



Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2021 р.)

Handbook of the XXII International Science Conference
«Ecology. Human. Society» (2021 Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS.2021.233033>

УДК 628.161.2

ОЧИЩЕННЯ МЕМБРАН БАРОМЕМБРАННИХ УСТАНОВОК ТА СПОСОБИ ПРОДОВЖЕННЯ ТЕРМІНУ ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ

М.В. Карпенко, В.М. Радовенчик

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: history1991@ukr.net

Глобальні екологічні проблеми людства такі як потепління, збільшення рівня світового океану, дефіцит прісної води, техногенне забруднення екосфери тощо призводять до катастрофічної нестачі головного джерела життя на Землі – питної води. Протягом останніх десятиліть вченими було розроблено сотні методів та апаратів для вирішення цієї проблеми. Тому нині питну воду можна добути звідусіль – з морської води, зі стоків, з повітря і з земних надр. Важливим питанням в добуванні питної води є вартість, доступність і екологічність того чи іншого способу водоочистки.

Популярні нині баромембранні технології є досить економічно вигідними, піддаються повній автоматизації та здійснюються без зміни агрегатного стану води і без додаткового її забруднення хімічними реагентами. Найпоширенішим методом очистки води серед таких технологій є зворотній осмос (ЗО), адже він може бути застосований в усіх галузях харчової промисловості, металургії, фармакології, а також в побуті для очищення природної та водопровідної води до вимог питної. Простота обслуговування, відносно невисока вартість, автоматизація, мінімальний вплив на довкілля та ефективність установок ЗО зробили їх найбільш популярними в порівнянні з іншими установками.

Для забезпечення безперервної роботи та високої продуктивності апаратів ЗО потрібно регулювати найбільш чуттєвий і важливий складовий компонент – мембранний блок і саму мембрану. Метою даного огляду є оцінка типових забрудників мембран побутових установок ЗО та вибір найбільш ефективних способів очистки цих мембран. Для вибору оптимальних методів очистки варто врахувати не лише самі забрудники, а й особливості їх взаємодії, розміщення на мембрані, будову самої мембрани та мінімізувати вплив процедур очищення мембран на навколишнє середовище.

Зазвичай, виробники мембран (Lenntech, Filmtec, ESPA, Lanxess Hydranautics, Toray, SUEZ, Koch Membrane Systems, CMS та ін.) встановлюють термін експлуатації мембрани 1-2 роки за умови періодичної їх промивки та використання антискалантів, хімічних сполук, що запобігають утворенню накипів солей та інших фоулінгів на поверхні мембрани. Тому вибір оптимальних способів очищення мембран дозволить не лише подовжити термін їх експлуатації, а й отримати позитивний економічний та екологічний ефект.

Найбільш популярні листові полімерні мембрани виготовляють шляхом розчину полімеру (ефір целюлози чи суміш ефірів) в розчинниках типу ацетону і до цього розчину додають відповідні пороутворюючі агенти (етанол, бутанол, воду, гліцерин і ін.). Пористість мембран

регулюють, змінюючи концентрацію і умови випаровування розчинів, а також вводячи розчинні солі та інші водорозчинні речовини. В якості пороутворювачів найчастіше використовують перхлорат магнію, іноді формамід. Потім мембрани наносять на основу, котра забезпечує міцність мембранного матеріалу і можливість вставки його в структуру баромембранної установки. Це може бути пориста нержавіюча сталь, металокерамічні перегородки або ж утворення власної основи шляхом просочування мембрани насиченим розчином солі (наприклад $CuSO_4$) і витримування її в розчині солі, що призводить до утворення нерозчинного осаду – фероціаніду міді.

Врахування будови і структурних елементів мембрани допомагає більш оптимально підібрати антискаланти, реагенти та способи промивки/очистки мембран загалом. Мембрана являє собою тонкоплівкову композитну структуру, що складається з трьох шарів: поліефірного опорного полотна, мікропористого полісульфонового прошарку та надтонкого поліамідного бар'єрного шару поверхні.

В процесі експлуатації поверхня мембран забруднюється. Фоулінг, тобто забрудник мембрани, котрий утворюється на поверхні мембрани або в її порах, спричиняє зниження продуктивності процесу водоочистки, погіршення якісного складу пермеату (очищеної води), поломку баромембранної установки. До найбільш поширених забрудників мембран в процесі водопідготовки, як показано в дослідженнях [1, 2], відносять карбонатні осади, гідроксиди металів (заліза, марганцю, міді, нікелю, алюмінію), сульфати кальцію, барію і стронцію, полімеризований кремній а також колоїдні плівки (біологічні та органічні).

Кислотні очищувачі використовуються для видалення з мембран баромембранних установок неорганічних осадів, включаючи залізо, а лужні - для видалення органічних забруднень, включаючи біологічні речовини. Сірчану кислоту не слід використовувати для очищення мембран через ризик утворення кальцій-сульфатного осаду.

Розглянемо основні забрудники мембран та способи їх усунення [3]:

- **Карбонат кальцію** ($CaCO_3$) міститься в усіх природніх, річкових та морських водах, в т.ч. у водопровідній. $CaCO_3$ має тенденцію до розчинення в потоці концентрату, а не до осадження на мембрані. Велике значення має індекс Ланжелє - різниця між актуальним рН води і рН тієї ж води при насиченні. Якщо цей індекс має позитивне значення (якщо вода основна, а карбонат-іонів більше, ніж потрібно для того, щоб кальцій залишався вільним), то з води випадає в осад накип; якщо значення індексу негативне (якщо вода кисла), то вода буде навпаки розчиняти наявну накип, тобто стане корозійною. Якщо значення індексу дорівнює нулю, вода знаходиться в рівновазі - накип не буде ні випадати, ні розчинятися. Накип карбонату кальцію легко розчиняються в кислоті, виділяючи вуглекислий газ.

- Розчинений **діоксид кремнію** (SiO_2), а саме метакремнієві кислоти (H_2SiO_3)_n. Пере-насичена кремнієва кислота полімеризується з утворенням нерозчинного колоїдного кремнезему або діоксиду кремнію, гелю, який може спричинити забрудненню мембрани. Оскільки рН перевищує нейтральний, кремнієва кислота дисоціює на силікатний аніон (SiO_3^{2-})_n, який може реагувати з кальцієм, магнієм, залізом, марганцем або алюмінієм з утворенням нерозчинних силікатів. Поява накипу кремнію здебільшого корелює з появою алюмінію або заліза. Тому і очищення мембрани проводиться комплексно з використанням тих же кислотних сполук, що й для очищення від заліза.

- **Фосфати**. Накип кальцій фосфату на мембранах баромембранних установок буває у вигляді ортофосфатів (PO_4^{3-}): H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} і поліфосфатів (компонентів

пральних порошків та інших миючих засобів). В природних водах фосфатні мінерали містять алюміній та/або залізо. Через їх низьку розчинність, фосфатні сполуки можна розглядати як причини фосфатного накипу на мембранах в баромембранній системі.

- **Сульфат барію** є найбільш нерозчинним з усіх лужноземельних сульфатів. Може призвести до утворення осадів, виступаючи каталізатором накипу кальцію сульфату та сульфату стронцію.

- **Залізо** спричиняє втрату продуктивності мембранної системи, зокрема, робить мембрану більш сприйнятливою до пошкоджень шляхом окиснення. У водопровідних водах, як правило, міститься двовалентне залізо, марганець або те й інше. Якщо вода містить залізо або марганець більше 5 мг/л, під дією кисню або хлорування іон Fe^{2+} перетворюється у Fe^{3+} , який утворює нерозчинні колоїдні частинки гідроксиду, які можуть забруднювати мембрани. Для усунення забруднення мембрани сполуками заліза необхідно вводити кислотні розчинники, а також замочувати мембрану в гідросульфіді натрію (типовий час замочування становить 2 - 4 години). Найдієвішим розчинником заліза на поверхні мембранного блоку є 1.0 % $Na_2S_2O_4$ (рН 5, 30 °C), альтернативними – 2.0 % лимонна кислота, 0.5 % фосфорна кислота H_3PO_4 та 1.0 % сульфамінова кислота NH_2SO_3H .

- **Органічне забруднення** мембрани найчастіше представлене органічними видами, такими як гумінові та фульвокислоти, олії. Органічні речовини, присутні у вигляді емульсії, можуть утворювати на поверхні мембрани органічну плівку. Для видалення органічних забруднень, включаючи біологічні речовини, використовують лужні розчини. Серед них була доведена ефективність 0.1 % NaOH (за умов рН 12, 30 °C) у поєднанні з 0.2 % HCl (за умов рН 2, 45 °C), а також 0.1 % NaOH у поєднанні з 0.025 % Na-DDS - натрієва сіль додецилсульфату (за умов рН 12, 30 °C), або 0.1 % NaOH з 1.0 % Na_4EDTA - тетранатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (за умов рН 12, 30 °C). Також ефективна дегазація, котра може виникати паралельно з видаленням інших забрудників мембрани. Висока концентрація CO_2 на мембранах допомагає знизити ріст бактерій. Дегазація відбувається, переважно, коли пріоритетом є оптимальне відторгнення солі. Видалення CO_2 також призводить до збільшення рН.

- **Біологічне забруднення.** Мікроорганізми, які містяться у водопровідній воді, можуть переростати в біоплівку на мембрані та жити розпірну поверхню і викликають біонарощення. Біозабруднення є основною загрозою для роботи системи, а регулярне санітарне очищення є частиною стратегії контролю біонарощення. Для очищення мембрани від такого забруднення варто використовувати комплекс тих же сполук, що й для видалення органічних забрудників, проте в комплексі з механічною очисткою та промивкою мембрани. Загалом для санітарної обробки біологічно забруднених зворотньоосмотичних систем виробники радять використовувати перекис водню або суміш перекису водню та оцтової кислоти.

Якщо система ЗО страждає від колоїдного, органічного забруднення або біозабруднення в поєднанні з карбонатом кальцію, тоді потрібна двоступенева програма очищення: лужне очищення з наступним кислотним очищенням.

Для контролю карбонатного накипу, сульфатного накипу та накипу фтористого кальцію зазвичай використовують інгібітори накипу (антискаланти), а саме: гексаметафосфат натрію, фосфорорганічні антискаланти та поліакрилати. Гексаметафосфат натрію є недорогим, але

нестійким у порівнянні з полімерними органічними інгібіторами накипу. Незначні кількості адсорбуються на поверхні мікрочастин, запобігаючи подальшому зростанню та випаданню кристалів в осад.

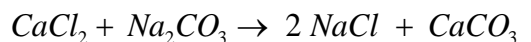
Необхідно дотримуватися обережності, щоб уникнути гідролізу інгібітора у дозуючому резервуарі. Гідроліз не тільки зменшить ефективність інгібування, але також створить ризик накипу фосфату кальцію. Фосфорофосфонати ефективніші та стабільніші для нерозчинних алюмінію та заліза, утримуючи їх у розчині. Поліакрилати (з високою молекулярною масою), як правило, відомі тим, що зменшують накип кремнію. Проте сформовані каменеподібні утворення на поверхні мембрани дуже важко видалити з мембранних елементів. Тому дозування антискалантів має бути правильно підібраним згідно характеристик води, що подається на очищення в установку ЗО.

Також в процесі очищення мембрани потрібно постійно контролювати рН і температуру. При замочуванні мембрани в очисних розчинах температура знижується, тому важливо проводити постійну рециркуляцію для підтримки стабільної температури.

Окрім лужного/кислотного очищення мембрани, введення антискалантів та механічної промивки, у водний потік інколи вводять іоннообмінні смоли. В процесі пом'якшення води основні забрудники мембран - накипні катіони, такі як Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , видаляються та замінюються катіонами натрію. рН води при цьому не змінюється, тому дегазація не потрібна.

З іонообмінними смолами ефективність видалення Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} перевищує 99,5 %, що зазвичай усуває будь-який ризик карбонатного або сульфатного накипу. Пом'якшення сильною катіонообмінною смолою є ефективним та безпечним за умови належної регенерації.

Твердість некарбонатного кальцію можна додатково зменшити додаванням карбонату натрію (кальцинованої соди):



Процес вапняно-кальцинованої обробки також можна використовувати для зменшення концентрації діоксиду кремнію. При наявності алюмінату натрію і хлориду заліза, осад буде містити карбонат кальцію та комплекс з кремнієвою кислотою, оксидами алюмінію та заліза.

За допомогою процесу видалення кремнієвої кислоти вапном при 60 - 70 ° С вміст кремнезему можна зменшити до 1 мг/дм³, додавши суміш вапна і пористий оксид магнію.

При пом'якшенні вапном вміст барію, стронцію та органічних речовин також значно знижується. Стоки цього процесу вимагають фільтрації та регулювання рН перед скиданням.

Таким чином, важливо розуміти, що забруднення мембран, як правило, складається з комбінації забрудників, наприклад суміші органічних забруднень, колоїдних забруднень та біобіостання. Тому дуже важливо, щоб перший крок очищення був обраний правильно. Для очищення усіх типів мембран баромембранних установок першим етапом рекомендується лужна очистка. Кислотна очистка повинна застосовуватися як перший етап очищення, якщо відомо, що на мембрані присутній лише карбонат кальцію або оксид/гідроксид заліза. Кислотні очищувачі, зазвичай, реагують з діоксидом кремнію, органічними речовинами (наприклад, гуміновими кислотами) та біоплівкою, що знаходиться на мембранній поверхні, що може спричинити подальше зниження ефективності мембрани.

Література:

1. Орестов Є.О., Мітченко Т.Є. Фізико-хімічні основи дії інгібіторів флуїдінгу мембран зворотного осмосу та шляхи їх оптимального використання / Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. 2013. № 2(12). С. 3–17.
2. Федоренко В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / Критические технологии. Мембраны. 2003. № 2. С. 23–30.
3. FilmTec Reverse Osmosis Membranes, Technical Manual / Dupont. - Form No. 45-D01504-en, Rev. 7 February 2021. P. 146–210