

270105, 190601 / Е. Т. Васьков. — СПб.: СПбГАСУ, 2007. — 127 с.

4. Комаров, Е. А. Проектирование кондиционирования воздуха / Е. А. Комаров, Н. П. Ширяева, Д. С. Симонов. — Екатеринбург, 2009. — 17 с.

References

1. Filippov S. P., Ionov M. S., Dil'man M. D. *Perspektivy primeneniya vozdukhnykh teplovykh nasosov dlya teplosnabzheniya zhilykh zdaniy v razlichnykh klimaticheskikh usloviyakh* [Prospects of using air thermal pumps for heat supply of residential buildings in various

climatic conditions]. *Teploenergetika – Heat power engineering*, 2012, no. 11, pp. 11–18.

2. Suslov A. V. *Primenenie vozdukhnykh teplovykh nasosov v usloviyakh kholodnogo klimata* [Application of air thermal pumps in the conditions of cold climate]. Akva-Term Publ., 2009, no. 3, pp. 16–18.

3. Vas'kov E. T. *Termodinamicheskie osnovy teplovykh nasosov* [Thermodynamic bases of thermal pumps]. Saint-Petersburg, SPSUACE, 2007, 127 p.

4. Komarov E. A., Shiryayeva N. P., Simonov D. S. *Proektirovanie konditsionirovaniya vozdukha* [Designing the air conditioning]. Yekaterinburg, 2009, 17 p.

УДК 677.027:628

© С. В. Федосов, д-р техн. наук, профессор, академик РААСН

© В. А. Масленников, канд. техн. наук, доцент

© Ю. П. Осадчий, канд. техн. наук, доцент

© А. В. Маркелов, аспирант

(Ивановский государственный политехнический университет)

E-mail: aleksandr203.37@mail.ru

© S. V. Fedosov, Dr. Sci. Tech., Professor, Academician of RAACS

© V. A. Maslennikov, PhD in Sci. Tech., Associate Professor

© Yu. P. Osadchiy, PhD in Sci. Tech., Associate Professor

© A. V. Markelov, post-graduate student (The Ivanovo Polytechnic University)

E-mail: aleksandr203.37@mail.ru

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЕЙ

INCREASING THE CONCENTRATION OF COMPONENTS OF INDUSTRIAL DISCHARGES BY ULTRAFILTRATION

Рассмотрены возможные варианты концентрирования ценных компонентов из промышленных стоков баромембранными методами с эффективными параметрами разделения, при которых возможно повторное применение этих компонентов в промышленном производстве. Дана новая методика расчета предельной концентрации ретентата.

Ключевые слова: ультрафильтрация, концентрационная поляризация, промышленные стоки.

The paper presents possible variants of increasing the concentration of valuable components from industrial discharges by water-impervious membrane techniques with effective parameters of division at which repeated application of these components in industrial production is feasible. A new design procedure of boundary concentration of the retantat is given.

Key words: ultrafiltration, concentration polarization, industrial drains.

Ультрафильтрационная технология разделения растворов известна давно, она успешно применяется в строительной, текстильной, пищевой, химической, микробиологической и других отраслях промышленности, однако о методе концентрирования высокомолекулярных

соединений при водоподготовке и очистке воды всерьез заговорили всего три-четыре года назад.

Это связано с появлением на рынке промышленно освоенных и коммерчески доступных мембран и аппаратов, а также с отработкой надежной технологии их эксплуатации. Начав-

шийся в водоснабжении «бум» мембранных технологий обусловлен огромными масштабами производства новых мембранных аппаратов, специально предназначенных для работы в составе систем очистки природных вод. Новая отрасль промышленности долго осваивала и совершенствовала производство мембран с целью использования их на крупных водопроводных станциях.

Переход к ультрафильтрации вызван рядом причин, прежде всего — неудовлетворительным качеством воды в городах, связанным с ограниченными возможностями существующих очистных сооружений. Песчаные зернистые фильтры, входящие в состав всех станций водоподготовки, 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 воды, ведь они имеют поры размером 0,01–0,1 микрон, позволяющие задерживать бактерии и вирусы.

Объемы производства и продаж мембранных аппаратов и систем очистки воды на их основе постоянно возрастают, однако существует ряд трудностей, возникающих на всех стадиях их внедрения: с одной стороны, среди инженеров по водоснабжению мало специалистов по мембранам, поскольку мембранные технологии не входили в должном объеме в программу вузовской подготовки. С другой стороны, среди производителей мембран не так много можно найти специалистов, детально разбирающихся в проблемах современного водоснабжения.

Как известно, до сих пор еще не создано идеального «универсального» оборудования, и существующие технологии прорабатываются лишь для определенных ограниченных условий. Расширение области применения мембран, поиск новых «ниш» для их внедрения — процесс длительный, требующий накопления опыта, изучения процесса очистки.

Ключевым элементом любой ультрафильтрационной системы очистки воды являются мембранные аппараты, поэтому от выбора типа мембран, конструкции мембранных модулей и режима их работы будет зависеть успех работы всей установки.

Ультрафильтрация — это баромембранный процесс, заключающийся в том, что жидкость под давлением «продавливается» через полупроницаемую перегородку. Размер отверстий (пор) ультрафильтрационных мембран лежит в пределах от 5 нм до 0,05–0,1 мкм. Главное отличие мембранной фильтрации от обычного объемного фильтрования в том, что подавляющее большинство всех задерживаемых веществ накапливается на поверхности мембраны, образуя дополнительный фильтрующий слой осадка, который обладает своим сопротивлением.

Наиболее экономичный режим работы ультрафильтрационных установок — «тупиковый», когда вся исходная вода пропускается через мембрану. В ряде случаев для борьбы с ростом осадка над поверхностью мембраны создают дополнительный поток из обрабатываемой жидкости, который размывает накапливающийся осадок. Жидкость, содержащая удаленные с поверхности мембраны загрязнения, выводится из разделительного аппарата. Для более эффективного удаления загрязнений с поверхности и из пор мембраны используют метод обратных промывок, при котором очищенную воду (фильтрат) пропускают через мембрану в направлении, обратном направлению фильтрования. Такие промывки производятся намного чаще, чем промывки обычных фильтров с зернистой загрузкой — от 1 до 5 раз в час, но их продолжительность составляет всего 10–30 с, поэтому объем сбрасываемой воды составляет 2–5 % от объема фильтрата.

Для предотвращения биологического зарастания ультрафильтрационных мембран в воду для обратной промывки мембранных элементов добавляют дезинфектант, чаще всего гипохлорит натрия.

В процессе длительной работы производительность мембранных аппаратов постепенно уменьшается, так как на поверхности и в порах мембраны сорбируются различные вещества и отлагаются частички загрязнений, увеличивающие общее гидравлическое сопротивление мембранных аппаратов. Для восстановления первоначальной производительности несколько раз в год проводится химическая промывка мембранных аппаратов специальными кислотными и щелочными реагентами для удаления накопленных загрязнений.

Таким образом, основные задачи при проектировании мембранных установок — это подбор оптимального типа мембран в зависимости от состава исходной воды и определение оптимального режима эксплуатации мембранной установки, при котором загрязнение мембран было бы минимальным. Надежность работы обеспечивается правильным выбором материала мембраны (он должен быть наименее чувствителен к загрязнениям, характерным для данного состава исходной воды) и конструкции аппарата, которая должна позволять проводить гидравлические промывки мембран с максимальной эффективностью. Кроме того, важно уметь прогнозировать работу установки в течение длительного периода эксплуатации.

В качестве материала для изготовления ультрафильтрационных мембран в основном используются полимерные вещества — ацетат целлюлозы, полисульфон, полиэтерсульфон, полиамид, полиимид, поливинилиденфторид, полиакрилонитрил и их производные. Большинство ультрафильтрационных мембран — асимметричные, они состоят из тонкого селективного слоя толщиной несколько десятков микрон или менее и пористой подложки, которая обеспечивает механическую прочность.

Полимерным мембранам при изготовлении могут придаваться разнообразные свойства, что позволяет управлять их селективными характеристиками и устойчивостью к загрязнению различными веществами.

На современном этапе единственным методом, позволяющим добиться такого качества очистки воды без нарушения ее солевого состава и физиологической полноценности, является ультрафильтрация.

По принципу действия ультрафильтрация относится к баромембранным процессам, наряду с микрофильтрацией, нанофильтрацией и обратным осмосом. Движущей силой во всех баромембранных процессах является перепад давления, под действием которого через мембрану продавливается вода, а на мембране задерживаются содержащиеся в воде вещества. Классификация методов фильтрации, основанная на размерах задерживаемых частиц, приведена в табл. 1.

Организация процесса фильтрации в баромембранных установках разного типа при изме-

нении параметров процесса разделения концентрирования и очистки промышленных стоков представлена в табл. 2.

Ультрафильтрационные мембраны изготавливаются из различных материалов — полисульфонамид, ацетатцеллюлоза, фторпласт, углепласт, — но сегодня наилучшим считается полиэфирсульфон, так как он обладает высокой прочностью, химической и биологической устойчивостью и, что немаловажно, дает возможность получать волокно строго определенного качества. Ультрафильтрационные мембраны выпускаются трех типов: рулонные, полволоконные (капиллярные и трубчатые) и пластинчатые. Наилучшими эксплуатационными свойствами обладают капиллярные и трубчатые мембраны, сравнительные характеристики которых представлены в табл. 3.

Производительность ультрафильтрационного мембранного аппарата при работе в «тупиковом» режиме описывается в общем виде следующей зависимостью:

$$Q = \Delta P S / \mu(R_M + R_3 + R_{oc}),$$

где ΔP — разница давлений над и под мембраной (исходной воды и фильтрата); S — площадь мембран в аппарате; μ — динамическая вязкость воды; R_M — сопротивление мембраны; R_3 — дополнительное сопротивление мембраны за счет закупоривания ее пор; R_{oc} — сопротивление осадка на поверхности мембраны.

Изучение экспериментальных зависимостей падения производительности мембран, полученных различными исследователями [1, 2], а также в наших опытах по ультрафильтрации сточной воды [4] показало, что наилучшим образом они отражаются следующим уравнением:

$$J = \Delta P e^{at} / \mu R_M + \Delta P (1 - e^{at}) / \mu ((R_M + R_3)^2 + 2bt)^{0,5},$$

$$a = \alpha + \Delta P C_{исх} / \mu R_M,$$

где a — коэффициент, описывающий процесс закупоривания пор; α — пористость мембраны; $C_{исх}$ — концентрация загрязнений в исходной воде; b — коэффициент, описывающий образование осадка:

$$b = r_m C_{исх} \Delta P / \mu,$$

где r_m — удельное сопротивление осадка.

В результате адсорбции на мембране различных загрязнений ее производительность посте-

Таблица 1

Классификация баромембранных методов фильтрации

Метод	Удаляемые вещества	Размер пор	Действие мембраны
Микрофильтрация	Взвешенные частицы, крупные коллоиды, эмульсии, водоросли, цисты простейших, большие бактерии	> 50 нм	Сепарация за счет эффекта сита
Ультрафильтрация	Все взвешенные частицы, коллоиды, крупномолекулярные органические соединения, водоросли, цисты простейших, бактерии (99,9999 %), вирусы (99,99 %)	2–50 нм, обычно 20 нм	Сепарация за счет эффекта сита
Нанофильтрация	Все взвешенные частицы и коллоиды, все микроорганизмы, растворенные органические вещества, многовалентные ионы (90–95 %), одновалентные ионы (50–70 %)	~1 нм	Сепарация за счет сочетания эффекта сита и разной проницаемости мембраны для воды и растворенных веществ по сложному физико-химическому механизму
Обратный осмос	Все взвешенные частицы и коллоиды, все микроорганизмы, все растворенные органические вещества, все растворенные соли (95–99,7 %)	~0,1 нм	Сепарация растворенных веществ по физико-химическому механизму

Таблица 2

Организация процесса фильтрации в баромембранных установках разного типа

Метод	Давление, МПа	Фильтрация
Микрофильтрация	0,01–0,5	В тупиковом режиме без промывки мембраны
Ультрафильтрация	0,01–0,5; обычно процесс ведут при трансмембранном давлении не более 0,3 МПа	В тупиковом режиме, регулярные промывки мембраны обратным током воды
Нанофильтрация	0,35–2,0	Вода подается параллельно поверхности мембраны с постоянным сбросом концентрата
Обратный осмос	1,0–10,0	Вода подается параллельно поверхности мембраны с постоянным сбросом концентрата

Таблица 3

Сравнительные эксплуатационные характеристики мембран различных типов

Тип мембран	Работа при взвешенных веществах на входе	Компактность	Энергопотребление	Цена 1 м ²
Пластинчатые	Средняя	Плохая	Среднее	Высокая
Рулонные	Плохая	Хорошая	Среднее	Очень низкая
Трубчатые	Отличная	Средняя	Низкое	Средняя
Капиллярные	Хорошая	Хорошая	Очень низкое	Низкая

пенно уменьшается, что описывается зависимостью

$$R_m = R_{m0}(1 + k_{\text{адс}}(1 - e^{pt})),$$

где R_{m0} — сопротивление чистой мембраны; $k_{\text{адс}}$ — коэффициент пропорциональности, показывающий увеличение сопротивления мембраны за счет адсорбции загрязнений в зависимости от их концентрации в исходной воде; p — коэффициент скорости адсорбции.

Величина R_s зависит от соотношения размеров частиц и пор мембраны, и ее абсолютное значение увеличивается для более тонкопористых мембран. Тем не менее, при микрофильтрации процесс забивания пор носит наиболее значительный характер, поскольку сопротивление мембраны больше, несмотря на то что относительное падение производительности на стадии закупоривания пор намного меньше.

Необходимо отметить, что сточная вода — это сложная смесь частиц различной степени дисперсности: от молекул гуминовых кислот до глинистых частичек, поэтому в ней всегда будут присутствовать частицы, соизмеримые с порами ультрафильтрационных мембран, и полностью избежать стадии закупоривания пор мембраны путем подбора их размера невозможно. Для расчета по приведенным формулам необходимо знать следующие величины: содержание взвешенных веществ в исходной воде, сопротивление мембраны до и после закупорки пор, коэффициент a и удельное сопротивление осадка. Для прогноза падения производительности необходимо знать, какое количество загрязнений остается на мембране после каждого фильтроцикла и через какое время накопится такое их количество, которое вызовет падение производительности, максимально допустимое для данной системы очистки воды. Количество осадка, находящегося внутри мембранного элемента, равно разности между массой взвешенных и коллоидных веществ, задержанных мембраной, и массой загрязнений, вымытых из мембранного элемента во время обратных промывок:

$$M = M_{\text{ос}} - M_{\text{пр}}$$

Масса загрязнений, задержанных мембраной:

$$M_{\text{ос}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{ф}})V_{\text{пр}};$$

масса загрязнений, удаленных при обратных промывках:

$$M_{\text{пр}} = C_{\text{пр}}V_{\text{пр}},$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{пр}}$, $C_{\text{ф}}$ — концентрации взвешенных веществ соответственно в исходной, промывной воде и фильтрате; $V_{\text{ф}}$ и $V_{\text{пр}}$ — объем фильтрата и промывной воды.

В процессе удаления загрязнений при обратной промывке происходит вынос частиц осадка с поверхности и из пор мембраны.

В первый момент времени происходит раскрытие пор, что можно выразить через изменение дополнительного сопротивления R_3 :

$$R_3' = R_3 \exp(-k_{\text{зак}} \Delta P_{\text{пр}} / \Delta P_{\text{ф}}),$$

где $k_{\text{зак}}$ — коэффициент раскупорки пор при обратной промывке; $\Delta P_{\text{пр}}$ — давление при обратной промывке, $\Delta P_{\text{ф}}$ — давление сопротивления мембраны.

Процесс удаления осадка в зависимости от продолжительности промывки t :

$$M = M_0 \exp(-k't(1 - \exp(-k''\Delta P_{\text{пр}} / \Delta P_{\text{ф}}) / M_0^c),$$

где M_0 , M — количество осадка в начале и в конце промывки; c , k' , k'' — коэффициенты, определяемые экспериментально.

Основываясь на данной модели, можно рассчитать количество загрязнений, накопленных в мембранном аппарате через заданное число фильтроциклов, и определить его производительность к этому времени. Изменяя продолжительность промывки и фильтроцикла, а также давление фильтрования и промывки, по указанным выше формулам или по экспериментальным данным можно строить графики, отражающие зависимости объемов очищенной и промывной воды от изменяемых параметров. Оптимальные параметры находятся по наибольшей производительности за расчетный промежуток времени.

Выводы

Достаточно широкий ассортимент выпускаемой конкурентоспособной мембранной продукции свидетельствует о наличии в этой области востребованных промышленностью разработок, а незначительный объем реализации говорит о необходимости принятия комплекса мер для резкого расширения объемов внедрения баромембранных технологий в производство.

Список литературы

1. Технологические процессы с применением мембран / Под ред. Р. Е. Аейси, С. Леб. — М.: Мир, 1976. — 360 с.
2. Хванг, С.-Т. Мембранные процессы разделения / С.-Т. Хванг, К. Каммермейер. — М.: Химия, 1981. — 464 с.
3. Дытнерский, Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии / Ю. И. Дытнерский // Массообменные процессы и аппараты. — М.: Химия, 1995. — Ч. 2. — 368 с.
4. Осадчий, Ю. П. Баромембранная очистка сточных вод, содержащих пигменты и кислотные красители / Ю. П. Осадчий, В. Н. Блиничев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. — 2007. — № 6. — С. 54–56.

References

1. *Tekhnologicheskie protsessy s primeneniem membrane* [Technological processes with application of membranes]. Moscow, Mir Publ., 1976, 360 p.

2. Khvang S.-T., K. Kammermeyer. *Membrannye protsessy razdeleniya* [Membrane processes of division], Moscow, Khimiya Publ., 1981, 464 p.

3. Dytnerskiy Yu. I. *Protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Processes and devices of chemical

technology]. *Massoobmennye protsessy i apparaty – Mass exchange processes and devices*. Moscow, Khimiya Publ., 1995, Part 2, 368 p.

4. Osadchiy Yu. P., V. N. Blinichev. *Baromembrannaya ochildka stochnykh vod, soderzhashchikh pigmenty i kislotnye krasiteli* [Water-impervious membrane sewage treatment from pigments and acid dyes] *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. - News of higher education institutions. Technology of the textile industry*, 2007, no. 6, pp. 54–56.