

# Баромембранные методы водоподготовки

## Состав группы методов

Деминерализация воды ионным обменом и термическая деминерализация (дистилляция) позволяют опреснять воду, почти полностью обессоливать ее. Однако применение этих методов выявило наличие *недостатков*: необходимость регенерации, громоздкое и дорогое оборудование, дорогие иониты и др. В связи с этим быстрое распространение получили баромембранные методы обработки воды.

Группа баромембранных методов включает в себя обратный осмос, микрофильтрацию, ультрафильтрацию и нанофильтрацию.

**Обратный осмос** (размеры пор 1–15 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) применяется для деминерализации воды, задерживает практически все ионы на 92–99%, а при двухступенчатой системе и до 99,9%.

**Нанофильтрация** (размеры пор 10–70 Å, рабочее давление 0,5–8,0 МПа) используется для отделения красителей, пестицидов, гербицидов, сахарозы, некоторых растворенных солей, органических веществ, вирусов и др.

**Ультрафильтрация** (размеры пор 30–1000 Å, рабочее давление 0,2–1,0 МПа) применяется для отделения некоторых коллоидов (кремния, например), вирусов (в том числе полиомиелита), угольной сажи, разделения на фракции молока и др.

**Микрофильтрация** (размеры пор 500–20000 Å, рабочее давление от 0,01 до 0,2 МПа) используется для отделения некоторых вирусов и бактерий, тонкодисперсных пигментов, пыли активных углей, асбеста, красителей, разделения водо-масляных эмульсий и т.п.

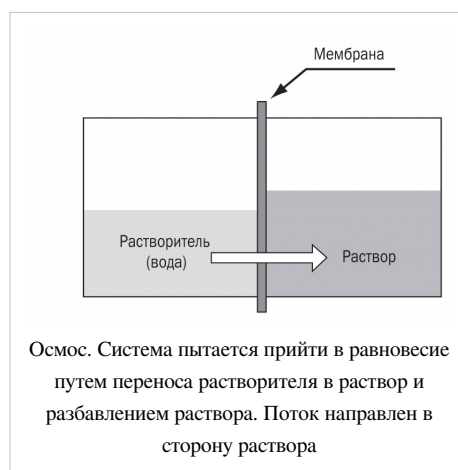
Чем более крупные поры образованы в мембране, тем более понятен процесс фильтрации через мембрану, тем более он по физическому смыслу приближается к так называемому механическому фильтрованию.

Промежуточную группу образуют так называемые трековые мембраны, получаемые посредством облучения на циклотроне лавсановых (полиэтилентерефталатных) пленок потоком тяжелых ионов. После воздействия на пленку ультрафиолетовыми лучами и травлением щелочью в пленке образуются поры диаметром 0,2–0,4 мкм (в основном 0,3 мкм).

## Обратный осмос

Метод **обратного осмоса** возник в 1953 г., когда Рейдом и Бретоном (США) были открыты полупроницаемые свойства ацетилцеллюлозных мембран. Технология производства полупроницаемых мембран была усовершенствована Маникьяном (США), разработавшим способ промышленного изготовления мембран из раствора ацетилцеллюлозы в ацетоне и формамиде. В дальнейшем были изготовлены мембраны, которые можно длительное время хранить в сухом виде, а также мембраны в виде полых волокон и составные (композитные) мембраны. Качество мембран постепенно совершенствуется, ассортимент расширяется.

*Обратный осмос* – один из наиболее перспективных методов обработки воды, преимущества которого заключены в малых энергозатратах, простоте конструкций аппаратов и установок, малых их габаритах и простоте эксплуатации; применяется для обессоливания вод с солесодержанием до 40 г/л, причем границы его использования постоянно расширяются.



### Сущность метода

Если растворитель и раствор разделить полупроницаемой перегородкой, пропускающей только молекулы растворителя, то растворитель начнет переходить через перегородку в раствор до тех пор, пока концентрации растворов по обе стороны мембраны не выравняются. Процесс самопроизвольного перетекания веществ через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации (частный случай – чистый растворитель и раствор), называется осмосом (от греч.: *osmos* – толчок, давление).

Если над раствором создать противодействие, скорость перехода растворителя через мембрану уменьшится. При установлении равновесия отвечающее ему давление может служить количественной характеристикой явления обратного осмоса. Оно называется *осмотическим давлением* и равно тому давлению, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его в равновесие с чистым растворителем, отделенным от него полупроницаемой перегородкой.

Применительно к системам водоподготовки, где растворителем является вода, процесс обратного осмоса можно представить следующим образом: если со стороны протекающей через аппарат природной воды с некоторым содержанием примесей приложить давление, превышающее осмотическое, то вода будет просачиваться через мембрану и скапливаться по другую ее сторону, а примеси – оставаться с исходной водой, их концентрация будет увеличиваться.

Некоторые гипотезы, предложенные для объяснения процесса обратного осмоса.

### Ситовая гипотеза

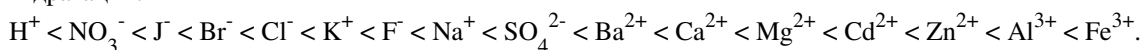
Размеры молекул воды меньше молекул и ионов всех веществ, находящихся в воде, – растворенных, коллоидов, неионогенных. Диаметр пор мембраны должен быть меньше суммы удвоенной толщины пограничного слоя на мембране и диаметра задерживаемого иона. В противном случае гидратированный ион может пройти через пору, при этом гидратная оболочка иона и пограничный слой воды будут частично обмениваться молекулами  $H_2O$ . Здесь проявятся еще и необычные свойства тонких слоев (капилляров), в которых вода изменяет и плотность, и другие физические свойства.

При рассмотрении сущности обратного осмоса, вероятно, нет смысла говорить о порах как аналогах неких туннелей в мембране. Скорее всего, ионы и молекулы воды проходят через пустоты в молекулярной структуре материала мембраны.

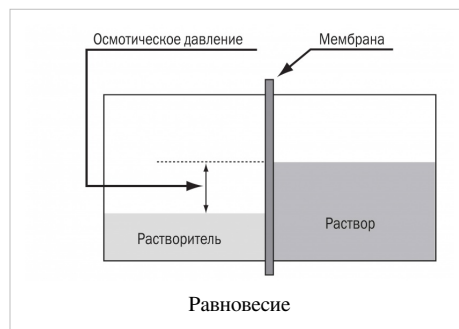
### Энергетическая гипотеза

«Протискивание» молекул примесей через мембраны обусловлено энергией гидратации частиц примесей. Процесс этот тем легче, чем меньше энергия гидратации.

Способность мембран задерживать ионы растворенных веществ совпадает с рядом увеличения их энергии гидратации:



Лучше всех задерживаются (труднее проходят или вовсе не проходят через поры) многовалентные ионы. Могут пройти, кроме молекул  $H_2O$ , гидратированные ионы  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , чьи размеры сопоставимы с



размерами молекул  $H_2O$ . Радиус молекулы  $H_2O$  – 1,36 Å.

### Капиллярно-фильтрационная (сорбционная) гипотеза

Предполагается, что слой воды перед мембраной, имеющий толщину нескольких десятков молекул, и вода внутри пор имеют пониженную растворяющую способность по сравнению с исходной водой, и поэтому ионы примесей не проходят через поры, так как растворитель (капиллярная и пленчатая вода) их плохо растворяет.

Каждая из гипотез сводится к действию определенного фактора, считающегося в данной гипотезе основным. Конечно, нужно рассматривать весь комплекс факторов, зависящий от условий процесса.

Есть и другие предположения с разной степенью обоснованности.

На практике мембраны обычно не обладают идеальной полупроницаемостью и наблюдается некоторый переход через мембрану растворенного вещества. В этом случае движущая сила  $\Delta P$  определяется выражением:

$$\Delta P = P - (\pi_1 - \pi_2) = P - \Delta \pi$$

где  $P$  – избыточное (рабочее) давление над исходным раствором;  $\pi_1$  – осмотическое давление раствора;  $\pi_2$  – осмотическое давление фильтрата, прошедшего через мембрану.

Осмотические давления растворов могут достигать десятков МПа. Рабочее давление в обратноосмотических установках должно быть значительно больше, поскольку их производительность определяется движущей силой процесса – разностью между рабочим и осмотическим давлением. Так, при осмотическом давлении 2,45 МПа для морской воды, содержащей 3,5% солей, рабочее давление в опреснительных установках рекомендуется поддерживать на уровне 6,85–7,85 МПа.

### Ультрафильтрация

**Ультрафильтрация** – процесс мембранного разделения, а также фракционирования и концентрирования растворов. Он протекает под действием разности давлений (до и после мембраны) растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений.

Ультрафильтрация заимствовала у обратного осмоса способы получения мембран, а также во многом подобна ему и по аппаратному исполнению. Отличие заключается в гораздо более высоких требованиях к отводу от мембранной поверхности концентрированного раствора вещества, способного формировать в случае ультрафильтрации гелеобразные слои и малорастворимые осадки. Ультрафильтрация по схеме ведения процесса и параметрам – промежуточное звено между фильтрованием и обратным осмосом.

Технологические возможности ультрафильтрации во многих случаях гораздо шире, чем у обратного осмоса. Так, при обратном осмосе, как правило, происходит общее задержание почти всех частиц. Однако на практике часто возникает задача селективного разделения компонентов раствора, то есть фракционирования. Решение этой задачи является очень важным, поскольку возможны отделение и концентрирование весьма ценных или редких веществ (белки, физиологически активные вещества, полисахариды, комплексы редких металлов и т.д.).

Ультрафильтрацию в отличие от обратного осмоса используют для разделения систем, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя. Например, для водных растворов принимают, что ультрафильтрация применима тогда, когда хотя бы один из компонентов системы имеет молекулярную массу от 500 и больше.

Движущей силой ультрафильтрации является разность давлений по обе стороны мембраны. Обычно ультрафильтрацию проводят при сравнительно невысоких давлениях: 0,3–1 МПа.

В случае ультрафильтрации значительно повышается роль внешних факторов. Так, в зависимости от условий (давление, температура, интенсивность турбулизации, состав растворителя и т.д.), на одной и той же мембране можно добиться полного разделения веществ, невозможного при другом сочетании параметров. К ограничениям ультрафильтрации относятся: узкий технологический диапазон – необходимость точного поддержания условий процесса; сравнительно невысокий предел концентрирования, который для гидрофильных веществ обычно не превышает 20–35%, а для гидрофобных – 50–60%; небольшой (1–3 года)

срок службы мембран вследствие осадкообразования в порах и на их поверхности. Это приводит к загрязнению, отравлению и нарушению структуры мембран или ухудшению их механических свойств.

## Мембраны

Определяющими при реализации мембранных методов являются разработка и изготовление полупроницаемых мембран, отвечающих следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость к действию компонентов разделяемой системы;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- низкая стоимость.

В настоящее время на рынке есть мембраны двух основных типов, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы (смесь моно-, ди- и триацетата) и ароматических полиамидов.

Для ацетилцеллюлозных мембран характерна высокая удельная производительность. По форме мембраны подразделяются на трубчатые, листовые (спирально свернутые) и выполненные в виде полых волокон.

Полиамидные мембраны имеют более низкую удельную производительность. Их выпускают в виде рулонных элементов, что позволяет обеспечить максимальную площадь поверхности на единицу объема, которая примерно в 15 раз больше, чем у элементов в плоских конструкциях.

Важно отметить: полиамидные мембраны очень устойчивы к воздействию химических и биологических факторов, что обеспечивает большую долговечность их по сравнению с ацетилцеллюлозными мембранами, гидролиз которых неизбежен, хотя и может быть сведен к минимуму, если строго контролировать значение pH и температуру.

Есть также мембраны, предназначенные специально для обработки морской воды. Изготовленные из тех же полимеров, они имеют более плотную структуру, позволяющую им обессоливать в одну стадию растворы, подобные морской воде и содержащие несколько десятков граммов солей в 1 л. С 1975 г. применение полиамидных мембран послужило толчком для создания ряда промышленных установок для получения деминерализованной воды.

Современные обратноосмотические мембраны – композитные – состоят из нескольких слоев. Общая толщина – 10–150 мкм, причем толщина слоя, определяющего селективность мембраны, не более 1 мкм.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют два показателя процесса: коэффициент задержания растворенного вещества (селективность), определяемый как

$$R = 1 - c/c' \text{ или } R = (1 - c/c') \cdot 100\%.$$

и производительность (объемный поток) через мембрану

$$J_v = \Delta q / S \Delta t.$$

( $c'$  и  $c$  – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и в фильтрате;  $\Delta q$  – объем фильтрата, прошедшего через мембрану площадью  $S$  за время  $\Delta t$ ).

Оба этих показателя неоднозначно характеризуют полупроницаемые свойства мембраны, так как в значительной степени зависят от условий процесса (давление, гидродинамическая обстановка, температура и т.д.).

## Мембранные аппараты и установки

К аппаратам для осуществления баромембранных процессов в промышленных масштабах предъявляются требования, определяемые возможностью их изготовления и условиями эксплуатации.

Аппараты для осуществления баромембранных процессов должны иметь большую поверхность мембран в единице объема аппарата и быть простыми в сборке и монтаже ввиду необходимости периодической смены мембран. При движении по секциям и элементам аппарата жидкость должна равномерно распределяться над мембранной поверхностью и иметь достаточно высокую скорость течения для уменьшения влияния концентрационной поляризации. Перепад давления в аппарате должен быть, по возможности, небольшим. Необходимо выполнение всех требований, связанных с работой аппаратов при повышенных давлениях: обеспечение механической прочности, герметичности и т.д.

Создать аппарат, в полной мере удовлетворяющий всем требованиям, по-видимому, невозможно. Поэтому для каждого конкретного процесса разделения следует подбирать конструкцию, обеспечивающую наиболее выгодные условия проведения именно этого процесса. Четыре основных типа аппаратов по способу укладки мембран:

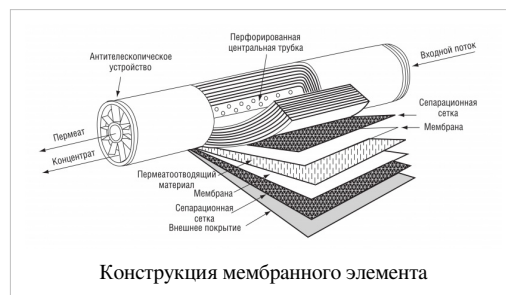
- «фильтр-пресс» с плоскокамерными фильтрующими элементами;
- с трубчатыми фильтрующими элементами;
- с рулонными или спиральными фильтрующими элементами;
- с мембранами в виде полых волокон.

**Плоскокамерные:** мембранный элемент состоит из двух плоских мембран с расстоянием между ними 1,5–5,0 мм. В этом промежутке расположен пористый или сетчатый дренажный материал. Плотность упаковки мембран (поверхность, приходящаяся на единицу объема аппарата) невысока и равна 60–300 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>. Поэтому аппараты такого типа имеют малую производительность. Они применяются там, где потребность в деминерализованной воде невелика.

**Трубчатые** аппараты состоят из пористых трубок диаметром 5–20 мм. Материал, который служит мембраной, наносится на поверхность трубки (внутреннюю или наружную). Плотность упаковки у такого типа аппаратов также небольшая: 60–200 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

**Рулонные:** мембранный элемент имеет вид пакета, три кромки которого герметизированы, а четвертая крепится к перфорированной трубке для отвода очищенной воды – пермеата (фильтрата). По окружности трубки таких пакетов несколько, все они вместе с сетками накручиваются на трубку. Разделяемая вода движется в продольном направлении по межмембранным каналам, а пермеат поступает в отводящую трубку. Хотя плотность упаковки таких аппаратов высока (300–800 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>), из-за сложности изготовления они применяются в основном на среднем и большом производстве.

**Волоконные:** мембранный элемент имеет вид полого волокна. Аппарат представляет собою цилиндр, заполненный пучком пористых полых волокон с наружным диаметром 80–100 мкм и толщиной стенки 15–30 мкм. Разделяемая вода омывает наружную поверхность волокна, а по его внутреннему каналу выводится пермеат. Обладая очень большой плотностью упаковки – до 20000 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, эти аппараты широко используются в опреснительных установках, например, при получении питьевой воды из морской воды и рассолов.



Следует отметить, что установки состоят из большого числа унифицированных фильтрующих элементов или модулей, которые соединяют в батареи по определенной схеме. По этой причине их можно легко наращивать до требуемой (любой) производительности.

В простейшем варианте модули собирают по параллельной схеме. В этом случае все они работают в одинаковых условиях: при одном и том же давлении и коэффициенте выхода фильтрата. Такая система пригодна для большинства установок низкой производительности. Два манометра, расположенные на входе и на выходе установки, обеспечивают возможность непрерывного измерения и регулирования перепада давления в системе. Два расходомера, измеряющие, соответственно, расходы обрабатываемой воды и концентрата, показывают коэффициент выхода фильтрата, регулируемого двумя клапанами.

Часто применяют и другие схемы установок. Например, чтобы увеличить коэффициент выхода фильтрата, может быть использовано последовательное соединение модулей. Раствор концентрата из первой ступени служит исходной водой для второй ступени. Промежуточного насоса не требуется, поскольку давление на выходе из первой ступени незначительно отличается от давления на впуске во вторую ступень (потери напора – 0,2–0,3 МПа). Системы такого типа обычно называют «ступенчатым концентратором». Они способны обеспечивать коэффициент выхода фильтрата 70–90% (для двухили трехступенчатых установок) без заметного увеличения коэффициента поляризации.

Пример для рулонных установок. Каждый стандартный рулонный мембранный элемент дает примерно 15% пермеата. Увеличение полезной производительности аппарата и системы в целом достигается компоновкой элементов в модули, содержащие от 1 до 9 расположенных последовательно друг за другом элементов. Из каждого элемента пермеат поступает в сборную трубку, а концентрат направляется в следующий элемент, то есть по пермеату модули установлены параллельно, а по концентрату – последовательно.

В других случаях, например для производства ультрачистой воды, может быть использована двухступенчатая обработка. Очищенная вода с первой ступени подается насосом на вторую ступень, где повторно обессоливается, чем достигается более глубокая степень деминерализации. Экономичность сооружений оптимизируется также за счет включения аппаратов последовательно, за счет рециркуляции и пермеата, и концентрата – смешивания того или иного потока с исходной водой.

## Концентрационная поляризация

При обессоливании раствора из-за переноса растворителя-воды через мембрану у ее поверхности увеличивается концентрация растворенных веществ по сравнению с их содержанием в объеме исходного раствора. Такое явление называется **концентрационной поляризацией**.

Из-за повышения концентрации растворенных веществ у поверхности мембраны снижаются ее селективность и удельная производительность. Поскольку отношение концентраций растворенных веществ у поверхности мембраны и в объеме разделяемого раствора экспоненциально возрастает с увеличением удельной производительности, концентрационная поляризация может стать фактором, лимитирующим проницаемость мембран. При повышенной концентрации веществ у разделяющей поверхности мембраны последняя может частично разрушаться или модифицироваться. И усилия, направленные на создание новых высокопроизводительных мембран, могут оказаться напрасными, если одновременно не предпринимать мер, снижающих негативное воздействие концентрационной поляризации. Для этого, как правило, применяют способы, связанные с интенсификацией массопередачи от поверхности мембран в объем потока исходного раствора, что имеет целью выравнивание концентрации у поверхности мембраны и в объеме раствора. Такие меры обычно сводятся к следующему:

- повышению температуры раствора;
- перемешиванию:
  1. с подведением механической энергии: перемешивание мешалками, вибрация мембраны, пульсация разделяемого раствора;
  2. без механической энергии: увеличение скорости, обращение потока, усиление естественной конвекции;

- изменению конфигурации каналов: короткие каналы, узкие каналы, турбулизирующие вставки;

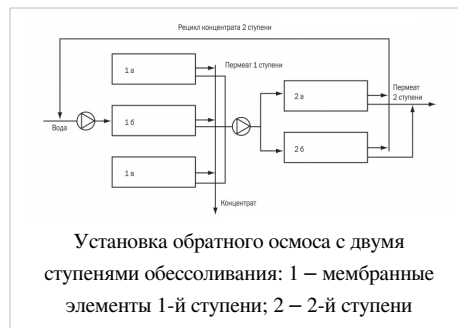
Упомянутые способы уменьшения концентрационной поляризации сопряжены со значительными усложнениями аппаратного оформления процесса или его организации.

## Причины изменения характеристик мембран в процессе их эксплуатации

### Физико-механическое воздействие на мембраны

#### Влияние давления.

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.



#### Влияние температуры.

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.

### Химическая и биологическая деструкция мембран

При деминерализации природных вод обратно осмотические 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. Расчетным путем были получены данные, показывающие: если принять за срок службы мембраны период, в течение которого качество фильтрата ухудшается вдвое по сравнению с исходным, то при рН = 4–5 ацетилцеллюлозная мембрана может работать примерно 4 года, при рН = 3 – 2,5 года, а при рН = 1 или рН = 9 – только несколько дней.

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 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.

Необходимо также учитывать, что ацетицеллюлозные 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 ацетицеллюлоза, — 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 осуществляется за счет подбора полимерных материалов.

### **Загрязнение мембран при их эксплуатации**

При работе мембранных установок происходит постепенное снижение их производительности, обусловленное загрязнением мембран, образовавшимся на поверхности отложениями малорастворимых солей и микрочастиц, особенно при нарушении расчетного режима эксплуатации мембранной установки или системы предочистки. 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 фильтрата, что особенно сильно проявляется при периодической работе обратноосмотических установок.

### **Природа и химический состав загрязнений**

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.).



### **Влияние гидродинамических условий в обратноосмотических аппаратах на загрязнение поверхности мембран**

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 солезадержание 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.

Одним из типов возникновения неравномерности распределения потоков является то, что в очень узком (например, 0,02 мм) канале даже незначительный (порядка 0,01 мм) перекоп 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. Так, при загрязнении турбулизатора-разделителя рулонного фильтрующего элемента перепад давлений с его разных торцов может увеличиваться до тех пор, пока не наступит разрушение элемента из-за относительного сдвига слоев рулона (так называемый «телескопирование»); при этом произойдет резкое значительное увеличение производительности и солесодержания фильтрата.

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 фильтрата.

### **Способы предотвращения загрязнения мембран**

*Организация процесса* таким образом, что исходная вода течет вдоль мембраны и смывает или, скорее, уносит возможные отложения. При этом часть воды проходит через мембрану и образует пермеат (очищенная вода), а другая часть, прошедшая всю длину межмембранного канала, сбрасывается в дренаж в виде концентрата.

Наиболее эффективный (но и самый дорогой) способ предотвращения образования осадков солей жесткости – *питание установки смягченной водой.*

*Подкисление питающей воды.* Доза кислоты выбирается с таким расчетом, чтобы индекс Ланжелье, характеризующий степень насыщенности раствора карбонатом кальция, был отрицательным даже в концентрате установки. Количество введенной кислоты не должно уменьшить рН исходной воды ниже предела применения мембран. Для многих процессов высокая кислотность обессоленной воды является препятствием к ее использованию.

*Дозирование ингибиторов,* которые замедляют или предотвращают кристаллизацию малорастворимых солей из раствора. В качестве ингибиторов применяют комплексные соединения высокомолекулярных органических кислот, например, фосфоновых. Поскольку ингибитор сбрасывается вместе с концентратом, важна его токсичность.

*Конструктивные мероприятия* – турбулизирующая сетка между мембранами.

Сетка турбулирует поток воды непосредственно около мембраны. Приблизительной (но достаточно корректной) аналогией может служить поведение воды в теплообменниках и трубах. Накипь и вообще

отложения при прочих равных условиях тем меньше отлагаются на поверхностях труб трубчатых и пластинчатых теплообменников, чем больше скорость движения воды и чем лучше турбулизирующая конструкция аппаратов. В «глухих» областях трубчатых теплообменников отложений всегда больше. Аналогично в точках (узлах) прикрепления сетки к мембране отложения все-таки возможны, так как там турбулизирующий эффект отсутствует.

### Восстановление характеристик мембран

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. Очистку мембран следует проводить при падении их производительности на 10–15%. 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.

### Химические методы

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 (табл.4.8).

Химическая очистка мембран		
Загрязнение	Химический очиститель	Эффективность очистки
Неорганические соли – карбонат и сульфат кальция (соли жесткости)	0,2%-ный раствор соляной кислоты; 0,5%-ный раствор фосфорной кислоты; 2,0%-ный раствор лимонной кислоты	Очень хорошо; Удовлетворительно; Удовлетворительно
Гидроксиды металлов (железо)	0,5%-ный раствор фосфорной кислоты; 1,0%-ный раствор гидросульфита натрия	Хорошо; Хорошо
Неорганические коллоиды (ил)	0,1%-ный раствор гидроксида натрия; 30°C; 0,025%-ный раствор додецилсульфата натрия; 0,1%-ный раствор гидроксида натрия; 30°C	Хорошо; Хорошо
Биологические загрязнения	0,1%-ный раствор гидроксида натрия; 30°C; 1,0%-ный раствор натриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты (Na4ЭДТА); 0,1% раствор гидроксида натрия; 30°C	Очень хорошо; Очень хорошо, когда содержатся также неорганические частички
Органические загрязнения	0,025%-ный раствор додецилсульфата натрия; 0,1%-ный раствор гидроксида натрия; 30°C; 0,1%-ный раствор трифосфата натрия; 1%-ный раствор Na4ЭДТА	Хорошо; Хорошо
Кремниевая кислота	0,1%-ный раствор гидроксида натрия; 30°C; 1,0%-ный раствор Na4ЭДТА и 0,1%-ный раствор гидроксида натрия; 30°C	Удовлетворительно; Удовлетворительно

### **Физико-химические методы**

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

Например, для удаления осадка с поверхности трубчатых мембран можно использовать очистку при помощи продавливания вдоль фильтрующей поверхности полиуретанового шарика диаметром большим, чем диаметр трубчатой мембраны. При использовании этого метода не достигается полного удаления осадка, а улучшение процесса обессоливания носит лишь кратковременный характер. Метод может быть применен на практике только в аппаратах трубчатого типа.

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  $\text{CO}_2$ , 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, который можно создать специальными промывными устройствами. Вариант гидравлической промывки – создание пульсации давления в аппарате.

Большинство из перечисленных выше физикомеханических 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.

Ни один из описанных методов регенерации мембран не может быть признан универсальным, пригодным для удаления любого осадка.

### **Оценка осветления воды**

В настоящее время, несмотря на многолетний опыт эксплуатации значительного количества обратноосмотических обессоливающих установок, вопрос о нормировании отдельных компонентов, содержащихся в обрабатываемой воде, окончательно не решен. По некоторым видам загрязнений имеются лишь отдельные экспериментальные данные, обобщенные в рекомендациях фирм – изготовителей оборудования; по другим компонентам разработаны методики оценки их допустимого содержания.

Влияние многих ингредиентов еще не изучено в той мере, чтобы можно было выработать требования к их предельным концентрациям в воде, поступающей в обратноосмотические аппараты. Практика применения обратноосмотического обессоливания различных минерализованных вод показала, что широко используемые в водоподготовке показатели качества воды (мутность, прозрачность, содержание взвешенных веществ) не позволяют судить об эффективности и производительности мембран при обработке этих вод.

Соленые воды с формально одинаковым значением названных показателей могут в разной степени влиять на уменьшение производительности и селективности обратноосмотических аппаратов.

Поэтому для оценки необходимости и степени осветления воды перед подачей ее на обратноосмотическую обработку используют ряд специальных показателей.

Самый простой показатель качества воды, так называемое время загрязнения мембран (Membrane Fouling Time), определяется как продолжительность фильтрования 1 л исследуемой воды под давлением 70 кПа через мембранный фильтр фирмы «Миллипор» с размером пор 0,45 мкм. Полученная продолжительность фильтрования приводится к стандартной температуре 25°C с учетом вязкости воды при температуре определения.

Фирма «Курита» (Япония) оценивает качество воды по интенсивности цвета осадка, образовавшегося на мембранном фильтре «Миллипор» с размером пор 0,45 мкм при фильтровании под давлением 210 кПа 1 л

исследуемой воды. Полученная интенсивность цвета осадка сравнивается с предлагаемой фирмой стандартной шкалой. Этот метод имеет, очевидно, существенный недостаток – не учитываются изменения цвета при изменении химического состава загрязнения. Однако он может оказаться очень полезным при эксплуатации конкретной станции обессоливания, когда установлено содержание взвешенных и коллоидных веществ, которым следует ограничиться при подготовке воды перед обратноосмотической ее обработкой и по указанной методике определена интенсивность окрашивания осадка, соответствующая данной концентрации загрязняющих компонентов.

Фирма «Пермутит» (США) оценивает качество осветления воды перед обратным осмосом критерием, называемым «фактором закупоривания» (Plugging Factor, PF).

Для аппаратов с полыми волокнами фирма рекомендует  $PF = 50\text{--}60\%$ ; трубчатые конструкции допускается эксплуатировать при  $PF = 45\text{--}50\%$ .

Фирма «Дюпон» предложила использовать «индекс плотности осадка» (Silt Density Index – SDI).

Вода признается пригодной для обессоливания обратным осмосом при  $SDI = 4\text{--}5$ .

Этот же показатель качества воды называется «индексом загрязненности» (Fouling Index). Стабильная работа обратноосмотических аппаратов обеспечивается при значении  $FI = 3$ .

### Условия применения обратного осмоса

Ниже приведены ориентировочные показатели, которым должна соответствовать исходная вода, подаваемая на обратноосмотические мембраны (наличие некоторого диапазона обусловливается требованиями разных производителей мембран):

- мутность – до (1–5) ЕМФ;
- окисляемость перманганатная – до 3 мгО/л;
- водородный показатель (рН) – (3–10), (иногда 2–11);
- нефтепродукты – (0,0–0,5) мг/л;
- сильные окислители (хлор свободный, озон,
- марганцевоокислый калий) – до 0,1 г/л;
- марганец общий (Mn) – до 0,05 мг/л;
- железо общее (Fe) – до (0,1–0,3) мг/л (некоторые фирмы требуют не более 0,05 мг/л);
- кремниесоединения (Si) – до (0,5–1,0) мг/л;
- сероводород – 0,0 мг/л;
- индекс SDI – до (3–5) ед.
- минерализация общая – до (3,0–20) г/л (иногда до 50 г/л); при значениях минерализации менее 2–3 г/л экономические показатели аппаратов ухудшаются;
- температура воды – 5–35 (иногда до 45) °С;
- давление – (0,3–6,0) МПа (в зависимости от минерализации);
- температура воздуха в помещении – 5–35 °С;
- влажность воздуха в помещении –  $\leq 70\%$ ;
- не допускается высыхание мембран и их длительный простой (более трех суток без специальной консервации).

## Сравнение методов обессоливания (ионный обмен и обратный осмос)

### Обратный осмос

#### *Преимущества:*

- очень высокое качество получаемой воды, которое обусловлено весьма «мягкими» с физико-химической точки зрения условиями проведения процесса;
- неограниченная производительность (путем набора стандартных модулей и блоков) и – одновременно – небольшие габариты; отношение: производительность/габариты – лучшее по сравнению с другими методами обессоливания – дистилляцией, ионообменом, электродиализом;
- относительно низкие эксплуатационные расходы; малый расход ингибиторов отложений и реагентов для отмывки отложений на мембранах;
- низкая энергоемкость (процесс осуществляется без фазовых переходов, и, следовательно, энергия требуется лишь для создания градиента давления и рециркуляции раствора);
- возможность почти во всех случаях сброса концентрата в канализацию (в окружающую среду) без обработки.

#### *Недостатки баромембранных методов:*

- необходима тщательная подготовка воды для обеспечения большой производительности мембран и длительного срока их службы;
- большой объем сбрасываемого концентрата (с учетом компоновочных решений расход пермеата может составить 75–80% исходной воды, концентрат – 20–25%) и, следовательно, значительный расход исходной воды;
- большие капитальные затраты;
- желательный непрерывный режим работы установок.

### Ионообменный метод

#### *Преимущества:*

- возможность получения воды очень высокого качества (многоступенчатые установки), в том числе для котлов любого давления и промывки печатных плат электронного оборудования;
- способность работать при резко меняющихся параметрах питающей воды;
- небольшие капитальные и энергозатраты;
- небольшой объем воды на собственные нужды, особенно у противоточных фильтров;

#### *Недостатки:*

- относительно большой расход реагентов, особенно у параллельноточных натрий-катионитных фильтров;
- эксплуатационные расходы увеличиваются пропорционально солесодержанию исходной воды и при необходимости уменьшать предел обессоливания обработанной воды;
- в зависимости от качества исходной воды требуется подготовка – иногда весьма сложная;
- необходима обработка сточных вод и сложности с их сбросом.

**Источники**

Хохрякова Е.А., Резник Я.Е. Водоподготовка <sup>[1]</sup> / Под ред. д.т.н. С.Е. Беликова. — Москва: Издательский Дом «Аква-Терм», 2007. — С. 100-112. — 240 с. — 3000 экз. — ISBN 5-902561-09-4 (978-5-902561-09-5)

**См. также**

- Осмос
- Полимер
- Осмотическое давление
- Вода

**Примечания**

[1] <http://www.aqua-therm.ru>

# Источники и основные авторы

**Баромембранные методы водоподготовки** *Источник:* <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?oldid=25478> *Редакторы:* Borodin Bogdan, Nemetsanton, Sagdiev, SemenuykVitaliy

## Источники, лицензии и редакторы изображений

**Файл:Осмос1.jpg** *Источник:* <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title=Файл:Осмос1.jpg> *Лицензия:* неизвестно *Редакторы:* SemenuykVitaliy

**Файл:Осмос2.jpg** *Источник:* <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title=Файл:Осмос2.jpg> *Лицензия:* неизвестно *Редакторы:* SemenuykVitaliy

**Файл:Осмос3.jpg** *Источник:* <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title=Файл:Осмос3.jpg> *Лицензия:* неизвестно *Редакторы:* SemenuykVitaliy

**Файл:Конструкция-мембранного-эле.jpg** *Источник:* <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title=Файл:Конструкция-мембранного-эле.jpg> *Лицензия:* неизвестно *Редакторы:* SemenuykVitaliy

**Файл:Осмос.JPG** *Источник:* <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title=Файл:Осмос.JPG> *Лицензия:* неизвестно *Редакторы:* Nemetsanton

**Файл:Установка-обратного-осмоса.jpg** *Источник:* <http://ru.teplowiki.org/wiki/index.php?title=Файл:Установка-обратного-осмоса.jpg> *Лицензия:* неизвестно *Редакторы:* SemenuykVitaliy

## Лицензия

---

Public Domain  
<http://creativecommons.org/licenses/publicdomain/>