Лекция 8. Мембранные технологии обработки воды

8.1 Общие положения

Ужесточение требований к сбросным водам ВПУ определило развитие безреагентных методов очистки воды, среди которых наиболее разработаны для практического использования мембранные методы, такие как *обратный осмос* (гиперфильтрация), *ультрафильтрация* и *электродиализ.* В основе всех мембранных технологий лежит перенос примесей или растворителя (воды) через мембраны. Природа сил, вызывающих такой перенос, и строение мембран в названных процессах различны. При использовании сил давления при гипер- и ультрафильтрации мембраны должны пропускать молекулы воды, задерживая в максимальной степени ионы и молекулы примесей. При использовании электрических сил в электродиализном методе мембраны должны быть проницаемы для ионов и не должны пропускать молекулы воды.

По сравнению с другими мембранные методы имеют следующие преимущества:

1) отсутствие фазовых переходов при отделении примесей от раствора позволяет сводить к минимуму расход энергии на осуществление процессов;

2) если исключить технологию очистки мембран, то процессы носят непрерывный характер;

3) их можно использовать без добавок химических реагентов, а если последние и вводятся, то в минимальных количествах;

4) не требуется специальный подогрев обрабатываемой воды;

5) аппараты для реализации мембранных процессов относительно просты в конструктивном исполнении и не имеют движущихся частей;

6) расход энергии, необходимой для осуществления мембранных технологий, обычно не превышает 4 – 6.5 (кВт·ч) на 1 $м^3$ обрабатываемой воды;

7) отечественная промышленность накопила значительный опыт при реализации мембранных технологий как при использовании зарубежных, так и отечественных установок.

8.2 Технология обратного осмоса и ультрафильтрации

Понятие "обратный осмос" показывает обратимость естественного (прямого) осмоса. Последний характеризуется самопроизвольным переходом растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор. Проиллюстрируем процессы прямого и обратного осмоса схемой, приведенной на (рис. 8.1). Если чистую воду и водный раствор какого-либо неорганического вещества поместить в два отсека по обе стороны полупроницаемой мембраны, способной пропускать только молекулы H_2O, то в такой системе будет наблюдаться следующее. Из-за разности давления (концентрации) молекул H_2O в разных отсеках происходит переход молекул воды в объем с их меньшей концентрацией, т.е. в отсек солевого раствора, объем которого постепенно увеличивается, раствор разбавляется, разность давлений уменьшается, тормозя дальнейший перенос молекул H_2O. В состоянии равновесия уровни в обеих частях ячейки не будут изменяться, а установившееся гидростатическое давление определяется как осмотическое давление раствора (рис. 8.1, б).

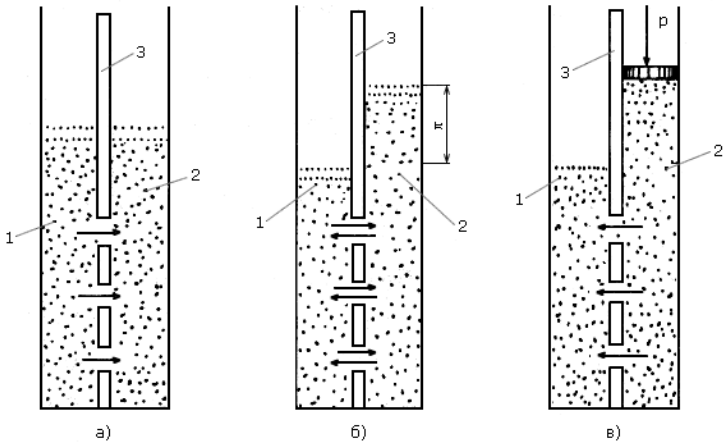

Рис. 8.1. Принципиальная схема прямого и обратного осмоса:
а - начало осмотического переноса;
б - равновесное состояние;
в - обратный осмос;
1 - пресная вода;
2 - соленая вода;
3 - мембрана;
р - осмотическое давление раствора.

Осмотическое давление раствора р определяется согласно закону Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{i \cdot R \cdot T \cdot C}{M}, \qquad (8.1)$$

где i - коэффициент Вант-Гоффа, R - универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль·К); T - температура раствора, К; C - концентрация растворенного вещества, г/дм^3; M – масса 1 моля растворенного вещества, г.

Коэффициент Вант-Гоффа равен среднему суммарному числу частиц, образующихся при электролитической диссоциации одной молекулы:

$$i = 1 + (n - 1) \cdot a, \qquad (8.2)$$

где n - общее число ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы, a - степень диссоциации растворенного вещества. Для хорошо растворимых веществ в разведенных растворах диссоциацию можно считать полной, и в этих случаях коэффициент Вант-Гоффа можно использовать как целую величину, соответствующую числу образовавшихся ионов (например, для NaCl $i = 2$).

Из (8.1) следует, что осмотическое давление раствора зависит от химической природы растворенного вещества и его концентрации. Например, для раствора NaCl концентрацией 35 г/дм^3 (примерно равной солесодержанию океанской воды) при $T = 293$ К осмотическое давление:

$$\pi = \frac{2 \cdot 8.31 \cdot 293 \cdot 35}{58.5} = 2.9, \text{ МПа}$$

Если со стороны раствора приложить внешнее давление, превышающее осмотическое, то скорость перехода молекул воды из раствора через полупроницаемую мембрану будет большей, чем в раствор. Это приведет к получению чистой воды в отсеке за мембраной и концентрированию примесей в растворе, к которому приложено внешнее давление (рис. 8.1, в). Принципиальная схема процесса обратного осмоса приведена на рис. 8.2.

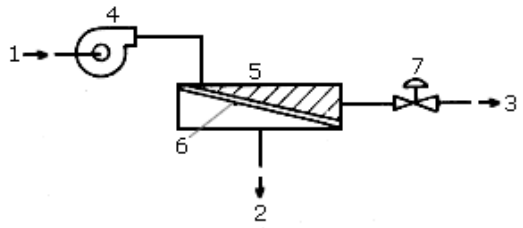

Рис. 8.2. Принципиальная схема обратноосмотической установки:
1 - высокоминерализованная обрабатываемая вода; 2 - очищенная вода; 3 - концентрат (сбросная вода); 4 - насос высокого давления; 5 – модуль обратного осмоса; 6 – полупроницаемая мембрана; 7 – выпускной клапан

В растворах, содержащих высокомолекулярные вещества с максимальным размером молекул 0.5 мкм и их массой не более 500 г/моль, осмотическое давление составляет 0.5 МПа при концентрации раствора 100 г/дм^3. Для разделения таких растворов применяют процесс ультрафильтрации на специальных мембранах, пропускающих не только молекулы воды, но также ионы и молекулы низкомолекулярных соединений. На практике применяют давление от 1.2 до 8.0 Мпа при обратном осмосе и от 0.2 до 0.6 МПа при ультрафильтрации.

Обратный осмос и ультрафильтрация принципиально отличны от процессов фильтрования, так как при их реализации образуется не осадок, как при фильтровании, а лишь два раствора с различными концентрациями примесей, однако для достижения длительного срока службы полупроницаемых мембран необходима предварительная достаточно полная очистка воды от коллоидных и грубодисперсных примесей.

Механизм осмотических и ультрафильтрационных процессов базируется на капиллярно-фильтрационной модели, согласно которой в полупроницаемой мембране имеются поры диаметром, достаточным для прохода молекул воды ($d_{H2O} = 0.276$ нм), но недостаточным для прохождения гидратированных ионов ($d > 0.5$ нм) и молекул растворенных веществ. Из-

за невозможности создания мембран с одинаковыми размерами пор (изопористых), в промышленных мембранах имеется часть более крупных пор, через которые могут проникать гидратированные ионы, что снижает *селективность* (избирательность) процессов переноса. Опыт эксплуатации установок обратного осмоса (табл. 8.1) показал, что порядок задержки ионов полупроницаемыми мембранами соответствует ряду селективности обмена ионов на ионитах, т.е. связан с возрастанием степени гидратации ионов.

Результаты обработки воды с солесодержанием 6500 мг/дм^3 на обратноосмотической установке при р = 2,2 МПас 50 %-ным выходом очищенной воды

Таблица 8.1 Показатели	Концентрация ионов в воде, мг/дм^3	
	После предварительной обработки	После установки обратного осмоса
Ca^{2+}	750	10
Mg^{2+}	850	14
Na^{+}	970	48
HCO_3^{-}	85	50
SO_4^{2-}	600	14
Cl^{-}	3280	160
PO_4^{3-}	4.6	-
Общее солесодержание, мг/дм^3	6540	296
Показатель pH	6.2	6.2
Электрическая проводимость, мкСм/см	12000	550

Эффективность технологии обратного осмоса определяется свойствами полупроницаемых мембран, которые должны характеризоваться высокими разделяющей способностью (солезадержанием) и удельной проницаемостью, быть химически стойкими и механически прочными, иметь низкую стоимость и достаточный (до 5 лет) срок службы без ухудшения технологических характеристик. Этим требованиям удовлетворяют полимерные мембраны, изготовляемые из ацетилцеллюлозы или из ароматических полиамидов. Последние характеризуются более низкой удельной производительностью, но более устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает их большую долговечность (табл. 8.2).

Физико-химические свойства полупроницаемых мембран

Таблица 8.2 Показатель	Мембраны из ароматического полиамида	Мембраны из ацетилцеллюлозы
Давление, МПа		
нормальное рабочее	2.8	3.0 - 4.2
максимальное обратное обработанной воды	0.35	-

Максимальная температура, °С		
рабочая	35	30
хранения	40	30
Допустимое значение pH	4 - 11	4.5 - 6.5
Подверженность гидролизу	Не подвержена	Очень чувствительна
Степень воздействия бактерий	Не подвержена	Очень чувствительна
Непрерывная доза свободного хлора при pH £ 8, мг/дм^3	0.25	0.5 - 1
Степень воздействия других окислителей	Очень чувствительна	Средне чувствительна
Срок службы, лет	3 - 5	2 - 3
Солезадержание, %	90 - 95	90 - 95

Обратноосмотические мембраны имеют асимметричную структуру и состоят из двух слоев (рис. 8.3) верхнего, активного толщиной до 0.30 мкм, представляющего собой собственно разделяющую часть мембраны, и нижнего, крупнозернистого толщиной 100 - 200 мкм, который является подложкой и обеспечивает механическую прочность мембраны. Среди важнейших технологических показателей полупроницаемых мембран используются следующие: проницаемость (удельная производительность) и селективность. Условия работы обратноосмотических установок определяются коэффициентом выхода фильтрата.

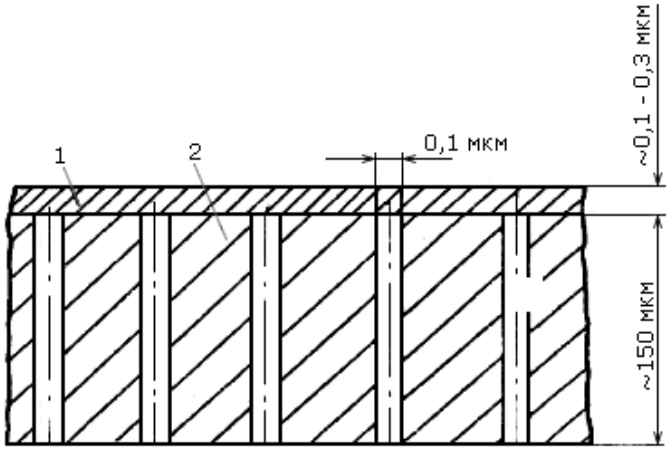

Рис. 8.3. Строение полупроницаемой мембраны:
1 - активный слой;
2 - поддерживающий слой

Проницаемость мембран G, дм^3/(м^2·сут), (выражается количеством фильтрата $V_ф$, получаемого с единицы поверхности мембраны F в единицу времени t):

$$G = V_ф/(F \cdot t) \qquad (8.3)$$

Проницаемость зависит от состава обрабатываемого раствора, внешнего давления и типа мембраны.

Селективность мембран j, %, в процессе разделения определяется выражением:

$$\varphi = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100 = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100, \quad (8.4)$$

где C_1 и C_2 - концентрации растворенного вещества соответственно в обрабатываемой и обработанной водах.

Следует отметить, что увеличение селективности мембран, как типов МГА на основе ацетилцеллюлозы, так и типов МГП на основе ароматических полиамидов, неизбежно приводит к снижению их проницаемости (табл. 8.3) поэтому при практическом использовании мембран учитываются эти их альтернативные свойства.

Технологические характеристики полупроницаемых мембран

Таблица 8.3 Марка мембраны	Селективность по NaCl, 5 г/дм^3, %	Проницаемость при p = 5 МПа, дм^3/(м^2·сут)
МГА-80	80	600
МГА-90	90	350
МГА-100	97.5	250
МГП-80	75	490
МГП-90	90	290
МГП-100	98	150

Для ультрафильтрации применяются полиэлектролитные мембраны, которые по структуре аналогичны обратноосмотическим мембранам, но имеют относительно большой диаметр пор (более 150 нм).

Коэффициент выхода фильтрата $k_{в.ф.}$ характеризует работу обратноосмотических установок и представляет собой отношение расхода очищенной воды $Q_ф$ к расходу воды, поданной на установку $Q_{исх}$:

$$k_{в.ф.} = \frac{Q_ф}{Q_{исх}} \cdot 100. \quad (8.5)$$

Значение $k_{в.ф.}$ выбирается исходя из следующих положений. При обработке воды обратным осмосом происходит концентрирование примесей. Поэтому необходимо избегать осаждения любых растворенных веществ, содержащихся в концентрате, иначе в системе могут быстро образоваться отложения. Содержание веществ в концентрате непосредственно связано с $k_{в.ф.}$. Если пренебречь содержанием солей, прошедших через мембрану, то содержание веществ в концентрате $C_к$ будет определятся как:

$$C_к = \frac{100 \cdot C_1}{100 - k_{в.ф}}, \quad (8.6)$$

Поэтому, если $k_{в.ф.} = 75\%$, то $C_к = 4 \cdot C_1$. Оптимальное значение $k_{в.ф.}$ может быть определено на основе химического анализа исходной воды, выбора метода ее предочистки, характеристик и технологии очистки собственно мембран.

Современные промышленные обратноосмотические установки выпускаются двух типов: со *спиралевидными (рулонными)* мембранами и с мембранами в виде *полых волокон* с

внутренним диаметром от 25 до 80 мкм. Установки состоят из большого числа модулей, которые соединяют в блоки по определенной схеме. В аппарате рулонного типа (рис. 8.4) мембраны размещаются по границам слоев поропластов (рис. 8.5), один из которых 5 предназначен для подвода исходной воды к мембране, а другой 4 - для отвода фильтрата. Каждый такой рулон образует рулонный фильтрующий элемент (РФЭ). Такие РФЭ располагаются в кожухе, по оси которого установлена перфорированная трубка для отвода фильтрата. Из таких модулей собирается аппарат заданной производительности. Исходная вода под давлением подается через распределительное устройство в кожух к разделяющим слоям поропласта, просачивается через мембрану и стекает по внутреннему слою поропласта (дренажи) к перфорированной трубке. Для исключения попадания концентрата в фильтрат концы каждых двух мембран склеивают.

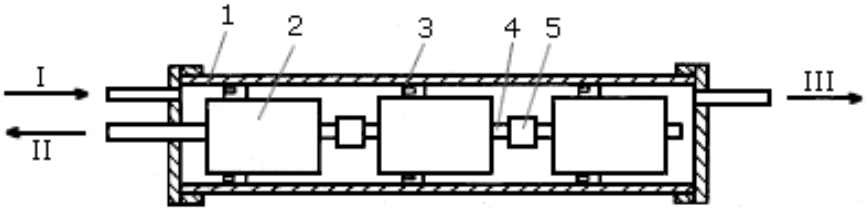

Рис. 8.4. Обратноосмотический аппарат рулонного типа: 1 - корпус; 2 - рулонный фильтрующий элемент; 3 - уплотняющее; 4 - водоотводная трубка; 5 - муфта; I - исходная вода; II - фильтрат; III - концентрат

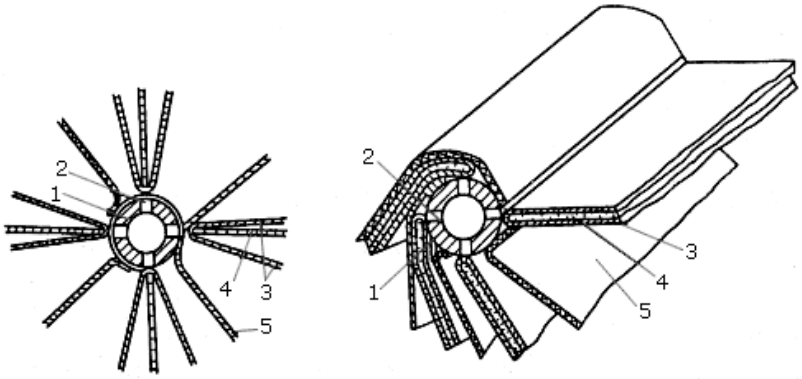

Рис. 8.5. Рулонный фильтрующий элемент:
1 - водоотводящая трубка;
2 - щель;
3 - мембраны;
4 - дренажное устройство;
5 - турболизатор – разделитель

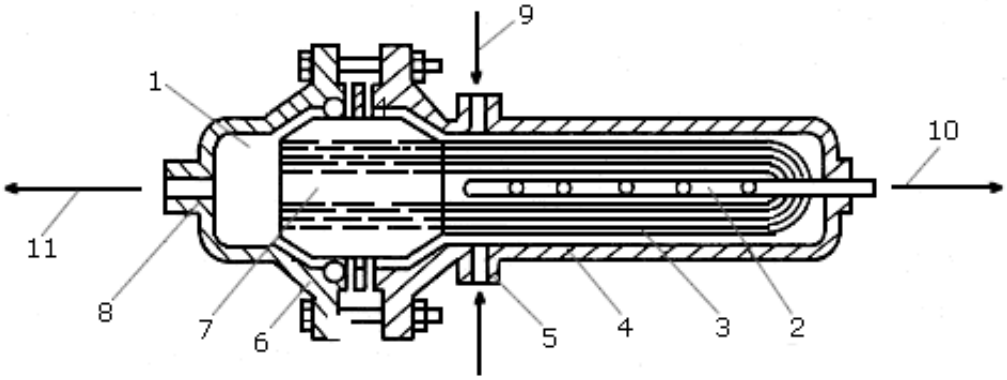

Рис. 8.6. Модуль с U-образной укладкой полых волокон: 1 – сборная камера; 2 - перфорированная трубка; 3 - пучок полых волокон; 4 - корпус; 5 ,8 - патрубки; 6 - фланец; 7 - концевой блок; 9 - вход обрабатываемой воды; 10 - выход концентрата; 11 - выход фильтрата

Модуль с U-образной укладкой полых волокон, являющихся полупроницаемыми мембранами (рис. 8.6), состоит из цилиндрического корпуса, имеющего штуцера для подвода исходной воды и отвода фильтрата и концентрата. Концы волокон, находящиеся в эпоксидном замке, открыты, и через них из центрального канала фильтрат попадает в сборную камеру и выводится из модуля. Сырая вода под давлением распределяется радиально и по всей длине модуля. Характеризуя модуль типа "Пермасен В-9", отметим, что при

длине корпуса 1.2 м и диаметре 0.25 м он содержит несколько сотен тысяч полых волокон из полиамида с наружным/внутренним диаметром 85/42 мкм, которые при селективности 90% обеспечивают производительность 2.2 $м^3$/ч при коэффициенте выхода фильтрата 75%.

Установки обратного осмоса используются как в схемах ВПУ, так и для очистки сточных вод. Для работы таких аппаратов требуется тщательная очистка воды от коллоидных и грубодисперсных примесей, для чего на предочистке используются кроме насыпных также и другие типы механических фильтров (сетчатые, намывные, гильзовые и т.п.).Установки комплектуются также системой химической и биологической очистки мембран, приборами и устройствами автоматики.