

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ

А. Э. Усынина, Л. В. Боронина

*Астраханский инженерно-строительный институт,
г. Астрахань (Россия)*

А. П. Андрианов

*Московский государственный строительный университет,
г. Москва (Россия)*

В настоящее время уже проведен ряд экспериментов на мембранных установках, позволяющих убедиться в эффективности этого метода очистки воды. Рассмотрим некоторые из них. В работе [1] 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 удаление 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 (рис. 1).

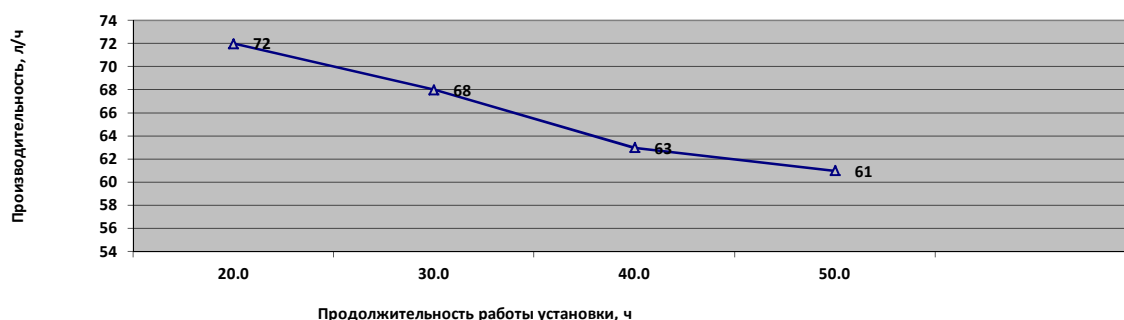


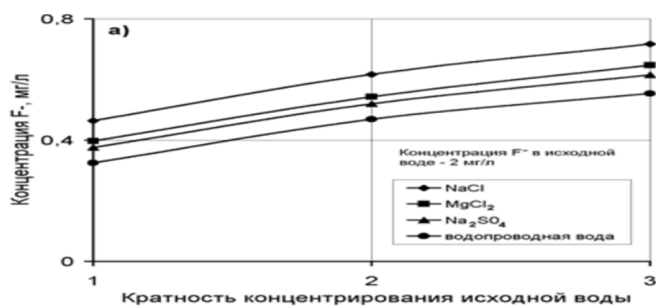
Рис. 1. Изменение производительности мембран в процессе работы установки при продолжительности фильтроцикла и промывки соответственно 60 мин и 30 с

Производительность мембран в процессе работы установки снижается, 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. От цикла к циклу происходит уменьшение производительности. Для восстановления первоначальной производительности несколько раз в год проводится химическая промывка мембранных аппаратов специальными кислотными и щелочными реагентами) [1].

Эксперименты в работе [2] проводили на воде московского водопровода с добавлением растворов FeSO_4 и NaF , концентрации ионов Fe^{2+} и Na^+ составляли 2 и 5 мг/л. Для моделирования состава подземной воды в водопроводную воду добавляли растворы солей NaCl , CaCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 в концентрациях 5 и 10 мг-экв/л. Проведенные эксперименты по определению селективности мембран по ионам Fe^{2+} и F^- показали зависимости концентраций ионов F^- в фильтрате от кратности концентрирования исходной воды в мембранном аппарате (рис. 2).

а)



б)

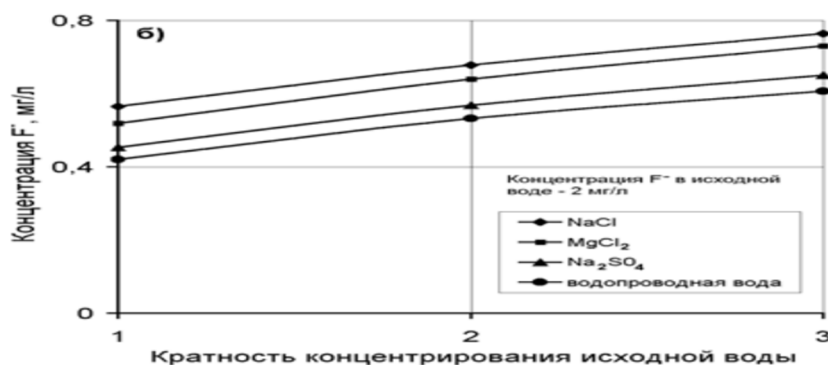


Рис. 2. Зависимости концентраций ионов F^- в фильтрате от кратности концентрирования исходной воды в нанофильтрационном аппарате: а) в начале работы и б) через 300 часов

На рис. 2 (а, б) представлены зависимости концентраций ионов Fe^{2+} и F^- в фильтрате от кратности объемного концентрирования исходной воды в аппарате для значений концентраций ионов Fe^{2+} и F^- в исходной воде 2 и 5 мг/л. Как видно из рисунков, при увеличении концентраций одновалентных ионов (Na^+ , Cl^- , HCO_3^-) селективность по ионам Fe^{2+} и F^- падает. При увеличении концентрации двухвалентных ионов (Ca^{2+} , SO_4^{2-}),

селективность по Fe^{2+} и F^- увеличивается (благодаря тому, что крупные двухвалентные ионы «труднее» проходят в фильтрат). При этом, в случае использования растворов $CaCl_2$, селективность оказывается ниже, чем в случае использования раствора Na_2SO_4 . Это вызвано тем, что мембраны имеют отрицательный заряд и «пропускают» положительно заряженные ионы (ионы жесткости) в большей степени, чем отрицательно заряженные ионы SO_4^{2-} .

Ультрафильтрация может использоваться как для непосредственной обработки воды из поверхностных источников, так и в сочетании с предварительной коагуляцией, озонированием, отстаиванием и обработкой воды активным углем. Основную трудность при очистке природных вод мембранными методами представляет снижение цветности и содержания растворенных органических веществ.

Таблица 1

Тип мембран	УВА-20-ПС-1040	УАМ-50	УАМ-150	УАМ-200
Размер пор, мкм	0,03–0,04	0,05	0,15	0,02
Отсечение по молекулярной массе, кДа	20	~20	50	100
Показатели качества исходной воды (р. Москва)			Показатели качества очищенной воды: без предварительной коагуляции / с предварительной коагуляцией	
Мутность, мг/л	18,9	Менее 0,5	< 0,5	0,8
Цветность, град.	28,4	7,9	18,4	23,2
Железо общее, мг/л	0,5	0,02	0,05	0,1
Перманганатная окисляемость, мг O_2 л мг/л	7,84	5,12	6,2	6,5
			2,7	4,85
				5,1

Для повышения эффективности очистки воды от органических примесей в [1] применяют комбинацию ультрафильтрации и предварительной коагуляции. Исследования по очистке речной воды (см. табл. 1) показывают возможность получения питьевой воды с показанием мутности и цветности в пределах норм СанПиН (при использовании ультрафильтрационных мембран с размером пор, обеспечивающим молекулярное отсечение на уровне 30–50 килодальтон). Это обстоятельство дает основание считать применение таких мембран перспективным, например, так и для очистки воды в Астраханском регионе.

Задачей данной работы служит: изучение селективных свойств мембранных аппаратов; а также оценка влияния «побочных» факторов, в частности осадков карбоната кальция, осадков коллоидных веществ и др. в течение периода непрерывной работы; оценка эффективности от внедрения в процессы водоподготовки в условия Астраханской области на основе полученных экспериментальных данных.

Эксперименты по изучению селективных свойств мембран проводились в лабораторном помещении. Водопроводную воду из водопровода, с изначальным солесодержанием 420 мг/л налили в бак, объемом 5 литров. К воде добавили заранее приготовленные растворы NaHCO_3 и CaCl_2 в количестве 13,875 г и 21 г соответственно, в перерасчете на эквивалентную массу этих растворов, на 250 мл воды каждый.

На начальный этап эксперимента температура исходной воды составляла 20 °С, давление в системе 5 атм. Из бака вода насосом подается в мембранный аппарат, в котором вода разделяется на два потока: фильтрат (очищенная вода) и концентрат – сбросной поток, в котором остаются все загрязнения.

Каждые 30 минут по 100 мл происходил отбор проб, фиксировались данные о скорости фильтрования в мембранном аппарате и концентрации солесодержания в полученном пермеате и концентрате. В результате эксперимента были получены данные об изменении расходов фильтрата и концентрата воды. Полученные данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2

<i>t</i> , мин	<i>Q</i> _{фильтрата} , л/ч	<i>Q</i> _{концентрата} , л/ч	<i>C</i> _{исходной воды} , мг/л	<i>C</i> _{фильтрата} , мг/л	Выход фильтрата, %	<i>C</i> _{концентрата} , мг/л	Жесткость, мг/л
0	7,8	3,6	520	40	92,3	1135	7,47
30	8,16	3,348	455	50	89,01	1190	5,69
60	8,64	3,72	400	48,5	87,88	1140	4,79
90	9,48	4,08	378	42,6	88,73	1134	3,77
120	9,6	3,84	375	40,0	89,33	1070	3,56

На момент второго отбора проб воды в баке с исходной водой стало на 1 литр меньше, мембранный аппарат к этому времени обрабатывал уже литр воды, в связи с наполнением мембранного аппарата в процессе фильтрования.

Расходы фильтрата и концентрата в течение всей продолжительности эксперимента претерпевали изменения (рис. 3).

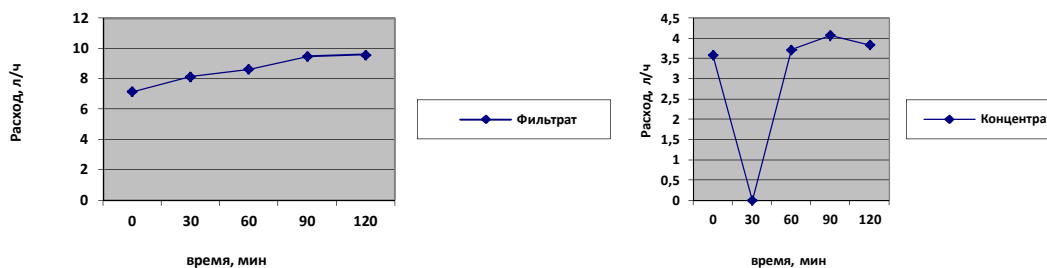


Рис. 3. Экспериментальные показатели расходов пермеата и концентрата в процессе очистки на мембранном аппарате в течение времени

Расход пермеата увеличивался в течение всего времени эксперимента, а концентрат солей в воде снижался, что свидетельствует об удержании некоторого количества на поверхности мембраны.

Соотношением расходов фильтрата и концентрата в значительной степени определялось качество фильтрата. В зависимости от величины полученного пермеата (отношения расхода фильтрата к общему расходу воды) меняется концентрация солей в нем, исходной воде и концентрате после прохождения мембранного аппарата.

В течение всего эксперимента очистки исходной воды на мембранном аппарате, на его внутренней поверхности происходило накопление осадка. Скорости образования отложений взвешенных веществ легко и наглядно определяются в циркуляционном режиме данного эксперимента. Отложение солей жесткости на мембранном аппарате увеличивалось со временем. 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 частиц (рис. 4), осадкообразования на внутренней поверхности мембранного аппарата (рис. 5). Данные сведены в таблицу 3.

Таблица 3

Показатели		Время, мин				
		0	30	60	90	120
Ионный состав вод	Ca+Mg, мг/л	7,47	5,60	4,70	3,77	3,56
	Ca, мг-экв/л	6,97	5,10	4,20	3,27	3,06
	Ca, мг-экв	34,85	25,69	20,66	15,79	14,41
	Ca, мг-экв в аппарате (осадок):	Δ	9,16	5,03	4,87	1,38
		Σ	9,16	14,19	19,06	20,44
	CaCO ₃ , г	-	0,458	0,710	0,953	1,022
Технологические показатели	Скорость роста осадка, г/ч		18,32	10,06	9,74	2,76
	Объем воды, л (с учетом отбора проб)	5	4,9	4,8	4,7	4,6

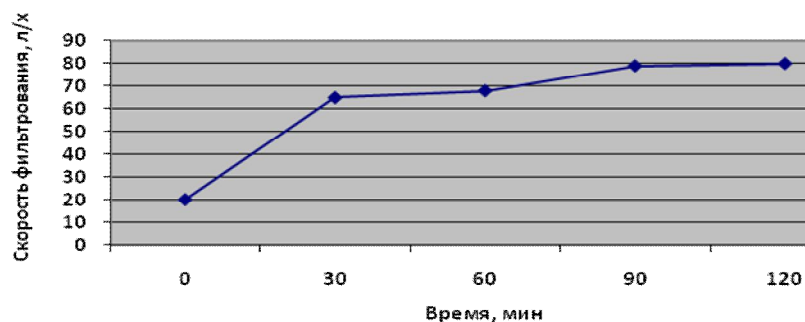


Рис. 4. Зависимость скорости фильтрования на мембранном обратноосмотическом аппарате от концентрации образованных солей на мембране

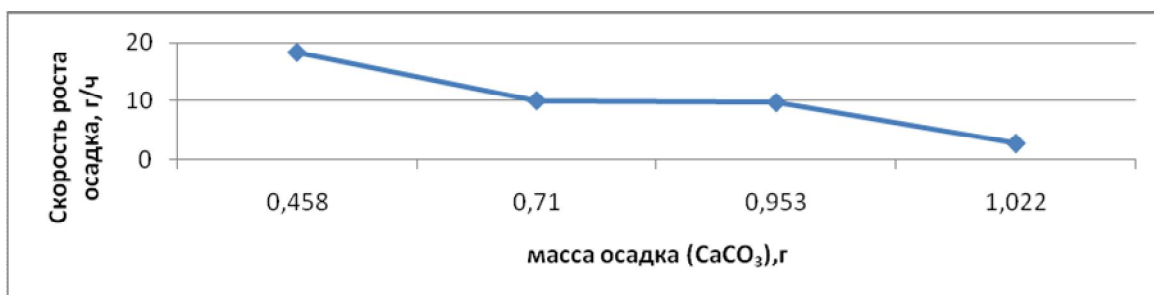


Рис. 5. Зависимость скорости образования осадка на поверхности мембранного обратноосмотического аппарата от массы осадка

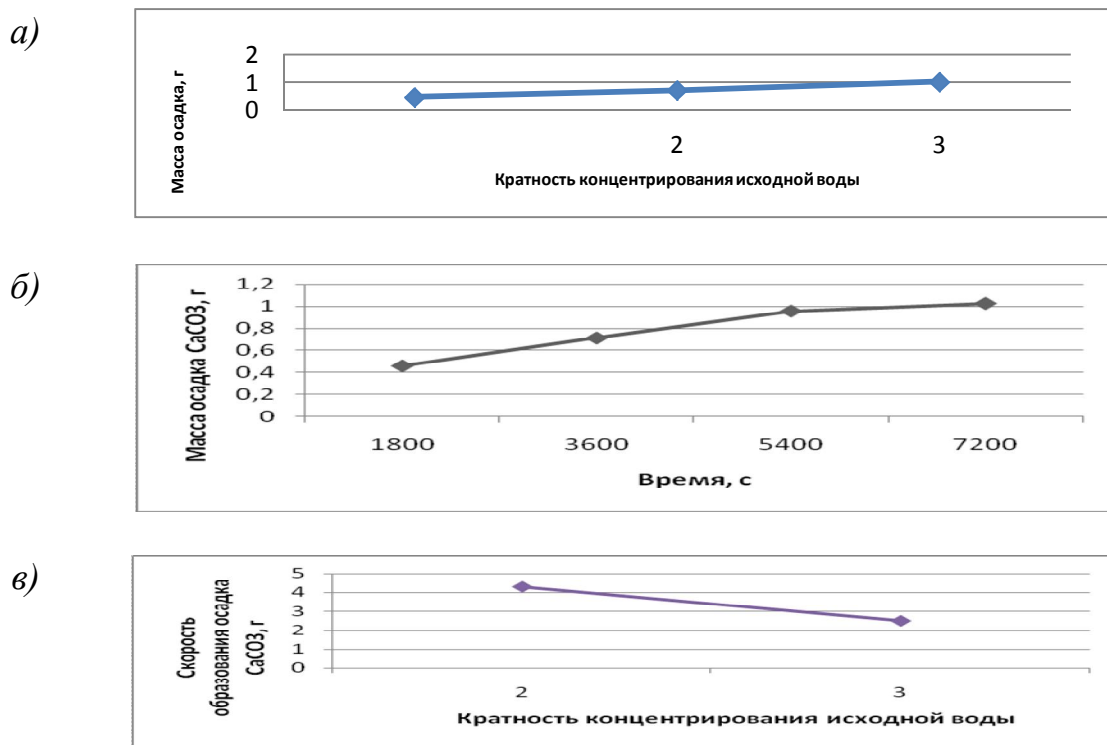


Рис. 6. Стадии определения скоростей осадкообразования на обратноосмотических мембранах при различных составах исходной воды: а) масса осадка, накопленного на мембране, в зависимости от кратности концентрирования и б) от времени; в) скорость роста осадка в зависимости от кратности концентрирования исходной водопроводной воды

На рис. 6 показаны стадии определения скоростей осадкообразования: зависимость количества осадка карбоната кальция от кратности концентрирования (а); зависимость количества осадка карбоната кальция от времени эксперимента (б); зависимость скорости образования осадка от кратности концентрирования (в).

Как показывает рис. 6, скорость осадкообразования на поверхности фильтрующего слоя мембраны снижается с увеличением кратности концентрирования исходной водопроводной воды, соответственно уменьшается и количество образующегося в процессе прохождения воды через аппарат осадка.

Данная работа наглядно показала, что селективность обратноосмотических мембран в очень большой степени определяется ионным составом воды. Скорости образования осадка карбоната кальция в аппаратах с ультрафильтрационными мембранами также зависят от ионного состава воды. Вследствие осадкообразования, селективность мембран по растворенным ионам меняется, что необходимо учитывать при получении воды питьевого качества с рядом показателей, концентрации которых соответствуют СанПиН. Ультрафильтрационные мембраны оказываются наиболее эффективными для снижения содержания органических веществ и железа. Важно учитывать время работы установки до «проскока» загрязнений в очищенную воду при подборе оптимальных условий эксплуатации. Мембранные технологии позволяют значительно улучшить качество воды при применении их на действующих станциях энергетической отрасли или проектировании новых сооружений, сократить потребление реагентов и повысить барьерную роль системы очистки воды. Результаты проводимых исследований и анализа существующих мембранных методов очистки воды подтверждают правильность сделанных предпосылок о перспективности применения рассмотренных технологий на теплоэнергетических объектах. Необходимо продолжить в дальнейшем проведение экспериментов на теплоэнергетических объектах города Астрахани путем очистки поверхностных вод (р. Волга, р. Кутум) на мембранных аппаратах. За счет применения мембранной предочистки воды на ТЭЦ города Астрахани возможно упрощение многих технологических процессов.

Литература

1. Андрианов, А. П. Перспективы применения мембранных методов ультрафильтрации и нанофильтрации на крупных водопроводных станциях / А. П. Андрианов, А. Г. Первов. – М. : МВКНИИпроект.
2. Ventresque, C. An outstanding feat of modern technology: the Mery-sur-oise Nanofiltration treatment plant (340000 m³/d) / C. Ventresque et al. // Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. – Paris, France, 3–6 October, 2000 – V. 1. – P. 1–17.