

## ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ДЛЯ СИСТЕМ ПИТЬЕВОГО И ПРОМЫШЛЕННОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

*С.П. Высоцкий, А.В. Фаткулина*

*Автомобильно-дорожный институт Донецкого Национального Технического Университета*

В южных районах Украины ощущается острая нехватка пресной воды для питьевого водоснабжения. Солесодержание воды в реках, протекающих на территории Донбасса, повысилась до таких величин, что вода в этих реках уже является непригодной для использования в системах хозяйственно-питьевого водоснабжения. Так, в самой крупной реке Донбасса – Северском Донце – в верховьях вода имеет гидрокарбонатно-кальциевый состав с минерализацией 350-500 мг/л, а ближе к устью гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридно-кальциевый состав с минерализацией до 1500 мг/л. Сток реки Казённый Торез, составляющий до четверти общего стока Северского Донца, в меженьный период формируется исключительно за счёт сброса шахтных вод. Среднее солесодержание воды в нём в устье составляет до 3 г/л. Для обеспечения Донбасса пресной водой проложены каналы и трубопроводы для подачи воды из Северского Донца и Днепра. При этом на строительство каналов, трубопроводов и насосных станций отводятся огромные территории. Кроме этого существенным недостатком этого решения является угроза повышения горизонта грунтовых вод и значительные затраты электроэнергии на транспорт воды.

Дефицит пресной воды может быть устранён путём опреснения солёных вод. При этом одновременно может решаться проблема предотвращения засоления поверхностных водных источников. Процесс опреснения в трёх самых распространённых в настоящее время технологиях (дистилляции, обратном осмосе и электродиализе) заключается в перераспределении солей между двумя потоками воды: обессоленной водой и концентратом или рассолом.

Применение дистилляции сопряжено с необходимостью использования относительно дешёвых энергоресурсов (которые отсутствуют на Украине) и сопряжено со вторичным загрязнением окружающей среды, обусловленным необходимостью достаточно глубокого удаления катионов жёсткости из упариваемой воды, или применения присадок диспергантов, сброс которых в поверхностные водоёмы ограничен.

При электродиализной технологии перенос ионов из обессоливаемой воды осуществляется под воздействием электрического поля через проницаемые для ионов одного знака заряда для катионов – катионитовые и для анионов – анионитовые мембраны.

Самые передовые позиции в области изготовления электродиализных аппаратов и применения технологии электролиза занимает фирма «Ionics» (США). Аппараты указанной фирмы широко используются для приготовления воды питьевого класса в ряде стран. Электродиализные аппараты обеспечивают выход обессоленной воды до 95% от расхода исходной воды. Каждый аппарат (модуль) содержит 500 пар мембранных ячеек, соединённых последовательно гидравлически и электрически. Электрическое напряжение по ступеням распределяется следующим образом 1-ступень – 75В, 2-я – 69В, 3-я – 69В. размеры мембран в модулях 105,7 × 101,6 см<sup>2</sup>.

Распределение затрат при использовании указанной технологии для установки производительностью около 600 т/ч следующее: расход электроэнергии на транспорт воды и технологию 46,2%, замена патронных элементов – 3,3%, реагенты – 4,4%, запасные части обвязки – 6,7%, замена мембран – 26,3%. Стоимость обессоленной воды – 0,43 дол/м<sup>3</sup> при исходном солесодержании воды около 200 мг/л.

В отечественной практике и в практике водоподготовки в странах СНГ до настоящего времени самой распространённой технологией очистки воды от солей, в том числе и катионов жёсткости, является ионообменная технология. Недостатком этой технологии является необходимость использования значительного количества реагентов для регенерации фильтров и сброс большого количества засоленных стоков в поверхностные водоёмы. При этом масса сбрасываемых солей в 3-4 раза превышает массу солей извлекаемой из обрабатываемой воды. Недостатком ионообменной технологии является также периодичность процессов взрыхления регенерации отмывки и рабочего процесса фильтрации воды, что усложняет технологические операции эксплуатации фильтров, в частности, контроль качества фильтрата и автоматизацию работы фильтров.

Обратный осмос является одной из наиболее перспективных технологий. Доля применения этой технологии в мировой практике постоянно возрастает. Одним из достоинств этой технологии является возможность очистки воды от диоксинов, являющихся самыми токсичными загрязнителями поверхностных вод в техногенных регионах.

Обратноосмотические мембраны на 92-98% задерживают практически все соли и пропускают через себя, в основном, только молекулы воды. Основным преимуществом мембранных технологий

является почти полное исключение потребления реагентов и резкое сокращение количества солей, сбрасываемых в поверхностные водные источники.

Преимуществом мембранных технологий является также непрерывность технологического процесса очистки воды, отсутствие необходимости периодического выполнения операции по регенерации материалов.

Несмотря на ряд указанных явных преимуществ мембранных технологий, последние имеют некоторые недостатки. Основным недостатком является необходимость более тщательной, по сравнению с ионитной технологией, предочистка воды во избежание загрязнения мембран и снижения их пропускной способности и селективности. Большая чувствительность к загрязнениям обуславливает также меньший, по сравнению с ионообменными смолами, срок службы мембран - 2-3 года по сравнению с 6-7 годами для ионообменных материалов.

В настоящее время обратноосмотические установки на основании полых волоконных или рулонных элементов ведущих фирм мира «Osmonics» и «Dupont» (обе – США) и «Hydronautics» (Япония) имеют производительность от нескольких сот до сотен тысяч м<sup>3</sup>/сутки. При этом по данным фирмы «Metito» при обессоливании воды солесодержанием до 7500 мг/л и производительности установки более 20000 м<sup>3</sup>/сутки стоимость обессоленной воды составляет 0,5 долСША/м<sup>3</sup>.

Распределение отдельных составляющих затрат при этом следующее: амортизационные отчисления 36% или 0,183 дол/м<sup>3</sup> (при 10% кредитной ставке на 10 лет), реагенты 6% или 0,03 дол/м<sup>3</sup>, запасные части 6% или 0,03 дол/м<sup>3</sup>, замена мембран 9% или 0,044 дол/м<sup>3</sup>, заработная плата 12% или 0,06 дол/м<sup>3</sup>, электроэнергия 31% или 0,155 дол/м<sup>3</sup> при цене электроэнергии 0,07 дол/кВт ч.

Аппараты мембранной технологии являются достаточно дорогим оборудованием. При эксплуатации это оборудование необходимо использовать с одной стороны интенсивно, для возврата капитальных вложений, и с другой стороны квалифицированно, во избежание быстрой потери его служебных характеристик.

Производительность обратноосмотических элементов в значительной степени зависит от температуры. При повышении температуры обрабатываемой воды проницаемость мембран увеличивается обратнопропорционально вязкости раствора. Однако для полимерных мембран, которые склонны к размягчению при повышении температуры выше предельного значения (>40<sup>0</sup>С), приводят к снижению проницаемости мембран и даже к её полному исчезновению. Это объясняется усиленной усадкой материала мембраны (релаксация внутренних напряжений) и разрушением пористой структуры.

Для мембран фирмы «Filmtec» зависимость безразмерного коэффициента проницаемости мембран «К» от температуры «t<sup>0</sup>С» выражается следующей формулой:

$$K = 0.000032 \exp [0.0347 (t + 273)] \quad (1)$$

При этом зависимость расхода воды от температуры описывается следующим уравнением:

$$Q = Q_0 0.000032 \exp [0.0347 (t + 273)], \quad (2)$$

где Q<sub>0</sub> – расход воды при температуре 25<sup>0</sup>С.

Повышение температуры наряду с увеличением производительности мембранных элементов несколько уменьшает селективность мембраны – их способность задерживать соли.

Действующей силой обратноосмотического обессоливания воды является давление обрабатываемой воды. Зависимость расхода воды (Q в м<sup>3</sup>/год) через мембранный элемент от давления выражается следующей формулой:

$$Q = 0.00215 P^{2.44}, \quad (3)$$

где P – давление в барах.

С другой стороны, если сравнить эксплуатационные характеристики мембранных элементов, которые используются при отличающейся минерализации исходной воды, необходимо учитывать изменение осмотического перепада давления на мембране так как расход воды определяется следующей теоретической зависимостью:

$$Q = K \cdot (\Delta P - \Delta \pi) T \cdot M \cdot A / \delta, \quad (4)$$

где Q – расход воды через мембранный элемент; K – коэффициент проницаемости для воды; A – поверхность мембраны;  $\delta$  - толщина мембраны;  $\Delta P$ – гидравлический перепад давления на мембране;  $\Delta \pi$  - осмотический перепад давления на мембране ( в зависимости от минерализации воды по обе стороны мембраны).

По формуле (4) повышение минерализации исходной воды приводит к снижению перепада давления на мембране ( $\Delta P - \Delta \pi$ ), что обуславливает снижение производительности установки. Например, при одинаковом давлении исходной воды 4 бар при повышении солесодержания воды от 350 мг/кг до 3500 мг/кг производительность обратноосмотической установки в последнем случае снижается в 3,74 раза. Повышение рабочего давления нивелирует производительность мембранных элементов при разных солесодержаниях.

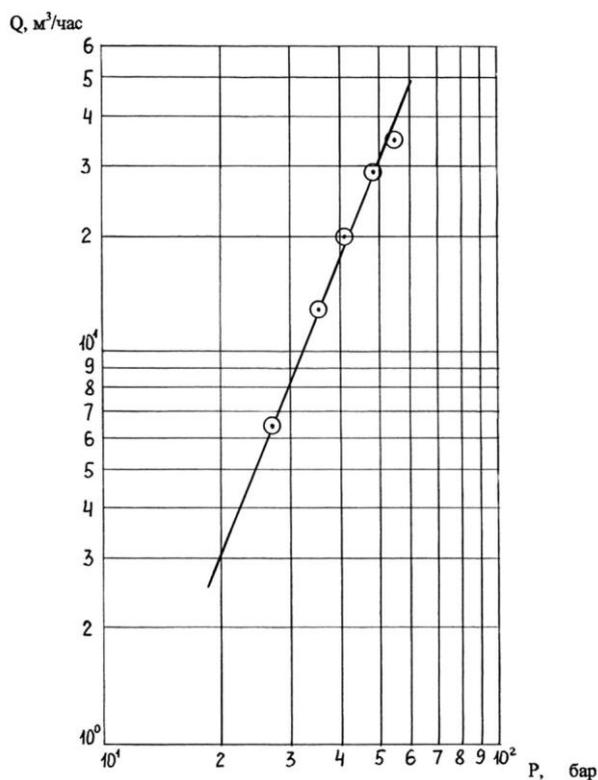


Рис. 1. Зависимость соотношения  $C_0/C$  от рабочего давления

Увеличение давления обрабатываемой воды увеличивает также степень обессоливания пермиата. Зависимость параметра  $C_0/C$ , характеризующего степень обессоливания воды, от давления показана на рисунке 2. Она описывается формулой:

$$C_0/C = 2.87 \exp(0.079 \cdot P), \quad (5)$$

где  $C_0$ ,  $C$  – соответственно солесодержание обрабатываемой воды и пермиата, мг/кг;  
 $P$  – давление обрабатываемой воды, бар.

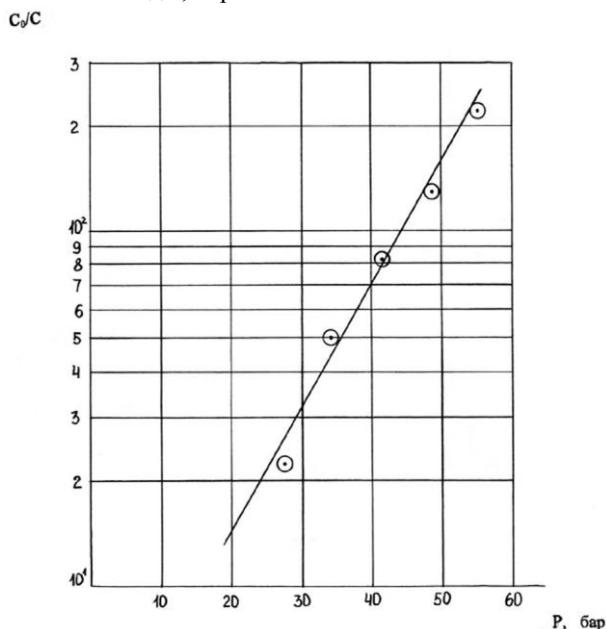


Рис. 2. Зависимость производительности мембранного элемента от рабочего давления

Следует отметить, что при стремлении к повышению производительности обратноосмотических установок за счет увеличения давления подаваемой воды необходимо учитывать следующие ограничения. Под действием высокого давления (до 50-100 бар) в полимерных мембранах происходят значительные и необратимые деформации (усадки) и закупорка пор в мембранах. Деформация мембран

имеет последствие – остаточное влияние, проявляющееся в появлении «гистерезисных петель» на кривых скорости фильтрации. Совокупность процессов, связанных с деформацией мембран под влиянием давления, получила название крипа мембран. При крипе мембран увеличивается их гидравлическое сопротивление и уменьшается задерживающая способность мембран (степень обессоливания воды в обратноосмотических мембранах).

Используя данные эксплуатации крупнейшей в Европе обратноосмотической установки на ОАО «Концерн «Стирол» нами выполнены технико-экономические расчёты стоимости оборудования и сроков их окупаемости. При производительности обратноосмотической установки 750 т/ч и цене реагентов: серной кислоты – 165 грн/т, щёлочи – 19 грн/т, извести – 130 грн/т, поваренной соли – 69 грн/т и стоимости исходной воды 3,5 грн/м<sup>3</sup> (с учётом экологических платежей) применение обратноосмотической технологии позволило использовать для обессоливания сточные шахтные воды (практически бесплатно) и значительно снизить эксплуатационные затраты на очистку воды. Минимальные затраты на осуществление процесса очистки воды составляют  $2.20 \cdot 10^5$  у.е./год ( $11.7 \cdot 10^5$  грн/год).

Анализ работы промышленных установок показывает, что давление, при котором затраты на осуществление обратноосмотического процесса минимальны, составляет 22 бар (2.2МПа).

Сброс засоленных стоков при использовании ионообменной технологии очистки воды минерализацией 650 мг/л (канал Северский Донец – Донбасс) составляет:

$$G = 750 \times 1,3 \times \frac{650}{50} \times (2,5 + 1) \times 60 \times 8500 \times 10^{-6} = 22625 \text{ м},$$

а сброс засоленных стоков при использовании мембранной технологии:

$$G = 750 \times 1,2 \times 650 \times 8500 \times 10^{-6} = 4972,5 \text{ м}$$

При этом установка окупается за срок от нескольких месяцев до нескольких лет в зависимости от стоимости исходной воды. Особенно большие преимущества мембранные технологии имеют место в случае использования вод повышенной минерализации (например, шахтных) в качестве источника водоснабжения.

Применение мембранных технологий позволяет существенно улучшить распределение отдельных компонентов солей в сбрасываемых растворах. Ирригационные показатели качества природных вод зависят от общей минерализации и соотношения концентраций основных катионов. В зависимости от ионного состава воды повышенной минерализации могут действовать на растительность более или менее отрицательно. Особенно вредно накопление в почве ионов натрия при содержании больших количеств гидрокарбонатных и карбонатных ионов.

Для полива овощных культур на чёрнозёмных почвах могут применяться сульфатные и сульфатно-хлоридные воды с минерализацией 3-4 г/л при соотношении катионов натрия и жёсткости по М.Ф. Буданову меньше 0,7.

Показатели ирригационной оценки качества вод разного ионного состава по М.Ф. Буданову определяются зависимостями:

$$\frac{[Na^+]}{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]} \leq 0,7; \quad \frac{[Na^+]}{[Ca^{2+}]} \leq 1$$

Особенно большое преимущество в этом случае имеет место при использовании нанофильтрационных мембранных аппаратов для умягчения воды.

Материальный баланс нанофильтрационной технологии при селективности мембран по катионам жёсткости  $\gamma$  и доля расхода продувки контура концентрата  $p$  может быть описан уравнениями:

$$(1 + p)(Ca_o + Mg_o) = p \cdot (Ca_k + Mg_k) + (1 - \gamma)(Ca_k + Mg_k);$$

$$(1 + p) = p \cdot \frac{(Ca_k + Mg_k)}{(Ca_o + Mg_o)} + (1 - \gamma) \cdot \frac{(Ca_k + Mg_k)}{(Ca_o + Mg_o)};$$

Приняв  $\frac{(Ca_k + Mg_k)}{(Ca_o + Mg_o)} = \beta$  как показатель степени концентрирования катионов жёсткости,

получаем:

$$(1 + p) = p \cdot \beta + (1 - \gamma) \cdot \beta; \quad \beta = \frac{1 + p}{p + 1 - \gamma}$$

Так, при умеренных значениях селективности нанофильтрационных мембран  $\gamma = 0,9$  и продувке контура концентрата  $p = 0,3$  степень концентрирования составит  $\beta = \frac{1 + 0,3}{0,3 + 1 - 0,9} = 3,25$ .

Учитывая низкую селективность нанофильтрационных мембран по натрию, значение индекса

Буданова, даже для вод повышенной минерализации, сдвигается в благоприятную сторону, так как концентрация катионов натрия в концентрате практически не изменяется при существенном увеличении концентрации Са и Mg.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dow Liquid Separation. Filmtec membrans. Technical manual. System Design. P.P: 25
2. Permasep Products Engineering Manual, Du Pont company, Bulletin 4010, PP: 25, 4040, PP: 5.
3. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике. – К.: Техника. 1989. – 176с.
4. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Под ред. Пилипенко А.Т. – К.: Наукова думка, Часть 1, 1980. – 680 с.
5. С.П. Высоцкий, А.В.Фаткулина, А.С.Сивоконь Некоторые особенности эксплуатации обратноосмотических установок // Сборник статей международной конференции “Вода и здоровье”, - Одесса (Украина),ОЦНТЭИ, 2001г.