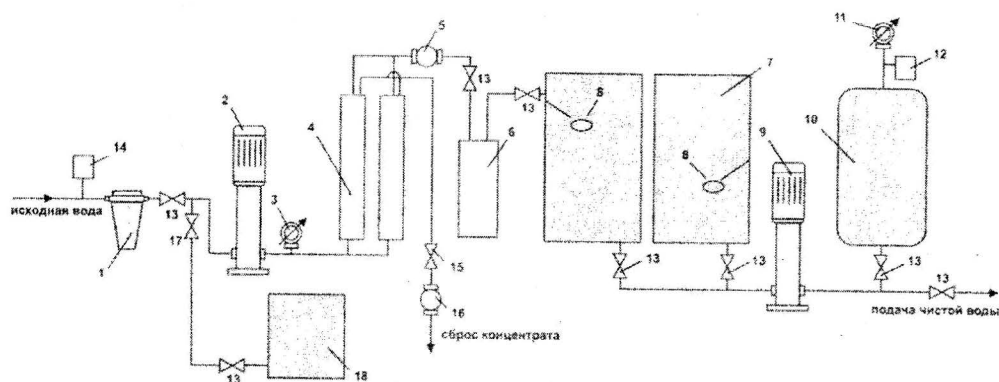
В комплект очистных станций входят: резервуары исходной и очищенной (питьевой) воды; насосные станции второго подъема; установки ультрафиолетового обеззараживания; системы водоподготовки с применением методов ультрафильтрации, нанофильтрации, обратного осмоса; генераторы, частотные преобразователи для плавного пуска насосов; системы электрообогрева; системы противопожарной сигнализации. Системы поставляются в готовом для пуска виде, что сокращает расходы заказчика на строительство и пуск станций водоочистки.

Установки производительностью до $100 \text{ м}^3/\text{сут}$ поставляются готовыми комплектами, включающими все компоненты технологических схем (рис. 4.1). Оборудование может размещаться в существующих помещениях или специальных блок-боксах. Наиболее удобны готовые установки, смонтированные в стандартных железнодорожных или морских контейнерах, что облегчает транспортировку и сокращает транспортные расходы. Внутри контейнеры утеплены, снабжены системами электрообогрева, вентиляции, канализации.

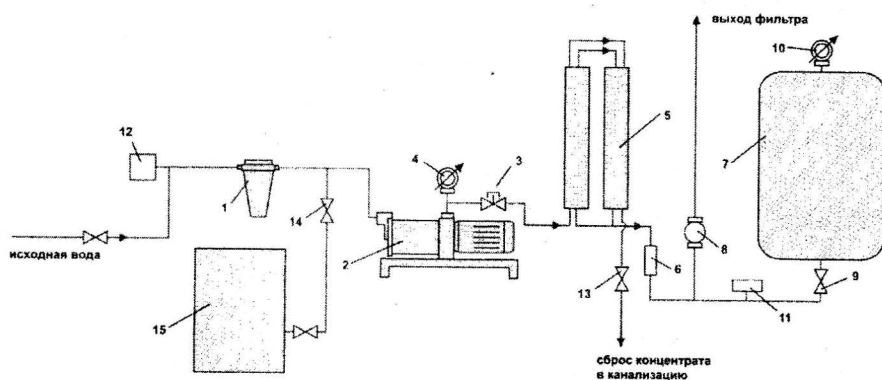
Поставка крупных систем (производительностью более $100 \text{ м}^3/\text{сут}$) осуществляется в виде готовых блоков (модулей), которые подключаются и собираются в технологическую схему. Модули представляют собой фильтры предочистки и доочистки, баки, насосные станции, мембранные установки и т.д. Отдельные блоки размещаются в специально подготовленном помещении (например, блок-боксе), где собираются в технологическую схему.

Споры специалистов об эффективности применяемых технологий для очистки подземных вод северных районов России с высокими значениями цветности, перманганатной окисляемости, а также повышенным содержанием железа и аммония продолжаются.

Наиболее эффективной современной технологией очистки поверхностных и подземных вод Севера является нанофильтрация, позволяющая напрямую, без применения реагентов и дополнительных систем очистки, в одну ступень добиться высокого качества воды. При этом габариты, стоимость оборудования и эксплуатационные расходы новой технологии значительно меньше. Для вод с высоким солесодержанием используется метод обратного осмоса. При удалении из воды железа, аммония, бора, брома, фторидов, стронция, мышьяка, радионуклидов используются специальные технологии на основе нанофильтрации, ультрафильтрации, обратного осмоса или их комбинаций.



а)



б)

Рис. 4.1. Технологическая схема обработки подземных вод с помощью обратноосмотических и нанофильтрационных мембран:

а – с открытыми резервуарами; *б* – с напорными баками-гидроаккумуляторами
 1 – ингибиторный патрон; 2 – центробежный многоступенчатый насос; 3 – манометр рабочего давления; 4 – мембранные аппараты; 5 – водосчетчик фильтрата; 6 – фильтр доочистки (опция); 7 – баки для сбора фильтрата; 8 – поплавковый выключатель; 9 – сетевой насос; 10 – бак-гидроаккумулятор; 11 – манометр давления чистой воды; 12 – реле давления; 13 – запорные краны; 14 – реле «сухого» хода; 15 – кран регулировки давления; 16 – водосчетчик концентрата; 17 – шаровый кран подачи промывного раствора; 18 – бак химической регенерации мембран

При выборе технологий очистки важно правильно подобрать тип мембран, что влияет на величину эксплуатационных затрат (расход электроэнергии, затраты на профилактические промывки и др.). От характеристик мембран (селективность, материал) зависит не только качество очищенной воды, но и ве-

личина рабочего давления, продолжительность непрерывной работы до промывки, интенсивность осадкообразования и другие факторы, определяющие затраты на очистку. Выбор оптимальных типов мембран и технологических параметров работы установок осуществляется по разработанным авторами программам [74].

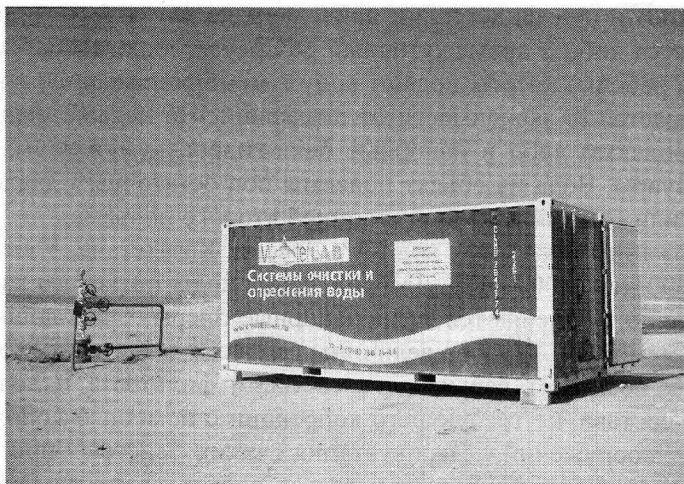
Технологические схемы обработки подземных вод с помощью мембран обратного осмоса и нанофильтрации приведены на *рис. 4.1*. Исходная вода из скважин подается либо в промежуточный резервуар, либо непосредственно на установку, где рабочие насосы подают воду в мембранные аппараты. Очищенная вода собирается (в зависимости от коэффициента неравномерности водопотребления объекта) либо в напорные баки-гидроаккумуляторы, либо в открытые резервуары. Вода на объект подается под остаточным давлением в напорных баках или сетевой насосной станцией второго подъема.

Солесодержание подземных вод Юга России, Казахстана, Узбекистана составляет от 5000 до 15 000 мг/л. Для получения воды питьевого качества наиболее эффективно применяются низконапорные энергосберегающие обратноосмотические мембраны. Подбор величины рабочего давления и выхода фильтрата установок позволяет варьировать составом фильтрата и получать воду оптимального состава, не требующего коррекции с помощью дополнительных химикатов и сооружений. Эксплуатация таких систем при обработке минерализованной воды обычно оказывается проще, чем в случае обработки вод с малой минерализацией, благодаря тому, что процессы осадкообразования в первом случае идут замедленно.

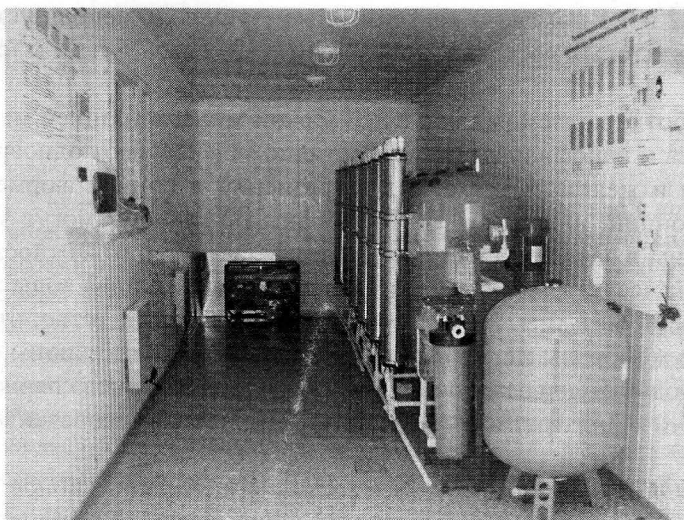
На *рис. 4.2* и *4.3* показаны контейнерные установки, используемые для водоснабжения вахтовых поселков, производительностью 25 и 50 м³/сут соответственно.

При обработке подземных вод с невысокой минерализацией мембраны обратного осмоса и нанофильтрации эффективно задерживают одновременно ионы жесткости и железа, а также ряд загрязнений в ионной форме: фториды, аммоний, стронций, нитраты и др. Мембраны по-разному могут задерживать различные ионы в зависимости от их природы, заряда и валентности, поэтому для прогноза качества фильтрата для разных случаев состава воды используют компьютерные программы. Важно учитывать то обстоятельство, что в зависимости от типа мембраны не только по-разному задерживают ионы, но и в разной степени подвержены осадкообразованию, вследствие чего период «проскока» загрязнений в фильтрат и время работы установки до проведения промывок отличаются.

На *рис. 4.4* представлены зависимости концентраций ионов аммония в фильтрате низконапорных обратноосмотических и нанофильтрационных мембран от времени работы установки. Во всех случаях, если нанофильтрационные мембраны обеспечивают удаление загрязнений, их использование всегда предпочтительнее вследствие меньших эксплуатационных затрат. Пример станции удаления из подземных вод аммония с одновременным снижением окисляемо-



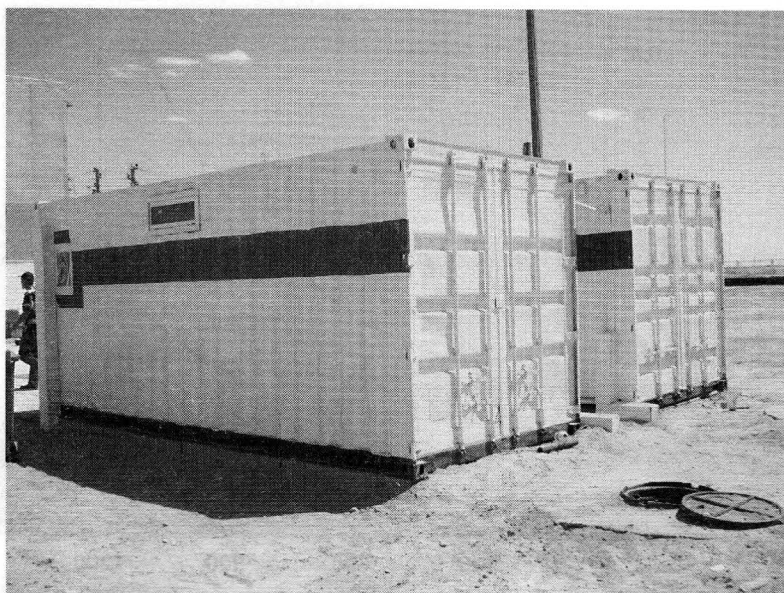
а)



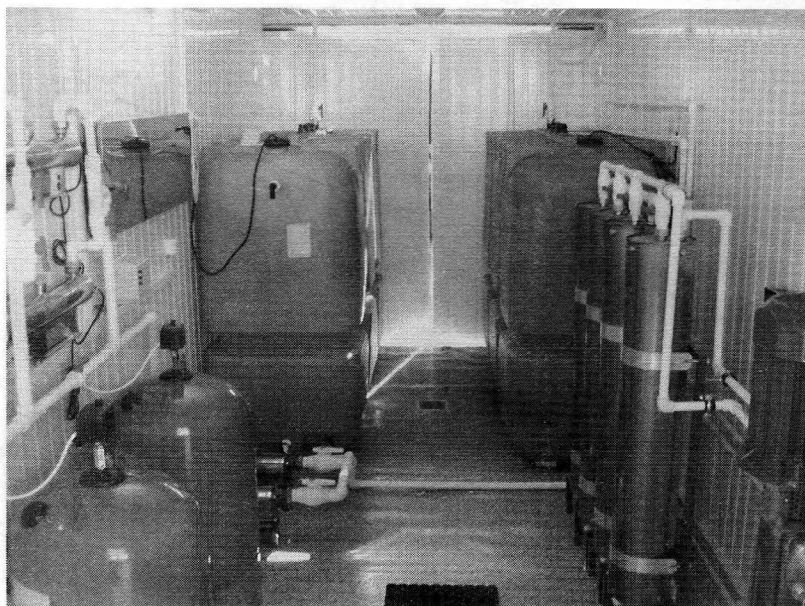
б)

**Рис. 4.2. Контейнерная установка по опреснению подземной воды
производительностью 25 м³/сут (г. Актау, Казахстан, 2006 г.):**

а – внешний вид; б – интерьер



a)



б)

Рис. 4.3. Станция опреснения подземной воды производительностью 50 м³/сут в контейнерном исполнении (г. Нукус, Узбекистан, 2006 г.):
a – внешний вид; *б* – интерьер

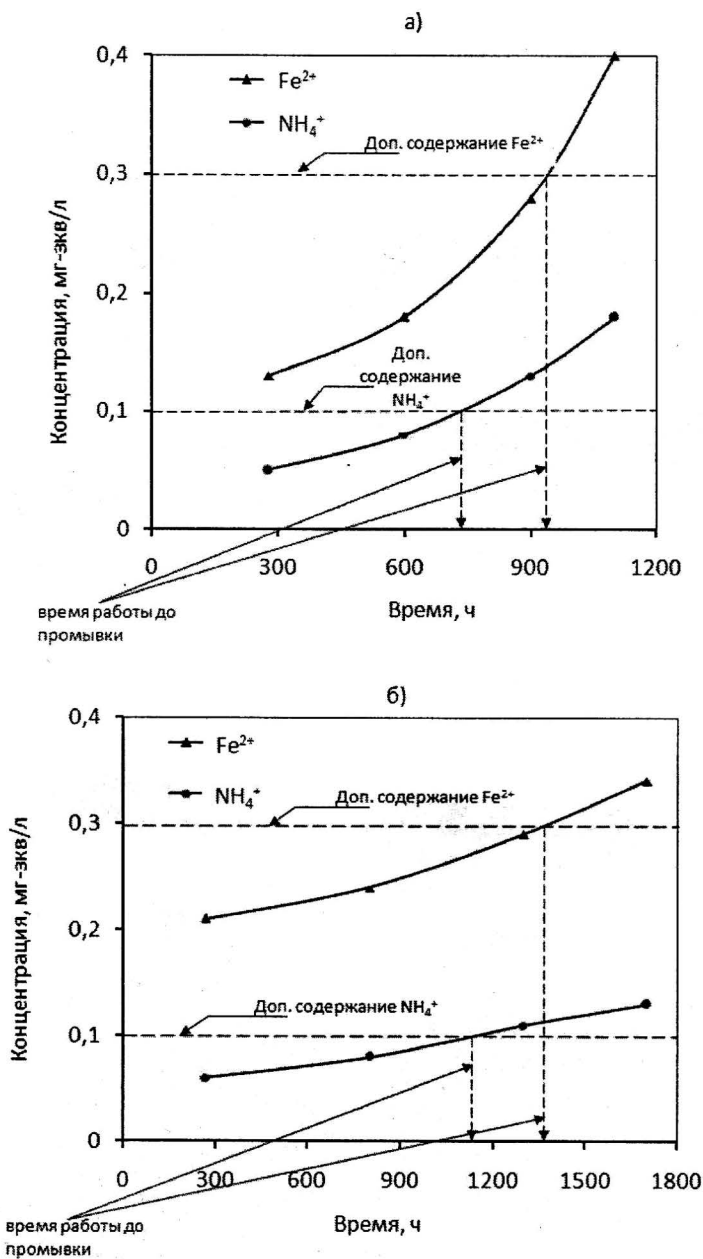
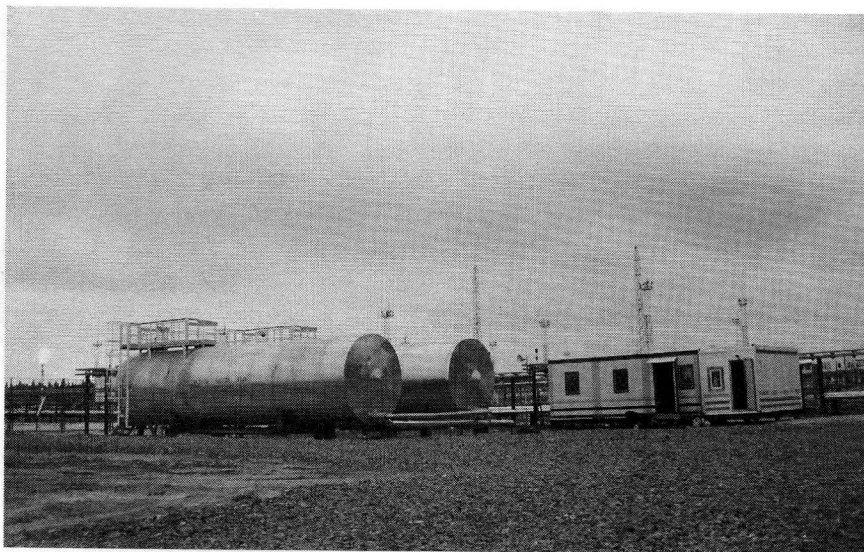


Рис. 4.4. Зависимость концентраций ионов аммония и железа в фильтрате мембранных установок от времени работы:
 а – с обратноосмотическими мембранами; б – с наночувствительными мембранами;
 1 – Fe^{2+} ; 2 – NH_4^+ ; 3 – дополнительное содержание Fe^{2+} ; 4 – дополнительное содержание NH_4^+ ; 5 – время работы до промывки



а)

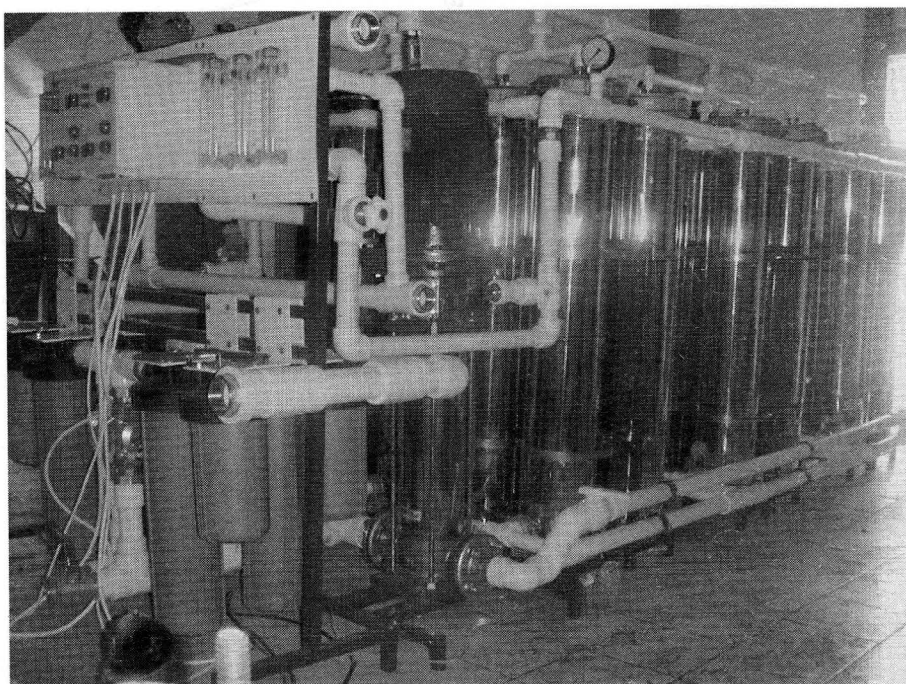


б)

**Рис. 4.5. Станция очистки подземных вод от железа и аммония
производительностью 200 м³/сут (Салымское месторождение, 2006 г.,
изготовитель – ООО «Комплект Экология»):
а – внешний вид станции; *б* – мембранная установка**



а)

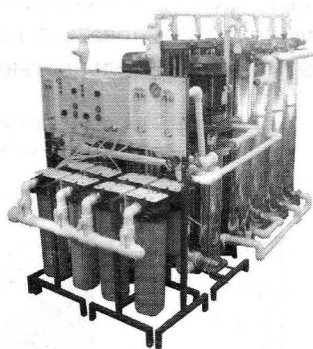


б)

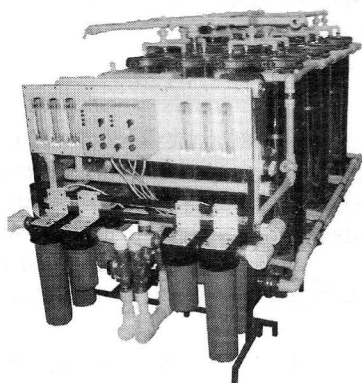
**Рис. 4.6. Станция очистки подземных вод от жесткости, железа, фторидов
производительностью 25 м³/ч, смонтированная в блок-боксе (г. Балаково, 2009 г.)**
а – внешний вид блок-бокса; б – интерьер



a)



б)



в)

Рис. 4.7. Блочно-модульные мембранные установки производительностью 6 (а), 10 (б), 25 (в) м³/ч (разработчик – ООО «Уотерлэб»)

Эффективным решением проблемы обезжелезивания подземных вод является технология ультрафильтрации. Ультрафильтрационные мембраны задерживают все взвешенные и коллоидные загрязнения (в том числе и гидроокись железа), бактерии, высокомолекулярные органические вещества (связанные с железом и марганцем) с молекулярным весом 50 кДа и выше. Для перевода растворенного двухвалентного железа в трехвалентное перед подачей воды на ультрафильтрационные мембраны применяется предварительная аэрация воды. На современных станциях обезжелезивания ультрафильтрационные мембраны применяются вместо зернистых песчаных фильтров. Благодаря компактности и экономической эффективности ультрафильтрационная технология оказывается намного предпочтительнее традиционных методов фильтрования. Более высокая степень задержания коллоидных примесей позволяет упростить процесс аэрации, сократить его продолжительность и уменьшить объем аэрационных сооружений. Технологическая схема процесса обезжелезивания воды с использованием процесса ультрафильтрации показана на *рис. 4.8*, а примеры ультрафильтрационных установок производительностью 10 и 20 м³/ч приведены на *рис. 4.9*.

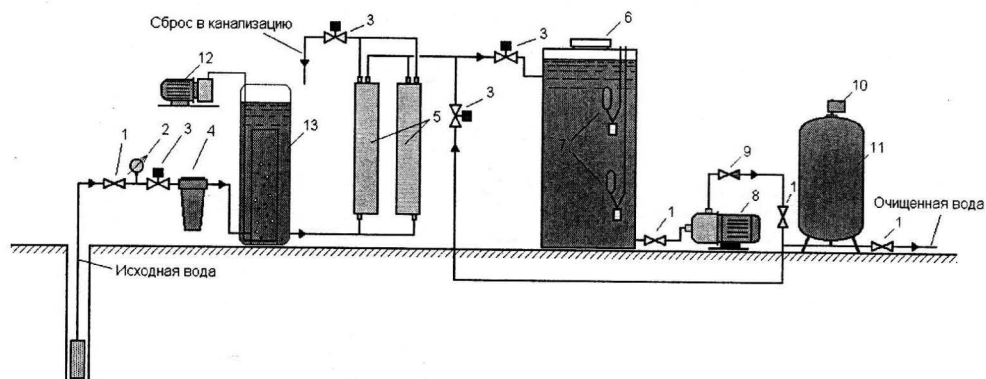


Рис. 4.8. Технологическая схема обезжелезивания воды с применением ультрафильтрационных мембран:

- 1 – вентиль; 2 – манометр; 3 – магнитный клапан; 4 – сетчатый фильтр;
 5 – ультрафильтрационные модули; 6 – бак-накопитель очищенной воды;
 7 – поплавковые реле; 8 – сетевой насос; 9 – обратный клапан; 10 – реле давления;
 11 – регулирующая напорная емкость; 12 – компрессор; 13 – бак-аэратор

Особенно перспективно применение технологии нанофильтрации оказывается при обработке подземных вод с высокой цветностью в северных районах России (Ханты-Мансийский АО, Республика Саха, Архангельская и Тюменская области). Величина цветности в подземных водах этих районов достигает 200 град. Системы нанофильтрации обеспечивают удаление различных ионов на 40–60%, а снижение цветности и железа – на 90–95%.

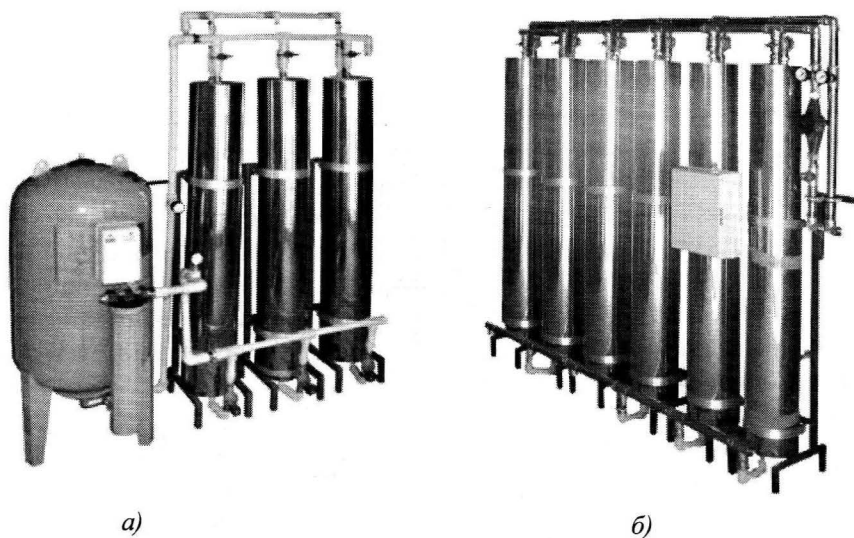


Рис. 4.9. Блочно-модульные установки ультраfiltrации производительностью 10 (а) и 20 (б) м³/ч (разработчик – ООО «Уотерлэб»)

В ряде случаев высокоминерализованные подземные и морские воды содержат бор и бром в концентрациях, в 20–30 раз превышающих требования к качеству питьевой воды, предусмотренные СанПиН 2.1.41074-01. Опыт опреснения воды методом обратного осмоса показывает, что одной ступени обратноосмотического обессоливания недостаточно для выполнения требований СанПиН по содержанию бора [76, 77]. Современные обратноосмотические мембраны в зависимости от значения pH исходной воды позволяют задерживать бор на 50–80%. При использовании второй ступени обратного осмоса для доочистки воды от ионов бора необходимо учитывать зависимость селективности обратноосмотических мембран по бору от величины pH обрабатываемой воды. При значениях pH, близких к нейтральным, бор находится в воде практически на 100% в виде борной кислоты. Борная кислота, являясь слабой, диссоциирует с повышением величины pH.

Обратноосмотические мембраны хорошо задерживают гидратированные ионы солей, но плохо задерживают электронейтральные молекулы. Соответственно селективность обратноосмотических мембран увеличивается с увеличением доли анионов борной кислоты. Поэтому для увеличения селективности мембран по бору требуется подщелачивать обрабатываемую воду. При этом необходимо учитывать риск образования отложений карбоната кальция на мембранах. Правильный подбор характеристик мембран и технологический расчет установок первой и второй ступеней позволяет минимизировать расходы эксплуатационных реагентов и даже отказаться от их применения [76]. На рис. 4.10 приведена схема двухступенчатой обратноосмотической установки для удаления бора.

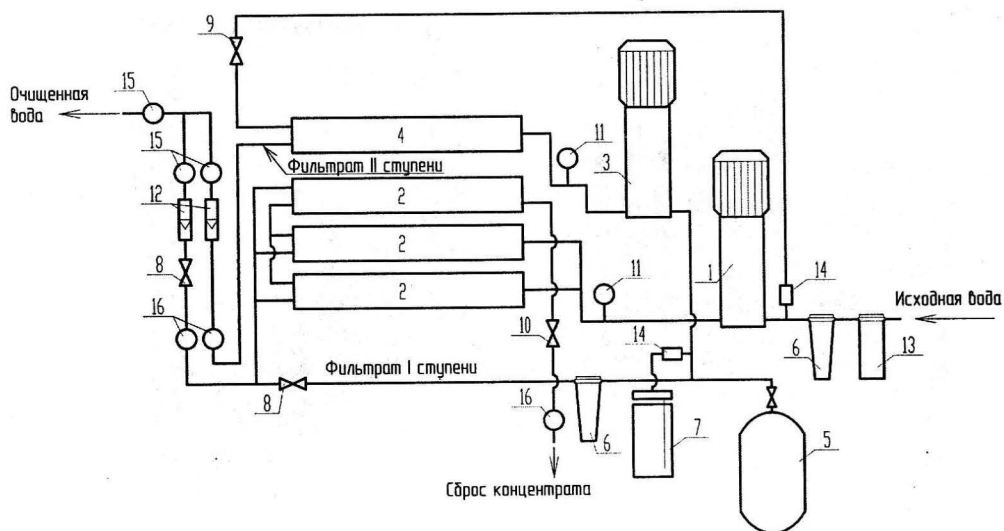


Рис. 4.10. Технологическая схема двухступенчатой очистки методом обратного осмоса для опреснения и удаления бора:

1 – насос первой ступени; 2 – аппараты первой ступени; 3 – насос второй ступени; 4 – аппараты второй ступени; 5 – напорный бак-гидроаккумулятор; 6 – ингибиторный патрон; 7 – блок дозирования NaOH; 8 – регулирующий вентиль подачи фильтрата первой ступени для смешения с фильтратом второй ступени; 9 – регулирующий вентиль сброса концентрата второй ступени; 10 – регулирующий вентиль сброса концентрата первой ступени; 11 – манометр; 12 – ротаметр; 13 – патронный фильтр; 14 – обратный клапан; 15 – солемер; 16 – водосчетчик

Очистка воды из поверхностного водоисточника от мутности и цветности всегда представляет проблемы для установок малой производительности. Традиционно используемые для этого методы коагулирования и фильтрования не дают стабильного результата при колебаниях температуры, мутности и цветности воды. Метод нанофильтрации позволяет в одну ступень одновременно задерживать растворенные органические вещества, бактерии, коллоиды и добиться высокого качества очищенной питьевой воды. Однако до сих пор такая технология практически не применяется для малых систем водоснабжения, поскольку перед мембранными установками требуются системы предочистки с использованием процессов коагулирования и фильтрования.

В мировой практике известны случаи использования метода нанофильтрации напрямую, без предочистки, для подготовки питьевой воды из поверхностных источников [78, 79]. В частности, компания Norit (Нидерланды) выпускает контейнерные установки для очистки поверхностных вод для нефтедобывающих месторождений компании Cell. В установках используются аппараты с мембранами в виде капилляров.

Английская фирма PCI также разработала системы очистки воды из поверхностных источников с использованием нанофильтрационных аппаратов с трубчатými мембранами. Трубчатые и капиллярные каналы не имеют застойных зон, поэтому при поддержании в мембранных элементах высоких скоростей потока взвешенные вещества не осаждаются на поверхности мембран. Главным недостатком таких установок является перерасход электроэнергии на создание высоких значений расходов в режиме циркуляции, что ограничивает их применение.

Разработанные авторами аппараты с «открытым каналом» обладают теми же преимуществами, что и аппараты трубчатого типа. Однако рулонные конструкции по сравнению с трубчатыми значительно дешевле и требуют значительно меньших расходов воды на создание высоких скоростей в каналах (см. раздел 3.8.3). Проведенные исследования по оптимизации процессов очистки поверхностных вод позволяют для каждого случая выбрать минимальные значения скоростей и выхода фильтрата, соответствующие минимальным значениям эксплуатационных затрат. Системы нанофильтрации для очистки поверхностных вод снабжены системами гидравлической промывки, позволяющими удалять с поверхности мембран накопленные за 5–6 часов непрерывной работы загрязнения взвешенных и коллоидных веществ. Примеры готовых комплектов станций очистки поверхностных вод производительностью 25 и 100 м³/сут представлены на *рис. 4.11*.

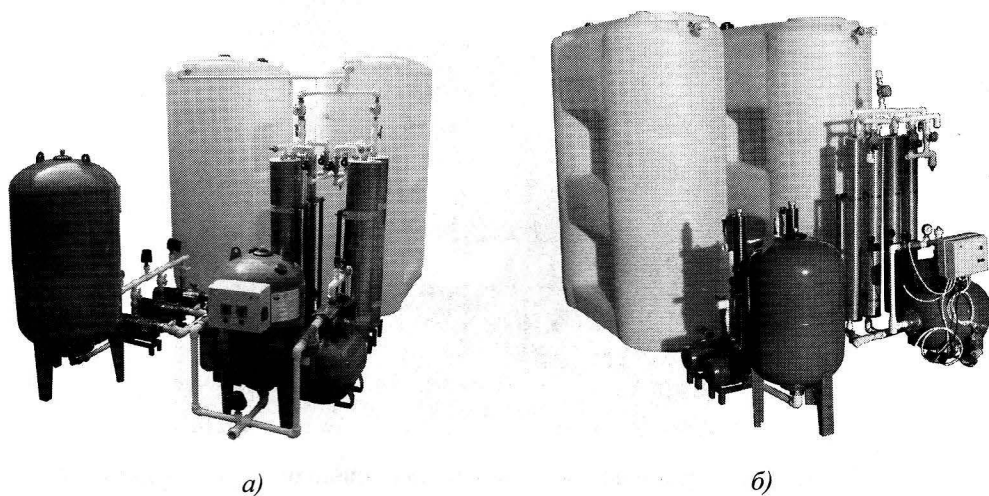


Рис. 4.11. Готовые комплекты станций очистки поверхностных вод производительностью 25 (а) и 100 (б) м³/сут для размещения в блок-боксах (разработчик – ООО «Уотерлэб»)

В развитых странах широко используется доочистка воды, поступающей из городского водопровода. Это многочисленные системы «у крана» (*рис. 4.12*), системы подготовки питьевой воды в столовых, ресторанах, больницах и т.д. Установка мини-станций чистой воды в доме или офисе все чаще рассматрива-

ется как альтернатива покупке бутилированной воды – как по качеству, так и по экономическим соображениям. Многие современные объекты – медицинские оздоровительные центры и поликлиники, элитные жилые дома, офисные здания предъявляют повышенные требования к составу водопроводной воды по содержанию железа, бактерий, взвешенных веществ, а также по жесткости. Установка станций доочистки воды в зданиях связана с проблемами размещения, монтажа и эксплуатации (сервисного обслуживания). От выбранной технологии очистки зависит не только качество воды, но и габариты сооружений, затраты на монтаж и эксплуатацию, учитывающие объемы сточных вод и воды на собственные нужды.

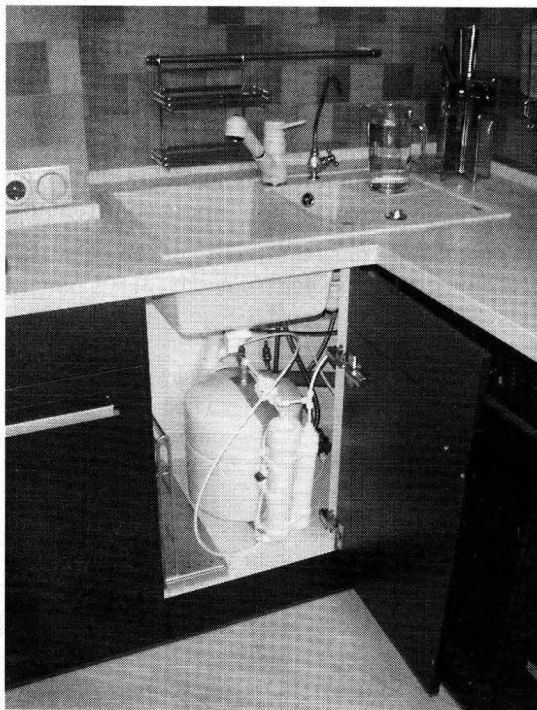


Рис. 4.12. Мини-система очистки водопроводной воды для кухни

В мировой практике накоплен обширный опыт разработки и применения различных технологий улучшения качества воды, подаваемой в водопроводную сеть. Однако в настоящее время все большее предпочтение отдается мембранным методам ввиду их относительно невысокой стоимости, компактности, простоты обслуживания. Традиционные технологии с использованием напорных фильтров с загрузками из песка, угля и ионообменных смол громоздки, требуют затрат на эксплуатацию (замена загрузок или их регенерация), при их промывке и регенерации образуются стоки.

Введение платы за пользование водопроводной водой и за сбросы в канализацию вынуждает использовать водоочистные системы, потребляющие минимальное количество воды и не имеющие сбросов. Современные разработки систем водоподготовки с применением мембранных технологий позволяют снабжать инженерные системы качественной водой, обеспечивая надежность их работы.

Для создания комфортного уровня жизни необходима не только питьевая вода высокого качества, но и чистая вода для бытовых нужд. Вследствие коррозии водопроводных труб в воде появляется большое количество окалины и ржавчины (особенно при перебоях в подаче воды). Эффективным решением этой проблемы являются системы доочистки водопроводной воды, основанные на методе ультрафильтрации. Схема и внешний вид установки показаны на рис. 4.13 и 4.14. Например, в загородном доме при наличии собственного, постоянно работающего бойлера система устанавливается на трубу, подающую холодную воду. При необходимости вторая аналогичная установка может обеспечивать доочистку горячей воды. Для повышения энергобезопасности при размещении системы очистки воды в помещениях с повышенной влажностью все элементы автоматики работают под напряжением 24 В. Такие системы устанавливаются в разрыв трубопроводов подачи холодной и горячей воды около стояков или в другом удобном месте. Малые габариты и гибкая подводка позволяют разместить их даже в стесненных условиях городской квартиры – под ванной, под мойкой, в санитарно-технических нишах (рис. 4.14).

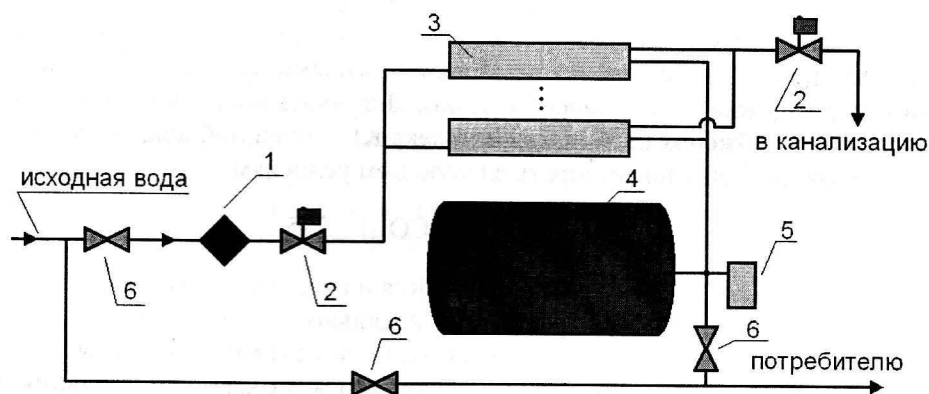


Рис. 4.13. Технологическая схема ультрафильтрационной установки:

1 – сетчатый фильтр; 2 – магнитный клапан; 3 – ультрафильтрационные аппараты; 4 – напорный бак; 5 – реле давления; 6 – шаровые краны для врезки в водопровод

Еще одна область применения ультрафильтрации – подготовка воды для технологических нужд промышленных предприятий. Традиционно на многих производствах вода из технического водопровода используется для оборотных систем охлаждения оборудования. Однако в современном оборудовании (например, в компрессорах) для охлаждения требуется вода, соответствующая питьевому качеству по содержанию взвешенных веществ и цветности.

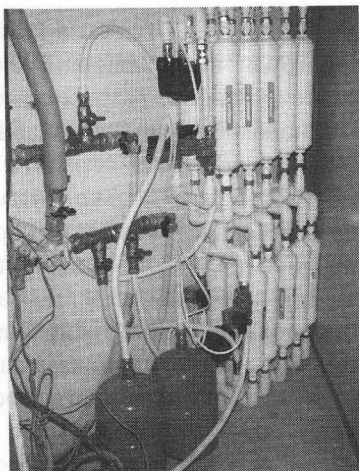


Рис. 4.14. Установки ультрафильтрации для очистки горячей и холодной воды в жилых зданиях

Современное состояние городского строительства требует подачи в здания не только качественной питьевой воды, удовлетворяющей требованиям СанПиН, но и воды для специальных технологических нужд: подпитки контуров теплосети и отопления, оросителей и испарителей систем кондиционирования воздуха, паровых котлов «крышных котельных» для систем теплоснабжения.

В зависимости от требований к качеству подготовленной воды в системах нанофильтрации используются мембраны с разными показателями селективности (солезадерживающей способностью). Для нужд подпитки теплосети и горячего водоснабжения карбонатный индекс КИ очищенной воды в мембранных установках должен удовлетворять следующим условиям:

$$KI = [Ca^{+2}] \cdot [HCO_3^-] \leq 2-5,$$

где $[Ca^{+2}]$ и $[HCO_3^-]$ – концентрация кальция и щелочность, мг-экв/л.

Для обеспечения таких требований идеально подходят нанофильтрационные мембраны в сочетании с мембранными элементами с открытым каналом, исключающим образование застойных зон и осадка карбоната кальция, резко снижающего время работы аппарата.

При необходимости получения питательной воды для паровых котлов и контуров систем кондиционирования воздуха требуется вода со значениями жесткости на уровне 0,01–0,02 мг-экв/л. Традиционно для получения глубоко умягченной воды используются двухступенчатые системы натрийкатионирования или вместо первой ступени натрийкатионирования – установки обратного осмоса [75]. И в том, и в другом случае схемы глубокого умягчения требуют высоких эксплуатационных затрат (на таблетированную соль, ингибитор, моющие растворы, частое сервисное обслуживание) и расходов на утилизацию регенерационных растворов.

На основе вышеприведенных разработок созданы схемы двухступенчатого умягчения воды с применением мембранных нанофильтрационных аппаратов на первой ступени и аппаратов обратного осмоса на второй ступени. При эксплуатации таких схем не требуются реагенты. Период безостановочной работы составляет свыше 2500 ч. В ряде случаев целесообразно применять специально разработанные патроны с порошкообразным ингибитором для повышения надежности систем обратного осмоса.

Для определения эксплуатационных характеристик мембранных схем с использованием аппаратов обратного осмоса и нанофильтрации (определение типа моющих растворов, времени непрерывной работы и др.) разработана специальная компьютерная программа. Благодаря новым типам мембран и мембранным аппаратам продолжительность работы максимально увеличена, что приводит к снижению затрат на обслуживание установки.

Главное преимущество программы состоит в возможности проведения оптимизации при выборе наиболее эффективных для заданного случая типа и марки мембран, соответствующих высокому качеству очищенной воды, минимальным значениям эксплуатационных затрат, расхода электроэнергии, величины сброса концентрата.

Системы нанофильтрации эффективно очищают воду от загрязнений (в том числе органических), что выражается в снижении перманганатной окисляемости. Мембранные установки имеют минимальные эксплуатационные затраты по сравнению с установками сорбционной очистки. Традиционно считается, что главным недостатком мембранной технологии является высокий расход воды на собственные нужды (от 35 до 50% расхода фильтрата). Разработанная программа по прогнозированию состава фильтрата нанофильтрационных установок позволяет определить концентрации различных загрязнений в фильтрате в зависимости от соотношения расхода фильтрата и концентрата.

Описанные технологии применяются при разработке:

- систем очистки воды для централизованного водоснабжения: станции очистки поверхностной воды и станций очистки подземной воды производительностью до 10 тыс. м³/ч (системы полностью безреагентные);
- систем очистки воды для микрорайонов и комплексов промышленных и торговых зданий;
- систем улучшения качества водопроводной воды для отдельных жилых и офисных зданий;
- систем подготовки воды подпитки теплосетей и бойлеров жилых и промышленных зданий;
- систем улучшения качества воды из технических водопроводов городских предприятий;
- систем подготовки питательной воды паровых котлов среднего и высокого давления («крышных котельных» и мини-ТЭЦ) для теплоснабжения зданий или городских жилых комплексов (ЦТП) в комбинации систем нанофильтрации с системами обратного осмоса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Область применения мембран в водоснабжении достаточно широка. Между тем внедрение мембран в новые ниши не всегда сопровождается успехом, несмотря на бесспорную эффективность мембран по задержанию различных загрязнений. Оценка капитальных и эксплуатационных затрат при использовании мембран на водопроводных сооружениях или электростанциях не всегда складывается в пользу нового метода. Это не объясняется высокими затратами на предочистку, наличием химикатов, промывных растворов, расход воды на собственные нужды, затраты на электроэнергию и т.д. В «привычных» для обратного осмоса областях применения (медицине, фармацевтический, пищевой промышленности др.) затраты на предочистку являются неотъемлемыми и принимаются как сами собой разумеющиеся.

В новых областях (например, питьевом водоснабжении) мембранам еще предстоит «отвоевать» позиции и доказать не только эффективность, но продемонстрировать экономический, а также экологический эффект.

Как показывает анализ существующих технологий, необходимость тщательной предочистки и вытекающие отсюда высокие затраты определяются не процессом мембранного переноса, а объясняются несовершенством существующих мембранных аппаратов.

Используемые в большинстве современных установок рулонные конструкции обладают рядом недостатков, вызывающих ускоренное осадкообразование в мембранных каналах.

Ряд известных конструкций (трубчатых, фильтр-прессных) лишены этих недостатков, что подтверждается многолетним опытом их применения. Однако высокие стоимости и большие габариты препятствовали их широкому распространению.

Захват новых ниш водного рынка заставляет искать пути снижения себестоимости, в частности эксплуатационных затрат. Одно из направлений в данном случае – использование более совершенных конструкций.

Это позволяет избежать сооружений и химикатов предочистки, сохранить химические промывки и т.д. Другим путем снижения эксплуатационных затрат является совершенствование полимерных мембран, в частности модификация поверхностей, снижение способности к адгезии и сорбции коллоидных и органических загрязнений, а также бактерий.

Можно с уверенностью сказать, что новые системы подготовки питьевой воды, водоподготовки для энергетики и другие способы достижения технических целей только тогда окажутся эффективными с экономической и экологической точки зрения, когда мембранные аппараты окажутся стойкими к загрязнению, не будут требовать реагентов, позволяя добиться минимальных расходов на собственные нужды.

Расширению областей применения мембранных методов на сегодняшний день мешают существующие в водном бизнесе стереотипы. Это касается технологий применения мембран, принятых у большинства компаний. Используются стандартные мембранные аппараты, стандартные решения схем предпочистки, реагенты и т.д.

В представлении современных специалистов, работающих в водном бизнесе, для любых случаев очистки воды существуют готовые решения. Мембраны лишь вписываются в готовые схемы, состоящие традиционно из сооружений предпочистки, мембранных установок, сооружений доочистки. Такие решения годятся для привычных, уже отработанных случаев применения, но при внедрении в новые области – питьевое водоснабжение и энергетику с устоявшимися ценами – такой подход удорожает технологии.

Современные тенденции показывают, что для разных процессов требуются различные аппараты и мембраны, позволяющие наиболее эффективно вести очистку.

Основная цель, которую ставил перед собой автор, – совершенствование процессов мембранной очистки и конструкций аппаратов с целью снижения эксплуатационных затрат на основе изучения закономерностей осадкообразования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amjad Zahid. Reverse Osmosis: membrane technology, water chemistry and industrial applications. – Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
2. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
3. Channabasappa K.C. Status of Reverse Osmosis Desalination Technology. – Desalination, 17(1975) 31–67.
4. Albert B.Mindler and Arthur C.Epstein. Measurements and Control in Reverse Osmosis Desalination. – Desalination, (1986) 343–379, chapter 2.6.
5. Earl W.Johansen, Daniei C.M.Crable. Design Parameters and Operation of small and Medium Size Minicipal Reverse Osmosis in North America. – Desalination, 20(1977) 53–60.
6. Карелин Ф.Н., Аскерния А.А., Первов А.Г. Подготовка воды перед ее обессоливанием обратным осмосом. – Труды ВНИИ ВОДГЕО, сб.: Технологические процессы, схемы и конструкции сооружений водоподготовки. – М., 1985, с.16–24.
7. J.C. Cowan and D.J/Weintritt. Water-Formed Scale Deposits. – Guie Publishing Co., Houston, Texas.
8. G.Boari, L.Liberti, R.Zannoni et al. Desulphation Pretreatment for Reverse Osmosis: Field Experiences in the State of Qatar. – Desalination, 66(1987) 443–454.
9. William L.Marshall and Ruth Slusher. Thermodynamics of Calcium Suifate Dihydrate in Aqueous Sodium Chloride Solutions, 0-110oC- The Journal of Phusicai Chemistry, vol.70, № 12, December 1966.
10. D.Barba, V.Brandani and G.Di.Giacomo. Caso4 scale Conditions of Membranes Predicted by a Multi-Ion Thermodynamic Model. – Desalination, 54(1985) 227–237.
11. M.G.Shaw. Pretreatment for кО Systems. – Water and Waste Water Treatment, November 1985.
12. D.Pepper. Pretreatment and operating experience on Reverse Osmosis Plant in the Middle East. – Desalination, 38(1981) 403–417.
13. Talai K.Osta. Pretreatment System in Reverse Ocmosis Plants. – Desalination, 63(1987) 81–94.
14. Mahraood Al-Arrayedh. Construction and Operation of 46000 m3/day Reverse Osmosis Plant, Ra's Abu Jarjur, Bahrain. – Desalination, 55(1985) 319–342.
15. M. Ai Arrayedh. Reverse Osmosis Desalination Piant, Ra's Abu Jarjur, State of Bahrain- two years operational experience for the 46000 raz/day RO Piant Desalination, 65(1987) 197–230.
16. M.Wiif and J.Rickiis. RO desalting of Brackish Water Oversaturated with CaSO4. Desalination, 47(1983) 209–219.
17. H.Kohli, D. Emrnernann, R.Kadaj and H.Said. Hybrid Desalting Technology Maximizes Recovery.- Desalination, 56(1985) 61–68.
18. W.Heyden. Seawater Desalination by Reverse Osmosis Plant: Design, Performance Data, Operation, and Maintenance (Tanajib, Arabiann Gulf Coast). – Desalination, 52(1985) 187–199.
19. Kurt Marquardt. Testing the economics of seawater pretreatment. – World Water, July 1980, p. 32–36.
20. P.J.de Moel, R.F.M.de Gier and G.Onderdelinden. Desing of the 50000 m3/day treatment plants for Qasirn S.A. Desalination of Brackish Water at 99% recovery. – Desalination, 55(1985) 343–356.

21. W.Kofod Nielsen. Experience with Desalination of Sea and Brackish Water Using Minimum Pretreatment and High Temperature. -Desalination, 46(1983) 67-79.
22. J. C. Schippers, J. Verdouw and J.M. Hofman. Pretreatment of Reverse Osmosis Feedwater By Means of in line Coagulation. -Desalination, 32 (1980) 103-112.
23. H. Al-Rqobah, M. Abdel-Jawad, Z. Qamhiyah and G. Aly. Optimization of Chemical Pretreatment for Reverse Osmosis (RO) Seawater Desalination. - Desalination, 66(1987) 423-430.
24. John W. Kaakinen and Charles D. Moody. Characteristics of Reverse Osmosis Membrane Fouling at the Yuma Desalting Test Facility. "Reverse Osmosis and Ultrafiltration Symp. 188th Meet. Amer. Chem. Soc., Philadelphia, Pa, Aug. 26-31, 1984". - Washington D.C., 1985, p. 359-382.
25. Joseph G. Jacangelo, E. Marco Aieta, Keith E. Cams, Edward W. Cummings and Joel Maullevial. Assessing Hollow-Fiber Ultrafiltration for Particulate Removal. - Journal AWWA, November 1989, p. 68.
26. Linda Dudley, E. Darton. Membrane Autopsy - a case study. - Desalination 105 (1996).
27. C.D. Moody, J. W. Kaakinen, J.C. Lozier and P. E. Lavery. Yuma Desalting Test Facility Foulant Components Study. - Desalination, 47(1983) 239-253.
28. G.D. Saravacos and E. Mitsouyannis. Formation of Calcium Scale on Reverse Osmosis Membranes. - 1st World Filtration Congress, Paris, May 14-17, 1974, F.46, p.1-6.
29. E. Mitsouyannis and G.D. Saravacos. Precipitation of Calcium Carbonate on Reverse Osmosis Membranes. - Desalination, 21(1977) 235-240.
30. Motohiro Okazaki and Shoji Kimura. Scale Formation on Reverse Osmosis Membranes. - Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.17, No 2, 1984.
31. J. Gilron and D. Hasson. Analysis of Laminar Flow Precipitation Fouling on Reverse Osmosis Membranes. - Desalination, 60(1986) 9-24.
32. J. Borden, J. Gilron and D. Hasson. Analysis of RO Flux Decline Due to Membrane Surface Blockage. - Desalination, 66(1987) 257-269.
33. B.J. Reitzer. Rate of Scale Formation in Tubular Heat Exchangers. - I & E.G. Process Design and Development, vol.3, No 4, October 1964.
34. David Hasson and Joseph Zahavi. Mechanism of Calcium Sulfate Scale Deposition on Heat Transfer Surface. - Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, vol.V No 1, February 1970.
35. Нейман О.В., Беликова М.И. Исследование старения осадков сульфата кальция. Коллоидный журнал, том 31, No 6, 1969.
36. George H. Nancollas. The Growth of Crystals in Solution. - Advances in Colloid and Interface Science, 10(1979) 215-252.
37. R. Larry Reitz. Development of a Broad Spectrum Antiscalant for Reverse Osmosis Systems. - 12th Annu. Cont. Water Supply Improv. Assoc. Orlando, Fla, May 13-18, 1984, Techn. proc. vol.1: Sess.1-6, Topsfield, Mass., s.a., FI-26.
38. Z. Amjad. Applications of Antiscalants to Control Calcium Sulfate Scaling in Reverse Osmosis Systems. - Desalination, 54(1985) 263-276.
39. L.B. Yeatts, P.M. Lantz and W.L. Marshall. Calcium Sulfate Solubility in Brackish Water Concentrates and Applications to Reverse Osmosis Processes; Polyphosphate Additives. - Desalination, 15(1974) 177-192.
40. D.P. Logan and S. Kimura. Control of Gypsum scale on Reverse Osmosis Membranes. - Desalination, 54(1985) 321-331.

41. Motohiro Okazaki and Shoji Kimura. Effect of Scale Inhibitors in Reverse Osmosis Process.-Journal of Chemical Engineering of Japan, vol.17, № 2, 1984.
42. G.Belfort, G. Alexandrowicz and B.Marx. Artificial Particulate Fouling of Hyperfiltration membranes -II Analysis and Protection from Fouling. – Desalination, 28(1979) 13–30.
43. G.Belfort, B.Marx. Artificial Particulate Fouling of Hyperfiltration Membranes. – Desalination, 19(1976) 127.
44. G.Belfort, B.Marx. Artificial Particulate Fouling of Hyperfiltration Membranes III. Mechanism of Membrane Protection. – Proc.6th Int. Symp. Fresh Water Sea, Las Palmas, 1978, vol.4, 183–192. Athens, 1978.
45. G.Belfort. Artificial Particulate Fouling of Hyperfiltration Membranes IV. Dynamic Protection from Fouling. – Desalination, 34(1980) 159–169.
46. R.H.Reed and G.Belfort. Characterization of Fouling potential for pressure-driven Membrane processes a new simulated flow cell. – Wat. Sci.Tech., v.14, Capetown, 1982, p. 499–522.
47. G.Belfort, R.J.Weigand and J.I.Mahar. Particulate Membrane Fouling and Recent Development in Fluid Mechanics of Dilute Suspensions. – Reverse Osmosis and Ultrafiltration Symp. 188th Meet. Amer.Chem. Soc., Philadelphia, Pa, Aug. 26–31, Washington, 1984, 1985, p. 383–401.
48. F.M.Aitena, G.Belfort, T.Otis, F.Fiessinger, T.M.Roveland, T.Nicoletti. Particle Motion in a Laminar Slit Flow a Fundamental Fouling Study. – Desalination, 47(1983) 221–232.
49. G.Green, G.Belfort. Fouling of Ultrafiltration Membranes Lateral Migration and the Particle Trajectory Model. – Desalination, 35(1980) 129–147.
50. Michael T.Brunelle. Colloidal Fouling of Reverse Osmosis Membranes. – Water Life. Proc. Int. Congr. Desalination and Water Re-Use K.C. Channabasappa Mem., Nice, 1979, vol.3. Teaneck, N.J., 1980, p.127–135. Desalination, 1980, v.32, № 1–3.
51. Shin-Ichi Nakao, Tsuyoshi Nomura and Shoji Kimura. Characteristics of Macromolecular Yel Layer Formed on Ultrafiltration Tubular Membrane. – AI CHE Journal (vol.25, № 4), July 1979, p.615.
52. James M.Jackson and Dieter Landolt. About the Mechanism of Formation of Iron Hydroxide Fouling Layers on Reverse Osmosis Membranes. – Desalination, 12(1973) 361–378.
53. Bian R., Yamamoto K., Watanabe Y. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3–6 October 2000. V. 1, p. 421–432.
54. Her Namguk, Amy Gary, Jarusutthirak Chalor. Seasonal variations of nanofiltration (NF) foulants; identification and control // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3–6 October 2000. V. 2, p. 257–274.
55. Richard A.Riddle. Opened Channel Ultrafiltration for Reverse Osmosis Pretreatment.- Proceeding of the IDA Conference, 1992, Aug. 26–31 Washington.
56. R.Cheng et al. The Effects of small Heterocyclics on RO Membrane Performance. – IDA World Conf. on Des. and Water Reuse, August 25–29, 1991, Washington DC, Volume 2.
57. J. S. Taylor. Community and Homeowner use of membrane processes. – Proceedings of the 1991 Ninth Annual Membr. Techn./Planning Conf. , Boston, Nov. 4–6, 1991.
58. Membrane Separation Systems. A research and Development Needs Assessment. – Prepared by Dept. of Energy Membr. Separation Systems. Volume II, March 1990.
59. Первов А.Г., Андрианов А.П., Козлова Ю.В., Мотовилова Н.Б. Основы создания новых технологий обработки поверхностных вод с применением нанофильтрации // Водоснабжение и сан. техника. 2007. № 5, с. 9–13.

60. Harvey Winters. Control of organic Fouling at two Seawater Reverse Osmosis Plants. – Desalination, 66(1987).
61. Harvey Winters. Three year experience of a seawater RO plant operating at a conversion greater then 50% in Cayman Is land.-Desalination, 74(1989) 183–185.
62. Baker J.S., Dudley L.Y. Biofouling in membrane systems – A review // Desalination. 1998. V. 118, p. 81–90.
63. Flemming H.-C., Schaule G., Griebe T., Schmitt J., Tamachkiarowa A. Biofouling – the Achilles heel of membrane processes // Desalination. 1997. V. 113, p. 215–225.
64. Zahir A., editor. Reverse osmosis: membrane technology, water chemistry and industrial applications. Van Nostrand Reinhold, New York, 1993.
65. Flemming H.-C. Reverse Osmosis Membrane Biofouling // Experimental Thermal and Fluid Science. 1997. V. 14, p. 382–391.
66. Applegate L.E., Erkenbrecher C. W. Monitoring and control of biological activity in Permasep seawater RO // Desalination. 1987. V. 65, p. 331–359.
67. Ridgway H.F., Rigly M. G., Argo D.J. Bacteria adhesion and fouling of reverse osmosis membranes // Journal AWWA, July 1986, p. 97–106.
68. Ridgway H.F. et al. Biofilm fouling of RO membranes – its nature and effect on treatment of water for reuse // Journal AWWA, June 1984, p. 94–101.
69. Winters H. et al. Control of biological fouling in seawater reverse osmosis desalination // Desalination. 1983. V. 47, p. 233–238.
70. Pervov A.G., Telitchenko M.M. Prediction of biological growth in RO systems and its influence on membrane performance // Desalination. 1996. V. 105, p.173.
71. Андрианов А.П., Первов А.Г. Оптимизация процесса обработки воды методом ультрафильтрации // Водоснабжение и сан. техника. 2003. № 6, с. 7–9.
72. Андрианов А.П., Первов А.Г. Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод // Критические технологии. Мембраны. 2003. № 2 (18).
73. Андрианов А.П. Получение питьевой воды с помощью мембранного метода ультрафильтрации // Экологические системы и приборы. 2003. № 4, стр.15–18.
74. Первов А.Г., Андрианов А.П., Спицов Д.В. Программа для технологического расчета систем нанофильтрации // Водоснабжение и сан. техника. 2008. № 11.
75. Первов А.Г., Бондаренко В.И., Жабин Г.Г. Применение комбинированных систем обратного осмоса и ионного обмена для подготовки питательной воды паровых котлов // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. № 5.
76. Юрчевский Е.Б., Первов А.Г., Кравцов В.Б. Подготовка питьевой воды из подземного водоисточника в условиях Крайнего Севера // Водоснабжение и сан. техника. 2007 № 10 с. 9–14.
77. Pervov A. G., et al. A new solution for the Caspian sea desalination: low pressure membranes // Desalination. 2003. № 157.
78. Первов А.Г., Андрианов А.П., Мотовилова Н.Б. Новые технологии обработки поверхностных вод с применением нанофильтрации // Водоснабжение и сан. техника. 2007. № 5.
79. Первов А.Г., Козлова Ю.В., Андрианов А.П., Мотовилова Н.Б. Разработка технологии очистки поверхностных вод с помощью нанофильтрационных мембран. // Критические технологии. Мембраны. 2006. № 1 (29), с. 20–33.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Существующие мембраны и аппараты обратного осмоса и ультрафильтрации	11
1.1. Структура производства мембранных установок	11
1.2. Структура производства мембранных установок в РФ	15
1.3. Мембраны для обратного осмоса	17
1.3.1. Последние достижения в химии мембран и мембранных материалов	18
1.3.2. Материалы мембран	22
1.3.3. Методы получения мембран	25
1.4. Типы мембранных аппаратов и их конструкции.....	28
1.4.1. Общие положения.....	28
1.4.2. Основные компоненты мембранных аппаратов.....	30
1.4.3. Рулонные элементы	30
1.4.4. Аппараты с мембранами в виде полого волокна.....	33
1.4.5. Трубчатые аппараты	35
1.4.6. Фильтр-прессные аппараты	36
1.4.7. Аппаратное оформление ультрафильтрационных установок.....	36
Глава 2. Принципы создания технологий очистки воды с применением мембран	49
2.1. Основные принципы построения технологических схем мембранных установок	49
2.2. Разработка схем предварительной обработки воды.....	51
2.3. Требования к качеству исходной воды, подаваемой на обратноосмотические установки.	
Предотвращение образования осадков	52
2.3.1. Взвешенные и коллоидные вещества.....	52
2.3.2. Предотвращение отложений малорастворимых в воде солей	57
2.3.3. Предотвращение образования осадка карбоната кальция подкислением	57
2.3.4. Предотвращение образования осадка сульфата кальция ограничениями по пределам его растворимости.....	59
2.3.5. Силикатные отложения	64
2.3.6. Применение ингибирующих веществ для предотвращения образования осадков малорастворимых в воде солей	65
2.3.7. Требования по содержанию в исходной воде органических веществ	67
2.3.8. Предотвращение биозагрязнений.....	67
2.3.9. Дехлорирование исходной воды.....	68

2.4. Химическая регенерация мембран	68
2.4.1. Общие положения	68
2.4.2. Кислотные реагенты	69
2.4.3. Щелочные реагенты	69
2.4.4. Хелатные реагенты	69
2.4.5. «Формулированные» составы (рецептуры)	70
2.5. Зарубежный опыт создания технологий обработки воды обратным осмосом	72
2.5.1. Индексы для контроля осадкообразования и качества предочистки	72
2.5.2. Индекс SDI	72
2.5.3. Модифицированный индекс загрязнения	73
2.5.4. Индекс Ланжелье	74
2.5.5. Индексы контроля биологического загрязнения	75
2.5.6. Пилотные испытания установок	76
2.6. Совершенствование конструкций аппаратов и разработка новых типов мембран	76
2.7. Технологические схемы установок обратного осмоса и ультрафильтрации	77
2.7.1. Система обратного осмоса	77
2.7.1.1. Общие положения	77
2.7.1.2. Схемы опреснения с подкислением и дозированием ингибиторов	79
2.7.1.3. Схемы опреснения морской воды	81
2.7.1.4. Схемы с предварительным умягчением исходной воды	82
2.7.1.5. Схемы с применением ингибирующих веществ	82
2.7.1.6. Безреагентные схемы установок обратного осмоса	83
2.7.1.7. Схемы предварительной обработки воды для предотвращения образования на мембранах осадков коллоидных и органических веществ	84
2.7.1.8. Исследования химического состава осадков коллоидных и органических веществ	85
2.7.2. Системы ультрафильтрации	85
2.7.2.1. Основы ультрафильтрационной технологии	85
2.7.2.2. Технологические схемы (Сравнение различных режимов работы ультрафильтрационных аппаратов)	87
2.7.2.3. Теоретические основы процесса ультрафильтрации. Борьба с осадкообразованием	89
Глава 3. Современные подходы к созданию технологий обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации на основе изучения механизмов осадкообразования на мембранах	92
3.1. Образование на мембранах осадков малорастворимых в воде солей (сульфата и карбоната кальция)	92

3.1.1. Общие положения.....	92
3.1.2. Анализ существующих теоретических моделей процесса образования малорастворимых осадков и методов его экспериментального изучения.....	94
3.1.3. Моделирование условий осадкообразования в рулонных элементах	101
3.1.4. Рост осадков карбоната кальция в рулонных элементах.....	106
3.1.5. Выводы по разделу 3.1	111
3.2. Изучение механизма влияния различных ингибирующих веществ на процесс образования осадков сульфата и карбоната кальция при работе установок обратного осмоса.....	113
3.2.1. Обзор экспериментальных методов изучения эффективности ингибиторов	113
3.2.2. Экспериментальная оценка механизма действия ингибиторов для предотвращения образования осадков сульфата и карбоната кальция в рулонных элементах.....	123
3.2.3. Применение ингибиторов в сухом виде.....	128
3.2.4. Выводы по разделу 3.2	128
3.3. Образование на обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранах осадков коллоидных и взвешенных веществ	128
3.3.1. Теоретические представления	128
3.3.2. Влияние осадка на изменение селективности обратноосмотических мембран	130
3.3.3. Анализ механизмов образования коллоидных осадков на обратноосмотических мембранах	133
3.3.4. Представления о влиянии осадка на снижение производительности и селективности мембранных элементов.....	133
3.3.5. Методика оценки скорости роста на мембранах осадков коллоидных и взвешенных веществ	134
3.3.6. Выводы по главе 3.3	138
3.4. Влияние растворенных органических соединений на показатели работы обратноосмотических мембран	138
3.4.1. Влияние летучих органических соединений	138
3.4.2. Образование осадков высокомолекулярных органических соединений гуминовых кислот	139
3.5. Влияние биологического загрязнения на работу обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранных элементов	145
3.5.1. Современное состояние вопроса.....	145
3.5.2. Экспериментальное описание процесса	147
3.5.3. Определение продолжительности фазы адгезии.....	149
3.5.4. Эксперименты по накоплению и росту биопленки.....	151
3.5.5. Прогнозирование снижения характеристик мембран.....	152
3.5.6. Результаты экспериментов.....	153

3.5.6.1. Адгезионная фаза.....	153
3.5.6.2. Эксперименты по изучению процессов роста биомассы	156
3.5.6.3. Влияние дозирования ингибиторов на рост биопленки	157
3.5.6.4. Оценка эффективности обработки биоцидом	157
3.5.7. Прогнозирование роста биологических загрязнений	159
3.5.8. Прогнозирование биологического загрязнения в ультрафильтрационных аппаратах	162
3.6. Выбор оптимальных параметров эксплуатации обратноосмотических аппаратов	166
3.6.1. Опыт зарубежных фирм по проведению мероприятий по удалению осадков сульфата и карбоната кальция с поверхности мембран растворением.....	166
3.6.2. Экспериментальное изучение процесса растворения отложений	170
3.6.3. Выводы по разделу 3.6	175
3.7. Совершенствование технологий очистки воды путем разработки новых конструкций аппаратов	176
3.7.1. Обработка экспериментальных данных по оценке эффективности ингибиторов.....	176
3.7.2. Программа для технологического расчета систем обратного осмоса и нанофильтрации с использованием сервисных реагентов серии «Аминат».....	177
3.7.3. Совершенствование конструкций мембранных аппаратов	187
3.8. Определение параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод	194
Глава 4. Примеры технологических схем подготовки питьевой и технической воды	203
4.1. Общие положения.....	203
4.2. Технологии очистки поверхностных и подземных вод, применяемые в питьевом водоснабжении	204
Заключение	222
Список литературы	224
Оглавление.....	228

Научное издание

Алексей Германович Первов

**СОВРЕМЕННЫЕ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН:
ОБРАТНЫЙ ОСМОС,
НАНОФИЛЬТРАЦИЯ,
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ**

Компьютерная верстка: *Е.В. Орлов*

Редактор: *Г.М. Мубаракишина*

Дизайн обложки: *Н.С. Романова*

Лицензия ЛР № 0716188 от 01.04.98.

Подписано к печати 27.11.09. Формат 70х100/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. 14,5 п.л. Тираж 500 экз. Заказ № 1 791.

Издательство Ассоциации строительных вузов (АСВ)
129337, Москва, Ярославское шоссе, 26, отдел реализации – оф. 511
тел., факс: (499)183-56-83, e-mail: iasv@mgsu.ru, <http://www.iasv.ru/>

Отпечатано с готового оригинал-макета в ООО ПК «Затураль»
640022, г. Курган, ул. К. Маркса, 106
E-mail: zpress@zaural.ru.



Alexei G. Pervov

Graduated from the faculty of Water Supply and Wastewater treatment of Moscow University of Civil Engineering, Doctor of Science.

Alexei G. Pervov is currently employed as a Professor of Water Supply Department at Moscow University of Civil Engineering. Author of 200 scientific articles, studies and reports including 3 books devoted to state of the art water treatment techniques.

During last 30 years he has been involved in many research programs devoted to scaling and fouling of membranes , as well as application of membranes into water practice, including drinking water supply, wastewater treatment and reclamation.

Area of his scientific interests include investigation of membrane fouling and scaling mechanisms, development of computer software to predict membrane behavior and product water composition, design of new types of membrane modules and units with decreased fouling propensities.

Alexei Pervov also heads Russian-based company "Waterlab" that manufactures and distributes membrane water treatment facilities that produce quality drinking and process water for a number of customers including small communities, pharmaceutical and food industries, power plants etc.