

ПРОГНОЗ КАЧЕСТВА ВОДЫ, ОБРАБОТАННОЙ С ПОМОЩЬЮ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ОПМН

Р.И. Макаров, А.Г. Первов^{)}, А.П. Андрианов^{**)}*

РХТУ им. Менделеева
^{*)} ФГУП НИИ ВОДГЕО ^{**)} МГСУ

В работе приводятся результаты экспериментальных исследований, которые легли в основу создания алгоритма программы по прогнозированию качества воды, очищенной с помощью наночисточных мембран ОПМН (производства фирмы «Владипор», г. Владимир). Описывается методика проведения экспериментов, позволяющая экспериментально определить содержание различных компонентов шестикомпонентного состава воды (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+) в зависимости от условий эксплуатации мембранного аппарата (величины давления и выхода фильтрата). Экспериментально получен ряд зависимостей содержания различных компонентов в фильтрате от величины выхода фильтрата для различных составов исходной воды. Методом интерполяции можно получить кривые, описывающие зависимости содержания ионов в фильтрате от кратности концентрирования для любого случая комбинации ионов шестикомпонентных составов (охватывающие различные составы природных вод). На основании полученных данных разработана программа компьютерного расчета компонентного состава воды. Полученные экспериментально зависимости убедительно подтверждают, что качество очищенной воды (фильтрата) в значительной степени определяется величиной поверхностного заряда мембран. Особое внимание в работе уделено прогнозированию селективности мембран по «микроэлементам» – содержащимся в воде ионам фтора, стронция, железа. Показано, что, благодаря заряду мембран, селективность мембран по микроэлементам сильно зависит от ионного состава воды. Присутствие в воде микроэлементов также учтено в программе прогноза. Разработанная программа позволяет «управлять» процессом подбора технологии очистки воды – подбирать оптимальные параметры: давления, кратности концентрирования, типа мембран – для обеспечения требуемого состава очищенной воды.

Ключевые слова: наночисточные мембраны, прогнозирование качества фильтрата, состав фильтрата, оптимизация ионного состава воды, поверхностный заряд, селективность, выход фильтрата.

The article presents experimental results that enabled to develop an algorithm of prognostic techniques software to predict chemical composition of product water permeated through OPMN nanofiltration membranes (produced by Vladipor, Vladimir). An experimental technique is described to determine concentrations of different water components under various operational conditions (working pressure and recovery). For different feed water compositions experimental curves are obtained yielding dependencies of concentrations versus recovery for all feed water compositions, embracing various possible combinations of 6-component solutions. Basing on experimental dependencies, presented as polynomes, a software is designed to predict concentrations of different components in product water. Experimental dependencies confirm strong correlation between permeate composition and values of membrane surface charge. A special impact is given to prediction of rejection of “microelements” – fluoride, strontium, iron, etc. Experimental results illustrated that permeation of “microelements” in product water is also strongly dependent on feed water composition. Microelements presence is by the developed software. The developed prognostic techniques enable us to “operate” technological design of water treatment process – to recommend optimum values of pressure, recovery and membrane type to provide required product water composition.

Keywords: nanofiltration membranes, product water quality prognosis, product water composition, optimization of product water ionic composition, surface charge, rejection, recovery.

Современный подход к нормированию качества питьевой воды заключается не только в необходимости удаления из воды различных загрязнений, но также и во введении «нижних

пределов» содержания в воде биологически необходимых компонентов, таких как кальций, магний, фтор и др. Это часто создает сложности при использовании мембранных технологий,

поскольку обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны снижают пропорционально все содержащиеся в воде ионы, вызывая тем самым эффект «глубокой» очистки. Обычно неудачи связаны с неправильным выбором типов мембран и условий их эксплуатации.

Несмотря на то, что современные нанофильтрационные мембраны являются необходимым «атрибутом» любой схемы подготовки высококачественной питьевой воды, современные мембраны во многих случаях не могут обеспечить требуемое качество воды. В ряде случаев используется доочистка фильтрата после мембранных установок [1]. Как известно, селективные свойства современных нанофильтрационных мембран зависят как от состава исходной воды, так и от условий эксплуатации мембран. Более того, селективность нанофильтрационных мембран связана с их электроповерхностными свойствами [2, 3]. Возможности управления составом очищенной воды представляют большой интерес для специалистов, работающих в области разработки систем питьевого водоснабжения [4, 5].

Современные нанофильтрационные мембраны в разной степени задерживают различные ионы, содержащиеся в природных водах. Например, ионы кальция и магния задерживаются на 70–90%, хлориды на 50–70%, бикарбонаты на 40–60%. Представляет интерес умение прогнозировать качество очищенной воды и возможность определения величины селективности мембран по каждому из ионов шестикомпонентного раствора.

Нами предпринята попытка разработать компьютерную программу, позволяющую для каждого конкретного случая (ионного состава исходной воды) рекомендовать режим очистки воды (кратность концентрирования, рабочее давление, допустимый период работы мембран до регенерации), который позволил бы получить состав воды оптимального качества, наиболее соответствующего рекомендуемым составам питьевой воды.

Для качественного рынка водоочистки представляет интерес программа по прогнозу качества очищенной воды, применительно к мембранам ОПМН производства «Владипор» (г. Владимир). Такие программы обычно разрабатываются фирмами-производителями мем-

бран, например, ROSA (Dow Chemical), RO-design (Hydranautics).

В основе алгоритма разработанной модели лежит свойство низконапорных нанофильтрационных мембран изменять селективные свойства в зависимости от величины рабочего давления, а также от ряда параметров самой воды: pH, соотношений концентраций одновалентных и двухвалентных ионов. Эти свойства определяются как «рыхлой полимерной структурой» поверхностного слоя мембран, так и величинами и знаками поверхностного заряда различных мембран. Получение экспериментальных данных не только дает ключ изготовителям мембран к более точному определению области применения, но и указывает направление в совершенствовании свойств мембран.

В разработанной программе использованы экспериментально полученные кривые, описывающие прохождение различных ионов через мембрану из растворов различного состава. Добавляя в раствор последовательно новые ионы, возможно охватить различные комбинации ионов в шестикомпонентных составах природных вод в широком диапазоне значений общего содержания, щелочности, жесткости и pH, а также концентраций хлоридов и сульфат-ионов.

Разработанная авторами технология прогнозирования составов фильтрата основана на экспериментальном определении селективностей мембран ОПМН-К для разных составов исходной воды.

Программа экспериментального моделирования шестикомпонентных составов исходной воды (в широких диапазонах изменения содержания, жесткости, щелочности и т. д.) представлена на рис. 1.

Эксперименты построены на постепенном «охвате» составов воды в три стадии, последовательно вводя в ионный состав испытуемого раствора NaCl ионы Ca^{2+} , SO_4^{2-} и HCO_3^- . Эксперименты разбиты на группы (по 3 эксперимента в группе).

На первой стадии в первой группе экспериментов испытаны составы NaCl с концентрацией 0,035–0,07 г/л и кальциевой жесткостью от 0 до 2 мг-экв/л.

На второй стадии экспериментов проведены три группы экспериментов при значениях жесткости 0–2 мг-экв/л и значениях концентраций сульфатов от 0 до 2 мг-экв/л.

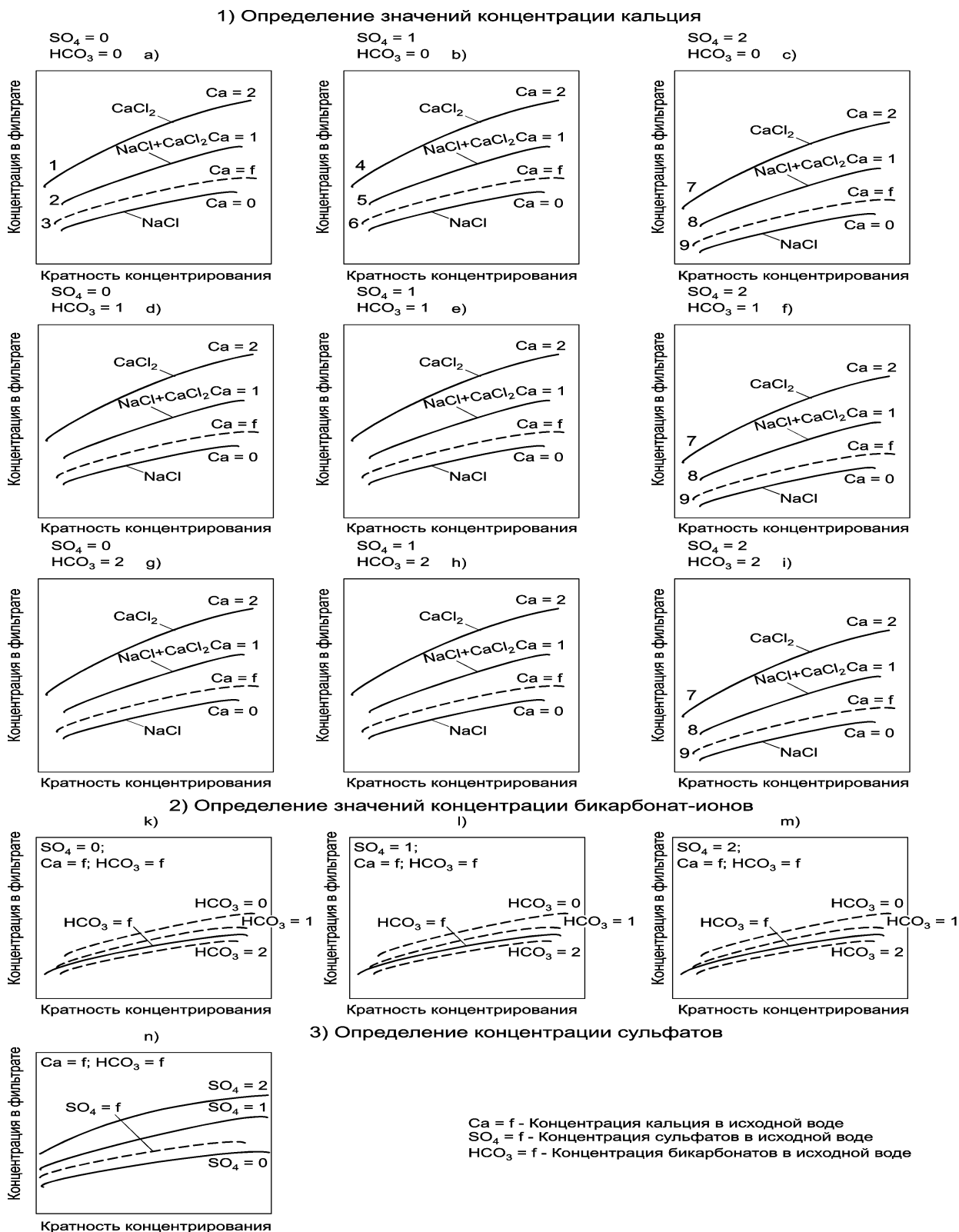


Рис. 1. Прогнозирование химического состава фильтрата при нанофильтрации

На третьей стадии три группы экспериментов второй стадии проведены повторно при замене части ионов Cl^- и SO_4^{2-} на бикарбонат-ионы.

Каждый эксперимент представляет собой процедуру получения фильтрата из воды заданного состава. Качество фильтрата ионного со-

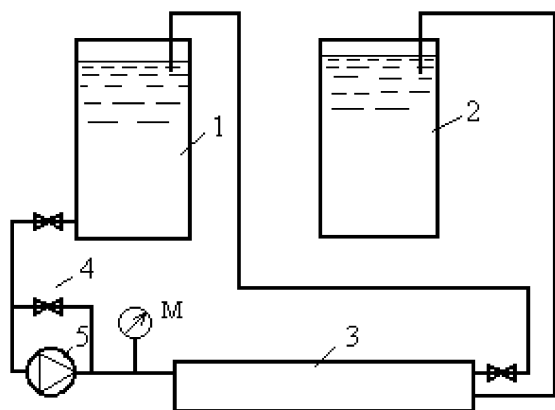


Рис. 2. Схема лабораторной наночисточной установки. 1 – бак исходной воды, 2 – бак сбора фильтрата, 3 – наночисточный мембранный аппарат, 4 – байпасная линия, 5 – насос, М – манометр

става оценивается на разных стадиях концентрирования.

Экспериментальная установка показана на рис. 2. Исходная вода заданного состава помещается в бак исходной воды 1. Из бака вода насосом 5 подается в мембранный аппарат 3, в котором вода разделяется на два потока: фильтрат (очищенная вода) и концентрат – сбросной поток, в котором остаются все загрязнения. В зависимости от величины выхода фильтрата (отношения расхода фильтрата к общему расходу воды) меняется концентрация солей в фильтрате.

В экспериментальной установке фильтрат собирается в бак фильтрата 2, а концентрат возвращается в бак 1. Из бака фильтрата пробы отбирались при уменьшении объема концентрата в баке 1 в 2, 3, 4 раза, соответствующие величине выхода фильтрата 50, 60, 75%. Поэтому каждая экспериментальная кривая соответствует трем точкам (концентрированию исходной воды в 2, 3, 4 раза), при которых определяются значения концентраций ионов в фильтрате.

На первой стадии определялись зависимости концентраций ионов Ca^{2+} , Cl^- , Na^+ в фильтрате в зависимости от кратностей концентрирования. Каждая кривая соответствует соотношениям кальция и натрия в трехкомпонентной системе 1:2:3. В зависимости от соотношений $\text{Ca}^{2+}:\text{Na}^+$ в исходной реальной воде, кривая, соответствующая этому соотношению, определялась интерполяцией.

На второй стадии экспериментов в качестве аниона добавлялся сульфат-ион, и все эксперименты повторно проводились для разных соотношений хлорид-ионов и сульфат-ионов, соответствующих значениям 1:2:3 (рис. 1).

На третьей стадии экспериментов в исходную воду вводился бикарбонат-ион. Поэтому все эксперименты проводились для различных соотношений бикарбонат-ионов с хлоридами и сульфатами.

Обработка экспериментальных данных состояла в представлении всех экспериментально полученных зависимостей в виде полиномов 1 и 2 степени. Кривые, соответствующие «промежуточному» составу реальной природной воды, строились в виде полиномов в результате интерполяции существующих экспериментально полученных зависимостей.

Пример получения экспериментальной зависимости концентраций ионов Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} в фильтрате для воды заданного состава и получения математической зависимости в виде полинома показан на рис. 3 и 4.

Прогноз качества фильтрата выглядит следующим образом: с помощью интерполяции нам необходимо определить зависимости концентраций ионов, входящих в состав воды, от кратности концентрирования.

На первой стадии, зная концентрации ионов Na^+ , Cl^- и жесткости, на рис. 1*a, b, c* определяется вид кривых, соответствующих составу исходной воды. Полученные кривые соответствуют составам исходной воды с содержанием сульфат-ионов, соответственно, 0, 1 и 2 мг-экв/л. На второй стадии методом интерполяции по кривым рис. 1*a, b, c* ищется кривая, соответствующая концентрации сульфатов в исходной воде. Аналогично определяются кривые, соответствующие заданным концентрациям Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} на рисунках *d, e, f* и *g, h, i*. На третьей стадии строится результирующая кривая, соответствующая концентрации бикарбонат-ионов.

Описанные выше экспериментальные программы проводились для разных рабочих давлений: 4, 8 и 12 Бар. Варьируя величины давления и кратностей концентрирования, можно добиться оптимального состава с заданной, например, величиной жесткости и щелочности

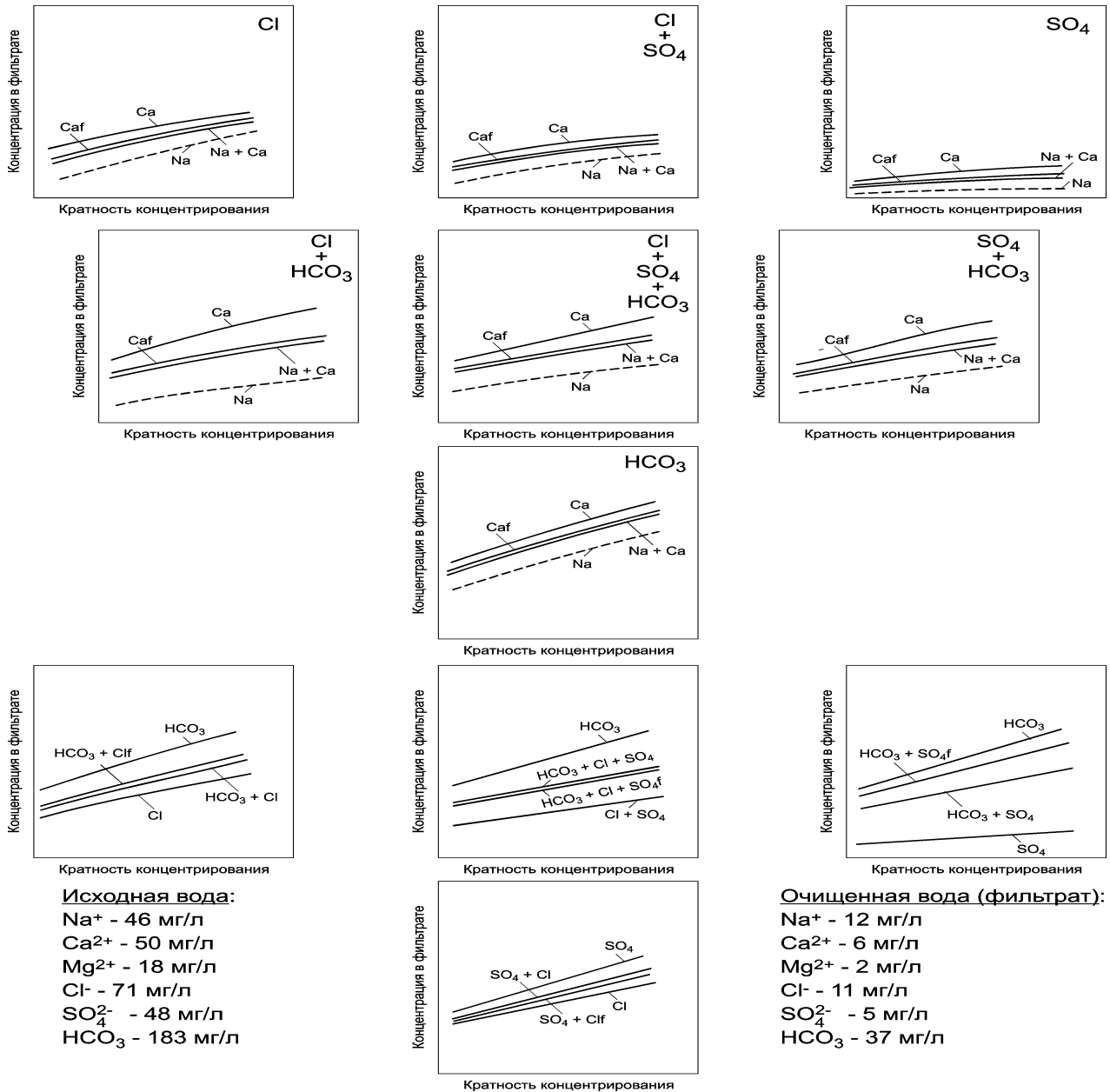


Рис. 3. Пример определения состава фильтрата методом интерполяции экспериментально полученных зависимостей

(таблица). При оптимизации ионного состава программа учитывает и селективность мембран по микроэлементам.

Во избежание их «проскока» в фильтрат условия работы мембран подбираются исходя из результатов компьютерного прогноза.

Как видно из графиков на рис. 5, увеличение доли двухвалентных ионов в растворах ведет к увеличению общей селективности мембран. Причем значение селективности меняется

в зависимости от знака заряда ионов: например, селективность по сульфату натрия выше, чем по хлориду кальция. Это указывает на то, что мембраны ОПМН имеют отрицательный поверхностный заряд.

При наличии в воде микроэлементов, например, двухвалентного железа в концентрациях от 1 до 5 мг/л, степень задержания мембранами иона Fe^{2+} будет зависеть от доли двухвалентных ионов и их зарядов. Так, в растворе

Программа технологического расчета нанофильтрации фирмы WaterLab

Сеть водоснабжения

Количество исходной воды, м ³ /ч:	0,250
Количество пермеата, м ³ /ч:	0,006
Количество концентрата, м ³ /ч:	0,244
Давление исходного потока, ат:	5,0
Мембранный элемент:	ЭРН-Б-45-340 («Владипор»)
Количество модулей по секциям:	1
Количество элементов в модуле:	1

	Исходный состав	Пермеат	Концентрат
Температура, °С	20,0	20,0	20,0
рН	7,0	7,0	7,0
Натрий, мг/л	32,0	0,9	32,8
Калий, мг/л	44,0	1,2	45,1
Общая жесткость, мг-экв/л	3,1	0,0	3,2
Железо, мг/л	1,0	0,0	1,0
Стронций, мг/л	0,5	0,0	0,5
Хлориды, мг/л	21,0	1,0	21,5
Сульфаты, мг/л	67,0	0,2	68,7
Щелочность, мг-экв/л	2,9	0,1	3,0
Фториды, мг/л	2,0	0,1	2,0
Нитраты, мг/л	0,3	0,0	0,3
Солесодержание, мг/л	394,7	9,9	400,8

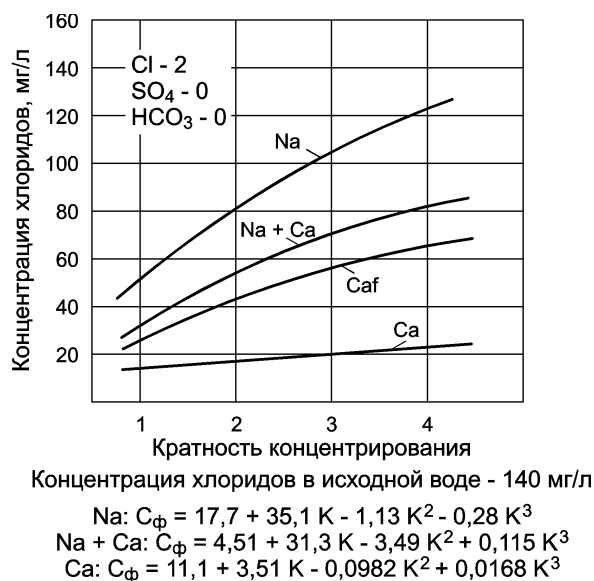


Рис. 4. Пример определения зависимостей концентраций ионов от кратностей концентрирования в виде полиномов

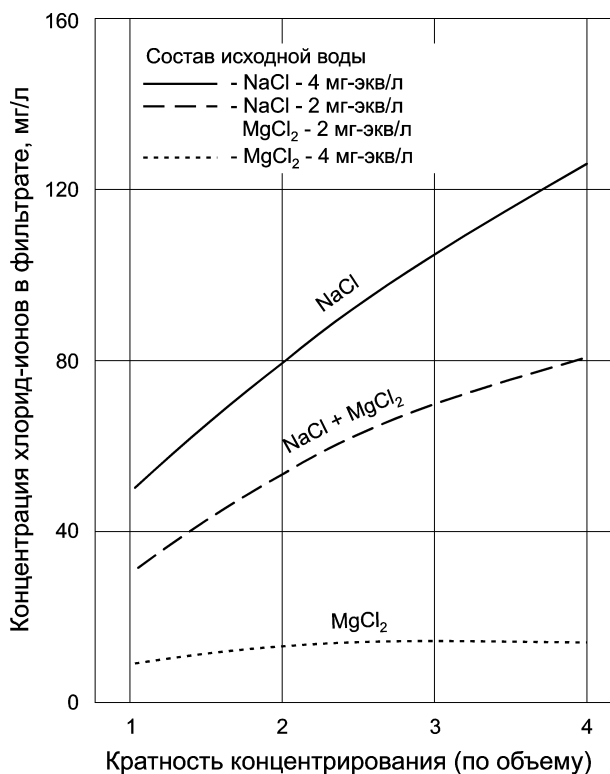


Рис. 5. Определение селективности мембран по хлорид-иону в трехкомпонентной системе Na⁺-Cl⁻-Mg²⁺ (рабочее давление - 7 Бар)

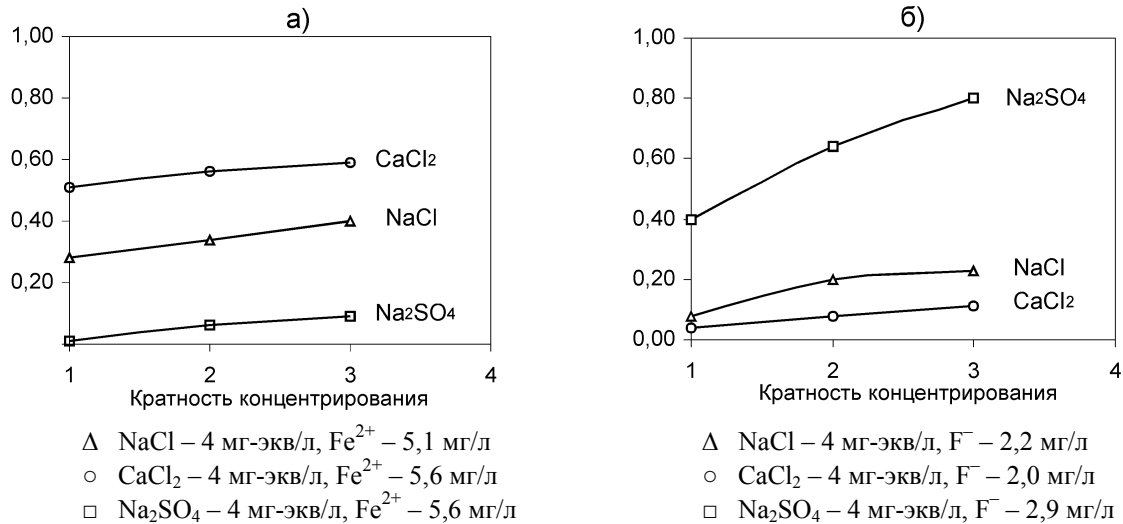


Рис. 6. Зависимость значений селективностей нанофильтрационных мембран по ионам Fe²⁺ (а) и F⁻ (б) от ионных составов разделяемых растворов

сульфата натрия селективность по иону Fe²⁺ будет выше, чем в растворе хлорида кальция. Благодаря наличию поверхностного заряда мембрана хуже задерживает положительно заряженные двухвалентные ионы кальция и, вместе с ними, железа. В случае, если в воде содержатся отрицательные фторид-ионы, их проникновение в фильтрат также зависит от доли двухвалентных сульфат-ионов в исходной воде (рис. 6).

При использовании мембран для подготовки воды питьевого качества большое значение имеет селективность мембран по железу. Поэтому перспективным можно считать разработку мембран с положительным поверхностным зарядом, что обеспечит более высокий эффект очистки от железа, чем у мембран ОПМН.

Выводы:

1. Разработана методика экспериментального получения кривых, позволяющих построить зависимости качества фильтрата от состава исходной воды в широких диапазонах составов воды для шестикомпонентных растворов.

2. Получены экспериментально данные по определению селективностей мембран по микроэлементам (фторид-ионам, ионам железа) при различных составах воды.

3. Разработана программа, позволяющая на основании данных состава исходной воды подбирать оптимальные условия работы мембран для обеспечения оптимального состава воды.

4. Применение разработанной технологии дает ключ изготовителям мембран эффективно определять область их применения, а поставщикам мембранных систем достигать наиболее оптимального макрокомпонентного состава очищенной воды.

Авторы выражают признательность К.Г. Саббатовскому за ценные замечания при подготовке рукописи к публикации.

Литература

1. Первов А.Г., Хаханов С.А., Дудкин Е.В. Получение деионизованной воды заданного качества путем комбинации систем обратного осмоса и ионного обмена // Сер. Крит. технол. Мембраны. 2001. № 11, с. 3–11.
2. Саббатовский К.Г. Селективность и электрокинетические свойства мембраны ОПМН-КМЗ по отношению к водным растворам электролитов // Сер. Крит. технол. Мембраны. 2001. № 11, с. 38–44.
3. Zahid Amjad. Reverse osmosis: Membrane technology, water chemistry and industrial applications. New York: Van Nostrand Reinhold. 1993.
4. Pervov A. et al. RO and NF membrane systems for drinking water production and their maintenance techniques // Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, October 2000. V. 2. Desalination Publications, L'Aquila, Italy, p. 595–601.
5. Pervov A. et al. Production of quality drinking water with membranes // Desalination. 1996. V. 108, p. 167–170.