

## **АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ВОДЫ**

*Проаналізовані результати досліджень провідних фірм та інститутів в області очищення води.*

**Ключові слова:** ультрафільтрація, зниження продуктивності ультрафільтраційних установок, концентраційна поляризація, регенерація.

*Проанализированы результаты исследований ведущих фирм и институтов в области очистки воды.*

**Ключевые слова:** ультрафильтрация, снижение производительности ультрафильтрационных установок, концентрационная поляризация, регенерация.

Металлургические предприятия являются огромными потребителями технической воды. Как правило, для водоснабжения предприятий, используется только технический водопровод по которому поступает вода из поверхностных водоисточников, прошедшая только грубую механическую очистку.

Традиционно на многих металлургических предприятиях вода из технического водопровода используется для систем охлаждения оборудования. Однако современные виды оборудования (например компрессоры) для охлаждения требуют воду с характеристиками по взвешенным веществам и цветности, соответствующими воде питьевого качества.

В настоящее время, зарубежными и отечественными специалистами, активно ведутся исследования в области очистки воды. Одним из актуальных направлений по очистке воды является мембранный процесс разделения. Существует много видов мембранных процессов, базирующихся на различных принципах разделения и применяемых для разделения объектов разных размеров – от частиц до молекул. Несмотря на эти различия, все мембранные процессы имеют нечто общее, а именно – мембрану.

Мембрана – это селективный (избирательный) барьер между двумя фазами, че-

рез который осуществляется массоперенос под действием различных движущих сил [1].

Эффективная работа ультрафильтрационных мембранных установок зависит от схем соединения и применяемых способов очистки. Однако для определения наиболее рациональных схем и режимов работы необходимо провести тщательный анализ систем ультрафильтрации и выявить влияние различных факторов на эффективность их работы.

Целью статьи является анализ существующих систем ультрафильтрации и способов поддержания стабильной производительности ультрафильтрационных установок.

Ультрафильтрационная технология разделения растворов известна давно, она успешно применяется в пищевой, металлургической, химической, микробиологической и других отраслях промышленности, однако в сфере водоснабжения об этом методе всерьез заговорили всего три-четыре года назад.

Переход к ультрафильтрации вызван рядом причин, прежде всего – неудовлетворительным качеством питьевой воды в городах, связанным с ограниченными возможностями существующих очистных сооружений. Песчаные зернистые фильтры, входящие в состав всех станций водопод-

готовки, часто не в состоянии задержать очень мелкие частички (коллоиды), болезнетворные бактерии и вирусы, обычно развивающиеся в этих фильтрах. Именно на ультрафильтрационные мембраны «возложили» обязанность доочистки питьевой воды, ведь эти мембраны имеют поры размером 0,002–0,1 микрон, позволяющие задерживать бактерии и вирусы.

Существуют различные конструкции ультрафильтрационных модулей, но все они сводятся к двум конфигурациям мембраны – плоской и трубчатой.

В плоскорамных или рулонных модулях используются плоские мембраны. В трубчатых, капиллярных и полволоконных модулях используются мембраны с цилиндрической и трубчатой конфигурацией. В трубчатых модулях элемент мембраны имеет внутренний диаметр более 5 мм, в капиллярных от 0,5 до 5 мм и в полволоконных меньше 0,5 мм.

В плоскорамных модулях существуют такие недостатки: неравномерность движения разделяемого раствора в поперечном сечении межмембранного канала и возможность образования застойных зон; усложнение конструкций аппаратов при использовании разделительных пластин для улучшения гидродинамических условий течения разделяемого раствора, увеличение потерь рабочего давления и уменьшение рабочей поверхности мембран. Однако наряду с недостатками в плоскорамных модулях существует ряд достоинств: процесс разделения может проводиться при высоких скоростях раствора до 3 м/с, что позволяет существенно снизить влияние концентрационной поляризации; возможность проводить замену мембраны, а не всего блока, что является экономически выгодным.

Аппараты с трубчатыми модулями имеют такие преимущества: низкое гидравлическое сопротивление потоку фильтра (пермеата) в связи с небольшой длиной дренажного канала; хорошие гидродинамические условия работы мембраны, т. е. равномерное движение потока раство-

ра с высокой скоростью над ее поверхностью и отсутствием застойных зон; возможна очистка мембранных элементов от осадка без разборки аппарата; удобство установки трубчатых мембранных элементов в аппараты; надежная герметизация аппарата, возможность замены мембраны. Недостатками аппаратов этого типа является малая удельная поверхность мембран в аппарате и возможность деформации мембраны (сдирание мембраны с пористого каркаса при высоких скоростях 3 - 5 м/с прокачивания разделяемого раствора [2]).

Аппараты с рулонными мембранными элементами имеют высокую удельную поверхность мембран, малую металлоемкость; многие операции при сборке мембранных элементов могут быть механизированы, в одном корпусе можно разместить один или несколько рулонных мембранных элементов. Недостатки аппаратов этого типа — сложность монтажа пакетов некоторых конструкций, необходимость замены всего пакета при повреждении мембраны, высокое гидравлическое сопротивление, как межмембранных каналов, так и дренажного листа.

Аппараты с полыми волокнами просты по устройству, технологичны в изготовлении; они легко собираются и удобны в эксплуатации. В этих аппаратах вследствие малых диаметров волокон обеспечивается очень высокая удельная поверхность мембран. Поэтому они нашли широкое применение в крупнотоннажных химических производствах, в производстве особо чистой воды, в пищевой промышленности и т.д. Однако при эксплуатации этих аппаратов предъявляют повышенные требования к предварительной очистке разделяемых растворов от взвесей. В случае выхода из строя части полых волокон приходится заменять весь пучок полых волокон.

Аппараты с капиллярными и полыми волокнами отличаются друг от друга только величиной внутреннего диаметра одного элемента модуля, конструкции аппаратов для них одинаковы.

Каждое техническое применение требует своей собственной конфигурации модулей, определяемой конкретными условиями. Выбор типа модуля, относительная его конфигурация в системе определяется, главным образом, экономическими соображениями с учетом инженерных параметров, т. е. следует рассматривать тип разделения, легкость чистки, простоту операций и простоту обслуживания, компактность системы, масштабирование и возможность замены мембраны. Например, рулонные мембранные элементы по сравнению с аппаратами на основе капиллярных мембран, позволяют обеспечить более высокую рабочую поверхность мембран и производительность аппаратов (при одинаковых объемах аппаратов).

Ультрафильтрационные установки для разделения жидких смесей классифицируются: по режиму работы, по кратности циркуляции, по числу ступеней, по организации потока разделяемой смеси и по режиму фильтрации.

По режиму работы установки делятся на непрерывные и периодические. Большинство промышленных мембранных установок являются установками непрерывного действия.

По кратности циркуляции различают прямоточные и циркуляционные установки (рисунок 1).

В прямоточной установке разделяемая смесь однократно проходит через напорный канал мембранного аппарата (или аппаратов, если их несколько), в циркуляционном — многократно, для чего предусмотрен специальный циркуляционный контур с насосом (обладающим высокой подачей, но сравнительно небольшим напором, требуемым, лишь для преодоления гидравлического сопротивления напорного канала). Циркуляционные установки применяются, когда крайне необходимо обеспечить высокую скорость потока в напорном канале (например, чтобы не происходило образование геля на мембране в процессе ультрафильтрации, что приведет к резкому снижению удельной производительности ультрафильтрационного модуля) [1-3].

По числу ступеней установки подразделяются на одноступенчатые и многоступенчатые. При этом под ступенью понимается часть технологической схемы процесса мембранного разделения, в которой происходит однократное проникновение вещества через мембрану. Многоступенчатые установки используют, когда одноступенчатый процесс не обеспечивает выполнения требований к качеству разделения [1-3].

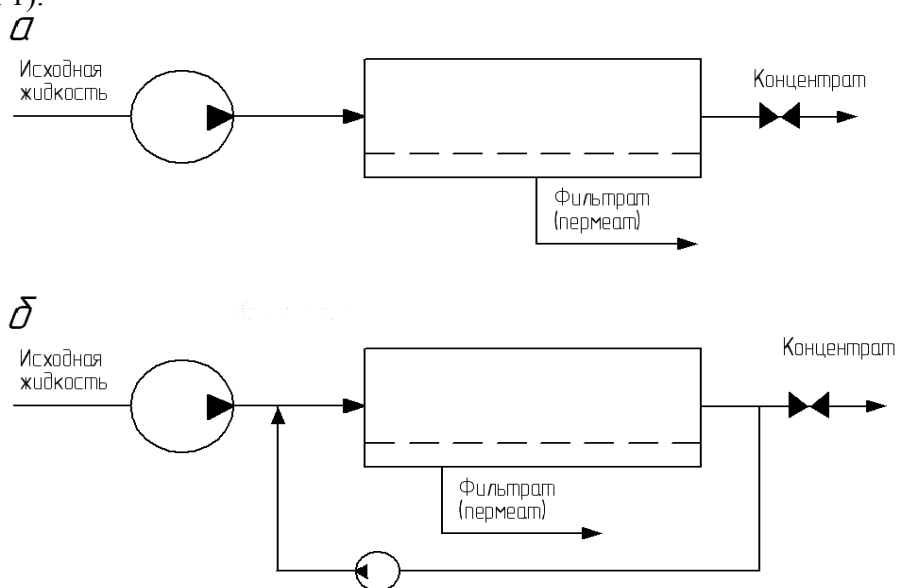


Рисунок 1 - Схема прямоточной (а) и циркуляционной установок (б)

По организации потока разделяемой смеси различают секционированные и не-секционированные установки. В секционированных установках все аппараты группируются по секциям, в каждой из которых аппараты соединены параллельно, но сами секции соединены последовательно. Секционирование позволяет поддерживать среднюю линейную скорость потока в напорном канале аппаратов на одном достаточно высоком уровне благодаря тому, что по мере сокращения расхода разделяемой смеси из-за перехода части потока в фильтрат (пермеат) соответственно уменьшается число аппаратов в секции (рисунок 2).

При выборе параллельного или последовательного секционирования модулей в промышленности должны быть соблюдены два важных условия: обеспечено равенство средних скоростей потока в напорном канале аппаратов каждой секции и постоянство отношения скоростей потока на входе и выходе каждого аппарата.

По режиму фильтрации процесс разделения смеси в ультрафильтрационных установках делится на «тупиковую» фильтрацию и фильтрацию «сквозной поток» (рисунок 3). «Тупиковая» фильтрация (рисунок 3а) имеет свои преимущества: простая реализация процесса; невысокое по-

требление энергии; фильтрат (пермеат) 92-95% в одну ступень. Однако, как отмечалось выше, эффективной мерой снижения интенсивности осадкообразования на поверхности мембран, является поддержание высокой скорости транзитного потока над мембранной, что в тупиковом режиме фильтрации не предоставляется возможным. Основным недостатком тупиковой режима – высокие расходы воды на собственные нужды (для проведения обратных промывок). Тупиковый режим фильтрации приводит к снижению производительности мембранных модулей, за счет интенсивного осадкообразования на поверхности мембраны (концентрационная поляризация). Фильтрация «сквозной поток» (рисунок 3б) обладает более высоким транзитным потоком, в отличие от тупиковой фильтрации. За счет этого процесс наращивания слоя загрязнения на поверхности мембраны протекает медленно, благодаря поддержанию высокой скорости транзитного потока удаётся избежать забивания пор, сократить число обратных промывок и объемы промывной воды. Но и этот режим фильтрации имеет основной недостаток - дополнительные затраты на электроэнергию, для создания быстрого потока вдоль поверхности мембраны [2,4].

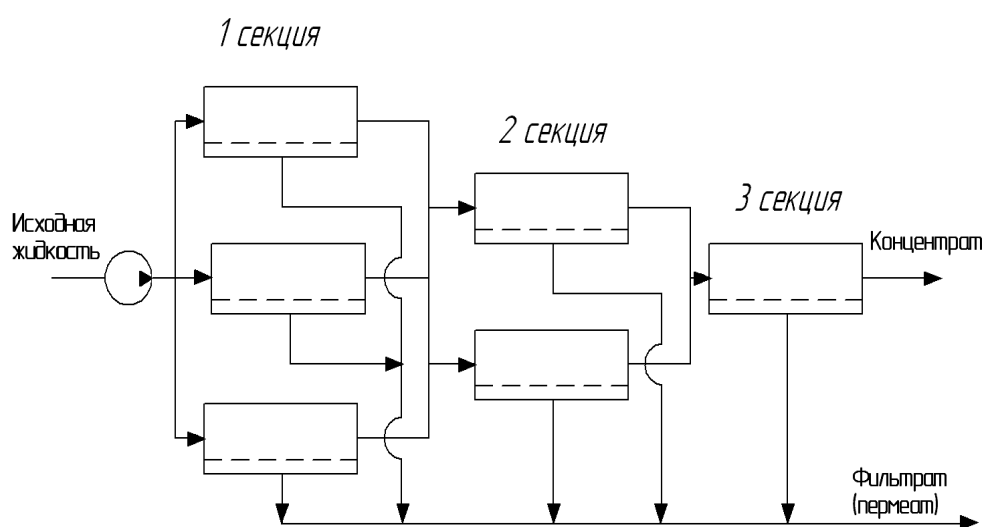


Рисунок 2 - Схема трех секционной ультрафильтрационной установки

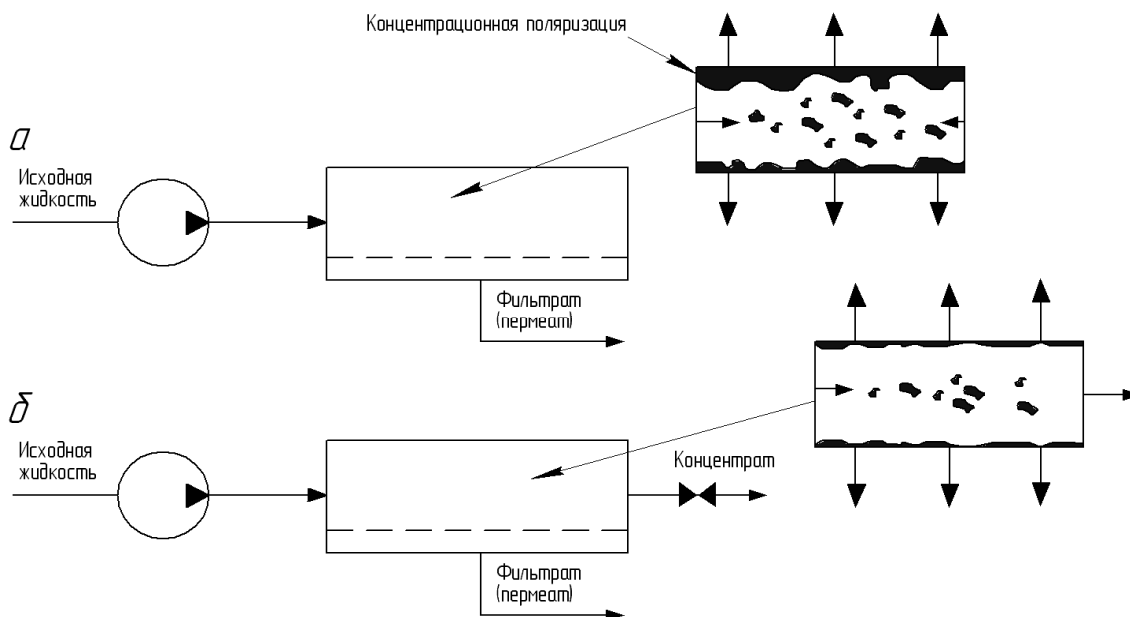


Рисунок 3 - Режимы фильтрации (а «тупиковая фильтрация», б «сквозной поток»)

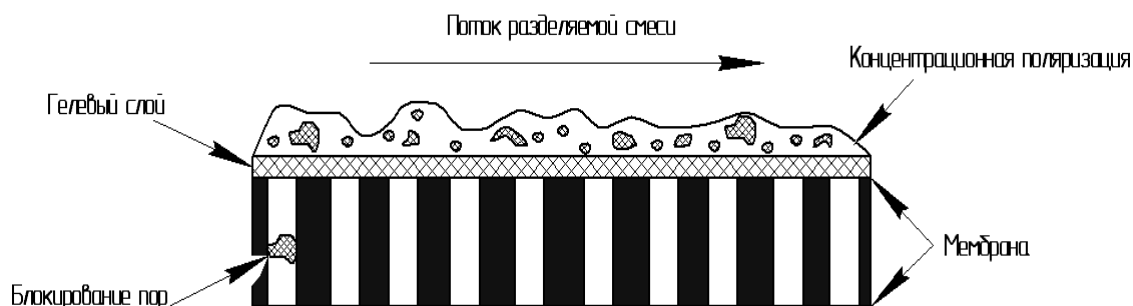


Рисунок 4 - Сопротивления, возникающие на мембране со временем

Основная причина снижения производительности ультрафильтрационных мембран связана с концентрационной поляризацией у поверхности мембраны, забиванием пор мембраны и отложением осадков на её поверхности. При тупиковом режиме фильтрации достаточно часто возникает ситуация, когда поток фильтрата составляет менее 5% от потока исходной воды [5]. На рисунке 4 схематически изображены все известные на данный момент сопротивления, возникающие на мембране со временем.

В идеальном случае на скорости потока фильтрата должно сказываться только мембранное сопротивление. Однако мем-

брана пропускает преимущественно какой то один из компонентов в процессе разделения, что приводит к накоплению молекул не способных проникать через мембрану вблизи её поверхности. Таким образом, вблизи поверхности мембраны возникает высококонцентрированный слой, препятствующий массопереносу. Такое сопротивление называют концентрационной поляризацией (рисунок 4). Со временем концентрация у поверхности мембраны растворенных веществ может стать очень высокой и вызвать образование гелевого слоя [5]. Этот слой создаёт огромное дополнительное сопротивление потоку разделяемой смеси, порой приводящее к

полному прекращению процесса разделения. В случае пористых ультрафильтрационных мембран некоторые компоненты разделения могут проникать внутрь пор мембраны и блокировать поры. Это дополнительное сопротивление называют сопротивлением блокирования пор.

На данный момент существуют такие методы снижения концентрационной поляризации: турбулизация разделяемого раствора, пульсация раствора, повышение температуры, воздействие на поток ультразвуковых колебаний. Выбор того или иного метода зависит от ряда факторов: конструкции мембранного аппарата, свойств мембраны, себестоимость полученного в процессе разделения продукта, производительность установки и др.

Создание развитого турбулентного режима движения в ультрафильтрационном модуле приводит к увеличению проницаемости и селективности, вследствие снижения концентрации растворённых веществ в пограничном слое. Однако для создания турбулентного режима необходимо прокачивать раствор над мембраной со скоростью 3-5 м/с, что влечет за собой расход энергии на циркуляцию раствора. Более рационально применять турбулизирующие вставки (рисунок 5). Как правило, эти вставки состоят из центрального опорного стержня, на котором закреплены диски, лопасти, шары или различные проволочные спирали. Так, спиральные вставки, из-

готовленные из проволоки разного диаметра, позволяют на 50% снизить скорость подачи разделяемой смеси и на 35 % уменьшить рабочее давление [2].

Применение турбулизаторов приводит к значительному увеличению проницаемости, снижению скорости подачи разделяемого раствора, уменьшению рабочего давления, снижению концентрационной поляризации. Однако применение турбулизаторов снижает рабочую поверхность мембран на 15-20% и значительно увеличивает гидравлическое сопротивление потоку, что не следует забывать [2].

Концентрационную поляризацию можно снизить, создав пульсирующий поток. Некоторые эксперименты показывают, что при частоте пульсации 1 Гц проницаемость трубчатый мембран увеличилась на 70%. Для такого увеличения скорости процесса при стационарном режиме движения раствора, необходимо повышение скорости потока примерно в 6 раз [2]. Особенность пульсирующего потока состоит в том, что при достаточно большой частоте пульсации максимальная скорость потока разделяемого вещества находится не на оси канала ультрафильтрационного модуля, а в пристенных слоях жидкости. При наличии в потоке твердых частиц они стремятся мигрировать от стенок к оси потока, что уменьшает вероятность их оседания на поверхности мембраны.

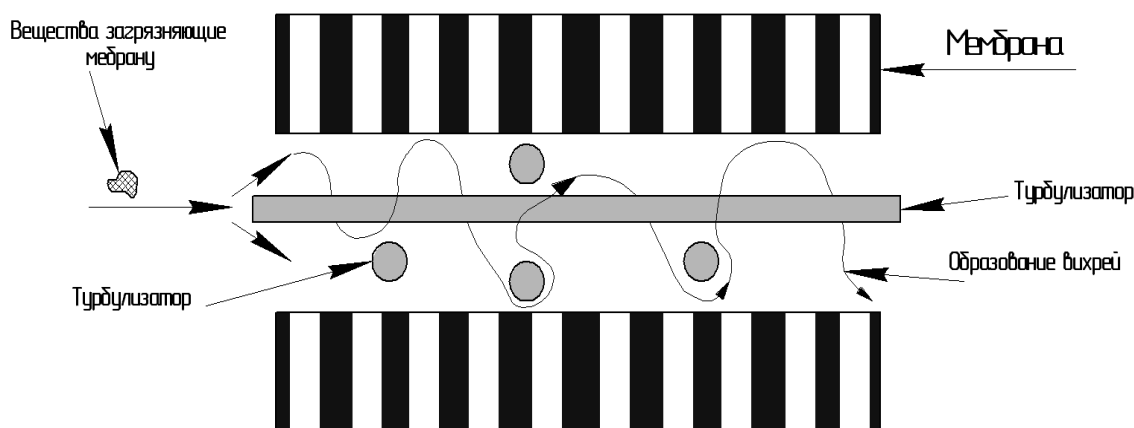


Рисунок 5 - Примеры турбулизирующих вставок

С повышением температуры разделяемой смеси уменьшается её вязкость, увеличивается коэффициент диффузии растворенного вещества, и, как следствие, снижается концентрационная поляризация. Однако не следует забывать о том, что повышение температуры сокращает срок службы полимерных мембран и на нагрев разделяемой смеси расходуется дополнительная энергия [2].

Для снижения концентрационной поляризации используется метод ультразвуковых колебаний, когда на пограничный слой воздействуют ультразвуком [2].

Одной из наиболее важных проблем в эксплуатации ультрафильтрационных мембран является регенерация их первоначальных свойств после мембранного разделения. В процессе работы, как было написано выше, у поверхности мембраны образуется плотный гелевый слой, который влияет на скорость фильтрация, селективность, а, следовательно, и на эффективность процесса в целом [2-4]. Борьба с образованием этого слоя (рисунок 4) на поверхности мембраны обеспечивает практически полное восстановление основных характеристик ультрафильтрационного модуля. Одним из способов, снижающих загрязненность ультрафильтрационных модулей и увеличивающий продолжительность их работы, является предварительная очистка разделяемой смеси.

Методы очистки мембран (так же как и схемы предварительной очистки) зависят от конкретных условий (степени и вида загрязнений исходной смеси, типа модуля, требований к качеству пермеата, себестоимости готового продукта). Их можно разделить на механические, гидродинамические, физические и химические.

Механическая очистка – механическое воздействие на рабочую поверхность мембраны. Так трубчатые мембраны обрабатывают эластичной губкой [2].

Гидродинамическая очистка – воздействие на загрязненную поверхность мембраны пульсаций разделяемого раствора или промывной жидкости (обычно вода), турбулизация потока (увеличение скорости потока за счет периодической циркуляции раствора, вставки – турбулизаторы), прямые и обратные промывки с добавлением (без добавления) химических реагентов.

Рассмотрим три способа регенерации ультрафильтрационных мембран гидродинамическим способом.

Регенерация путем прямой промывки – различные химические реагенты подаются на вход мембранного модуля (рисунок 6).

Регенерация путём рециркуляции – различные химические реагенты пропускаются через мембранный модуль, но при закрытых вентилях выхода пермеата. Применение рециркуляции (рисунок 7) может исключить или свести к минимуму потребность в обратной промывке [5].

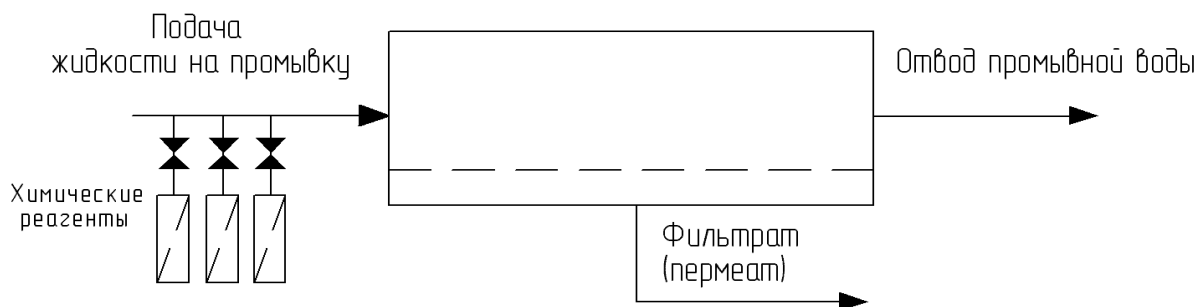


Рисунок 6 - Регенерация мембраны путем прямой промывки

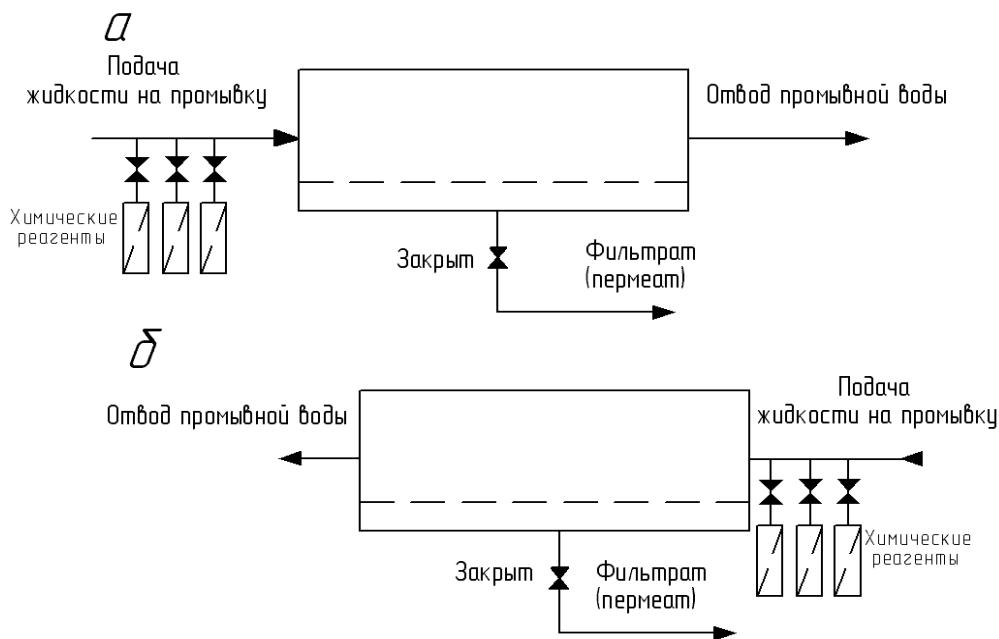


Рисунок 7 – Регенерация мембраны путем рециркуляции  
( а) прямая, б) обратная рециркуляция)

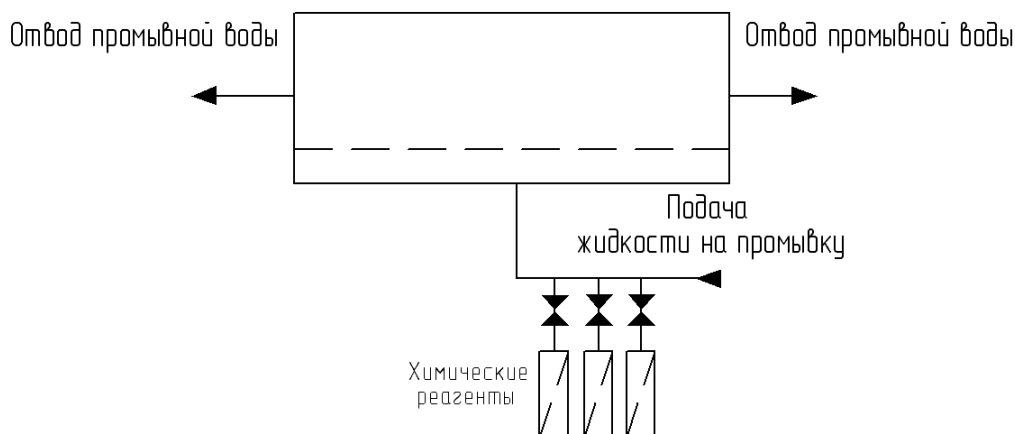


Рисунок 8 – Регенерация мембраны путем обратной промывки

Регенерация путем обратной промывки (рисунок 8) смывает и удаляет все остатки веществ, накопившихся при прямой промывке или очистке рециркуляцией. Во многих случаях применение обратной промывки является единственным используемым циклом в регенерации мембраны. В качестве жидкости для промывки может использоваться как чистый фильтрат (пермеат) полученный на самом модуле, так и

фильтрат (пермеат) с добавлением химических реагентов [5].

Физическая очистка – воздействие на мембрану различных полей (электрических, магнитных, ультразвуковых).

#### Вывод

Из выше описанного можно сделать такие выводы:

1. При выборе ультрафильтрационного модуля необходимо учитывать все экономические составляющие, которые в конеч-



ном итоге будут влиять на себестоимость готовой продукции (Площадь рабочей поверхности мембраны, режимы течения разделяемой смеси, габариты, возможность замены фильтроэлемента, простота обслуживания, легкость чистки, стоимость модуля и т.д.).

2. Режим тупиковой фильтрации и последующая регенерация мембраны путем обратных промывок требует высоких эксплуатационных затрат, связанных с потерей мембранами производительности и больших расходов воды на регенерацию. Рациональнее использовать режим фильтрации «сквозной поток» с оптимальным подбором скоростей транзитного потока.

#### **Библиографический список**

1. Панова Н. Е. Физико-химические основы мембранных процессов : учебное пособие / Н. Е. Панова, А. Г. Шлейкин. – СПб : СПбГУНиПТ, 2009.
2. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. – 272 с. – (Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии).
3. Расчет установок мембранного разделения жидких смесей / сост. : Р. Г. Кочаров, Г. Г. Каграманов. - РХТУ им. Д. И. Менделеева. – М., 2001. - 128 с.
4. Мембранные методы очистки поверхностных вод / А. П. Андрианов, Д. В. Спицов, А. Г. Первов, Е. Б. Юрчевский // Водоснабжение и санитарная техника. – 2009. - № 7. - С. 29 – 37.
5. Поляризационные явления и отложения на поверхности мембран [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://wwtec.ru/index.php?id=233>

3. Для выбора рациональной схемы системы ультрафильтрации необходимо провести теоретические и экспериментальные исследования влияния различных схем соединения ультрафильтрационных модулей на снижение эксплуатационных затрат.

4. Для повышения и прогнозирования срока службы работы ультрафильтрационного модуля необходимо разработать новые, более эффективные схемы предварительной очистки разделяемой среды.

5. Необходимо продолжить исследования в области снижения концентрационной поляризации (выбор экономически обоснованного метода снижения осадка).

**Рекомендована к печати к.т.н., проф. Ульяницким В.Н.**