

Аннотация

Объектом исследования в бакалаврской работе являются методы мембранной очистки сточных вод с высоким солесодержанием.

Цель работы – снижение антропогенного воздействия на окружающую среду при использовании эффективного метода очистки сточных вод с высоким солесодержанием на примере ПАО «Тольяттиазот».

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Проанализировать содержание загрязняющих веществ в сточных водах на примере ПАО «Тольяттиазот».

2) Рассмотреть существующие мембранные установки для очистки сточных вод.

3) Предложить эффективный метод мембранной очистки сточных вод с высоким солесодержанием.

В бакалаврской работе изучены существующие методы мембранной очистки сточных вод, проанализированы принципы их работы, предложена мембранная установка для очистки сточных вод с высоким солесодержанием.

Объем бакалаврской работы составляет 62 страницы, содержит 8 рисунков, 3 таблицы, 41 источник литературы, 2 приложения.

Abstract

The bachelor's thesis consists of an explanatory note on 62 pages, introduction, including 8 figures, 3 tables, the list of 41 references including 5 foreign sources and 2 appendices.

The object of the bachelor's thesis is the methods of membrane treatment of wastewater with high salinity.

The aim of the work is to give some information about reduction of anthropogenic impact on the environment with the use of an effective method for wastewater treatment with high salt content in the example of PJSC «TogliattiAzot».

The bachelor's thesis describes in details the existing methods of membrane wastewater treatment, analyzed the principles of their operation.

Particular attention is paid to membrane plants for wastewater treatment with high salt content.

We start with the statement of the problem and then follow through with its possible solutions.

Firstly, we discuss the content of pollutants in waste water on the example of PJSC «TogliattiAzot».

We then analyse of existing membrane plants for wastewater treatment.

It can be concluded that existing installations do not allow to reduce the content of salts in wastewater. Therefore, it is necessary to propose a plant for reducing salt content.

The salt method in wastewater can be reduced by the membrane cleaning method. In work calculations of technical characteristics of devices which are offered to establish.

In work calculations of technical characteristics of devices which are offered to establish that the proposed device of a roll-type device for wastewater treatment with high salinity will achieve the goal set.

Содержание

Введение	5
1 Анализ загрязняющих веществ в сточных водах ПАО «Тольяттиазот»	7
1.1 Общая характеристика ПАО «Тольяттиазот»	7
1.2 Характеристика сточных вод ПАО «Тольяттиазот»	8
1.3 Очистка сточных вод	11
1.3.1 Традиционные способы очистки	11
1.4 Классификация и основные характеристики мембран	19
1.4.1 Классификация мембранных процессов	22
2 Предложение эффективного метода мембранной очистки сточных вод с высоким солесодержанием	27
2.1 Анализ применения современных методов мембранной очистки	27
2.2 Технология использования эффективных методов мембранной очистки	30
2.3 Расчет мембраны и установки обратного осмоса	34
2.3.1 Выбор рабочей температуры и перепада давления через мембрану	34
2.3.2 Выбор мембраны	34
2.4 Выбор аппарата и основных характеристик	36
2.4.1 Выбор аппаратов и основных характеристик	37
2.5 Расчет селективности мембран	40
Заключение	42
Список используемых источников	43
Приложение А Устройство для фильтрации сточных вод с системой очистки обратноосмотических мембран	47
Приложение Б Патентный поиск. Мембранные установки для очистки сточных вод	52

Введение

Ежегодно потребность людей в чистой воде возрастает, но одновременно происходит постоянное загрязнение водоемов от производственной деятельности. Хозяйственная и производственная деятельность человека сопряжена с постоянным образованием сточных вод, попадая в воду создают высокую антропогенную нагрузку на окружающую среду и могут нанести серьезный вред здоровью.

В соответствии со статьей 36 Федерального закона «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 № 7-ФЗ при проектировании зданий, строений, сооружений и иных объектов должны учитываться нормативы допустимой антропогенной нагрузки на окружающую среду, предусматриваться мероприятия по предупреждению и устранению загрязнения окружающей среды, а также способы размещения отходов производства и потребления, применяться ресурсосберегающие, малоотходные, безотходные и иные наилучшие существующие технологии, способствующие охране окружающей среды, восстановлению природной среды, рациональному использованию и воспроизводству природных ресурсов. Кроме того, капитальные и эксплуатационные затраты на внедряемые технологии в конечном итоге включаются в себестоимость производимой продукции и, следовательно, требуется соблюдать баланс, обеспечивающий как высокую рентабельность производства, так и высокое качество природоохранных мероприятий.

Для снижения риска загрязнения сточными водами водоемов необходимо разрабатывать технологические процессы, которые позволят снизить количество потребляемой «чистой» воды и уменьшить объемы сбрасывания.

Цель работы – снижение антропогенного воздействия на окружающую среду при использовании эффективного метода очистки сточных вод с высоким содержанием на примере ПАО «Тольяттиазот».

Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1) Проанализировать содержание загрязняющих веществ в сточных водах на примере ПАО «Тольяттиазот».

2) Рассмотреть существующие мембранные установки для очистки сточных вод.

3) Предложить эффективный метод мембранной очистки сточных вод с высоким солесодержанием.

1 Анализ загрязняющих веществ в сточных водах ПАО «Тольяттиазот»

1.1 Общая характеристика ПАО «Тольяттиазот»

«ПАО «Тольяттиазот» (ТОАЗ) – одно из крупнейших предприятий химической промышленности России, входящее в тройку основных производителей аммиака в стране и в десятку мировых лидеров» [1]. Единственный в мире химический комбинат, способный производить 3 миллиона тонн аммиака ежегодно.

«Основной деятельностью ТОАЗа является выпуск минеральных удобрений и химической продукции» [1]. «Завод включает в себя 7 агрегатов по производству аммиака и 2 агрегата карбамида, расположенных на более чем 200 га производственной площадке» [1].

«Мониторингом соблюдения экологических нормативов на предприятии заняты две лаборатории: санитарно-промышленная и лаборатория биологических очистных сооружений. Пробы отбираются не только на промышленной площадке, но и в санитарно-защитной зоне (СЗЗ) предприятия» [1].

Особое внимание уделяется качеству воды. Например, отбор проб поверхностных вод проводится регулярно на «Саратовском водохранилище в двух точках: в 1 км выше выпуска сточных вод Северного промышленного узла (эта проба фоновая и служит базой для сравнения) и на 0,5 км ниже» [1]. В районе подводного перехода коллектора сброса сточных вод ТОАЗ пробы берутся на 50 м выше и ниже перехода. Анализируется токсичность сточных вод, а с мая по сентябрь на Волге берутся пробы для микробиологических исследований.

Уже несколько лет на ТОАЗ реализуется программа капитального ремонта биологических очистных сооружений (БОС) и системы водоподготовки. За несколько лет ТОАЗ, который очищает не только свои

стоки, но и стоки нескольких районов Тольятти, смог сократить на 32% удельную величину собственных сточных вод на единицу продукции.

Перед тем как попасть на БОС, сточные воды предприятия подвергаются предварительной очистке на девяти локальных установках в основных цехах предприятия и смешению на узле контроля и подготовки сточных вод. Фактически используется комплекс, где сначала идет механическая очистка, потом стоки попадают в отстойники, далее следуют собственно биологическая очистка (очистка микроорганизмами), фильтрация и ультрафиолетовое обеззараживание тремя современными установками. Хлорирование (и попадание соединений хлора в Волгу) с появлением этих установок исключено из процесса обеззараживания еще в 2007–2008 годах.

1.2 Характеристика сточных вод ПАО «Тольяттиазот»

Сбором и очисткой поступающих сточных вод занимается цех нейтрализации и очистки промышленных стоков. Его проектная производительность составляет 104 000 м³/сут., производительность за 2017 год составила 80 000 м³/сут.

На рисунке 1 представлена схема водоотведения с учетом поступления сточных вод от ООО «ВКС», ЗАО «СВ Поволжский» и ЗАО «Тольяттисинтез».

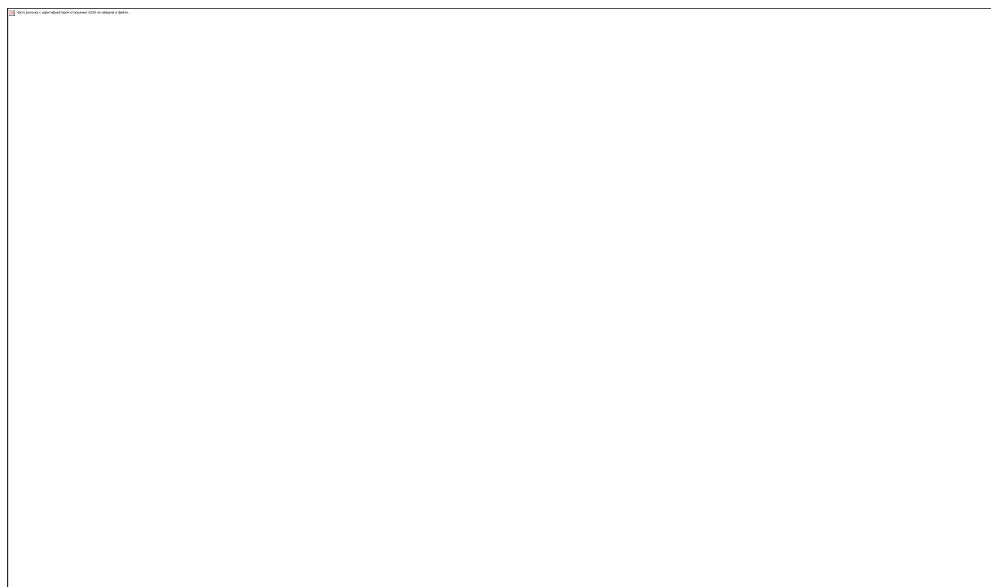
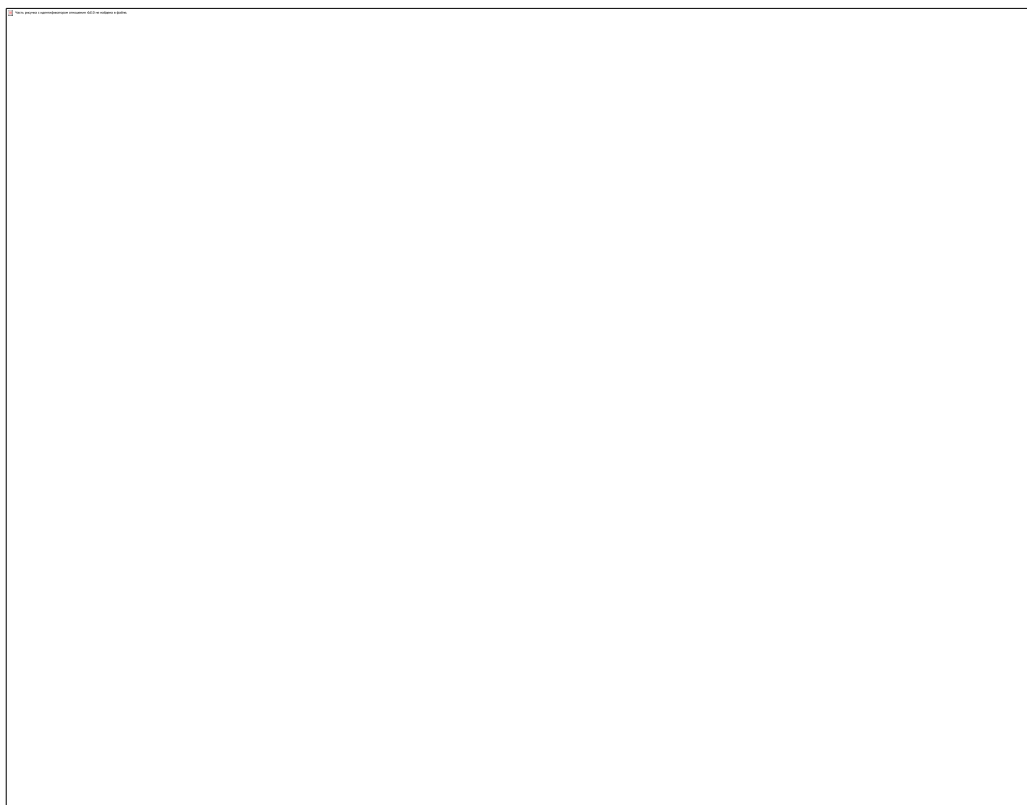


Рисунок 1 – Схема водоотведения ПАО «Тольяттиазот»

Схема очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот» показана на рисунке 2.



ПО- первичный отстойник, ВО- вторичный отстойник,
УФО- ультрафиолетовая очистка

Рисунок 2 – Схема очистных сооружений ПАО «Тольяттиазот»

Основные этапы проведения очистки сточных вод на ПАО «Тольяттиазот» представлены ниже:

- 1) нейтрализация поступающих сточных вод с минеральными загрязнениями;
- 2) механическая и биологическая очистка сточных вод с минеральными и органическими загрязнениями;
- 3) доочистка на аэрируемых зернистых фильтрах;
- 4) обеззараживание очищенных сточных вод ультрафиолетом, обеззараживание гипохлоритом натрия (раствор);
- 5) обезвоживание полученной смеси сырого, сброженного осадка и избыточного ила центрифугированием;
- 6) транспортировка полученного уплотненного осадка на иловые площадки (подсушивание, временное хранение).

«Производственные сточные воды, содержащие загрязнения в количествах, превышающих допустимые для биологических очистных сооружений, на выпуске из цехов проходят локальную очистку» [4].

«Все производственные сточные воды с площадки завода направляются на узел контроля и подготовки сточных вод» [4].

«Далее стоки проходят ряд очисток в следующей последовательности: механическую, биологическую и поступают на ультрафиолетовую очистку, для обеззараживания. После первичных отстойников, стоки разделяются, первая часть уходит на аэробные стабилизаторы, затем проходит через иллоуплотнители и подается в камеры биологической очистки. Вторая часть стоков, проходя через аэротенки смесители попадает во вторичные отстойники, затем проходя через аэрируемые зернистые фильтры, после чего подается на обеззараживание, с помощью ультрафиолетовой очистки и затем в камеры биологической очистки, а далее смешивается со стоками, прибывающими на очистные сооружения ПАО «Тольяттиазот» после биологической очистки, для сброса в Саратовское водохранилище» [1].

В таблице 1 представлены данные качества сточных вод после БОС.

Таблица 1 – Качество сточных вод после БОС

Загрязнитель	Норматив ПДС мг/л	Концентрация 2016, мг/л	Концентрация 2017, мг/л
1	2	3	4
Ион аммония	4,400	0,319	0,379
Нитрит - ион	0,08	0,019	0,040
Нитрат - ион	51,4	59,253	61,285
БПК полное	3	3,155	2,026
Взвешенные вещества	11,2	12,525	11,143
Железо	0,622	0,654	0,554
Карбамид	28,18	11,828	12,525

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
Медь	0,001	0,004	0,002
Нефтепродукты	0,158	0,081	0,053
СПАВ	0,036	0,008	0,012
Сульфаты	169,73	232,313	206,318
Сухой остаток	1316,75	986,900	1100,045
Фосфаты	1,17	1,027	0,933
Хлориды	122,9	94,790	87,258
Цинк	0,012	0,010	0,009
Объем		23636,672	22726,439

1.3 Очистка сточных вод

1.3.1 Традиционные способы очистки

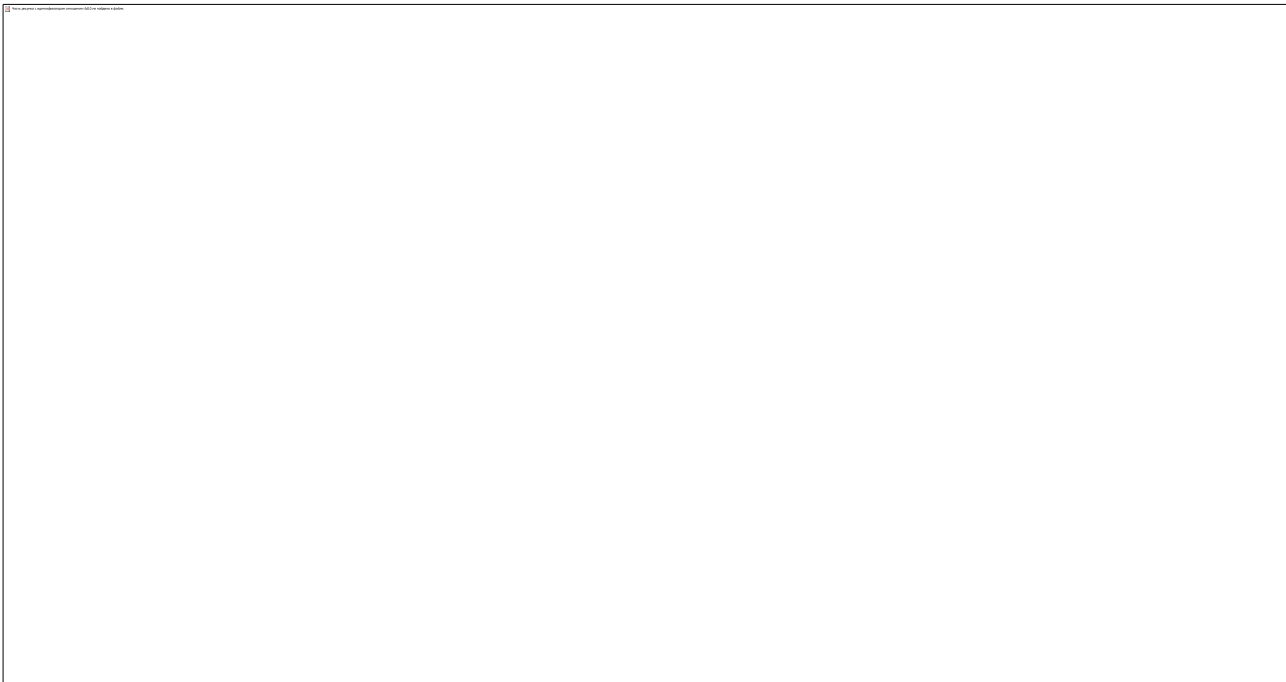
«Для каждого типа загрязнений существуют свои методы очистки сточных вод. Наиболее распространенными и часто применяющимися являются следующие методы» [2]:

- реагентный;
- электрохимический;
- отстаивание;
- механическое обезвоживание осадков (фильтр-пресс или установка вакуумного обезвоживания);

- механическая фильтрация;

- сорбционная очистка в адсорберах с загрузкой из активированного угля;

«Реагентный метод (рисунок 3). Наиболее распространенным и самым простым способом очистки сточных вод является реагентный метод» [3].



У - усреднитель стоков; Е1, Е2 - емкости для приготовления реагентов; Н1, Н2 - насосы дозирующие; ТО - отстойник; ФП - фильтр-пресс; ФМ - фильтр механический; СФ - сорбционный фильтр со специальной загрузкой или ионообменной смолой для доочистки от тяжелых металлов.

Рисунок 3 – Реагентный метод очистки сточных вод

«Процессы коагуляции и флокуляции облегчают удаление взвешенных веществ и коллоидов путем их концентрирования в форме хлопьев (флокул) с последующим отделением в системах отстаивания, флотации и/или фильтрации. Коагуляция представляет собой процесс дестабилизации коллоидных частиц путем добавления коагулянта, приносящего в коллоидную среду многовалентные катионы, которые могут быть как свободными, так и связанными с органической макромолекулой (катионные полиэлектролиты). Флокуляция состоит в агломерировании частиц с образованием микрофлокул, объединяющихся затем в более крупные флокулы. Этот процесс можно оптимизировать добавлением еще одного реагента – флокулянта» [3].

«При обработке воды с применением химического осаждения (помимо процесса коагуляции-флокуляции) главным образом добиваются перевода в нерастворимое состояние одного или нескольких минеральных соединений. Среди них: ионы, обуславливающие жесткость воды (Ca^{2+} , Mg^{2+}), тяжелые

металлы, некоторые анионы (сульфаты, фториды, фосфаты и т.д.). В каждом конкретном случае необходимо вводить в воду ионы (в форме растворимого реагента), образующие с подлежащими удалению примесями осадок нерастворимого соединения. При конкретных значениях температуры и pH остаточная растворимость определяется произведением растворимости осаждающегося вещества. Это позволяет при необходимости регулировать остаточное содержание удаляемых ионов путем проведения реакции в оптимальном диапазоне значений pH и смещения равновесия в результате передозирования (нарушения стехиометрического количества реагента). Например, наиболее распространенный способ выделения тяжелых металлов из воды заключается в простой нейтрализации кислых стоков щелочными реагентами и осаждении металлов в форме соответствующих гидроксидов. Поскольку значения pH, отвечающие максимальному осаждению различных металлов, не совпадают, следует искать зону оптимальных значений pH» [3].

«Основные недостатки реагентных методов очистки сточных вод: большое количество токсичных отходов – шламов с высоким содержанием влаги; невозможность в большинстве случаев очистки сточных вод до ПДК; большой расход реагентов, приводящий к дополнительному засолению сточных вод» [3].

Электрохимические методы. Электрохимическая очистка промышленных стоков основана на применении процессов, отраженных на рисунке 4.

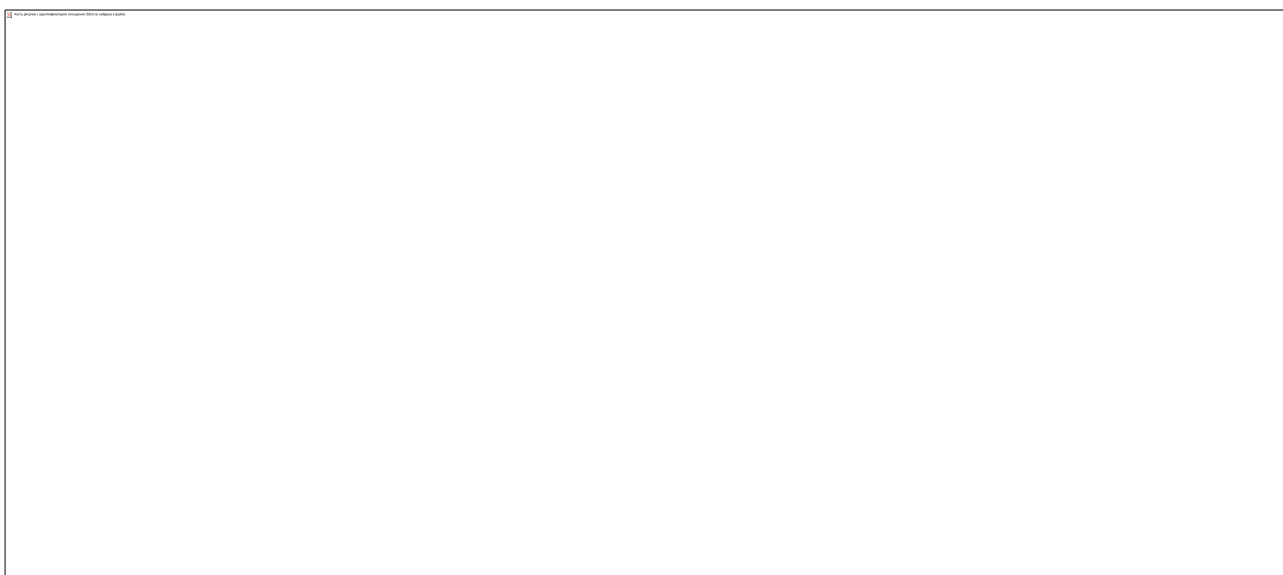


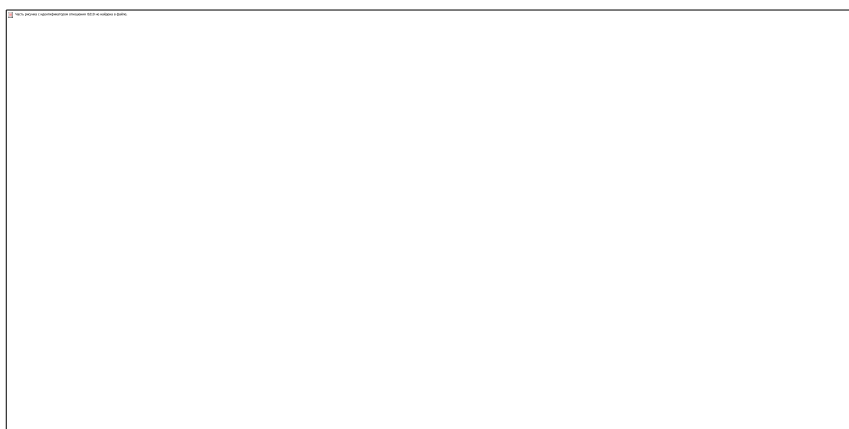
Рисунок 4 – Электрохимические методы очистки сточных вод

«Применение электрохимических процессов целесообразно для окисления цианидов, очистки растворов хромовой кислоты, повышения концентрации. Наиболее широко используется метод электрокоагуляции для извлечения металлов из высококонцентрированных растворов и очистки сточных вод от примесей тяжелых металлов, в первую очередь от примесей шестивалентного хрома. Метод электрокоагуляции, являющийся вторым после реагентного по степени распространенности, не требует дефицитных реагентов, легко управляется, не требует больших площадей для размещения оборудования. Однако имеет другие недостатки» [2,3]:

1) «содержащиеся в сточных водах ионы нитратов, карбонатов, фосфатов при проведении процесса вызывают пассивацию поверхности электродов, что требует применения специальных технологических решений для активации анодов» [2,3];

2) «метод наиболее пригоден для производств со стабильным стоком, поэтому его применение невозможно без использования усреднителей» [2,3].

«Отстаивание (рисунок 5). Использование на стадии предочистки горизонтальных или вертикальных отстойников не всегда удовлетворяет требуемым критериям. Часто наблюдается проскок взвешенных частиц, в том числе и коллоидного железа, органики, что приводит к частому забиванию осветлительных фильтров» [2,3].



1 – входной лоток; 2 – отстойная камера; 3 – выходной лоток; 4 – приямок

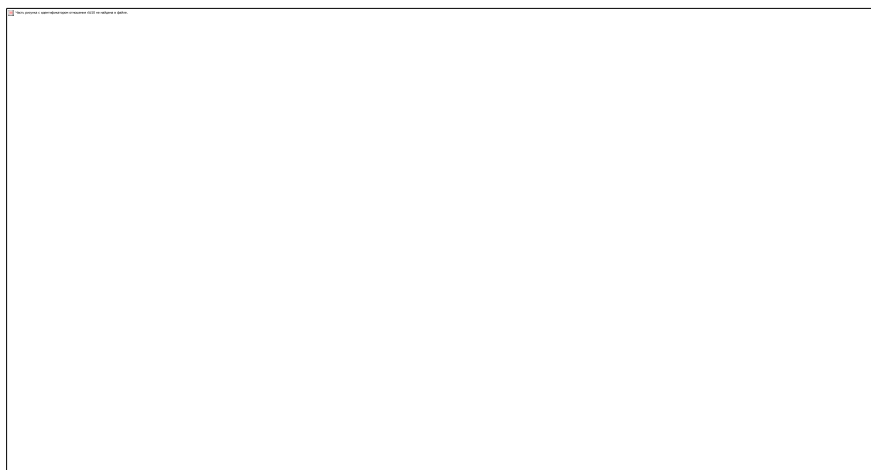
Рисунок 5 – Очистка сточных вод отстаиванием

«В современной практике водоподготовки и очистки сточных вод все более широкое применение находят тонкослойные отстойные сооружения, в которых процессы осаждения взвеси протекают в слоях небольшой высоты (5 - 15 см) при устойчивом, близком к ламинарному, режиме движения воды» [2,3].

«Наличие тонкослойных элементов обеспечивает наиболее благоприятные условия для эффективного хлопьеобразования, осаждения и выделения из воды содержащихся в ней примесей» [2,3].

«Замкнутое пространство ячеистой конструкции увеличивает вероятность сближения частиц скоагулированной взвеси и, соответственно, их прилипание друг к другу и к хлопьям, сформированным ранее и задержанным в тонкослойных элементах. Наиболее крупные хлопья осаждаются в слоях небольшой высоты, захватывая при этом более мелкие хлопья, и, накапливаясь, сползают по наклонной поверхности тонкослойных элементов, установленных под углом 60-70° к горизонту. Для встречного потока обрабатываемой воды они являются каталитической средой. По сравнению с традиционной флокуляцией в объеме, слой взвешенного осадка, образованный в замкнутом пространстве тонкослойных элементов, характеризуется значительно более высокими концентрациями взвешенного слоя и его устойчивостью по отношению к изменениям качества исходной воды и нагрузке на сооружения. Применение технологии тонкослойных модулей позволяет уменьшить содержание взвешенных частиц в среднем в 5-10 раз» [3].

Механическая фильтрация и обезвоживание (рисунок 6). «Фильтрацией называют процесс разделения, при котором смесь жидкости и твердой фазы пропускают через пористую среду (фильтрующую загрузку или фильтрующий материал), задерживающую частицы твердого вещества и пропускающую жидкую фазу (фильтрат). Различают два основных типа фильтрации: фильтрация в глубину слоя (фильтрация на гранулированном слое) и фильтрация с образованием слоя осадка на фильтре (фильтрация на фильтрующей основе)» [2].



1 – дробилка; 2 – резервуар дробленого осадка; 3 – насос;
4 – теплообменник; 5 – реактор; 6 – дросселирующее устройство;
7 – илоуплотнитель; 8 – вакуум-фильтр–обработанный осадок

Рисунок 6 – Механическая фильтрация и обезвоживание

«Обезвоживание осадка производится с целью уменьшения его объема и изменения физического состояния: от жидкого до пастообразного и более сухого состояния» [2].

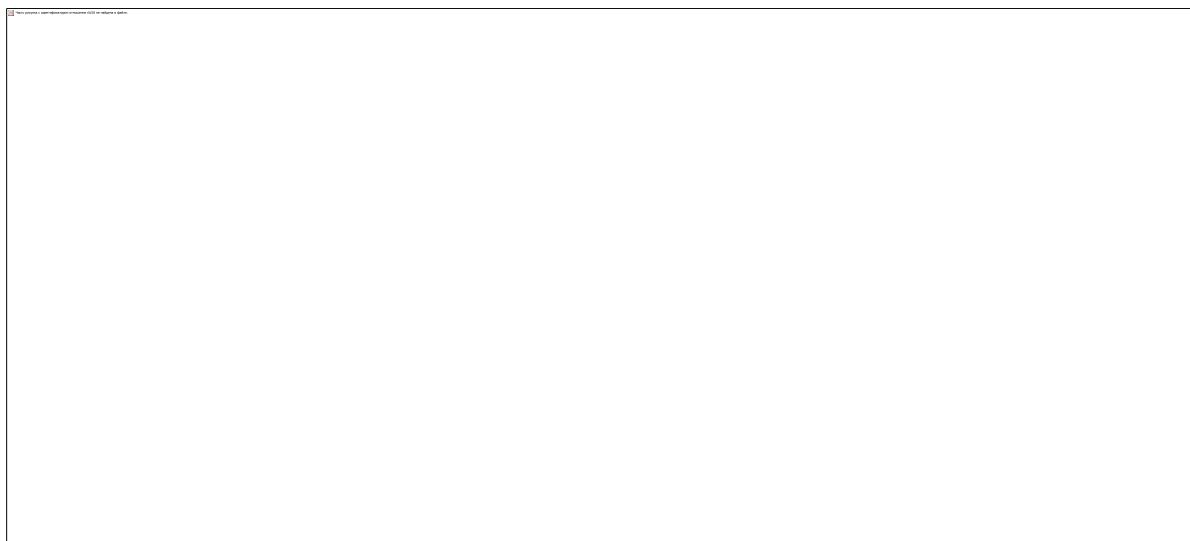
«Обезвоживание осадка может происходить фильтрацией под давлением (ленточные или камерные фильтр-прессы) или центрифугированием. В ленточных фильтр-прессах и центрифугах процесс обезвоживания непрерывный, в камерных фильтр-прессах – периодический. Как правило, обработке подлежат сгущенные осадки. На предварительной стадии обезвоживания рекомендуется уплотнение осадка. Применение обезвоживающего оборудования требует использования химических реагентов – флокулянтов» [2].

«Вакуумное обезвоживание проводится на нутч-фильтрах, движущей силой процесса является разрежение, создаваемое вакуумной станцией или вакуумным насосом» [2].

«В основе технологии лежит фильтрование под вакуумом – метод обезвоживания в принципе известный, но нашедший новое конструктивное воплощение в установке с мешочным вакуум-фильтром. Это аппарат, в котором для отделения твёрдой фазы осадка использован тканевый фильтрующий

элемент мешочного типа и вакуум в качестве движущей силы процесса. Типичной областью применения установки с мешочным вакуум- фильтром является обработка небольших объёмов осадков – до 2 м³/сут – с концентрацией твёрдого вещества 0,5–2%» [3].

Сорбционные методы (рисунок 7). «Сорбционные методы, как правило, применяют для доочистки сточных вод от тяжелых металлов, основное количество которых уже удалено на стадиях предварительной обработки. Для широкой реализации сорбционного метода очистки стоков необходимы промышленно доступные, дешевые и легко регенерируемые или утилизируемые сорбенты. В настоящее время исследован широкий спектр сорбционных материалов, создаются новые типы селективных сорбентов, осуществляются технологический отбор и испытания сорбентов новых марок. Особое внимание уделяют поиску относительно дешевых сорбентов на основе природных материалов и отходов производства» [2].



1,2 – подача сточной воды и сорбента, 3 – резервуары с перемешивающим устройством, 4 – отстойник для отделения отработанного сорбента от сточной воды, 5 – выпуск обработанной сточной воды, 6 – выпуск отработанного сорбента

Рисунок 7 – Схема сорбции с последовательным введением сорбента
«Наиболее универсальным из адсорбентов является активированный

уголь. Эффективность сорбционного процесса на активированном угле определяется» [2]:

- сорбционной емкостью угля;
- прочностью связывания примесей на материале (силой взаимодействия молекулы с пористой средой угля);
- скоростью поглощения примесей из раствора (скоростью сорбции).

«Сорбционная емкость активированного угля по отношению к ионам тяжелых металлов значительно повышается в том случае, если уголь гранулируется, а затем на его поверхность наносится активный компонент, состоящий из тиолтриазинового производного. В значительной степени качество активированных углеродных материалов зависит от исходного сырья. Наилучшими для использования в фильтрах для доочистки воды от органических примесей являются активированные угли, полученные из скорлупы кокосового ореха. Эффективность работы угольного адсорбера зависит от степени дробления угля. В целом, чем меньше размер частичек угля, тем большей удельной поверхности контакта сорбента с очищаемой водой удастся достичь. Это, в свою очередь, обеспечивает увеличение скорости очистки воды при прочих равных условиях» [2].

«Высокие показатели имеет гранулированный активированный уголь марки Silcarbon К 0.3-0.8, рассматриваемый для доочистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Средняя статическая сорбционная емкость по меди составляет 19,8 мг/г, по цинку – 17,1 мг/г» [2].

«Усовершенствование стадии сорбционной очистки основывается на применении эффективных сорбционных материалов с развитой удельной поверхностью (2000 м²/г), которая в 2 раза превышает данный показатель у активированных углей (800-1000 м²/г)» [2], и «высокой сорбционной емкостью по извлекаемым компонентам. Применение подобных сорбентов особенно эффективно для доочистки прошедшей предварительную обработку воды. Высокое качество фильтрата, поступающего на сорбционную доочистку, позволяет использовать современные углеродные наноматериалы, сорбционная

емкость которых в десятки раз больше сорбционной емкости традиционно используемых марок активированных углей» [3]. «Это в свою очередь позволяет значительно увеличить фильтроцикл адсорбера с заменой загрузки не чаще 1 раза/год» [2].

«Тем не менее, представленные выше методы очистки сточных вод в отдельности не позволяют достичь выполнения современных требований: очистка до норм ПДК сточных вод (особенно по тяжелым металлам); возврат воды на оборотное водоснабжение производства; низкая стоимость очистки» [3].

«В последние годы основным путем решения данной проблемы является внедрение новых технологий очистки сточных вод, одной из которых является мембранная технология. При значительных объемах промышленных сточных вод на очистных сооружениях целесообразно применять мембранные методы очистки воды (ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос), а общую систему очистки сточных вод создавать, комбинируя технологии: предварительную реагентную обработку, электрохимическую обработку, фильтрацию, сорбцию, мембранное концентрирование» [3].

1.4 Классификация и основные характеристики мембран

«Мембранная технология – это отрасль науки и техники, связанная с использованием полупроницаемых мембран для разделения, очистки, фракционирования и концентрирования жидких и газовых смесей. Мембранные процессы разделения основаны на проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой либо газовой смеси, а также коллоидной системы через разделительную перегородку. Фаза, прошедшая через нее, называется пермеатом (иногда - фильтратом), задержанная – концентратом» [15].

«Существует много мембранных процессов, базирующихся на различных принципах разделения или механизмах и применимых для разделения объектов разных размеров - от частиц до молекул. Несмотря на эти различия, все мембранные процессы имеют нечто общее, а именно мембрану. Основные

характеристики мембран - селективность (коэффициент разделения), проницаемость, стабильность, химическая и термическая устойчивость и др. Мембрана - это сердце каждого мембранного процесса, ее можно рассматривать как селективно проницаемый барьер между двумя фазами» [16].

Разделение с помощью мембран – результат конкурирующих взаимодействующих компонентов смеси с поверхностью перегородки. Эффективность разделения оценивают следующими показателями:

– селективностью $j = 1 - C_2/C_1$, где C_2 и C_1 – концентрации компонентов исходной смеси и пермеата соответственно;

– коэффициентом разделения $K_p = (C_{A,1}/C_{A,2})/(C_{B,1}/C_{B,2})$, где $C_{A,1}$, $C_{B,1}$ и $C_{A,2}$, $C_{B,2}$ – концентрации компонентов А и В в начальной смеси и пермеате;

– проницаемостью (уд. производительностью) мембран $G = V/Ft$, где V – количество смеси, прошедшей за время t через мембрану, и определяемое по уравнению $V^2 + 2VC = Kt$, в котором C и K – эмпирические константы, F – площадь поверхности перегородки.

«Вследствие различной скорости прохождения компонентов смеси через мембрану происходит так называемая концентрационная "поляризация", при которой в пограничном слое около поверхности перегородки накапливается вещество, имеющее наименьшую скорость проникновения. В результате при разделении жидких смесей снижаются движущая сила процесса и соответственно селективность, производительность и срок службы мембран. Кроме того, возможно осаждение на мембране труднорастворимых солей, а также гелеобразование высокомолекулярных соединений, что приводит к необходимости очистки мембран. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации и улучшения работы мембран разделяемую систему перемешивают, что способствует выравниванию концентраций компонентов у поверхностей перегородки и в ядре потока. Перемешивание осуществляют путем увеличения скорости потока (до 3-5 м/с); турбулизацией раствора путем применения специальных вставок в виде сеток, перфорированных или гофрированных листов, спиралей, шариков; использованием ультразвука» [17].

«Другой фактор, оказывающий влияние на мембранные процессы разделения – продольное (обратное) перемешивание системы. По мере распределения компонентов между исходным потоком и пермеатом возникает соответствующий концентрационный профиль, который приводит к продольному выравниванию концентраций из-за молекулярной диффузии. При использовании турбулизирующих вставок наибольшее воздействие на продольный перенос оказывает конвективная диффузия» [4].

«Мембранные процессы разделения могут быть осложнены также рядом других факторов, например, недостаточной стойкостью мембран к агрессивным средам и действию микроорганизмов. Химическая стойкость мембран, например, к гидролизу обеспечивается тщательным подбором материала, характеристик рабочей среды и условий проведения процесса» [4].

«Мембраны классифицируют по разным признакам. По материалу мембраны разделяют на природные (биологические) и синтетические, которые, в свою очередь, подразделяются на различные подклассы исходя из свойств материала» [4].

«Другой способ классификации мембран – по морфологии – позволяет разделить твердые синтетические мембраны на пористые и непористые, симметричные и асимметричные» [4].

Пористые мембраны используются для разделения молекул и частиц, различных по размеру. Селективность таких процессов (микрофльтрация, ультрафльтрация) в основном определяется соотношением размера пор и размера разделяемых частиц, а материал мембраны мало влияет на разделение.

Непористые мембраны способны отделять друг от друга молекулу примерно одинакового размера, но с различной растворимостью и/или коэффициентом диффузии. Селективность таких процессов (обратный осмос, первапарация, диализ, мембранное газоразделение) практически полностью зависит от специфических свойств материала мембраны.

Под асимметричными понимаются мембраны, состоящие из двух или более структурно неоднородных слоев одного и того же материала, а под

композиционными - мембраны, состоящие из химически неоднородных слоев. В этих случаях крупнопористый слой большей толщины называют подложкой, а мелко- или непористый слой - селективным, т. к. именно он обеспечивает разделительные свойства мембран.

По структуре мембраны делят на композиционные и однородные по материалу, а по форме – на плоские, трубчатые и полволоконные.

Половолоконные мембраны - это трубчатые мембраны с диаметром менее 0,5 мм. Трубчатые мембраны с диаметром от 0,5 до 5 мм называются капиллярными.

1.4.1 Классификация мембранных процессов

Среди мембранных процессов выделяют следующие.

1) Микрофильтрация является простейшим способом мембранного разделения, где она фактически исполняет роль пористой перегородки. Движущей силой потока воды в этом случае является перепад давлений по разные стороны мембраны. Размер пор мембран в этом случае может составлять от 0,1 до 20 микрон. При отделении с помощью мембранного разделения тонкой взвешенной фазы примесей размеры пор составляют обычно 0,45 микрон. Материалом для изготовления искусственных мембран служат обычно синтезированные органические полимеры, например ацетилцеллюлоза и полиамид, но количество используемых для этого материалов постоянно растет.

В зависимости от материала поры мембран могут иметь различную форму, а так же распределение и количество, приходящееся на единицу поверхности. Кроме того, важными характеристиками работы мембраны являются ее структурное строение и химический состав. При мембранном фильтровании стоков, содержащих взвешенные вещества, они скапливаются на наружной поверхности мембраны. В том случае, если они имеют слизистую составляющую, или склонны к уплотнению, они могут забивать поры мембран, значительно снижая ее производительность. Обычно в этом случае требуется

прочистка пор путем обратной промывки, или замена мембраны.

Поэтому мембраны, используемые в процессах микрофльтрации, не стоит использовать для удаления грубодисперсных взвешенных веществ, как и растворенной фазы, имеющей более мелкие размеры. Кроме размера пор и их формы, на эффективность выделения тонких взвесей из сточной воды значительное влияние оказывают свойства осадка образующегося на мембранной поверхности в результате фльтрации.

В процессе микрофльтрации происходит не только механическое отделение, но также наблюдается и химические и электрохимические взаимодействия содержащихся в воде коллоидных и растворенных веществ с материалом мембран. Поэтому для характеристик работы мембран, используемых при микрофльтрации, используется определение их номинальной и абсолютной производительности.

1. Номинальная производительность учитывает фльтрацию даже тех частиц твердой фазы, чьи размеры заметно меньше диаметра мембранных пор, так как они задерживаются слоем осадка твердых частиц, образующимся на поверхности мембранного слоя.

2. Абсолютная производительность рассматривает только удаление тех частиц, чьи размеры превышают диаметр мембранных пор. Поэтому абсолютная производительность может быть определена расчетным путем, в то время как номинальная требует использования экспериментальных методов и устанавливается отдельно для микрофльтрации определенной мембраны и конкретной сточной воды.

Кроме производительности, работу мембраны определяет и скорость фльтрации, которая напрямую зависит от температуры воды и обратно пропорциональна ее вязкости. Так же на скорость фльтрации оказывает влияние и уровень перепада давления.

Следует отметить, что при процессах микрофльтрации происходит абсолютно полное выделение из сточной воды тех взвешенных веществ, чьи размеры превышают диаметр мембранных пор, то есть в этом случае

получаемый фильтрат стопроцентно соответствует заданному качеству очистки. Для обеспечения эффективной работы мембран, в практических условиях, очищаемые стоки следует подвергнуть предварительной очистке от грубодисперсных взвешенных веществ, во избежание ее забивания, ведущего к снижению скорости и производительности процесса микрофильтрации.

2) Ультрафильтрация

При ультрафильтрации используются мембраны, размеры которых составляют менее 0,1 микрона, что приводит к значительному увеличению перепада давления, необходимого для обеспечения нужной скорости движения потока обрабатываемой воды. Мембраны с порами такого размера используются в основном для удаления коллоидных частиц и органических макромолекул. Из-за пор значительно меньшего размера, чем при микрофильтрации, ультрафильтрационные мембраны забиваются значительно больше и быстрее, кроме того, снижение их производительности наблюдается при нагреве и повышении давления.

Кроме этих факторов на работу мембраны большое влияние оказывает ее форма и структура. Поэтому, для обеспечения необходимой скорости потока воды, мембраны ультрафильтрации выполняются в виде тонкой пленки, находящейся на поверхности пористого субстрата. При этом толщина пленки составляет обычно менее 0,1 микрона при высоте слоя субстрата от 25 до 50 микрон, поэтому этой двухслойной тонкой пленке для обеспечения прочности требуется дополнительная опора.

Выполняются поверхностный и субстратный слой мембраны из одного того же, или разных материалов, при этом верхняя тонкая пленка подвергается дополнительной обработке термическим, химическим и механическим способом.

Еще одним фактором, влияющим на производительность процесса мембранной ультрафильтрации, является ее концентрационная поляризация, возникающая при локальном скоплении отфильтрованных примесей у мембранной поверхности, что приводит к повышению плотности и вязкости

водной среды в этой зоне.

3) Обратный осмос

Модель осмотического процесса можно представить в виде сосуда, разделенного на две камеры, в одной из которых находится чистый растворитель, в данном случае чистая вода, а в другой – концентрированный раствор. Молекулы воды будут проходить через полупроницаемую мембрану, разбавляя концентрированный раствор, до тех пор, пока осмотическое давление в нем не достигнет величины, ограничивающей этот переход. То есть, перепада давлений по обе стороны мембраны будет недостаточно для обеспечения движущей силы, необходимой для движения молекул воды. Модель процесса обратного осмоса представляется тем же сосудом, только при этом перепад давления создается за счет его увеличения в камере концентрированного раствора. При этом молекулы воды начинают двигаться из концентрированного раствора в камеру с чистой водой.

Этот принцип лежит в очистке воды от растворенных примесей методами обратного осмоса, или гиперfiltrации. Поэтому, для обеспечения этого процесса необходимо создать в системе давление выше осмотического, при этом для эффективного его протекания необходимо обеспечить расчетный перепад давления, так как при его снижении уменьшается не только производительность гиперfiltrации, но и повышается количество солей, не задерживаемых при переходе через мембрану. Это связано с тем, что прохождение молекул воды через полупроницаемую мембрану связано с диффузионными процессами их движения через «вакансии», являющиеся пустотами в молекулярной структуре мембраны.

1. В материале с кристаллической структурой вакансии расположены в кристаллических решетках, при этом их количество имеет постоянную величину, а расположение является стационарным.

2. В материалах с аморфной структурой вакансии представляют собой своеобразный поток, в котором пустоты меняют свое положение и количество.

Мембранные материалы, используемые в процессах гиперfiltrации,

обычно изготавливаются из полимеров с аморфным строением, в которых имеются участки с кристаллической решеткой, или переходной от аморфной структуры. В качестве таких материалов в основном используются ацетат и триацетат целлюлозы, а так же полиамиды. Они предназначены для работы при температурах до 100-110°C, при более высоких значениях в качестве материала для изготовления мембран используется полисульфон. Рабочий диапазон значений pH для этих материалов составляет для ацетата целлюлозы от 4 до 7,5, а для полиамида верхняя граница доходит до 11. В более широком диапазоне значений pH работают мембраны из полиэтиленimina и полируфана.

Следует отметить, что мембраны, используемые в процессах обратного осмоса, снижают свою производительность в процессе их эксплуатации путем уплотнения их поверхностного слоя. Это, так называемое «старение» мембраны происходит тем активнее, чем выше значение рабочего давления, поэтому при проектировании установок гиперfiltrации учитывается срок эксплуатации мембран с учетом их постепенного уплотнения. К основному параметру работы мембраны обратного осмоса относится количество задерживаемых, или удаляемых с ее помощью солей.

Следует отметить, что чем больше поток воды, проходящий через мембрану, тем она хуже задерживает соли, а если при постоянном перепаде давления идет постепенное уменьшение потока воды, то это свидетельствует об увеличении количества солей, удерживаемых при этом. Эти качества мембран определяются типом полимера, а также способами его дополнительной обработки.

2 Предложение эффективного метода мембранной очистки сточных вод с высоким содержанием солей

2.1 Анализ применения современных методов мембранной очистки

В таблице 2 представлены наиболее распространенные области применения мембранных технологий для очистки сточных вод.

Таблица 2 – Сферы применения мембранных технологий в водоочистке

Применение мембран	Описание технологии
1	2
Микрофльтрация и ультрафльтрация	
Аэробная биологическая очистка	Мембрана применяется для отделения очищенных сточных вод от иловых масс, образовавшихся в процессе очистки с помощью биологически активного ила. Подобные процессы проводят в мембранных биореакторах. Разделительный мембранный модуль может быть погружен внутрь биореактора или находиться вне его
Анаэробная биологическая очистка	Мембрана применяется для отделения очищенных сточных вод от биомасс, образовавшихся в анаэробном реакторе полного смешения
Аэрация при биологической очистке	Плоские, рамочные, трубчатые, полволоконные мембраны используются для подачи чистого кислорода в биореактор. Подобные процессы проводят в мембранных аэрационных биореакторах
Мембранная экстракция при биологической очистке	Мембраны применяются для экстракции разлагающихся органических молекул из неорганических компонентов (кислот, оснований и солей) сточных вод с последующей биологической

Продолжение таблицы 2

1	2
	очисткой. Подобные процессы проводят в экстракционных мембранных биореакторах
Предварительная очистка для эффективной дезинфекции	Применяется для удаления остаточных взвешенных твердых частиц из вторичных промышленных отходов или из сточных вод с глубины или с поверхности фильтра для достижения эффективной дезинфекции с использованием хлора, ультрафиолетового излучения
Предварительная очистка для нанофильтрации и обратного осмоса	Микрофильтрация применяется для удаления остаточных коллоидных и взвешенных твердых частиц как этап предварительной очистки
Нанофильтрация	
Оборотное водоснабжение предприятий (повторное использование сточных вод после очистки)	Нанофильтрация применяется для очистки предварительно отфильтрованных стоков (обычно с микрофильтрацией) для вторичного использования
Умягчение воды и очищенных сточных вод	Используется для снижения концентрации ионов, способствующих появлению жесткости
Обратный осмос (Гиперфильтрация)	
Оборотное водоснабжение предприятий	Используется для обессоливания предварительно очищенных сточных вод (обычно с электрофлотацией и ультрафильтрацией). Также

Продолжение таблицы 2

1	можно применять для обеззараживания воды, когда 2
(повторное использование сточных вод после очистки)	используется обратный осмос
Мембранное концентрирование загрязнений	Процессы обратного осмоса, как было подтверждено, способны удалять большие количества отобранных компонентов
Двухстадийная очистка в процессе водоподготовки для котельных и бойлеров	Две стадии обратного осмоса применяются для производства воды, пригодной для бойлерных, работающих под высоким давлением

Главным недостатком мембранного обессоливания является необходимость тщательной предварительной очистки сточных вод. Для предварительной очистки используются механические и адсорбционные фильтры, микрофильтрация, ультрафильтрация.

Таким образом, сочетание существующих традиционных методов очистки сточных вод с мембранными технологиями, а именно с обратноосмотическим обессоливанием, позволяет качественно очистить сточные воды. Кроме того, такая комбинация методов позволяет получить два типа воды для повторного использования на операциях промывки и приготовления растворов электролитов: вода категории 2 и 3 по ГОСТ 9.314-90 кат. II и кат. III «Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования».

Внедрение на гальванических производствах рассмотренных методов очистки сточных вод позволяет значительно снизить нагрузку на городские очистные сооружения и водные объекты и, что наиболее важно, предотвратить загрязнение окружающей среды.

2.2 Технология использования эффективных методов мембранной очистки

На рисунке 8 представлена схема системы обессоливания сточных вод.

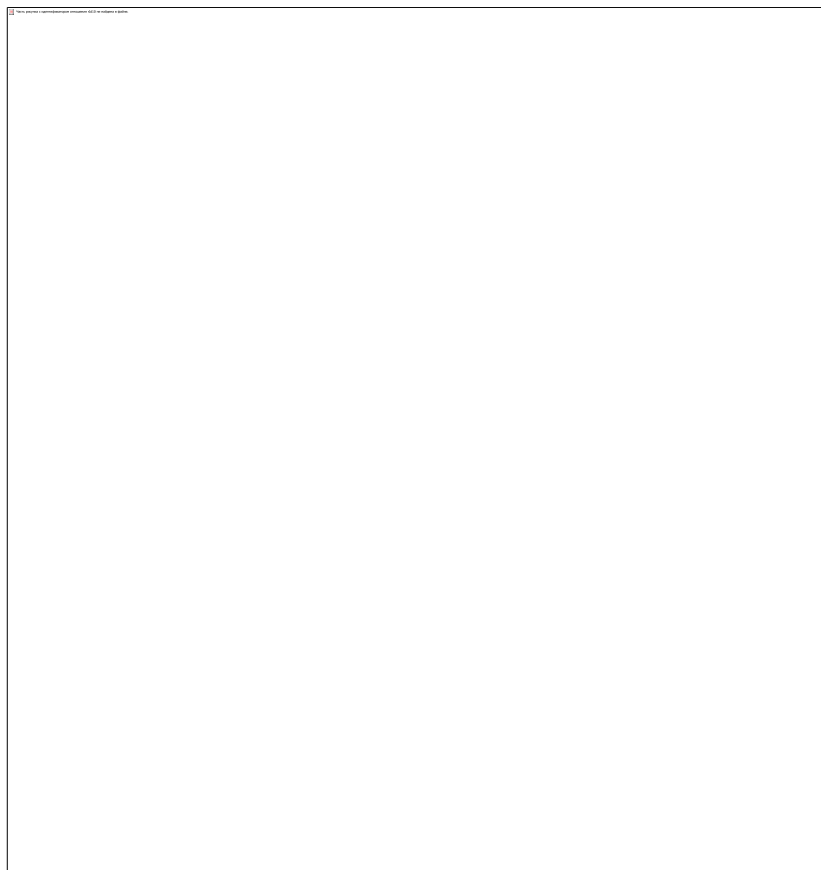


Рисунок 8 – Схема системы обессоливания сточных вод

Система обессоливания воды содержит фильтр 1 с редукционным клапаном 2, который трубопроводом 3 через дросселирующий клапан 4 сообщен с резервуаром 5 с воздушником 6 для выхода воздуха, резервуар 5 сообщен трубопроводом 7 с насосом 8, который в свою очередь трубопроводом 9 сообщен с обратноосмотическим аппаратом 10 с линией слива обессоленной воды 11 и с линией слива концентрата 12, сообщенной через отвод 13 с дросселирующим клапаном 14 с канализацией. Кроме того, линия слива концентрата 12 сообщена также с водовоздушным эжектором 15, снабженным трубопроводом 16 для забора воздуха. Водовоздушный эжектор 15 сообщен с

водовоздушным смесителем 17, содержащим цилиндрическую вертикальную емкость 18, с двумя рядами горизонтальных полок 19, закрепленных у противоположных стенок емкости 18 шириной более половины ее диаметра. Противоположные полки 19 расположены поочередно друг за другом на определенном расстоянии по вертикали. Полки 19 из противоположных рядов частично перекрывают друг друга, образуя лабиринт. Водовоздушный смеситель 17 сообщен со струйным насосом 20, соединенным трубопроводами 21 с источником воды и 22 с фильтром 1.

Система обессоливания работает следующим образом. Резервуар 5 предварительно заполняют водой. Вода из резервуара 5 по трубопроводу 7 поступает в насос 8, откуда по трубопроводу 9 под давлением нагнетается в обратноосмотический аппарат 10, где происходит обессоливание воды. Обессоленная вода по трубопроводу 11 подается потребителю. Часть концентрата рециркулируется и по трубопроводу 12 подается на вход водовоздушного эжектора 15, а остальная по отводу 13 через дросселирующий клапан 14 сбрасывается в канализацию или потребителю на технические нужды. Давление концентрата, необходимое для работы обратноосмотического аппарата 10, поддерживается на заданном уровне дросселирующим клапаном 14. Воздух по трубопроводу 16 засасывается в водовоздушный эжектор 15, смешивается с концентратом, частично растворяется в нем. Водовоздушная смесь из водовоздушного эжектора 15 поступает снизу в водовоздушный смеситель 17, где не растворившаяся ранее часть воздуха растворяется при протекании водовоздушной смеси вверх в лабиринте между полок 19. Далее концентрат с растворенным воздухом поступает на вход струйного насоса 20, где подсасывает по трубопроводу 21 воду из источника, смешивается с ней, смесь по трубопроводу 22 поступает в фильтр 1.

Целью процесса насыщения воды воздухом является окисление примесей в воде для перевода их из растворимого состояния в нерастворимое и выделения их из воды в фильтре 1. Энергия потока концентрата используется в системе не только для подачи воды из источника в систему, но и для

насыщения воды воздухом. Эффективное использование энергии потока концентрата позволяет при минимальном расходе концентрата через водовоздушный эжектор 15 окислить максимально возможное количество примесей, что возможно только при максимально возможном количестве принявшего участие в реакции воздуха. Этого можно достигнуть при одинаковом времени реакции растворением в воде необходимого количества воздуха или же увеличением площади контакта воздуха с водой. Снижение количества рециркулируемого концентрата позволяет снизить энергозатраты на повторную перекачку его насосом 8, снизить концентрацию солей перед обратноосмотическим аппаратом 10, снизить расход повторно обессоливаемой воды через него, т.е. повысить эффективную производительность и ресурс системы. В прототипе давление водовоздушной смеси после водовоздушного эжектора низкое по сравнению с давлением концентрата в 30-40 раз. Растворимость воздуха низкая, поэтому необходимое количество участвующего в реакции воздуха обеспечивают увеличением площади контакта, что возможно только при неэффективном способе смешения в эжекторе, увеличением количества участвующего в смешении воздуха. Для этого необходимо увеличить расход рециркулируемого концентрата, что снижает эффективность использования энергии потока концентрата. Для решения проблемы в заявляемом изобретении насыщение воздухом жидкости осуществляется перед смешиванием рециркулируемого концентрата с исходной водой, поэтому давление смеси жидкости и воздуха за водовоздушным эжектором 15 в 2-2,7 раз меньше, чем давление концентрата, которое может составлять 6-8 МПа. Растворимость воздуха в жидкости в этом случае увеличивается согласно закону Генри-Дальтона по сравнению с прототипом в 15 раз. Для увеличения времени и эффективности растворения применен водовоздушный смеситель 17, где смесь нерастворенного воздуха и жидкости при протекании снизу вверх интенсивно еще раз перемешивается и траектории движения вверх пузырьков воздуха и потока жидкости из-под нижней предыдущей полки 19 к верхней последующей полке 19 многократно пересекаются. Учитывая, что расход

рециркулируемого концентрата к расходу исходной воды составляет не менее 1 к 10 и, учитывая эффективность процесса насыщения жидкости воздухом (применение водовоздушного смесителя 17) по сравнению с прототипом, можно сделать вывод, что количество воздуха, растворенного в воде в системе, не менее чем в 1,5 раза больше, чем в прототипе.

Воздух растворяется в рециркулируемом концентрате в необходимом количестве и при попадании концентрата в струйный насос 20 начинает выделяться из-за падения давления при смешении рециркулируемого концентрата с водой в виде множества микроскопических пузырьков размером в несколько микрон, общая площадь контакта которых с водой в десятки и более раз больше, чем при смешении воздуха с водой в водовоздушном эжекторе в прототипе.

Примеси, например, железа, марганца, содержащиеся в исходной воде, эффективно окисляются в процессе движения через трубопровод 22 и фильтр 1 и выпадают из раствора.

Эффективность и качество процесса окисления очень велика, поэтому рециркулируемого концентрата и воздуха, растворенного в нем, расходуется в значительно меньшем количестве, чем в существующих установках.

В фильтре 1 вода осветляется и очищается от нерастворимых примесей. Давление на необходимом уровне в фильтре 1 поддерживается редукционным клапаном 2 и дросселирующим клапаном 4. Избыточный воздух, нерастворенный в воде, из фильтра 1 сбрасывается в атмосферу через редукционный клапан 2. Из фильтра 1 вода подается по трубопроводу 3 через дросселирующий клапан 4 в резервуар 5, где происходит окончательное выделение воздуха из воды и удаление его через воздушник 6 в атмосферу. Вода освобождается от воздуха и направляется в насос 8. Высокая эффективность и качество процесса окисления примесей позволяют значительно по сравнению с существующими системами снизить степень рециркуляции концентрата, энергозатраты на повторную обработку рециркулируемой воды и, как следствие, повысить эффективную

производительность системы, уменьшить концентрацию солей в воде перед противоосмотическим аппаратом, в итоге повышается его ресурс. Кроме того, уменьшается доля используемой энергии потока концентрата на нужды системы и повышается оставшаяся доля неиспользуемой энергии потока концентрата. Давление концентрата в некоторых случаях может достигать 6-10 МПа, а расход до 50% от расхода исходной воды, т.е. речь идет о довольно большом энергетическом потенциале. В целом, повышается возможная энергетическая эффективность работы системы в случае сочетания ее с рекуператором энергии.

2.3 Расчет мембраны и установки обратного осмоса

2.3.1 Выбор рабочей температуры и перепада давления через мембрану

В расчетах будем отталкиваться от температуры 25 и выше.

Выбираем $t = 25^{\circ}\text{C}$, и перепад давления $\Delta p = 5$ МПа.

2.3.2 Выбор мембраны

«Качество пермеата должно соответствовать санитарным нормам или нормам на техническую воду, поэтому мембрана должна обладать максимальной производительностью и такой селективностью, чтобы обеспечивать выполнение требований к качеству пермеата, так же мембрана должна обладать высокой химической стойкостью, по отношению к раствору» [5].

«При работе в нейтральных растворах наибольшее распространение получили ацетатцеллюлозные мембраны, которые характеризуются хорошими разделительными свойствами, но не являются химически стойкими в щелочных и сильноокислых средах (рабочий диапазон $3 < \text{pH} < 8$). Поскольку раствор CuSO_4 укладываются в этот диапазон, последующий выбор проводим из ацетатцеллюлозных мембран» [5].

Рассчитаем истинную селективность:

$$\lg(1 - \varphi_H) = a - b \cdot \lg(\Delta H_{CT} / Z_M), \quad (1)$$

где а и b - константы для данной мембраны при определенных давлении и температуре;

ΔH_{CT} - среднее геометрическое значение теплот гидратации ионов, образующих соль;

Z_M - валентность иона с меньшей гидротационной теплотой.

«Значения теплот гидратации ионов, необходимые для расчета», приведены в [8].

Для рассматриваемого случая $\Delta H_{Cu}^2 = 2131 \text{ кДж/моль}$,

$\Delta H_{SO4}^2 = 1110 \text{ кДж/моль}$, $Z_M = Z_{CT} = 1$.

Тогда

$$\Delta H_{CT} = \sqrt{2131 \cdot 1110} = 1538 \text{ кДж/моль}$$

«Рассмотрим следующую по удельной производительности мембрану» [8] – МГА-90:

$x_2 = 0,009(1 - 5^{-(1-0,986)/0,986}) / (1 - 5^{-1/0,986}) = 0,00016 \text{ кг соли/кг раствора}$ – средняя концентрация растворенного вещества в пермеате;

$$L_n = 1,67 \cdot (1 - 1,67^{-1/0,986}) = 0,667 \text{ кг/с}$$

$L_{HX1H} = 1,67 \cdot 0,009 = 0,015 \text{ кг/с}$ - расход соли с исходным раствором;

$L_{HX2H} = 0,667 \cdot 0,00015 = 0,000100 \text{ кг/с}$ - потери соли с пермеатом.

В процентах составит:

$$0,0001 \cdot 100 / 0,0015 = 6,66\%$$

«Это значение находится в пределах допустимого, поэтому для дальнейшей работы выбираем мембрану МГА 90. $G_0 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{с)}$ » [8]

2. «Приближенный расчет поверхности мембраны» [8].

«Удельная производительность мембран G при разделении обратным осмосом водных растворов электролитов определяется соотношением» [5]:

$$G = G_0 \cdot (1 - \pi_1 / \Delta p) \quad (2)$$

где Δp - перепад рабочего давления через мембрану;

π_1 - осмотическое давление в объеме разделяемого раствора;

G_0 - удельная производительность по воде.

По данным [8] строим график зависимости осмотического давления от концентрации CuSO_4 (рисунок 4).

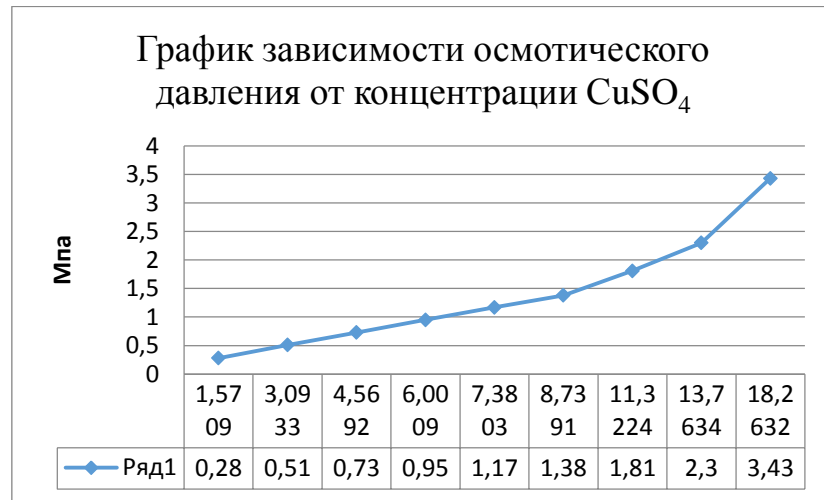


Рисунок 4 - График зависимости осмотического давления раствора CuSO_4 от его концентрации, при температуре 25°C

По графику находим $\pi_{1H}=0,28$ МПа; $\pi_{1K}=0,73$ МПа.

«Производительность на входе и на выходе аппарата обратного осмоса»

[5]:

$$G_H = G_0 \cdot (1 - \pi_{1H}/\Delta p) = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad (3)$$

$$G_K = G_0 \cdot (1 - \pi_{1K}/\Delta p) = 2,56 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с});$$

«Выразим среднюю удельную производительность мембран, как среднее арифметическое» [5]:

$$G = (G_H + G_K)/2 = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \quad (4)$$

Рабочая поверхность мембран:

$$F = L_{\pi}/G = 233 \text{ м}^2 \quad (5)$$

2.4 Выбор аппарата и основных характеристик

Основные характеристики аппарата ЭРО-Э-6,5/900:

Длина рулонного модуля l_M , м 0,90

Длина пакета l_{π} , м 0,95

Ширина пакета b_{π} , м 0,83

Высота напорного канала, равная толщине сетки - $5 \cdot 10^{-4}$ сепаратора δ_c , м

Толщина дренажной сетки δ_d , м $3 \cdot 10^{-4}$

Толщина подложки δ_1 , м $1 \cdot 10^{-4}$

Толщина мембраны δ_2 , м $1 \cdot 10^{-4}$

Число элементов в модуле n_3 5

Материал корпуса Сталь X18H10T

Диаметр корпуса, мм 130*5

Толщина крышки, м $2,5 \cdot 10^{-2}$

Диаметр крышки, м 0,108

«Определим параметры аппарата (рисунок 5), необходимые для расчетов»

[5].

«Поверхность мембран в одном элементе определяется произведением $2 \cdot l_n \cdot b_n$. Учитывая, что часть этой поверхности используется для склеивания пакетов (примерно на длине 0,05 м) и не участвует в процессе обратного осмоса, рабочую поверхность мембран в одном элементе $F_{\text{э}}$ определим по соотношению» [5]:

$$F_{\text{э}} = 2 \cdot (l_n - 0,05) \cdot (b_n - 2 \cdot 0,05) = 2 \cdot (0,95 - 0,05) \cdot (0,83 - 0,1) = 1,315 \text{ м}^2 \quad (6)$$

«Рабочая поверхность мембран в одном модуле F_M равна произведению $F_{\text{э}}$ на число элементов в модуле» [5]:

$$F_M = F_{\text{э}} \cdot n_{\text{э}} = 1,315 \cdot 5 = 6,57 \text{ м}^2 \quad (7)$$

«Примем, что аппарат состоит из двух модулей. Тогда рабочая поверхность мембран в аппарате» [5]:

$$F_A = 2 \cdot F_M = 13,14 \text{ м}^2 \approx 13 \text{ м}^2 \quad (8)$$

«Сечение аппаратов по которому проходит разделяемый раствор» [5]:

$$S_C = n_{\text{э}} \cdot \delta_c \cdot (l_n - 0,05) = 5 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,9 = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \quad (9)$$

«Общее число аппаратов в мембранной установке» [5]

$$n = F / F_A = 17 \quad (10)$$

2.4.1 Выбор аппаратов и основных характеристик

«Проведем секционирование аппаратов в установке (рисунок 6), т. е. определим число последовательно соединенных секций, в каждой из которых разделяемый раствор подается одновременно (параллельно) во все аппараты» [5].



1 - накидное кольцо; 2 - упорные кольца; 3 - крышки; 4 - корпус; 5 - решетка; 6 - пермеатоотводящая трубка; 7 - резиновые кольца; 8 - рулонные модули; 9 - резиновая манжетка; 10 - резиновые кольца, 11-сетка-сепаратор, 12- дренажный слой.

Рисунок 5 - Схема устройства аппарата рулонного типа

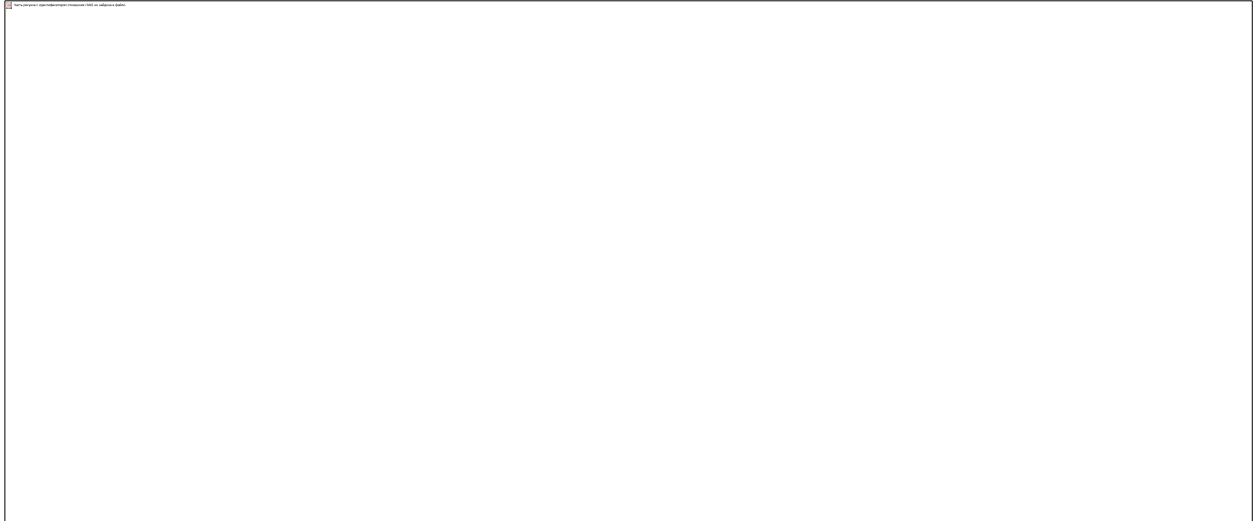


Рисунок 6 - Секционирование аппаратов в установке

«Необходимость секционирования обусловлена тем, что при параллельном соединении всех аппаратов велико отрицательное влияние концентрационной поляризации, а при последовательном соединении чрезмерно велико гидравлическое сопротивление потоку разделяемого раствора» [5].

«Тогда число аппаратов в первой секции можно найти, разделив расход исходного раствора на значение оптимального расхода для каждого аппарата» [5]:

$$n = 1,67/0,278 = 6$$

«Найдем значение q , соответствующее данному значению n_1 » [5]:

$$q = 1/(1 - n_1 \cdot L_{ПА} / L_H), \quad (11)$$

где $L_{ПА}$ - расход пермеата;

L_H - расход исходного раствора.

$$q = 1/(1 - 6 \cdot 2,25 \cdot 10^{-3} \cdot 13/1,67) = 1$$

«Далее определим число аппаратов в последующих секциях» [5]:

$$n_i = n_1 / q^{i-1} \quad (12)$$

$$n_2 = 6/1 = 6$$

$$n_3 = 6$$

Суммируя число аппаратов, замечаем, что

$$\sum_{i=1}^3 ni = 18 \quad (13)$$

Таблица 3 - Количество аппаратов в секции

секция	1	2	3
число аппаратов в секции	6	6	6

2.5 Расчет селективности мембран

«Наблюдаемую селективность рассчитываем по формуле» [5]:

$$\lg \frac{1-\varphi}{\varphi} = \frac{U}{2,3 \cdot \beta} + \lg \frac{1-\varphi_{II}}{\varphi_{II}}, \quad (14)$$

где U – скорость движения раствора по направлению к мембране, вызванного отводом пермеата;

β - коэффициент массоотдачи.

«Проведем расчеты при средних значениях рабочих параметров установки» [5].

«Средняя удельная производительность $\bar{G} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; средняя концентрация» [5]»

$$x_1 = (x_{1H} + x_{1K})/2 = 2,75\% \text{ (масс.)} \quad (15)$$

Средняя линейная скорость движения разделяемого раствора в каналах мембранных аппаратов» [5]:

$$\omega = (\omega_H + \omega_K)/2 = [L_H / (\rho_H \cdot S_c \cdot n_1) + L_K / (\rho_K \cdot S_c \cdot n_K)]/2 \quad (16)$$

где L_K - расход концентрата.

Подставив значения получим:

$$\omega = 0,49 \text{ м/с}$$

«Значения плотности ρ и нужные для последующих расчетов значения коэффициентов кинематической вязкости ν и диффузии D находим в методическом пособии по расчетам» [5].

Определим режим течения раствора.

«Эквивалентный диаметр кольцевого канала» [8]:

$$d_3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

Критерий Рейнольдса:

$$Re = \omega d_3 / \nu = 573$$

«Для нахождения среднего по длине канала значения Nu' в случае ламинарного потока в щелевых и кольцевых каналах можно использовать критериальное уравнение» [8]:

$$Nu' = 1,67 Re^{0,34} (Pr')^{0,33} (d_3/l)^{0,3} \quad (17)$$

где $Pr' = \nu/D$ - диффузионный критерий Прандтля;

l - длина канала, равная ширине пакета.

Подставив численные значения, получим:

$$Pr' = 790$$

$$Nu' = 13,17$$

Коэффициент массоотдачи:

$$\beta = Nu' * D / d_3 = 1,12 \cdot 10^{-5} \text{ м/с} \quad (18)$$

Поперечный поток:

$$U = G/\rho = 2,642 \cdot 10^{-6} \text{ м/с} \quad (19)$$

Теперь рассчитаем наблюдаемую селективность:

$$\varphi = 0,982$$

«Проверим пригодность выбранной мембраны. Определим концентрацию соли в пермеате, используя полученное значение наблюдаемой селективности» [5]:

$$x_2 = 0,009 (1 - 1,67^{-(1-0,982)/0,982}) / (1 - 1,67^{-1/0,982}) = 0,00020 \text{ кг соли/кг раствора}$$

Найдем расход пермеата:

$$L_{\pi} = 1,67 (1 - 1,67^{-1/0,982}) = 0,679 \text{ кг/с}$$

Потери соли с пермеатом:

$$L_{\pi} x_2 = 0,00013 \text{ кг/с,}$$

что в процентах от исходного содержания составляет $0,00013 \cdot 100 / 0,015 = 0,9 \%$. Это значение меньше допустимого (10 %), поэтому нет необходимости перехода к более селективным мембранам.

Заключение

В бакалаврской работе проведен анализ загрязняющих веществ, которые находятся в сточных водах ПАО «Тольяттиазот». Данные сточные воды имеют высокий уровень содержания солей.

Представлены данные по основным загрязняющим веществам ПАО «Тольяттиазот» и схема сбора сточных вод.

Изучены существующие способы очистки сточных вод с высоким солесодержанием. Подробно рассмотрены существующие мембранные установки для очистки сточных вод.

По результатам исследования продолжена эффективная система обессоливания сточных вод. Высокая эффективность и качество процесса окисления примесей в рассмотренной системе позволяют значительно по сравнению с существующими системами снизить степень рециркуляции концентрата, энергозатраты на повторную обработку рециркулируемой воды и, как следствие, повысить эффективную производительность системы, уменьшить концентрацию солей в воде перед противоосмотическим аппаратом, в итоге повышается его ресурс. Кроме того, уменьшается доля используемой энергии потока концентрата на нужды системы и повышается оставшаяся доля неиспользуемой энергии потока концентрата.

Произведен расчет мембран и оборудования установок обратного осмоса для ПАО «Тольяттиазот».

Список используемых источников

- 1 Официальный сайт ПАО «Тольяттиазот» [Электронный ресурс].
– URL: <http://www.toaz.ru/rus/about/about.phtml> (дата обращения 03.06.2018)
- 2 Кандалов М.С. Совершенствование действующего
технологического процесса очистки сточных вод гальванического
производства АО «АПЗ им. Пландина» // Химическая технология. - 2009. - №
10. - с. 623-631.
- 3 Юнси А.Р. Повышение надежности и экологической
безопасности систем очистки сточных вод предприятий радиоэлектронной
промышленности: дис. канд. техн. наук:05.26.01 / Юнси Азиз Равкетович. М.,
2017. – 168 с. [Электронный ресурс]. – URL:
<https://www.mirea.ru/upload/medialibrary/b7d/dissertatsiya.pdf> (дата обращения
21.05.2018)
- 4 Беляев Д.С. Методы и сооружения для очистки промышленных
сточных вод [Электронный ресурс]. – URL:
http://pnu.edu.ru/media/filer_public/2013/05/21/ochistka-sv_posobie.pdf (дата
обращения 03.05.2018)
- 5 Свитцов А.А. Основы проектирования производств,
использующих мембранное разделение: учебное пособие./ А.А. Свитцов. –
М. РХТУ им. Менделеева, 2013. – 219с. [Электронный ресурс]. – URL:
<http://membranemsk.ru/Osnoviproektirovania.pdf> (дата обращения 09.06.2018)
- 6 Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник – Калуга.:
издательство Н. Бочкаревой, 2003. – Том 2. – 917 с.
- 7 Колесников В.А. Экология и ресурсосбережение в
электрохимических производствах. Механические и физико-химические
методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие/ В.А. Колесников,
В.И. Ильин. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 220 с.
- 8 Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии:
Учебник для студентов химико-технол. специальностей вузов. Ч. 1:

Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты / Ю. И. Дытнерский. - 3-е изд. - М.: Химия, 2002. - 400 с.: ил.; 21 см. - Библиогр.: с. 380-381. - Предм. указ.: с. 389-400.

9 Бейгельдруд Г.М. Технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов – М.: Строиздат, 1999. – 445 с.

10 Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами — М.: Издательство Ассоциации строительных вузов (АСВ), 2008. — 272 с.

11 Колесников В. А., Ильин В. И., Кучеров А. А. Очистка сточных вод на металлургических предприятиях // Экология производства. 2010. № 3.

12 Павлов Д. В., Вараксин С. О., Колесников В. А. Обратное водоснабжение промышленных предприятий // Сантехника. 2010. № 2.

13 Мулдер, М. Введение в мембранные технологии: учебное пособие/ под ред. Ю.П. Ямпольского и В.П.Дубяги – М.: Мир, 1999. – 513 с.

14 Приоритетные направления развития науки и техники. Критические технологии Федерального уровня (утв. Правительственной комиссией по научно-технической политике 21.07.96 №2727П-П8, №2728П-П8).

15 Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей: учебное пособие/ Ю.И. Дытнерский – М: Химия, 1995. - 232 с.

16 Свитцов, А.А. Введение в мембранные технологии/ А.А.Свитцов – М.: ДеЛи принт, 2007. - 280 с.

17 Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения Пер. с англ., М.: Химия , 1981. – 464 с.

18 Патент RU 2300413 Мембранная установка для разделения растворов. Автор: Скиданов Евгений Викторович (RU). Опубликовано 10.08.2014 Бюл. № 22 [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2300413> (дата обращения 03.06.2018)

- 19 Дирин М. С. Опреснение соленой воды для восстановления геоэкологических характеристик водоемов и почв // ЭКиП: Экология и промышленность России. - 2005.-№ 11. - С. 38-39.
- 20 Журавлева Л.Л. Гидроэкология: исследование процессов очистки сточных вод // Инженерная экология. - 2001.-№4.-С.25-33.
- 21 Пашацкий Н.В. Гидроэкология: проблемы малых водоемов, загрязняемых отходами промышленного производства // Инженерная экология. - 2001.-№6.-С.39-45.
- 22 Пашкевич М. А. Совершенствование системы очистки сточных вод // Безопасность жизнедеятельности.-2004.-N 7.
- 23 Решетников В. Бесхлорная очистка питьевой воды // Военные знания. - 2006.-№7.- С.61-62.
- 24 Самсонов А.Л. Вселенная воды // Экология и жизнь. - 2006.-№5.- С.42-48.
- 25 Тангиев Б.Б. Экологическая безопасность водных ресурсов // Гражданин и право. - 2006.-№7.- С.76-81.
- 26 Тауипбаев С.Т. Гидроэкология: обоснование и методы оценки устойчивости геосистемы // Инженерная экология.-2001.-№3.-С.25-33
- 27 Устройство для очистки питьевой воды // Экологические системы и приборы. - 2003.-№9.-С.56.
- 28 Фитосорбенты для очистки воды // ЭКиП: Экология и промышленность России. - 2002.-№2.- С.17-19.
- 29 Эльпинер Л.И. Питьевая вода и здоровье // Экология и жизнь. - 2000.-№2.-С.62-65.
- 30 Водоотведение / Ю. В. Воронов и [др.]. - Москва : ИНФРА-М, 2013. - 413 с.
- 31 Голицын, А. Н. Основы промышленной экологии / А. Н. Голицын. - Москва : Academia, 2004. - 239 с.

- 32 Ильин, В. И. Повышение эффективности работы сооружений по очистке жидких отходов предприятий машиностроения / В. И. Ильин // Тяжелое машиностроение. - 2008. - N 6. - С. 15-17.
- 33 Мичуков, М. Бесхлорный способ обеззараживания сточных вод / М. Мичуков, Н. Лукичева // Экология и жизнь. - 2008. - N 8. - С. 35-39.
- 34 Применение экологических технологий для управления твердыми отходами и сточными водами: возможности сотрудничества Европейского Союза и Российской Федерации: программа .- Архангельск : Сев. (Аркт.) федер. ун-т, 2011. - 17 с
- 35 Суворов, И. Ф. Способ очистки и обеззараживания сточных вод / И. Ф. Суворов // Изобретатели - машиностроению. - 2010. - N 3. - С. 40-41
- 36 Экологическая безопасность водных объектов / авт.-сост. С. В. Латухов и др.- Санкт-Петербург : ГМА им. адмирала С. О. Макарова, 2005. - 86 с.
- 37 Charles G.E., Mason SJ Coalescence of liquid drops with flat liquid interfaces. *Journ of Colloid Sci*, 2014, № 15, p.237-267
- 38 Agrelli, D. Chemical and Spectroscopic Characteristics of the Wood of *Vitis vinifera* Cv. Sangiovese Affected by Esca Disease / D. Agrelli, C. Amalfitano, P. Conté, L. Mugnai // *Journal Agricultural and Food Chemistry*. - 2015. №57. - P. 11469-11475
- 39 Ogedengbe Olusola. The performance-potential of polyelectrolytes and high velocity gradients in the treatment of wastewaters // *Effluent Water Treatment Journal*. 2016. - 16.-№ 6. - С. 289.
- 40 Gregor H.P., Gold D.H. Viscosity and electrical conductivity of salts of Poly-N-vinylmethyldiazonium Hydroxide// *J. Phys. Chem*. 2017. - 61. - P. 1347.
- 41 Ahmed, S.A. Batch and fixed-bed column techniques for removal of Cu(II) and Fe(III) using carbohydrate natural polymer modified complexing agents // *Carbohydrate Polymers*. 2011. - № 83. - P. 1470-1478

Приложение А

Устройство для фильтрации сточных вод с системой очистки обратноосмотических мембран

Существует рекуперационная обратноосмотическая очистка сточных вод (RU 2088537 С1, опублик. 27.08.1997). В известном решении сточную воду, со стадии промывки гальванопроизводств, подвергают механической фильтрации, затем подвергают обратноосмотическому разделению с получением фильтрата и концентрата и последующим возвращением фильтрата на стадию промывки и направлением концентрата на стадию извлечения металлов электрохимическим методом. Недостатком известного решения является снижение производительности установки за счет постоянного рекуперационного потока.

Также изучена система автоматической очистки фильтрующего элемента (RU 212855810 С1, опублик. 10.04.1999) В изобретении обеспечивается увеличение эффективности очистки фильтрующего элемента путем исключения постепенного, сколько-нибудь заметного его забивания с помощью постоянной или периодической очистки последнего без нарушения режима основной очистки данным элементом какой-либо среды (газа или жидкости). В системе проводится прочистка фильтрующего элемента, по меньшей мере, средой повышенного давления. В качестве очищающей среды используют как минимум одну сконцентрированную среду, имеющую большее давление и/или скорость, чем у среды, прочищаемой фильтрующим элементом. При этом применяют отдельно или совместно с очищающей средой как минимум одну другую среду, отличную по составу и/или по состоянию от первой. Система содержит, по меньшей мере один трубопровод подвода очищающей среды, по меньшей мере одну опору для закрепления фильтрующего элемента. Недостатком системы является необходимость в применении столь высокого перепада давления на мембране для ее очистки, что существует реальная опасности повреждения полимерного материала

мембраны . Объясняется это весьма малыми размерами ячеек мембран для обратного осмоса и их низкой механической прочностью.

В предлагаемом методе достигается технический результат, заключающийся в повышении эффективности периодической очистки фильтрующих элементов - обратноосмотических мембран и увеличения срока их службы.

Устройство для фильтрации сточных вод с системой очистки обратноосмотических мембран содержит приемный резервуар, основной нагнетающий насос, входной трехпозиционный быстродействующий клапан, штуцер ввода очищаемого стока, мембранный блок, штуцер для вывода очищенного стока, выходной трехпозиционный быстродействующий клапан и резервуар очищенного стока, последовательно соединенные между собой трубопроводом для работы в режиме очистки стока.

В свою очередь резервуар очищенного стока, дополнительный насос, выходной трехпозиционный быстродействующий клапан, штуцер для вывода очищенного стока, мембранный блок, входной трехпозиционный быстродействующий клапан и отстойник последовательно соединены дополнительным трубопроводом для работы в режиме очистки обратноосмотической мембраны.

Мембранный блок соединен с ультразвуковым генератором.

Блок управления, которым снабжено устройство, соединен с входным и выходным трехпозиционными быстродействующими клапанами, дополнительным насосом и ультразвуковым генератором.

На рисунке А.1 схематично изображено предложенное устройство.

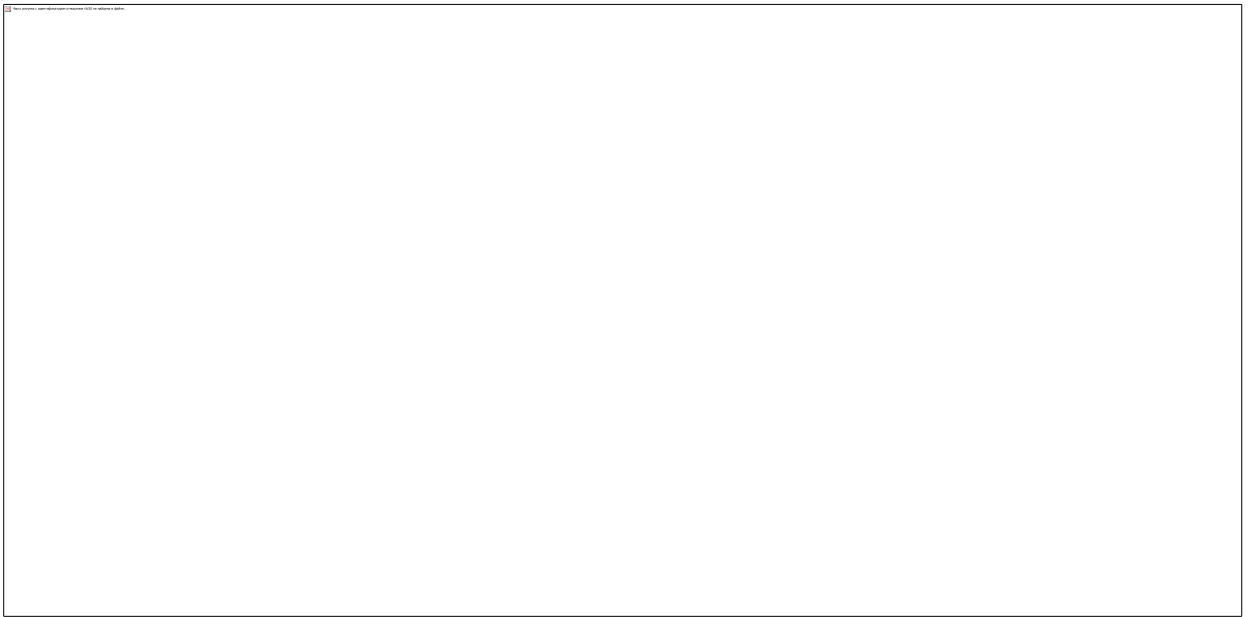


Рисунок А.1 – Предлагаемый мембранный блок

Устройство содержит трубопровод 1 для работы в режиме очистки стока, приемный резервуар 2, основной нагнетающий насос 3, входной трехпозиционный быстродействующий клапан 4, мембранный блок 5, штуцер 6 ввода очищаемого стока, дополнительный трубопровод 7 для работы в режиме очистки обратноосмотической мембраны, резервуар 8 очищенного стока, штуцер 9 для вывода очищенного стока, выходной трехпозиционный быстродействующий клапан 10, дополнительный нагнетающий насос 11, отстойник 12, ультразвуковой генератор 13, блок управления 14, линии 15 управления.

Устройство работает следующим образом.

Очищаемый сток по трубопроводу 1 поступает в приемный резервуар 2. Далее с помощью основного нагнетающего насоса 3 сток подают во входной трехпозиционный быстродействующий клапан 4.

При превышении перепада давления на мембранном блоке 5, менее чем на 10% от номинального значения, клапан 4 вводит через штуцер 6 очищаемый сток в мембранный блок 5, в котором происходит очистка стока. Очищенный сток через штуцер 9 и выходной трехпозиционный быстродействующий клапан 10 поступает в резервуар 8.

В процессе очистки стока на поверхности обратноосмотической мембраны блока 5 образуется слой осадка, препятствующий фильтрации.

При превышении перепада давления на мембранном блоке 5, более чем на 10% от номинального значения, регистрируемого датчиком давления, на блок управления 14 поступает соответствующий сигнал и по сигналу от блока управления 14 клапан 4 перекрывает ввод очищаемого стока в мембранный блок 5.

После этого происходит очистка мембраны следующим образом. Из резервуара 8 с помощью дополнительного нагнетающего насоса 11 по трубопроводу 7 для работы в режиме очистки обратноосмотической мембраны очищенный сток через клапан 10 и штуцер 9 поступает в мембранный блок 5. Происходит промывка мембраны и продукты промывки сбрасываются в отстойник 12.

Таким образом происходит периодическая очистка мембранного блока 5 реверсивным потоком очищенного стока со сбросом продуктов промывки в отстойник 12.

Для снижения давления, создаваемого дополнительным нагнетающим насосом 11 при промывке мембранного блока 5 и во избежание его повреждения мембранный блок 5 соединен с ультразвуковым генератором 13.

Генератор 13 создает на мембране колебания с длиной волны и амплитудой, не меньшей среднего размера ячеек мембраны. В соответствии с теорией нелинейных колебаний наложенные колебания с длиной волны, соответствующей характерному размеру тела, к которому они приложены, вызывают колебательные процессы на его поверхности в слое, соответствующем по толщине амплитуде колебаний.

Как показывают эксперименты по очистке фильтрата полигона твердых бытовых отходов, толщина слоя осадка на мембране, при котором прекращается фильтрация, составляет 22-26 мкм. Зависимость толщины слоя от времени работы мембранного блока носит линейный характер.

Наиболее рациональным на практике оказалось наложение ультразвуковых колебаний на слой толщиной 10-12 мкм. При этом уменьшение расхода фильтрата через мембранный блок составляло 20%-25% от номинального значения.

Наложение ультразвуковых колебаний с частотой от 3,0 до 22,0 кГц в течение 30-50 секунд один раз за 10 суток работы позволило поддерживать постоянство объема очищаемого стока с точностью 1,5%.

Срок службы фильтрующих обратноосмотических мембран для очистки фильтрата без периодической промывки мембранного блока 6 реверсивным потоком очищенного стока 9 составил 92-96 суток.

Срок службы фильтрующих обратноосмотических мембран для очистки фильтрата с периодической промывкой мембранного блока 6 реверсивным потоком очищенного стока 9 составил 205-215 суток.

Срок службы фильтрующих обратноосмотических мембран для очистки фильтрата с периодической промывкой мембранного блока 6 реверсивным потоком очищенного стока 9 и наложением ультразвуковых колебаний с частотой от 3,0 до 22,0 кГц составил 725-760 суток.

При наложении ультразвуковых колебаний осадок на поверхности фрагментов разрушается, образуя хорошо заметный визуально, псевдооживленный слой, который удаляется реверсивным потоком.

Экономическая эффективность предлагаемого изобретения определяется значительным снижением потребности в мембранных блоках при очистке сточных вод

Приложение Б

Патентный поиск. Мембранные установки для очистки сточных вод

Известна мембранная установка для очистки воды (Патент RU на изобретение №2112747, МПК C02F 1/44), содержащая насос для подачи исходной воды, четырехходовой кран, батарею разделительных аппаратов на основе полуволокнистых или трубчатых микро- или ультрафильтрационных мембран, линию подвода исходной воды, линию отвода концентрата с запорным клапаном и установленной параллельно диафрагмой, линию отвода фильтрата с запорным клапаном. Установка снабжена также накопительной емкостью фильтрата, промывочным насосом, соединенным всасывающим патрубком с накопительной емкостью фильтрата, а напорным патрубком с линией отвода фильтрата.

Данная установка включает блоки регенерации мембранного аппарата и предварительной очистки исходной воды, что увеличивает ее долговечность и срок службы. Однако она не позволяет производить очистку воды с высоким уровнем солесодержания (на ионном и молекулярном уровне) в связи с использованием мембраны низкой селективности.

Известна также мембранная установка (Заявка на изобретение RU №95108784, МПК B01D 63/00), содержащая емкость разделяемого раствора, нагнетательный насос, дросселирующее устройство, мембранный аппарат, разделяющий раствор на концентрат и пермеат, емкость пермеата, установленное в линии отвода концентрата вакуумирующее устройство в виде струйного насоса, всасывающий патрубок которого соединен с емкостью пермеата, а нагнетательный патрубок соединен с входом нагнетательного насоса, а также трубопроводы, соединяющие элементы установки. Дросселирующее устройство установлено в линии вывода концентрата между мембранным аппаратом и входом струйного насоса. Емкость разделяемого раствора соединена со всасывающим патрубком струйного насоса, емкость пермеата - с линией вывода концентрата на

участке между мембранным аппаратом и дросселирующим устройством, причем емкость пермеата соединена со всасывающим патрубком струйного насоса в ее нижней части.

Однако во время работы установки в режиме очистки жидкости получаемый концентрат поступает либо в емкость очищаемой жидкости, загрязняя ее, либо во всасывающий трубопровод нагнетательного насоса, перекачивающего очищаемую жидкость в мембранный аппарат. С увеличением времени работы установки по данной схеме резко возрастает концентрация загрязнений в очищаемой жидкости, отрицательно влияя на качество очистки и производительность мембранного аппарата, требующего частой промывки мембран от отложений. Данное устройство преимущественно предназначено для концентрирования исходного раствора.

Известна также мембранная установка для разделения растворов (Патент RU на изобретение №2216392, МПК В01D 63/00), содержащая последовательно соединенные трубопроводами емкость разделяемого раствора, центробежный очиститель, мембранный аппарат, разделяющий раствор на концентрат и пермеат, емкость пермеата, вакуумирующее устройство, установленное на трубопроводе для выхода пермеата, а также запорно-регулирующие клапаны.

Недостатком данного устройства является ограниченный ресурс мембранного аппарата вследствие телескопического сдвига мембранного элемента при включении центробежного очистителя, что вызывает механическую деформацию мембранного элемента и, как следствие, уменьшает ресурс его работы.

Наиболее близкой к заявляемому решению является мембранная установка (Патент RU на изобретение №2199377, МПК В01D 63/00), содержащая соединенные трубопроводами с запорно-регулирующими клапанами, емкость исходного раствора, центробежный очиститель или нагнетательный насос, гидроаккумулирующую емкость, мембранный аппарат, содержащий корпус с размещенным в нем мембранным элементом

для разделения раствора на концентрат и пермеат, блок регенерации мембранного элемента, при этом трубопровод для выхода концентрата имеет отвод для соединения с емкостью исходного раствора, образуя цепь рециркуляции.

Однако данное устройство характеризуется также недостаточной производительностью мембранного разделения исходного раствора, в т.ч. и за счет длительного времени регенерации мембранного элемента.

Необходимо предложить техническое решение является повышение ресурса и производительности мембранного аппарата.

Это достигается тем, что мембранная установка для разделения растворов, содержащая соединенные посредством трубопроводов с запорно-регулирующими клапанами емкость исходного раствора, центробежный очиститель или нагнетательный насос, гидроаккумулирующую емкость, мембранный аппарат, содержащий корпус с размещенным в нем мембранным элементом для разделения раствора на концентрат и пермеат, блок регенерации мембранного элемента, содержащий цепь рециркуляции, состоящий из трубопровода для выхода концентрата соединенного с емкостью исходного раствора, согласно изобретению дополнительно содержит бактерицидный фильтр, расположенный перед емкостью исходного раствора, регулятор давления, установленный между гидроаккумулирующей емкостью и мембранным аппаратом, дополнительный насос, установленный на трубопроводе для выхода пермеата.

Регулятор давления выполнен с возможностью обеспечения пульсации давления разделяемого раствора в мембранном аппарате в диапазоне $\pm 10\%$ от рабочего давления, например, в виде электромагнитного клапана.

Корпус мембранного аппарата дополнительно содержит с внешней стороны слой из углепластика, пропитанного эпоксидной смолой.

Блок регенерации мембранного элемента дополнительно содержит вибратор, размещенный на торцевой поверхности корпуса мембранного аппарата со стороны выхода пермеата. Вибратор может быть выполнен в

виде направляющего элемента с двумя опорными площадками с противоположных сторон, одна из которых закреплена на корпусе посредством резьбового соединения, и ударного элемента, соединенного с механизмом возвратно-поступательного перемещения ударного элемента вдоль направляющего элемента.

Введение в установку бактерицидного фильтра перед емкостью исходного раствора предотвращает развитие микроорганизмов на поверхности мембраны, что увеличивает ее ресурс. Использование бактерицида общей формулы $R_4NJ_n (n-1)/2 H_2O$ позволяет отказаться от хлорсодержащих дезинфицирующих средств, сокращающих ресурс мембранного элемента. Механизм дезинфекции при использовании данного бактерицида является саморегулирующимся, т.к. свободный йод выделяется в исходный раствор только при появлении в нем микробов и вирусов. Данный бактерицид является более экономичным по отношению к традиционным бактерицидным средствам (хлор, бром и их производные, озон) и не вызывает образования побочных токсичных продуктов. Размещение такого фильтра перед емкостью исходного раствора обусловлено необходимостью обеспечения требуемого времени контакта бактерицида с вирусами и бактериями для их дезинфекции.

Использование в заявляемой установке регулятора давления, например, в виде электромагнитного клапана, выполненного с возможностью пульсации давления исходного раствора, установленного между гидроаккумулирующей емкостью и мембранным аппаратом, затрудняет отложение труднорастворимых солей на поверхности мембранного элемента.

Дополнительный насос, установленный на трубопроводе для выхода пермеата, влияет на повышение производительности установки за счет того, что в процессе мембранного разделения используется вся рабочая поверхность мембранного элемента.

Наличие на корпусе с внешней стороны слоя из углеводородного волокна, пропитанного эпоксидной смолой, обладающего наибольшей из

известных материалов прочностью, позволяет использовать при изготовлении корпуса неметаллический коррозионно-стойкий материал. В этом случае он не выделяет вредных веществ при взаимодействии с исходным раствором, например морской водой, которые понижают ресурс мембранного аппарата. Кроме того, применение слоя из углеродного волокна, пропитанного эпоксидной смолой, в совокупности с неметаллическим корпусом позволяет уменьшить его вес.

Введение в блок регенерации установки дополнительного элемента в виде вибратора, установленного на корпусе мембранного аппарата со стороны выхода пермеата, позволяет интенсифицировать процесс очистки мембранного элемента в период его регенерации за счет дополнительного механического смыва загрязнений с его поверхности.

Использование в установке гидроаккумулирующей емкости между центробежным очистителем и регулятором давления позволяет повысить ресурс работы установки за счет того, что при включении центробежного очистителя или нагнетательного насоса исходный раствор под давлением одновременно подается в гидроаккумулирующую емкость и через регулятор давления в мембранный модуль. Гидроаккумулирующая емкость компенсирует резкое изменение давления, создаваемое при включении центробежного очистителя и, тем самым, обеспечивает рекомендуемую скорость изменения давления исходного раствора, подаваемого на вход мембранного модуля (0,02 МПа (0,2 кг/см²) в секунду, не более). При выключении нагнетательного насоса или центробежного очистителя, который также может обеспечивать функцию повышения давления исходного раствора, рабочее давление разделяемого раствора плавно снижается до атмосферного. Это обеспечивает увеличение ресурса мембранного элемента за счет исключения эффекта телескопического сдвига мембраны при резком увеличении (снижении) давления исходного раствора. При одновременном включении центробежного очистителя и регулятора давления гидроаккумулирующая емкость компенсирует пульсацию давления

в трубопроводе между центробежным очистителем и регулятором давления, тем самым предотвращает преждевременный износ центробежного очистителя. Пульсация давления разделяемого раствора в основном осуществляется в мембранном модуле.

Кроме того, повышение ресурса работы установки обеспечивается за счет применения в блоке регенерации мембранного элемента устройства деионизирования раствора. Устройство деионизирования раствора состоит из последовательного соединенных Н- и ОН-ионообменных фильтров. Концентрат, направляемый на рециркуляцию, проходя через устройство деионизирования, очищается от избыточных катионов и анионов и, тем самым, не загрязняет исходный раствор.

При проведении химической промывки мембранного модуля устройство деионизирования отключают, а при дезинфекции мембранного модуля - включают.

Для предотвращения подсоса воздуха и вредных веществ из централизованной канализации трубопровод сброса концентрата снабжен гидрозатвором. Это предотвращает вторичное загрязнение исходного раствора и, тем самым, увеличивает ресурс работы мембранной установки.

Предлагаемое устройство поясняется чертежами, где на рисунке Б.1 представлена блок-схема заявляемого устройства, на рисунке Б.2 - общий вид вибратора блока регенерации мембранного элемента.

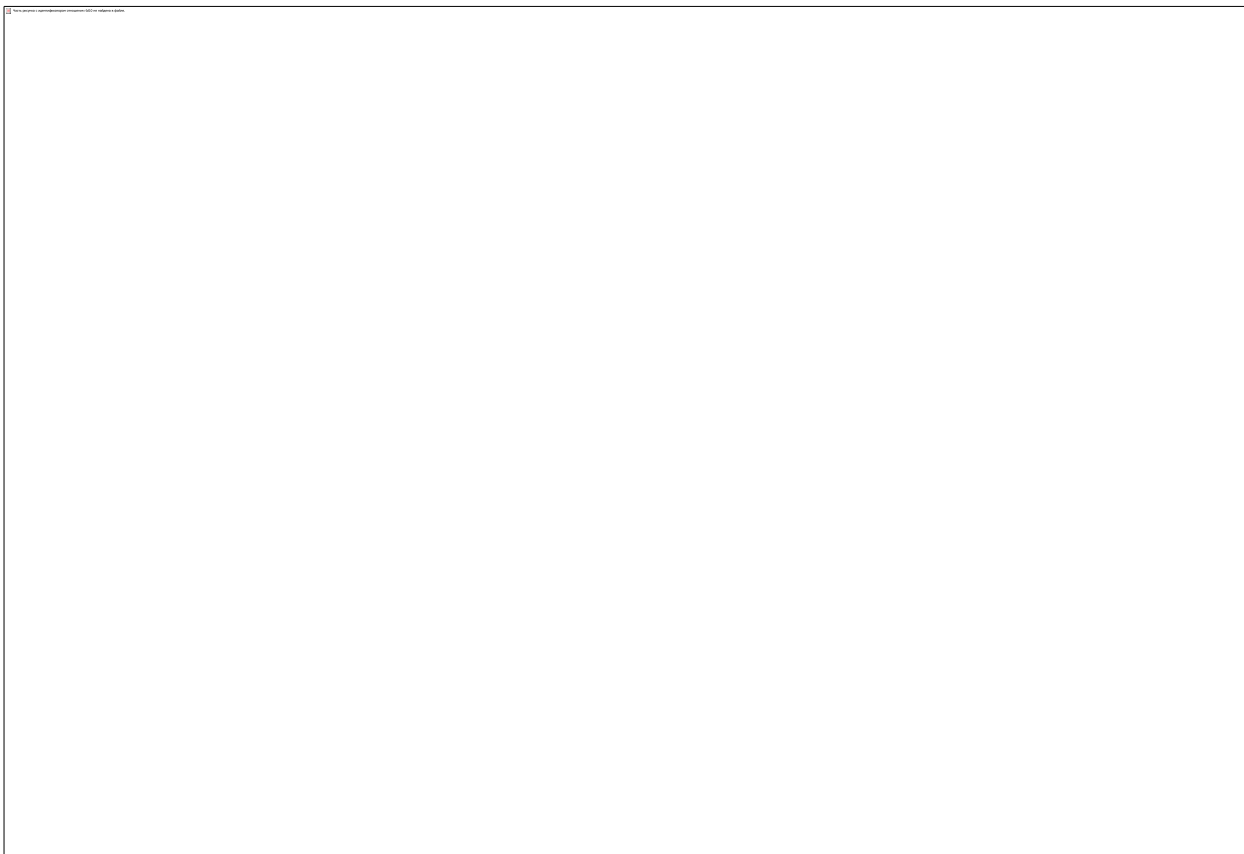


Рисунок Б.1 – Блок-схема заявляемого устройства

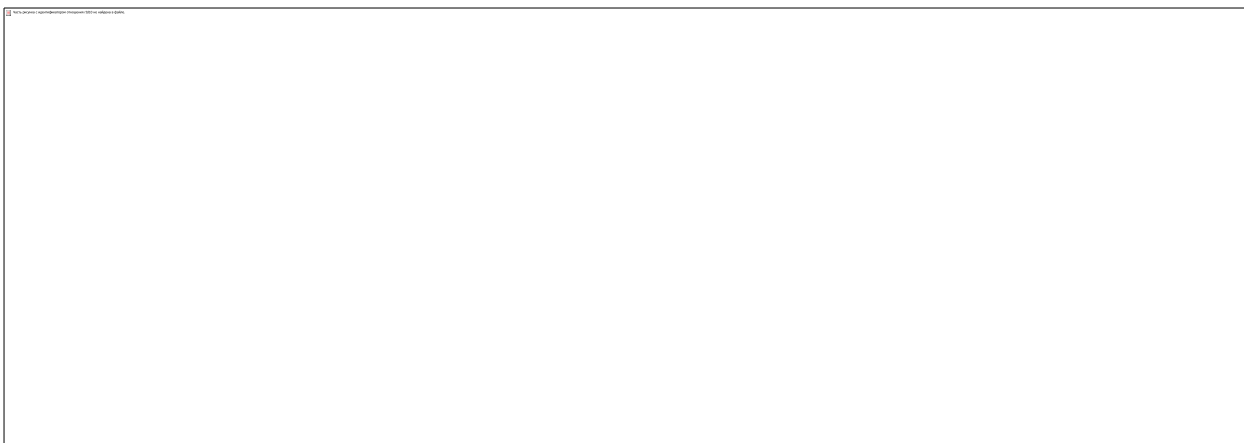


Рисунок Б.2 – Общий вид вибратора блока регенерации мембранного элемента

Позициями на чертежах обозначены:

1 - емкость исходного раствора, 2 - центробежный очиститель или нагнетательный насос, 3 - гидроаккумулирующая емкость, 4 - мембранный аппарат, 5 - блок регенерации мембранного элемента, 6 - бактерицидный фильтр, 7 - регулятор давления, 8 - дополнительный насос, 9 - вибратор, 10 -

направляющий элемент вибратора, 11 - опорные площадки, 12 - ударный элемент, 13 - механизм возвратно-поступательного перемещения ударного элемента, 14 - гидрозатвор, 15 - устройство деионизирования, 16 - блок управления, 17-22 - запорно-регулирующие клапаны, 23-25 - счетчики воды, 26-27 - датчики уровня воды, 28 - дополнительный трубопровод, 29 - трубопровод, 30 - отвод.

Мембранная установка содержит последовательно соединенные посредством трубопроводов бактерицидный фильтр 6, емкость исходного раствора 1, центробежный очиститель раствора от механических примесей или нагнетательный насос 2, гидроаккумулирующую емкость 3, регулятор давления 7, мембранный аппарат 4 для разделения раствора на концентрат и пермеат. На трубопроводе выхода пермеата установлен дополнительный насос 8. Установка снабжена блоком регенерации 5, состоящим из отвода 30, подсоединенного к трубопроводу выхода концентрата и соединенного с емкостью исходного раствора 1, образуя таким образом цепь рециркуляции. На отводе 30 расположено устройство деионизирования раствора 15, до и после которого подключен дополнительный трубопровод 28. Блок регенерации 5 содержит также вибратор 9, установленный на корпусе мембранного аппарата 4 со стороны выхода пермеата. В одном из вариантов исполнения вибратор представляет собой направляющий элемент 10 с двумя опорными площадками 11 с противоположных сторон, одна из которых закреплена на корпусе посредством резьбового соединения и ударного элемента 12, соединенного с механизмом возвратно-поступательного перемещения 13 ударного элемента 12 вдоль направляющего элемента 10. Трубопровод выхода концентрата перед сливом в канализацию может быть снабжен гидрозатвором 14, перед которым установлен счетчик расхода концентрата 23. Другой счетчик расхода концентрата 24 расположен на отводе до или после устройства деионизирования раствора 15. Счетчик пермеата 25 расположен после дополнительного насоса 8. Корпус мембранного аппарата 4 выполнен из неметаллического коррозионно-

стойкого материала, на который с внешней стороны по всей его цилиндрической поверхности нанесен слой из углеродного волокна, пропитанного эпоксидной смолой. Установка снабжена рядом запорно-регулирующих клапанов 17-22. Клапан 17 предназначен для подключения емкости 1 к централизованной магистрали исходного раствора. Клапан 18 вмонтирован в трубопровод для отвода пермеата. Клапаны 19 и 20 расположены перед гидрозатвором 14 и устройством деионизирования 15 на трубопроводе 29 и отводе 30 соответственно. Емкость 1 снабжена датчиками верхнего 26 и нижнего 27 уровней жидкости и клапаном 22 для слива отработанного раствора. Мембранная установка содержит блок управления 16 элементами установки, в частности, для включения/выключения центробежного очистителя 2, регулятора давления 7, вибратора 9, дополнительного насоса 8, клапанов 17, 18, 20, 21, 22.

Устройство работает следующим образом.

Перед началом работы мембранной установки включают клапан 17 и исходный раствор из централизованной магистрали через бактерицидный фильтр 6 заполняет емкость 1 до верхнего уровня. При этом срабатывает датчик 26, подавая сигнал на блок управления 16 для включения центробежного очистителя или нагнетательного насоса 2, клапанов 18, 19, 21 и выключения клапана 20. Исходный раствор, например, вода, поступает из емкости 1 в центробежный очиститель 2. Центробежный очиститель производит предварительную очистку воду от механических примесей размерами более 5 мкм, перемещает ее в гидроаккумулирующую емкость 3, через регулятор давления 7 в мембранный аппарат 4. При этом центробежный очиститель обеспечивает плавное повышение давления исходного раствора до рабочего значения, необходимого для мембранного разделения. Далее включается регулятор давления 7, который обеспечивает пульсацию давления разделяемого раствора, например, в диапазоне $\pm 10\%$ от рабочего давления и дополнительный насос 8. Пермеат через счетчик 25 подается потребителю. Часть концентрата в соотношении 5-50% от

исходного расхода разделяемого раствора по трубопроводу 29 через регулирующий клапан 19, счетчик 23 и гидрозатвор 14 сливается в централизованную канализацию, а часть по отводу 30 через клапан 20, деионизирующее устройство 15, счетчик 24 возвращается в емкость исходного раствора 1. По достижении уровня исходного раствора до нижнего датчика 27 в емкости 1 блок управления 16 дает команду на открытие клапана 17 и в емкость 1 поступает свежая порция исходного раствора. При необходимости блок управления 16 дает команду на частичное включение клапана 21, и концентрат от мембранного модуля смешивается с деионизированной водой.

Регенерация мембранного элемента в установке проводят в две стадии. На первой стадии осуществляют основную очистку мембранного элемента от химических соединений с использованием специальных химических растворов. На второй стадии - дополнительную очистку от химических и бактериальных загрязнений с использованием деионизированной воды. На первой стадии регенерации мембранного аппарата 4 перекрывают клапаны 17, 18, 19, 20, заполняют емкость 1 регенерирующим раствором, например, 2% водным раствором лимонной кислоты, приготовленным на деионизированной воде. Включают центробежный очиститель 2, регулятор давления 7 и вибратор 9, открывают клапан 21 и моечный раствор циркулирует по дополнительному трубопроводу 28, минуя устройство деионизирования 15. По истечении определенного времени отработанный регенерирующий раствор сливают через клапан 22. На второй стадии регенерации мембранного элемента емкость 1 заполняют исходным раствором через клапан 17, вновь включают центробежный очиститель 2, регулятор давления 7, вибратор 9, клапан 20, при этом клапан 21 выключают.

Промышленная применимость

Изготовлен макет установки для опреснения морской воды производительностью 10 м³ в сутки. Габариты установки - 700×700×1400 мм, потребляемая мощность - 3 кВт. Тип мембранного элемента - обратно-

осмотический. Проведены макетные и экспериментальные работы по отработке основных узлов заявляемого технического решения.

Предлагаемая установка обеспечивает повышение ресурса работы мембранного аппарата и его производительности.

1. Мембранная установка для разделения растворов, содержащая соединенные посредством трубопроводов с запорно-регулирующими клапанами емкость исходного раствора, центробежный очиститель или нагнетательный насос, гидроаккумулирующую емкость, мембранный аппарат, содержащий корпус с размещенным в нем мембранным элементом для разделения раствора на концентрат и пермеат, блок регенерации мембранного элемента, содержащий цепь рециркуляции, состоящий из трубопровода для выхода концентрата, соединенного с емкостью исходного раствора, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит бактерицидный фильтр, расположенный перед емкостью исходного раствора, регулятор давления, установленный между гидроаккумулирующей емкостью и корпусом мембранного аппарата, дополнительный насос, установленный на трубопроводе для выхода пермеата.

2. Мембранная установка по п.1, отличающаяся тем, что регулятор давления выполнен с возможностью обеспечения пульсации давления разделяемого раствора в мембранном аппарате.

3. Мембранная установка по п.1, отличающаяся тем, что регулятор давления выполнен в виде электромагнитного клапана.

4. Мембранная установка по п.1, отличающаяся тем, что корпус мембранного аппарата дополнительно содержит с внешней стороны слой из углеродного волокна, пропитанного эпоксидной смолой.

5. Мембранная установка по п.1, отличающаяся тем, что блок регенерации мембранного элемента дополнительно содержит вибратор, размещенный на торцевой поверхности корпуса мембранного аппарата со стороны выхода пермеата.

6. Мембранная установка по п.6, отличающаяся тем, что вибратор выполнен в виде направляющего элемента с двумя опорными площадками с противоположных сторон, одна из которых закреплена на корпусе мембранного аппарата посредством резьбового соединения, и ударного элемента, соединенного с механизмом возвратно-поступательного перемещения ударного элемента вдоль направляющего элемента.