

УДК 628.165+541.18.045+541.67

Высоцкий С.П., д.т.н., Айрапетян К.В.

АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

ЗАГРЯЗНЕНИЕ МЕМБРАН В ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ И МЕТОДЫ ПРОДЛЕНИЯ РЕСУРСА МЕМБРАН

Проведен анализ методов, обеспечивающих стабильную работу обратноосмотических установок и продление их рабочего ресурса. Рассмотрены технологии отмывки мембран от загрязнений различной природы. Рассмотрены основные причины загрязнения обратноосмотических мембран и дана оценка эффективности применения различных присадок. Показана аналогия процессов образования осадков неорганических солей на обратноосмотических и электродиализных мембранах.

Существующее положение

В Украине широко внедряется мембранная (обратноосмотическая) технология обессоливания воды в различных отраслях народного хозяйства. Применение обратноосмотической технологии обеспечивает значительное сокращение потребления реагентов и уменьшение сброса засоленных стоков [1].

Промышленная эксплуатация обратноосмотических установок на ряде предприятий показала, что мембраны весьма чувствительны к загрязнению соединениями тяжелых металлов. Загрязнение мембран происходит при таком содержании в обрабатываемой воде продуктов коррозии, которое практически не отражается на работе ионитных схем обессоливания воды. При этом снижение технологических показателей работы обратноосмотических установок происходит быстро — в период от нескольких суток до нескольких месяцев.

Для обеспечения стабильной работы обратноосмотических установок, продления ресурса их работы применяют следующие технические решения: подкисление воды в камерах ретентата, тонкую фильтрацию воды в патронных фильтрах, подачу на мембранные модули предварительно очищенной или умягченной воды, физико-химические методы очистки мембран, использование турбулизирующих сеток между мембранами, и, наконец, химическую очистку мембран.

Практически все указанные решения имеют недостатки. Стремление к повышению производительности установок за счет повышения давления поступающей воды вызывает передавливание мембран из ячеек ретентата, нарушение распределения потоков обрабатываемой воды и загрязнения мембран. Подкисление контура ретентата до pH=3M увеличивает расход реагентов и усложняет условия переработки ретентата.

Применение патронных фильтров повышает ресурс работы мембран, однако сами патронные элементы имеют относительно малый ресурс работы. К тому же несмотря на то, что серийный выпуск фильтрующих патронов организован у нас в стране, серийный выпуск фильтров отсутствует. Опытная эксплуатация указанных фильтров показывает, что замена патронов является трудоемким процессом. В решении проблемы тонкой фильтрации в настоящее время намечен ряд других решений, которые, к сожалению, не вышли пока за стадию лабораторных и полупромышленных проработок.

Подача на обратноосмотические аппараты умягченной воды практически не решает проблему загрязнения мембран соединениями железа. Однако такое включение мембранных установок практически исключает одно из основных преимуществ обратного осмоса — сокращение количества засоленных стоков, а также не обеспечивает снижения потребления кислоты на регенерацию фильтров.

Цель исследования

Оценка методов отмывки мембран от загрязнений и продления их рабочего ресурса.

Изложение основного материала исследований

В практике наибольшее распространение для очистки поверхности полупроницаемых мембран и для восстановления их свойств получили химические методы, заключающиеся в обработке мембран и промывке аппаратов растворами различных реагентов. Эффективность таких методов обусловлена правильностью подбора реагента. При выборе вещества для промывки аппарата необходимо знать структуру и состав загрязнений, которые следует удалять, а также учитывать стойкость мембран в растворах этого вещества.

Основные технологические решения, которые используются при химической отмывке мембран, отражены в таблице 1 [2].

Таблица 1

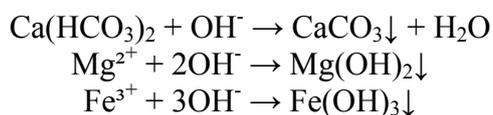
Химическая очистка мембран

Типы загрязнения мембран	Химический очиститель	Эффективность очистки
Неорганические соли: карбонат и сульфат кальция (соли жесткости)	0,5%-ный раствор соляной кислоты (pH<2,3);	Очень хорошо
	0,5%-ный раствор фосфорной кислоты (pH<2,3);	Удовлетворительно
	2,0%-ный раствор лимонной кислоты	Удовлетворительно
Гидроксиды тяжелых металлов (железа и марганца)	0,5%-ный раствор фосфорной кислоты (pH<2,3);	Хорошо
	1,0%-ный раствор гидросульфита натрия	Хорошо
Неорганические коллоиды (ил)	0,1%-ный раствор гидроксида натрия, 30°C (pH>11);	Хорошо
	0,025%-ный раствор додецилсульфата натрия;	Хорошо
	0,1%-ный раствор гидроксида натрия, 30°C (pH>11)	Хорошо
Биологические загрязнения	0,1%-ный раствор гидроксида натрия, 30°C (pH>11);	Очень хорошо
	1,0%-ный раствор натриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (Na ₂ ЭДТА); 0,1% раствор гидроксида натрия, 30°C	Очень хорошо, когда содержатся также неорганические частички
Органические загрязнения	0,025%-ный раствор додецилсульфата натрия;	Хорошо
	0,1%-ный раствор гидроксида натрия, 30°C (pH>11);	Хорошо
	0,1%-ный раствор трифосфата натрия;	Хорошо
	1%-ный раствор Na ₂ ЭДТА	Хорошо
Кремниевая кислота	0,1%-ный раствор гидроксида натрия, 30°C (pH>11);	Удовлетворительно
	1,0%-ный раствор Na ₂ ЭДТА и 0,1%-ный раствор гидроксида натрия, 30°C	Удовлетворительно

При длительной эксплуатации обратноосмотических аппаратов величина рН в контуре ретентата должна быть ≥ 4 . Максимальное время воздействия моющего раствора с рН от 2,3 до 4,0 в течение рабочего ресурса аппарата не должно превышать 100 часов. При применении моющих растворов с рН от 11,0 до 11,9 максимальное время воздействия раствора на мембраны ограничивается 500 ч за весь период эксплуатации обратноосмотических элементов [2].

Очевидно, что применение учащенных химических очисток мембран в обратноосмотических аппаратах для повышения степени обессоливания воды также является неудачным решением, так как при этом увеличивается количество стоков и расход реагентов. Учитывая изложенное, представляет интерес поиск решений по обеспечению стабильной работы и увеличению ресурса мембран в обратноосмотических установках. Одним из перспективных решений является применение присадок реагентов в обрабатываемую воду и в контур ретентата. Указанное решение не требует значительных затрат по переоборудованию установки и изменению технологии обработки воды.

Существует подобие процессов накопления отложений на поверхности мембран в электродиализных и обратноосмотических аппаратах. В первых происходит повышение уровня рН концентрата, обусловленное более высокой подвижностью водородных ионов и предпочтительным переносом ионов водорода в электрическом поле в контур диализата. Это приводит к снижению рН обессоленной воды и повышению рН концентрата. В результате реакций:



на ионитовых мембранах (прежде всего катионитовых) откладываются карбонат кальция, гидроксиды магния и железа.

В обратноосмотических аппаратах в контуре ретентата кальций-карбонатное равновесие реакции



сдвигается в правую сторону вследствие неселективности мембран по отношению к CO_2 . Это приводит как к пересыщению раствора по отношению к карбонату кальция, его отложению на поверхности мембран, так и увеличению рН раствора в контуре ретентата. Последнее вызывает отложение на поверхности мембран гидроксидов металлов (железа, марганца, алюминия и др.).

На обработку в обратноосмотической установке поступала вода из канала Северский Донец — Донбасс следующего состава: жесткость 6,5 мг-экв/кг; сульфаты — 3,53 мг-экв/кг; щелочность — 4,3 мг-экв/кг и хлориды 79 мг/кг. Условия загрязнения мембран обеспечивались за счет добавки в обрабатываемую воду соединений железа и алюминия. Часть опытов выполнена на имитатах воды определенных водных источников. При этом ионный состав воды: сульфаты — 5, хлориды — 5, натрий — 10 мг-экв/кг. В качестве присадок использовались растворы гексаметафосфата, оксиэтил-дендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) и для корректирования значения рН обрабатываемой воды — растворы серной кислоты.

Для оценки эффективности применения присадок в процессе обратноосмотического обессоливания воды в контурах пермеата и ретентата определялся ионный состав воды, содержание алюминия, железа.

Согласно экспериментальным данным постоянство содержания железа и алюминия в контурах пермеата и ретентата, что свидетельствует об отсутствии отложений соединений железа и алюминия на мембранах, может быть обеспечено как за счет снижения рН в контуре ретентата, так и за счет присадок диспергантов: гексаметафосфата, ОЭДФ.

При обессоливании осветленной воды из канала Северский Донец — Донбасс, прошедшей предварительную коагуляцию серноокислым алюминием, постоянство технологических па-

раметров работы обратноосмотического аппарата при наличии присадки ОЭДФ до 2—5 мг/кг обеспечивается даже при содержании железа до 500 мг/кг и алюминия до 300 мг/кг.

Применение подкисления контура ретентата до $\text{pH} = 4,0$ также обеспечивает стабильность параметров процесса обессоливания при высоком содержании соединений железа и алюминия. Доза кислоты выбирается с таким расчетом, чтобы индекс Ланжелье, характеризующий степень насыщенности раствора карбонатом кальция, был отрицательным. Количество введенной кислоты не должно уменьшить pH исходной воды ниже предела применения мембран. Для многих процессов высокая кислотность обессоленной воды является препятствием к ее использованию.

При обессоливании жесткой осветленной воды стабилизация параметров процесса обессоливания может быть достигнута за счет присадки ОЭДФ до 2 мг/кг и подкисления контура ретентата до $\text{pH} = 4,0$.

При обессоливании умягченной воды стабилизация режимов обессоливания при повышенном содержании соединений железа и алюминия может быть обеспечена также за счет присадки гексаметафосфата натрия до 5 мг/кг в контур ретентата.

В случае отсутствия дозирования диспергантов даже при обессоливании умягченной воды технологические параметры процесса ухудшаются весьма существенно.

При работе мембранных установок происходит постепенное снижение их производительности и селективности, обусловленное загрязнением мембран образовавшимися на поверхности отложениями малорастворимых солей и микрочастиц. Плотные осадки на поверхности мембран создают барьер, препятствующий подводу обрабатываемой воды к полупроницаемой мембране, уменьшая фильтрующую поверхность и приводя к снижению производительности мембран. При загрязнении поверхности мембран в аппарате интенсивно развивается концентрационная поляризация, так как толщина пограничного слоя увеличивается на толщину осадка. Бактерии также могут восстанавливать сульфаты, присутствующие в обрабатываемой воде, до сероводорода, вызывая при подкислении воды переход H_2S в фильтрат и ухудшение его органолептических свойств. Продукты метаболизма микроорганизмов также могут, частично проникая через мембрану, вызвать появление неприятного привкуса и запаха пермеата, что особенно сильно проявляется при периодической работе обратноосмотических установок.

Обрабатываемые воды могут в разных количествах содержать взвешенные вещества различной дисперсности, соединения железа, соли кальция, магния, других элементов, фито- и зоопланктон, которые при обессоливании могут образовывать отложения на поверхности полупроницаемых мембран, а также загрязнять другие элементы аппаратов. Все отложения в аппаратах можно разделить на три большие группы, различающиеся как по химическому составу, структуре и размеру частиц осадка, так и по механизму их образования. К первой группе относятся осадки коллоидных и взвешенных частиц, в образовании которых принимают участие микроорганизмы, активно воздействующие на мембрану. Однако основная масса осадков этой группы состоит из частиц органического и неорганического происхождения, находящихся в исходной воде, а также образующихся в процессе ее обработки перед обратным осмосом, при ее взаимодействии с атмосферой и элементами установки. Вторую группу образуют труднорастворимые соединения, а третью — отложения высокомолекулярных органических веществ. В состав загрязнений, образующихся в обратноосмотических аппаратах, могут также входить продукты коррозии металлических трубопроводов, арматуры и других элементов установок (соединения железа, меди, никеля и т.п.).

Скорость образования и характер загрязнений полупроницаемых мембран во многом определяются гидродинамическими условиями в аппаратах. Увеличение концентрации всех ионов около поверхности мембран по сравнению с их концентрацией в объеме раствора ускоряет процесс пересыщения растворов малорастворимыми соединениями. Загрязнение аппарата влияет на равномерность распределения раствора в напорной камере и, как следствие, на соле-

задержание полупроницаемых мембран. Неравномерность в движении жидкости по напорному каналу, обусловленная несовершенством конструкции установки или технологическими отклонениями при ее изготовлении, так же может вызвать интенсивное загрязнение полупроницаемых мембран и их проницаемость. Одним из типов возникновения неравномерности распределения потоков является то, что в очень узком (например, 0,02 мм) канале даже незначительный (порядка 0,01 мм) перекося вызывает значительное перераспределение потока вдоль мембраны. Образуется застойная зона, в которой и создаются благоприятные условия для отложения осадков. В предельном случае перераспределение потока может быть столь существенным, что солесодержание фильтрата, поступающего из застойных зон, равно солесодержанию обрабатываемой воды. Другой тип неравномерности распределения потока обессоливаемой воды — различие в расходе через параллельно соединенные аппараты или камеры фильтр-прессных аппаратов. Эта неравномерность может быть обусловлена дефектами конструкций аппарата или недостатками изготовления и регулировки обессоливающей установки.

Загрязнение напорного канала в некоторых случаях может привести к выходу обратноосмотического аппарата из строя. Таким образом, загрязнение аппаратов оказывает влияние практически на все элементы и процессы, протекающие при обессоливании воды обратным осмосом, вызывая, в конечном счете, снижение полезной производительности аппаратов и ухудшение качества пермеата.

При фильтровании под давлением происходит как изменение структуры мембраны вследствие ее деформации, так и закупорка отдельных пор мембраны молекулами воды. Совокупность всех процессов, связанных с деформацией мембран (изменение структуры мембраны, текучесть полимерной матрицы, уменьшение толщины мембраны и т.д.) под действием давления, получила название крипа мембран. В силу того, что при крипе растет гидравлическое сопротивление, этот процесс в определенной мере сопровождается уменьшением селективности мембран. Однако наиболее сильно крип проявляется в падении производительности.

Для ацетатцеллюлозных мембран с повышением температуры вначале проницаемость увеличивается обратно пропорционально вязкости жидкости. Затем проницаемость уменьшается и при температуре примерно 85°C падает до нуля. Этот эффект можно объяснить только усадкой и полным стягиванием пор мембраны в процессе структурирования полимера, который заканчивается при указанной температуре, что подтверждается, в частности, необратимым изменением свойств этих мембран после работы при температуре выше 50°C. Селективность ацетатцеллюлозных мембран при повышении температуры сначала возрастает, затем остается примерно постоянной.

При деминерализации природных вод обратноосмотические аппараты обычно не применяют при минерализации обрабатываемой воды более 50 г/л (с учетом концентрирования в обратноосмотических аппаратах), а рН воды остается в пределах от 5,5 (при предварительном ее подкислении) до 8,5. В таких растворах химически стойкими являются практически все выпускаемые промышленностью обратноосмотические мембраны. Наиболее распространенные в нашей стране — мембраны из ацетилцеллюлозы, которые могут устойчиво работать при обессоливании воды со значениями рН = 5-8. В более кислой среде ацетилцеллюлоза подвергается гидролизу, а в щелочной — омылению. Мембраны из ароматического полиамида значительно более стойки в кислых и щелочных средах. Они могут работать длительное время без изменения своих свойств в интервале значений рН от 2 до 11. Вместе с тем мембраны из ароматических полиамидов подвержены разрушению хлором даже в небольших концентрациях, присутствующих в воде. Это их существенный недостаток по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами, на которые хлор в форме хлораминов не оказывает влияния даже при концентрации до 20 мг/л. Однако свободный хлор с концентрацией 10-15 мг/л вызывает разрушение активного слоя мембран из ацетилцеллюлозы. Озон тоже изменяет свойства полиамидных, а при рН = 5,8 — и ацетилцеллюлозных мембран. Не-

обходимо также учитывать, что ацетилцеллюлозные мембраны нестойки в среде таких полярных органических растворителей, как ацетон, диметилформамид и др. Мембраны из ароматических полиамидов позволяют обессоливать воды при одновременном значительном концентрировании солей.

Многие полимерные материалы, в том числе и ацетилцеллюлоза, — хорошая питательная среда для микроорганизмов. Это создает предпосылки для развития на поверхности мембран колоний микроорганизмов, случайно занесенных с обрабатываемыми водами в обратноосмотический аппарат. Микрофлора, микрофауна и продукты их жизнедеятельности могут вызвать изменение в полимере мембраны, а также в структуре ее активного слоя, что приведет к ухудшению характеристик процесса обессоливания. Биохимическое воздействие микроорганизмов на полупроницаемые мембраны более опасно, чем их химическая деструкция. Оно может привести к разрушению активного слоя до такой степени, что на некоторых участках обнажится поддерживающий слой мембраны с порами, размер которых соизмерим с размерами бактерий. Последнее обстоятельство особенно опасно при использовании опресненной воды в питьевых целях, так как в этом случае возможно попадание патогенных микробов и вирусов из опресняемой воды в фильтрат (пермеат). В последние годы созданы мембраны, устойчивые к действию агрессивных и биологически активных сред, что стало возможным благодаря подбору полимерных материалов.

К физико-химическим методам следует отнести, в первую очередь, механическое удаление образовавшихся осадков с поверхности мембран.

Применяется метод очистки мембран от загрязнений периодической подачей в аппарат порции воздуха под высоким давлением. При этом происходит интенсивное перемешивание находящейся в аппарате обрабатываемой воды и поступающего туда воздуха. Образующаяся в результате этого водо-воздушная смесь очищает поверхность мембран от загрязнений, снижая вероятность повреждения мембран, в отличие от механических и химических методов очистки.

Вместо воздуха для очистки мембран от загрязнений можно использовать диоксид углерода, растворенный в воде под большим давлением. При снижении давления в аппарате выделяются пузырьки CO_2 , и газовая смесь вымывает отложения из напорных камер.

Еще один способ — гидравлическая промывка аппаратов: пропуск потока воды вдоль мембраны со скоростью 3-5 м/с. Вариантом гидравлической промывки является создание пульсации давления в аппарате.

Большинство из перечисленных выше физико-механических способов очистки мембран обладает своими достоинствами и недостатками. Применение того или иного метода связано со спецификой технологического процесса и в первую очередь зависит от состава обрабатываемой воды.

Многолетний опыт эксплуатации большого количества опреснительных станций показал: при правильном выборе технологической схемы и режимов подготовки воды перед ее обессоливанием обратноосмотические аппараты сохраняют работоспособность более 5 лет. Следует иметь в виду, что добиться надежной работы установок в течение многих лет можно только при соблюдении всей совокупности требований по эксплуатации.

При неправильно выбранном интервале между операциями по регенерации мембран их эффективность падает, причем изменения характеристик мембран могут быть необратимыми. Продолжительность межрегенерационного периода зависит от состава исходной воды и технологии ее подготовки перед обратным осмосом. Качество подготовки воды считается хорошим, если стабильность работы обессоливающих аппаратов достигается при их периодической промывке не чаще одного раза в месяц.

Выводы

1. Обоснована аналогия условий образования отложений в обратноосмотических и электродиализных аппаратах.
2. Применение периодических отмывок мембран от отложений обеспечивает сохранение стабильных показателей работы обратноосмотических установок.
3. Определены технологии отмывки мембран от отложений с использованием различных химических реагентов.
4. Применение присадок реагентов: оксиэтилендендифосфоновой кислоты или гексаметафосфата, а также снижение рН в контуре ретентата обеспечивает стабилизацию накипеобразующих примесей и защиту мембран от отложений неорганической природы.

Список литературы

1. Высоцкий С.П. Особенности процессов обессоливания воды с использованием мембранных технологий / С.П. Высоцкий, М.В. Коновальчик // Вода і водоочисні технології. —2009. — № 6-7 (36-37). — С. 29-35.
2. Permasep. Reverse Osmosis products. «Permasep» products Engineering Manual. — Du Pont, 1992.

Рецензент: к.т.н., проф., Є.А. Воробйов, АДІ ДВНЗ «ДонНТУ»

Стаття надійшла до редакції 17.11.10
© Висоцький С.П., Айрапетян К.В., 2010