

УДК 628.165+541.18.045+541.67

Высоцкий С. П., д.т.н., Заика В. Г.

АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

ПОВЫШЕНИЕ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Выполнено сравнение основного экологического параметра (массы сбрасываемых засоленных стоков) в обратноосмотической и ионообменной технологии обессоливания воды. Показано, что для устранения неблагоприятного влияния загрязнителей на работу мембран необходимо соблюдение ряда показателей качества исходной воды. Рассмотрено влияние органических загрязнителей мембранных элементов на перепад давления на этих элементах. Основное влияние на прирост давления оказывает биообрастание спейсеров.

Существующее положение

В современных условиях существенно изменились цены на реагенты, воду и материалы, используемые в технологиях водоподготовки для промышленных и бытовых потребителей. Наряду с этим технологии подготовки воды для большинства потребителей не претерпели существенного изменения. На большей части водоподготовительных установок преобладающей технологией является ионообменная. Это обусловлено тем, что её применение не требует высококачественной предподготовки воды. Производительность обрудования может гибко регулироваться. Покомпонентный состав и солесодержание поступающей воды не влияет на качество очищенной воды. Однако при использовании ионообменной технологии в виде отходов получают сточные воды высокой минерализации, которые сбрасываются в поверхностные водоёмы, вызывая их деградацию. Последнее усложняет возможное использование воды приоритетными потребителями для питьевых целей и для рыбохозяйственного использования.

Согласно [1] при использовании ионообменной технологии для обессоливания воды масса солей G , сбрасываемых в поверхностные воды, составляет:

$$G = Q \cdot C_0 \cdot (d + 1) \cdot \mathcal{E} \cdot 10^{-6} \text{ т/сутки}, \quad (1)$$

где Q – расход обрабатываемой воды, т/сутки ;

C_0 – солесодержание исходной воды, г-экв/м^3 ;

d – удельный расход реагента (серной кислоты), г-экв/г-экв ;

\mathcal{E} – эквивалентная масса сбрасываемых солей (в среднем 60).

Удельный расход реагента по кислоте равен общей сумме удаляемых при ионном обмене катионов и сумме гидрокарбоната щёлочности суммы удаляемых анионов. Гидрокарбонатная щёлочность при водород-катионировании преобразуется в угольную кислоту, удаляемую в декарбонизаторе.

Из формулы (1) при средней производительности обессоливающей установки $250 \text{ м}^3/\text{ч}$ (6000 т/сутки), солесодержании исходной воды 15 мг-экв/л , удельном расходе реагента $2,5 \text{ г-экв/г-экв}$ и эквивалентной массе сбрасываемых солей – 60, масса сбрасываемых солей составляет $18,9 \text{ т/сутки}$. Это создаёт проблемы по соблюдению природоохранного законодательства, т. к. сброс засоленных стоков с минерализацией больше 1000 мг/л запрещён. Штрафные санкции за нарушение законодательства могут составлять значительные суммы, что сказывается на экономических показателях деятельности предприятий.

Выходом из создавшегося положения является применение технологий, которые позволяют сократить сбросы, по крайней мере, в $(d + 1)$ раз. К таким технологиям относят мембранные (в частности обратный осмос, нанофильтрация и электродиализ), применение испарителей мгновенного вскипания и комбинация указанных технологий.

Применение испарителей мгновенного вскипания требует значительного расхода энергоресурсов, что в условиях постоянного увеличения их стоимости создает ряд экономических проблем, значительно снижает конкурентоспособность этой технологии.

Применение обратноосмотической технологии требует решения вопросов обеспечения надежной предочистки воды для предотвращения загрязнения мембран и, соответственно, ухудшения показателей работы обратноосмотических элементов, повышения расхода электроэнергии и ухудшения качества обессоленной воды и интенсификации износа дорогостоящего оборудования.

В [2] были рассмотрены методы очистки воды обратноосмотических элементов от отложений, позволяющих в значительной степени восстановить их технологические параметры. Этот способ предусматривает промывки мембран, что требует вывода оборудования из эксплуатации, и использования дорогостоящих реагентов для решения вопроса утилизации промывочных растворов. Известно, что применение мероприятий по предотвращению загрязнения мембран обеспечивает большую эффективность по сравнению с решением задач по устранению последствий загрязнения.

Цель исследования

Определение факторов, влияющих на интенсивность отложений загрязнений на поверхности мембран и спейсеров, и оценка увеличения перепада давления между контурами реагента.

Изложение основного материала исследований

Основными видами отложений на поверхностях наночистотных и обратноосмотических мембран, а также на спейсерах являются взвешенные и коллоидные примеси веществ неорганической и органической природы, а также биозагрязнения. Существует ряд требований, предъявляемых изготовителями мембран, отклонение от которых приводит к нарушению работы мембран или быстрому выходу их из строя [3].

Одними из важных нормируемых загрязнителей являются соединения железа. При этом предельно допустимое содержание железа в ионной форме зависит от концентрации растворенного кислорода и рН поступающей воды. Предельно допустимая концентрация железа Fe^{2+} в поступающей воде, мг/л (ppm) представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Предельно допустимая концентрация железа

Концентрация кислорода в воде, мг/л	рН воды	Допустимая концентрация железа, Fe^{2+} , мг/л
<0,5	<6	4,0
0,5 - 5	6 - 7	0,5
5 - 10	>7	0,05

Следующими параметрами являются индекс коагуляции (заиливания) или седиментационный индекс «СИ»(SDI). В большинстве случаев СИ должен быть меньше 3. Однако в тех случаях, когда значительная часть (>1/3) коллоидных загрязнителей представляют собой соединения железа или другие продукты коррозии, СИ ограничивается величиной 1. Если коллоидные примеси в поступающей воде имеют отрицательный заряд (величина дзета потенциала ≥ 30 мВ), то СИ может быть увеличен до 5,0. Следует отметить, что железосодержащие примеси не удастся эффективно стабилизировать, поэтому принимаются мероприятия по ограничению контакта поступающей воды (после предочистки) с открытыми стальными поверхностями.

В поступающей воде ограничивается содержание сильных окислителей (НОСІ и НОBr). В тех случаях, когда рН поступающей воды $\leq 8,0$, содержание указанных окислителей недопустимо. При рН $> 8,0$ общее содержание окислителей должно быть $\leq 0,25$ мг/л. Это требование особенно тщательно должно соблюдаться для волоконных мембранных элементов. В поступающей воде недопустимо присутствие также таких сильных окислителей как НrOr, O₃, KMnO₄, Na₂SO₅, CH₃CO₃H. Учитывая изложенное, перед обратноосмотическими и нанофильтрационными элементами опреснительных установок предусматривается ввод восстановителей (NaSO₄ или NaHSO₃) с последующим пропуском воды через фильтры, загруженные активированным углём.

Следующим показателем, который определяет надёжные условия эксплуатации, является значение рН. В условиях постоянной эксплуатации поддерживается $4,0 \leq \text{pH} \leq 11,0$. В периоды отмывок мембранных элементов общая длительность воздействия раствора со значением рН от 2,3 до 4,0 за все время эксплуатации мембранных элементов не должна превышать 100 часов. Максимальное время воздействия растворов с рН $> 11,9$ для тех же условий не должно превышать 500 часов.

По таким неорганическим соединениям как CaSO₄, BaSO₄, SiSO₄ и CaF₂ в потоке реагента (концентрата) ограничивается содержание указанных примесей пропорционально произведению растворимости (ПР) соответствующей соли. При этом концентрация сульфата кальция «С_{ск}» в реагенте: $C_{ск} \leq 1 \cdot 10^{-3}$ или 1,5 ПР_{CaSO4}; сульфата бария: $C_{сб} \leq 50$ ПР_{BaSO4}; сульфата стронция: $C_{сс} \leq 10$ ПР_{SrSO4} и фторида кальция: $C_{CaF2} \leq \text{ПР}$.

Соединения кремниевой кислоты являются в природных водах слабодиссоциированными и способны к образованию трудноудаляемых отложений. Поэтому предельно допустимое содержание кремниевой кислоты (в пересчете на SiO₂) в камерах реагента (SiO₂)_р определяется по следующей формуле:

$$(\text{SiO}_2)_p = (\text{SiO}_2)_п \left(\frac{1 - \alpha \cdot \beta \cdot \gamma}{1 - \alpha} \right), \quad (2)$$

где (SiO₂)_п – содержание SiO₂ в поступающей воде, мг/л;

α – степень конверсии (превращение исходной воды в обессоленную), доли;

β – проскок SiO₂ в обессоленную воду (пермеат), доли;

γ – коррекция величин проскока в зависимости от рН, доли.

Основной загрязнитель мембран – карбонат кальция образуется за счёт сдвига карбонат-кальциевого равновесия в приведённой реакции



вправо из-за отсутствия селективности мембран по отношению к углекислому газу. Для снижения интенсивности этого процесса поддерживают отрицательное значение индекса Ланжелье или в обрабатываемую воду добавляют ингибиторы солеотложений.

Обычно для предотвращения осадкообразования применяют ингибиторы отложения солей, которые при определённых (предельных) степенях конверсии исключают образование осадков в камере ретентата. Эти предельные концентрации являются «управляемыми» за счёт изменения степени конверсии, предочистки воды или за счёт присадок ингибиторов. В настоящее время одной из самых сложных проблем при эксплуатации нанофильтрационных и обратноосмотических установок является предотвращение биозагрязнений мембран.

В нанофильтрационных и обратноосмотических аппаратах со спиральной навивкой мембран используются два типа спейсеров: более редкого плетения для турбулизации потока обрабатываемой воды (ретентата) и уменьшения поляризации мембран, и более частого плетения – для дистанционирования смежных мембран, исключения их контакта друг с другом под воздействием перепада давления между сторонами ретентата и пермеата. Спейсеры имеют, как правило, ромбовидную конфигурацию и выполняются из полипропиленовых нитей.

При поступлении потока обрабатываемой воды между мембранами могут образовываться отложения веществ органической природы и биообрастания. При образовании отло-

жений и развитии колоний бактерий в спейсерах образуются каналы, что уменьшает их сечение для прохода жидкости. Отложения на спейсерах и каналах вызывают увеличение «прокольного» перепада давления (вдоль спейсеров), а также снижение трансмембранного переноса, соответственно, производительности мембранных аппаратов.

Исследование процесса загрязнения является достаточно трудоемким процессом и требует привлечения сложных экспериментальных методов. В указанной работе для исследования загрязнения использовались: метод ядерного магнитного резонанса и сложные устройства дозирования отдельных компонентов, обеспечивающих рост биообрастаний и достаточно трудоёмкие аналитические процедуры.

В качестве субстрата (загрязнителя мембран) использовались добавки в питьевой воде NaCH_3COO , NaNO_3 и NaH_2PO_4 в соотношении 100:20:10, которые дозировались в обрабатываемую воду с расходом 0,03 л/ч при общем расходе обрабатываемой воды 16 л/ч. Лимитирующим фактором процесса загрязнения была концентрация органического углерода. Для оценки загрязнения мембран и накопления на их поверхности биомассы применялось обрабатывание мембран в ультразвуковой ванне в течении 2 мин., а затем поверхность мембран обрабатывалась реагентом «Vortex». После этого к пробе раствора добавлялся реагент, обеспечивающий люминесценцию. Сила излучения света определялось люменометром. Общий органический углерод (ТОС) накопленной биомассы определялся спектрометрически в инфракрасном диапазоне. Изменение параметров работы мембранных элементов на протяжении периода дозирования реагентов, интенсифицирующих биообрастания, показаны на рисунке 1.

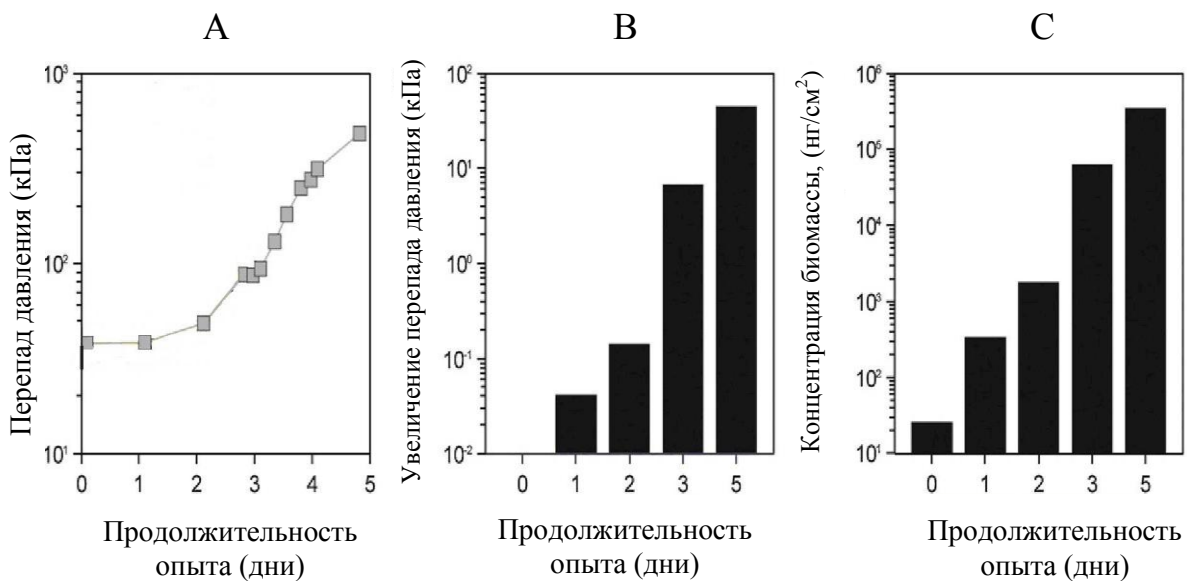


Рисунок 1 – Изменение параметров работы мембранных элементов: замеры осуществлялись параллельно в идентичных условиях каждый день с начала отсчета на протяжении 5 дней

Согласно приведенным данным, наиболее представительным методом контроля процесса загрязнения мембран биоотложениями является прирост перепада давления (B). При малейшем приросте перепада давления загрязнение мембран увеличивается на 3 порядка. При возрастании перепада давления в период времени 5 дней на порядок. При этом концентрация биомассы, накопленной на мембранах и спейсерах в течении 5 дней, увеличилась в несколько десятков тысяч раз (рисунок 1 C).

Интересно проследить влияние спейсеров на прирост перепада давления при загрязнении мембранных элементов (мембраны + спейсер) (рисунок 2).

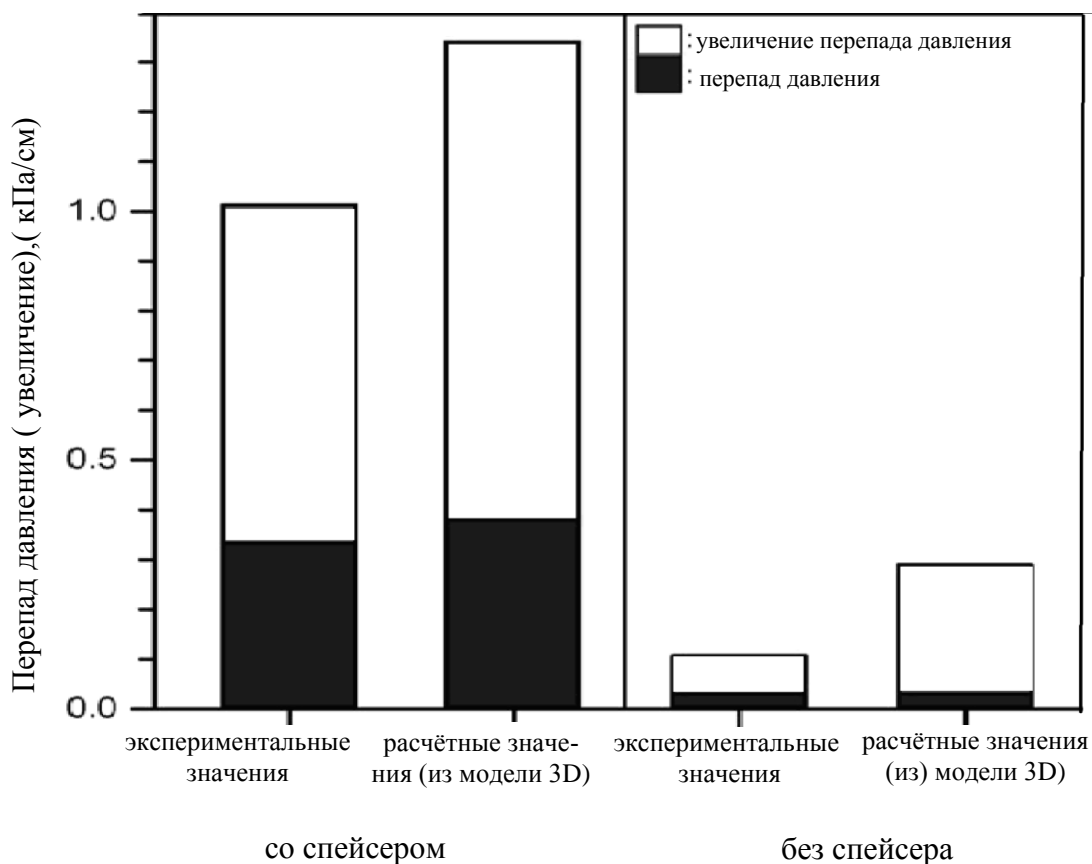


Рисунок 2 – Сравнение перепада давления и увеличения перепада давления с использованием и без использования спейсера во время проведения экспериментальных и модельных исследований

Показанные на рисунке 2 данные свидетельствуют о том, что рост биомассы происходит, в основном, на спейсерах. Прирост перепада давления на спейсерах в десять раз превышает перепад давления на мембранных элементах спейсеров.

При нанофильтрационной и обратноосмотической технологиях обессоливания воды эксплуатационные затраты сводятся в основном к расходу электрической энергии на эксплуатацию высоконапорных насосов. Расход электроэнергии зависит от трансмембранного перепада давления и предельного перепада давления на спейсерах (для наиболее распространенных мембранных элементов со спиральной навивкой). Трансмембранный перепад давления между ретентатом и пермеатом является основной составляющей общего перепада давления и зависит от осмотического давления раствора и удельного расхода воды через мембраны.

Общий поток пермеата рассчитывается из выражения:

$$Q = A \cdot \pi \cdot S \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot \left(P - \frac{\Delta P}{2} - \pi_i \right), \quad (4)$$

где A – проницаемость мембран;

S – площадь мембран, m^2 ;

P – давление, Pa ;

k_1 – фактор температуры воды на перенос;

k_2 – коэффициент, учитывающий влияние загрязнения мембран на коэффициент переноса.

Таблица 2 – Характеристики водных растворов поваренной соли (NaCl) [5]

Концентрация NaCl, г/л	Осмотическое давление, П, кПа	Динамическая вязкость, μ , мПа·с	Плотность, ρ , г/л	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^9$, м ² /с
0	0	0,882	957	1,51
2,5	189	0,895	999	1,497
5	380	0,898	1000	1,485
20	1550	0,918	1011	1,472
35	2763	0,939	1021	1,490
60	4882	0,976	1037	1,556

Удельный расход электрической энергии на обессоливание воды находится из выражения:

$$W = K \cdot P \cdot \rho \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1}{\eta_n} \cdot \frac{1}{\eta_m}, \quad (5)$$

где $K = 1,915 \cdot 10^{-3}$ кВт/л·м² для волоконных пермитеров фирмы Permaser;

P – давление в камерах реагента, кПа;

ρ – плотность воды, кг/л;

η_n – КПД насоса;

η_m – КПД мотора;

α – степень конверсии (безразмерная величина).

Из (4) и (5) видно, что загрязнение мембран приводит к снижению производительности обратноосмотических установок и повышению удельных расходов электрической энергии на обессоливание воды.

Выводы

1. Рассмотрены факторы, влияющие на надёжность работы обратноосмотических и ультрафильтрационных аппаратов.
2. Определено влияние отдельных типов загрязнений на мембранные процессы и рассмотрены методы устранения неблагоприятного влияния различных загрязнителей мембран.
3. Показано, что основным фактором, интенсифицирующим процессы загрязнения мембранных элементов за счёт биообрастания, является наличие спейсеров.
4. Контроль процессов загрязнения мембранных элементов при их обрастании наиболее целесообразно осуществлять по приросту перепада давления.

Список литературы

1. Высоцкий С.П. Мембранная и ионитная технологии водоподготовки в энергетике / С.П. Высоцкий. – К.: Техніка, 1989. – 176 с.
2. Высоцкий С.П. Загрязнение мембран в обратноосмотических установках и методы продления ресурса мембран / С.П. Высоцкий, К.В. Айрапетян. – С. 189–195.
3. Permaser. Products Engineering Manual. – Du Pont Company, Wilmington, DE 19898, Du Pont, 1992.
4. Vrounwenvelde J. S. Biofouling in spiral wound membrane systems: Three – dimensional CFD model based evaluation of experimental data / J.S. Vrounwenvelde, C. Picioreanu, J.C. Kruithof, M.C.M. van Loosdrecht // Journal of Membrane Science. – 2009. – July. – С. 73–76.
5. Andrea Achilli. Power generation with pressure retarded osmosis: an experimental and theoretic investigation. / Andrea Achilli, Tzahi Y. Cath, Amy E. Childress // Journal of Membrane Science. – 2009. – September. – С. 43–45.

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

Стаття надійшла до редакції 04.01.12
© Высоцкий С. П., Заика В. Г. 2011