

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ВОДЫ МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

1.1 Основные закономерности баромембранных процессов

Многочисленные технологии фильтрования воды, существующие в настоящее время, могут быть условно классифицированы по размеру удаляемых частиц. Обычная тупиковая фильтрация достигается пропусканием исходного раствора через фильтр в перпендикулярном направлении. Таким образом, образуется только один выходной поток. Технология тупиковой фильтрации применяется в картриджных фильтрах для удаления нерастворимых частиц размером более 1мкм.

Для удаления частиц размером менее 1 мкм и растворимых солей используется мембранная технология. В методе тангенциальной мембранной фильтрации (рис.1.1.1) исходный поток под давлением проходит через аппарат в направлении параллельном поверхности мембраны.

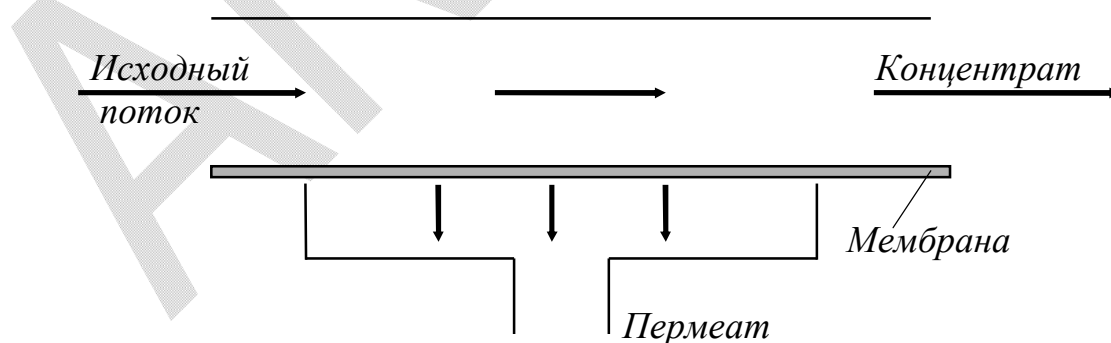


Рис.1.1.1 – Схема тангенциальной мембранной фильтрации

Часть потока проходит через мембрану (преимущественно растворитель, т.е. вода) и в виде пермеата (очищенной воды) удаляется из аппарата. Концентрированный раствор (концентрат) удаляется вдоль поверхности

мембраны, смывая возможные отложения с ее поверхности. Таким образом, один входной поток разделяется на два выходных - концентрат и пермеат.

Основные виды мембранного фильтрования (в зависимости от размера удаляемых частиц):

- микрофильтрация;
- ультрафильтрация;
- нанофильтрация;
- обратный осмос.

Путем *микрофильтрации* удаляются частицы размером в диапазоне от 0.1 до 1 мкм. При этом взвешенные и большие коллоидные частицы остаются в концентрате, а макромолекулы и растворенные частицы проходят через мембрану. Данный метод также применяется для очистки воды от бактерий. Требуемое для осуществления процесса давление составляет ~ 0.7 бар.

Ультрафильтрация обеспечивает макромолекулярное разделение для частиц размером до 0.1 мкм. При использовании данного метода все растворимые соли проходят через мембрану, задерживаются только коллоидные частицы и большие органические молекулы. Рабочее давление, используемое в данном методе, составляет 1-5 бар. В процессах ультрафильтрации часто используется периодический тупиковый метод фильтрации.

Нанофильтрация применяется для очистки от частиц размером около 1 нм. При этом происходит задержание 20-98% растворимых солей. Соли, которые содержат одновалентные ионы, задерживаются на 20-80%, а соли, имеющие в составе двухвалентные ионы, задерживаются на 90-98% при рабочем давлении 3.5-16 бар.

В *обратноосмотическом* методе мембраны служат барьером как для растворимых солей и неорганических молекул, так и для органических молекул с молекулярной массой более 100. Этот метод используется для глубокой очистки и деминерализации воды. Области применения обратного

осмоса разнообразны: для опреснения морской или солоноватой воды в питьевых целях, очистки сточных вод, подготовки воды для производства напитков и пищевых продуктов, подготовки воды для использования в медицинских целях, очистки питьевой воды и воды, используемой в производственных процессах. Также, обратный осмос часто используется для производства ультрачистой воды для ее применения в медицинских целях и полупроводниковой промышленности. Необходимое давление для осуществления процесса разделения составляет от 14 бар для солоноватой воды и до 69 бар для морской воды.

1.2 Физико-химические основы обратного осмоса

Обратноосмотический метод основан на следующем явлении. Если в сосуде между раствором и чистым растворителем поместить полупроницаемую перегородку (мембрану), способную пропускать растворитель и задерживать растворенные соли, то можно наблюдать, как чистый растворитель начнет поступать в отсек с концентрированным раствором. Переток растворителя происходит вследствие разницы концентраций жидкости по обеим сторонам перегородки. Через некоторое время уровень чистого растворителя станет значительно ниже уровня раствора. Разница уровней после установившегося равновесия характеризует осмотическое давление растворенного вещества. Процесс самопроизвольного перетекания менее концентрированного раствора в более концентрированный через полупроницаемую мембрану называется *осмосом* (рис.1.2.1.а).

Если создать в растворе давление P , превышающее осмотическое, то происходит перетекание растворителя (воды) из концентрированного раствора в чистый растворитель. Такой процесс называется *обратным осмосом* (рис.1.2.1.б).

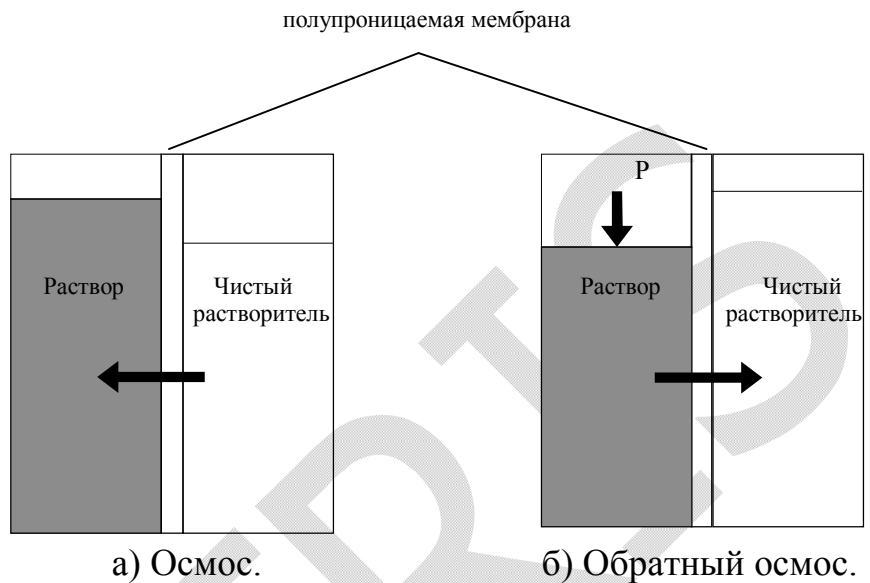


Рис.1.2.1 – Процесс осмоса/обратного осмоса

При обратном осмотическом обессоливании воды из-за предпочтительного переноса растворителя через полупроницаемую мембрану у ее поверхности увеличивается концентрация задерживаемых веществ по сравнению с их содержанием в исходном растворе. Это явление называется концентрационной поляризацией. Она приводит к ряду нежелательных последствий:

- уменьшается движущая сила процесса (разница между осмотическим и гидростатическим давлением), что обуславливает снижение производительности ;
- при достижении предела растворимости на поверхности мембраны образуются осадки. Это приводит к резкому росту гидродинамического сопротивления осадка, что также обуславливает снижение производительности процесса;

- вследствие повышенной концентрации раствора может происходить частичная или полная деструкция активного слоя мембраны, ее загрязнение.

Для устранения нежелательных последствий этого явления существуют специальные методы.

1.3 Обратноосмотические мембраны и элементы на их основе

Значительное влияние на эффективность процесса оказывает тип мембраны, которая используется для очистки воды. Основными требованиями, которые предъявляются к мембранам, являются :

- высокая производительность;
- селективность;
- химическая стойкость;
- механическая прочность;
- низкая стоимость.

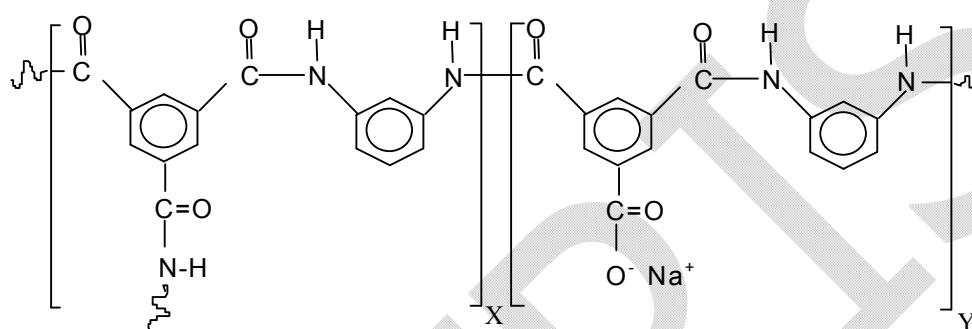
Мембраны изготовляют из различных полимерных материалов, металлической фольги, пористого стекла, пористой керамики. Структура мембран может быть эластичной, жесткой или комбинированной. Эластичные мембраны уплотняются под воздействием на них давления.

Пористые мембраны получают удалением из мембраны части растворителя, удалением из мембраны предварительно введенных в нее добавок .

В обратноосмотических установках используются асимметричные мембраны из ацетатцеллюлозы или ароматических полиамидов. Ацетатцеллюлозные мембраны обладают рядом существенных недостатков: узкий рабочий диапазон рН и температуры, высокая чувствительность к воздействию органических веществ (хотя необходимо отметить, что такие мембраны устойчивы к воздействию окислителей). Поэтому, в последнее

время, широкое распространение получили мембраны из ароматических полиамидов и полисульфонов, которые способны выдерживать высокую температуру и работают в широком диапазоне pH .

В настоящее время одними из лучших считаются мембраны производства FILMTEC (компания DOW Chemical (США)). Тонкопленочная композиционная обратноосмотическая мембрана FILMTEC FT30 сделана из 1,3-бензендиамина (мета-фенилдиамин):



Мембрана FT30 состоит из трех слоев: активный полиамидный слой, микропористый слой из полисульфона, поддерживающий слой из полиэфира (рис.1.3.1).

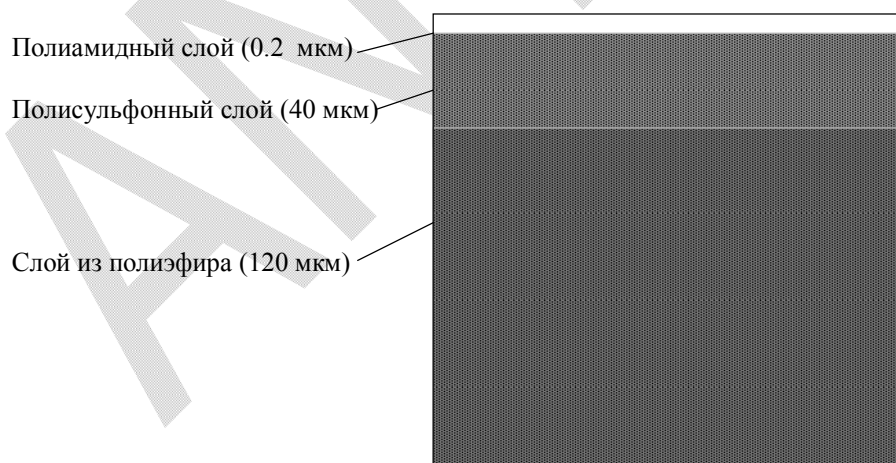


Рис.1.3.1 – Строение мембраны FILMTEC FT30

Мембранные элементы FILMTEC классифицированы в соответствии с условиями и областью их применения. Существуют четыре типа мембранных элементов:

- TW30 – обычно используется для кондиционирования водопроводной воды;
- BW30 – используется для деминерализации солоноватой воды;
- SW30 – используется для деминерализации соленой (морской) воды;
- SW30HR – используется для глубокой деминерализации соленой воды;

Важнейшими сравнительными характеристиками обратноосмотических процессов являются удельная производительность (расход очищенной воды через единицу поверхности мембраны, л/ч*м²) и солезадержание (селективность) (%), которые в свою очередь зависят от следующих факторов:

- давление;
- температура;
- отношение расхода пермеата к расходу воды, поступившей на обработку (R-критерий);
- концентрация солей в исходной воде.

Рассмотрим подробнее влияние этих параметров на удельную производительность и солезадержание.

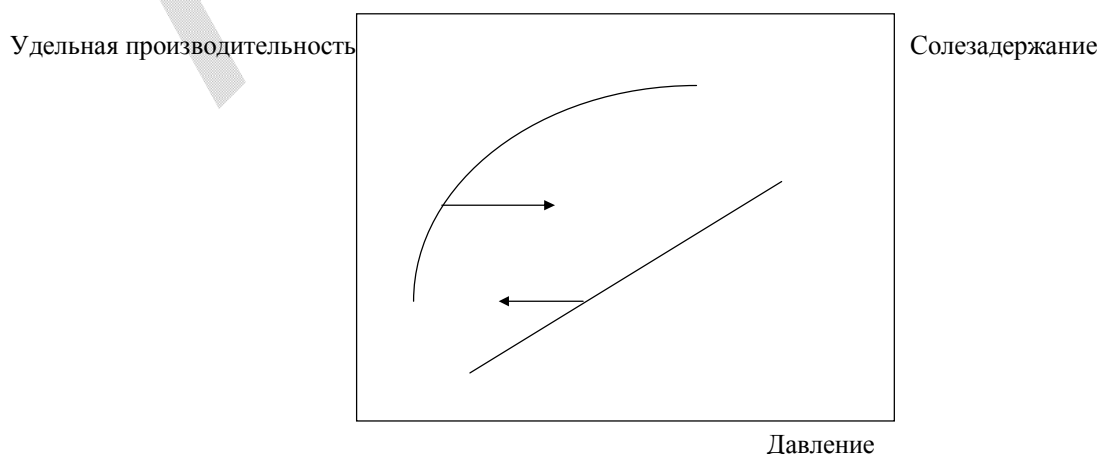


Рис.1.3.2 - Влияние давления на удельную производительность и солезадержание

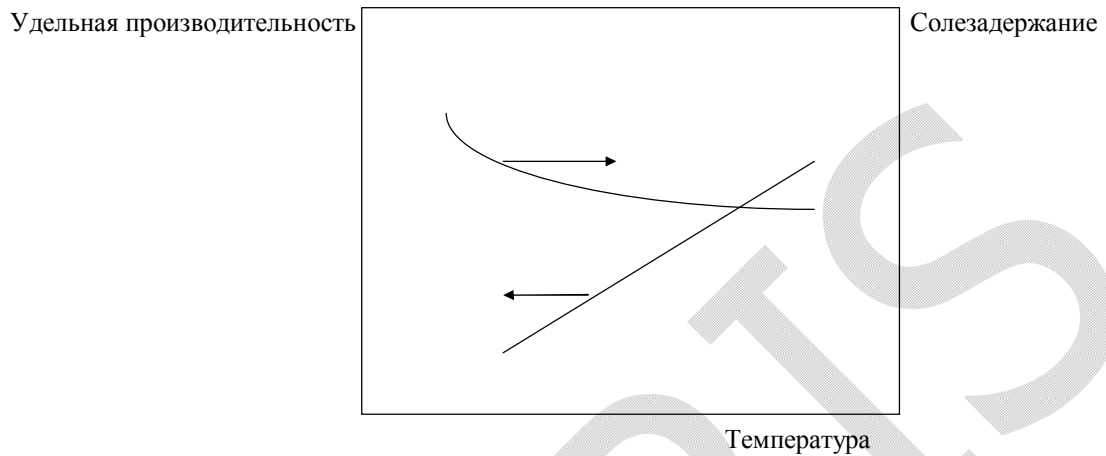


Рис.1.3.3 - Влияние температуры на удельную производительность и солезадержание

С повышением давления наблюдается рост удельной производительности и солезадержания (рис.1.3.2).

Если температура повышается, и при этом значения остальных параметров остаются постоянными, то наблюдается рост удельной производительности и уменьшение солезадержания (рис.1.3.3).

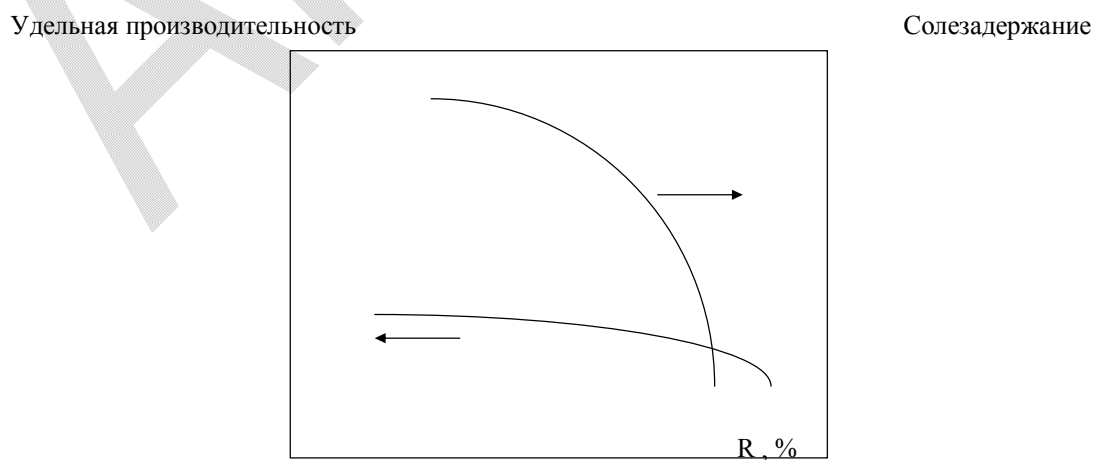


Рис.1.3.4 - Влияние значения R - критерия на удельную производительность и солезадержание

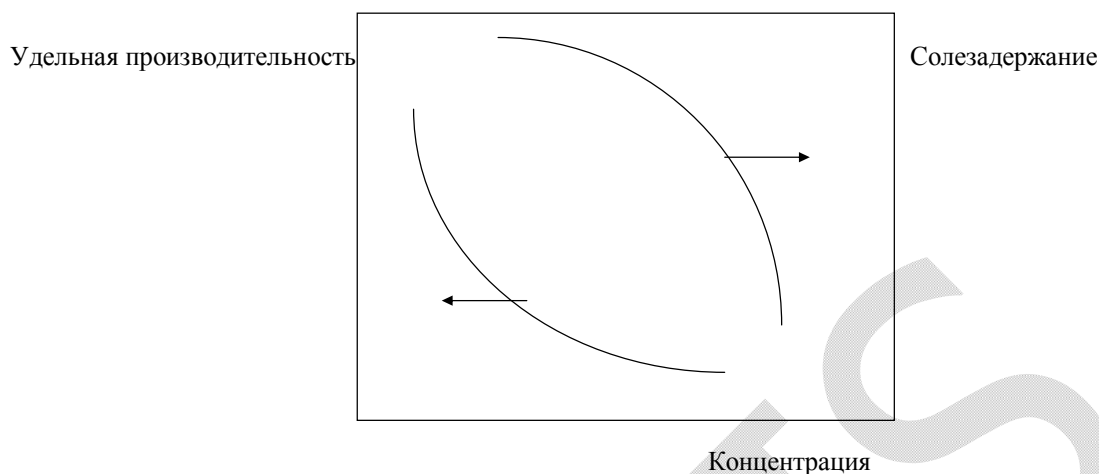


Рис.1.3.5 - Влияние концентрации солей в исходной воде на удельную производительность и солеудержание

В случае увеличения значения R – критерия, удельная производительность падает до тех пор, пока концентрация растворенных солей не достигнет значения, при котором осмотическое давление будет равно гидростатическому давлению в аппарате (рис.1.3.4).

С увеличением концентрации веществ в воде, поступившей на обработку, наблюдается падение удельной производительности и солеудержания (рис.1.3.5).

Обратноосмотическая установка комплектуется из мембранных элементов. Некоторые из них имеют достаточно сложную конструкцию, которая оказывает влияние на эффективность процесса.

Мембранные элементы могут быть следующих типов:

- плоскокамерные;
- трубчатые;
- рулонные;
- на основе полых волокон.

Элементы плоскокамерного и трубчатого типов относятся к начальному этапу развития мембранной технологии. Они требуют значительных

капитальных затрат и имеют относительно низкую плотность упаковки. Одним из существенных достоинств элементов трубчатого типа является их хорошие гидродинамические характеристики: сопротивление потоку незначительно, а его линейная скорость может достигать достаточно высоких значений.

Существует определенная аналогия между элементами трубчатого типа и аппаратами на основе полых волокон, но вместе с тем полое волокно представляет собой мембрану, выполненную в виде очень тонкого капилляра, строение которого может быть изотропным или чаще анизотропным по толщине стенок, при этом активный слой может находиться как с внутренней, так и внешней стороны. Малый диаметр полого волокна приводит к принципиально лучшим параметрам этих аппаратов. Прежде всего, вследствие малого диаметра волокна конструкция мембраны может выдерживать без нарушения структуры воздействие высоких давлений. Вследствие малого диаметра как внутреннего, так и внешнего сечения полых волокон их общая разделительная поверхность в единице объема элемента превосходит более чем на два порядка показатель трубчатых элементов. При равном объемном расходе линейная скорость во внутреннем канале полого волокна вблизи рабочей поверхности выше, чем в остальных элементах. Учитывая то, что коэффициент гидравлической проницаемости (удельная проницаемость единицы площади мембраны при единичном давлении) в этих мембранах существенно ниже, чем в пленочных мембранах (что компенсируется большой рабочей поверхностью мембран), уровень концентрационной поляризации незначителен.

Наряду с очевидными достоинствами элементов данного типа имеются некоторые недостатки. Прежде всего, при их использовании особо актуальной является проблема предподготовки воды. Попадание крупных частиц внутрь капилляра волокна приводит к выходу его из строя. К таким же последствиям приводит осадкообразование внутри капилляров. Хотя с точки

зрения концентрационной поляризации полые волокна являются удачным конструктивным решением, однако, очистка от загрязнения в этих элементах представляет серьезную проблему. Недостатком элементов данного типа является также то, что появление дефекта у отдельного волокна и выход его из строя резко ухудшает показатели разделения элементов вплоть до необходимости его замены.

Если элементы трубчатого типа используются в основном при ультрафильтрации, то элементы рулонного типа (рис.1.3.6) - в обратном осмосе.

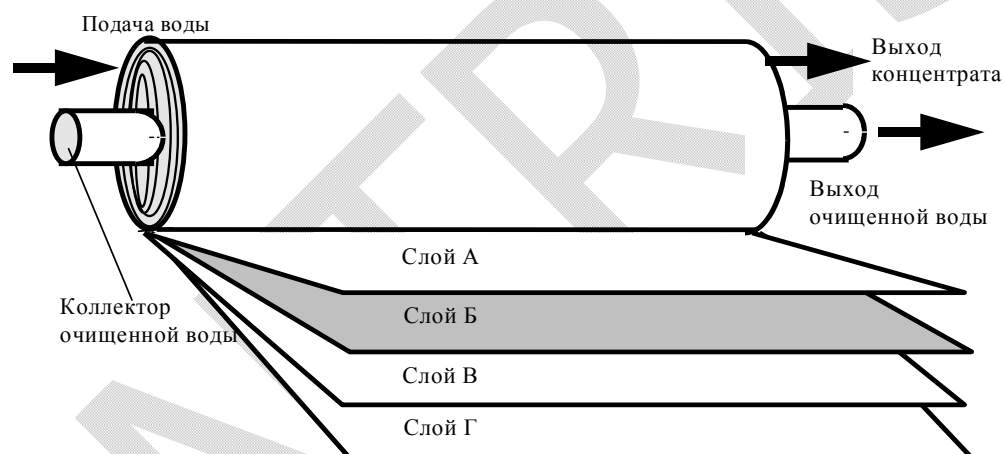


Рис.1.3.6 – Схема рулонного мембранного элемента

Слой А – прокладка для подачи исходной воды; Слой Б - армированная полупроницаемая мембрана; Слой В – прокладка для вывода очищенной воды к коллектору; Слой Г – клейкая прокладка.

Мембранный элемент рулонного типа работает следующим образом: исходная вода под давлением, превышающим осмотическое давление раствора, подается в мембранодержатель, который содержит один или несколько последовательно расположенных мембранных элементов. После чего поток воды по каналам прокладки подачи исходной воды поступает к поверхности мембраны. Часть воды со значительно сниженным

солеосодержанием (пермеат) транспортируется через полупроницаемую мембрану (слой Б) и по каналам слоя В собирается в коллекторе. Оставшаяся часть воды (концентрат), растворенные в ней соли и взвешенные частицы удаляются из элемента с другой стороны мембраны.

Конструкция аппаратов этого типа характеризуется следующими преимуществами:

- высокой рабочей площадью мембран в единице объема аппарата;
- удобство изготовления и монтажа (демонтажа);
- сравнительной простотой конструкции;
- возможность использования для его изготовления заранее испытанной плоской мембраны;
- удобство в обслуживании;
- значительная свобода при выборе конфигурации системы.

Под конфигурацией системы в данном случае понимается количество мембранных элементов, количество мембранодержателей, их расположение в схеме, а также наличие рецикла. Все эти составляющие в значительной степени влияют на стоимость установки обратноосмотической очистки воды, а следовательно и водоподготовки в целом.

1.4 Методы предподготовки воды в мембранных технологиях

При использовании мембранных технологий в процессах водоподготовки, следует учитывать то обстоятельство, что в воде, поступающей на обработку, почти всегда присутствуют вещества, которые могут вызвать загрязнение или деструкцию мембраны. Поэтому для организации высокоэффективных мембранных процессов необходимо предусматривать предподготовку воды.

Под термином “загрязнение мембран” подразумевается процесс, при котором поры мембраны забиваются или ее поверхность покрывается некоторыми ингредиентами таким образом, что ее проницаемость снижается, а загрязнитель при этом не находится в динамическом равновесии с потоком воды над мембраной.

Загрязнители обратноосмотических мембран можно подразделить на три основных типа: труднорастворимые неорганические соединения; коллоидные частицы; растворимые органические соединения. В качестве потенциально опасных загрязнителей часто отмечают также вещества биологического происхождения.

К первому типу веществ, обуславливающих загрязнение обратноосмотических мембран, относятся соли, содержащие ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} . Если выход пермеата повышается, возрастает соответственно концентрация этих ионов в растворе над мембраной. Если при этом превышает предел растворимости, то на поверхности мембраны осаждаются соединения, которые приводят к снижению проницаемости мембран. Поэтому при обратноосмотической очистке воды исключение возможности осаждения вышеуказанных неорганических веществ в порах мембраны становится важнейшей проблемой.

Дозировка кислоты в обрабатываемую воду является одним из наиболее часто используемых приемов, позволяющих устранить карбонатную (временную) жесткость воды. Но так как общая жесткость воды определяется суммарным содержанием в ней всех солей кальция и магния, введение в воду кислоты не решает проблему зарастания обратноосмотических мембран, вызванную присутствием некарбонатных солей жесткости.

Для устранения общей жесткости воды обычно используется катионный обмен, с применением сильнокислотных катионитов в Na^+ -форме. Обменная емкость таких катионитов практически не зависит от pH раствора. По мере фильтрования воды через слой катионита ионы натрия постепенно

замещаются на ионы кальция и магния. Регенерация смолы осуществляется раствором хлорида натрия.

Довольно эффективным является также дозировка в воду, поступающую на обработку, веществ – антискалантов, которые переводят соли жесткости в растворимые комплексные соединения.

Не менее опасным загрязнителем мембран, является кремний и его соединения. В природных водах кремний может быть представлен в ионной или в коллоидной форме (полисиликаты). Его удаление из исходного раствора весьма затруднительно, т.к. коллоидно-растворенный оксид кремния проникает через песчаные фильтры, активированный уголь и ионообменные смолы. Между тем примеси оксида кремния почти всегда присутствуют в природных водах. Для предотвращения загрязнения мембран силикатами, в воду, поступающую на обработку, вводят определенные дозы специальных типов антискалантов.

Ко второму типу веществ-загрязнителей относятся частицы различной дисперсности. Необходимо отметить, что наиболее значительное загрязнение дают частицы с размером, меньшим 0,45 мкм. Для их удаления используют такие хорошо известные методы, как фильтрование и коагуляция.

К третьему типу веществ-загрязнителей относятся органические соединения: гуминовые кислоты, белки, полисахариды, а также сравнительно низкомолекулярные вещества, такие как фенол и его производные, пестициды, тригалогенметаны, поверхностно-активные вещества, красители и ряд других веществ. Некоторые из этих веществ не задерживаются обратноосмотическими мембранами и поэтому не являются их загрязнителями в традиционном смысле, однако они могут разрушать и пластифицировать мембраны, т.е. выступают в качестве веществ, отравляющих мембраны. Основными методами очистки воды от органических соединений на стадии предподготовки являются фильтрование через сорбционные материалы или обработка специальными флокулянтами.

Необходимо также отметить, что в случае использования полиамидной мембраны, ее контактирование с активным хлором приводит к деструкции активного слоя. Концентрация хлора в питающей воде ограничивается величиной 0,1 мг/л. Поэтому, если вода, поступающая на обработку, содержит хлор, одним из этапов ее предподготовки должно быть обесхлоривание, которое обычно осуществляется фильтрованием воды через активированный уголь.

В мировой практике водоподготовки при использовании мембранных методов, обязательными компонентами схемы очистки воды являются механический фильтр (для очистки от взвешенных частиц) и угольный фильтр (для очистки от хлора).

Из вышесказанного можно сделать следующий вывод: хотя предподготовка воды влечет за собой дополнительные затраты, она в то же время обеспечивает более длительные сроки эксплуатации мембран, что позволяет значительно снизить затраты на водоподготовку в целом.

При этом следует отметить, что технология предподготовки воды, предшествующая мембранному процессу, определяется составом питающей воды и может быть организована с помощью различных методов. Оптимизация процессов глубокой очистки воды мембранными методами включает в том числе и выбор наиболее экономичной схемы предподготовки воды.