

А.Г. Первов

**СОВРЕМЕННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН:
обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация**

**Библиотека научных
разработок и проектов МГСУ**



**Новейшие мембранные
технологии подготовки
питьевой и технической воды**

А.Г. Первов

**СОВРЕМЕННЫЕ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН:
ОБРАТНЫЙ ОСМОС,
НАНОФИЛЬТРАЦИЯ,
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ**



МГСУ
Издательство Ассоциации строительных вузов
Москва
2009

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор *В.Н. Швецов* (ОАО «НИИ ВОДГЕО»);
доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ,
руководитель Центра инноваций в области водоснабжения и водоотведения
ГУП «МосводоканалНИИпроект» *М.Г. Журба*

Первов А.Г.

Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация / Монография: – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2009. – 232 с.

ISBN 978-5-93093-691-9

В работе описывается современное состояние питьевого водоснабжения и роль мембранных технологий для ее решения. Изложены основные научные основы мембранного переноса, концентрационной поляризации, накопления осадка на поверхности мембран и прироста его сопротивления необходимые при технологическом расчете установок мембранной очистки.

Главное место в работе уделено описанию результатов исследований в области изучения образования осадков различной природы (малорастворимых в воде солей, коллоидных, органических и биологических загрязнений) и вопросам создания технологий для предотвращения их влияния (использованию ингибирующих веществ и оценке их эффективности, применению химических регенераций мембран, и, главное – созданию новых конструкций аппаратов, менее чувствительных к загрязнениям).

Рекомендуется для студентов строительных вузов, обучающихся по специальности «Водоснабжение и водоотведение», аспирантов и научных работников, занимающихся экспериментальным изучением процессов, происходящих в мембранных аппаратах, инженеров и специалистов, занимающихся проектированием, изготовлением и эксплуатацией мембранных систем очистки воды.

The book describes state of the art membrane techniques and tools used in drinking water supply, natural and wastewater treatment, wastewater reuse and reclamation. Main scientific principles of membrane transport, concentration polarization, membrane fouling and cake resistance increase are presented that are essential when membrane facilities are being designed.

The main part of the book is devoted to description of experimental results obtained by the author and devoted to research in membrane fouling (colloidal, organic, biological fouling, calcium salts precipitation etc.) and to development of fouling control and pretreatment techniques (such as antiscalant dosing, chemical cleaning application, the use “fouling-free” membrane etc.).

The book provides useful information for students, post-graduates and research fellows who conduct research in membrane water treatment, as well as to engineers and managers involved in membrane facilities design, manufacturing and operation.

Рекомендовано Научно-техническим советом МГСУ

© Первов А.Г., 2009

© МГСУ, 2009

© Оформление, Издательство АСВ, 2009

ISBN 978-5-93093-691-9

ВВЕДЕНИЕ

Основные области применения мембранных технологий

Актуальность использования мембран подтверждается непрерывно возрастающей деградацией качества воды природных источников, как поверхностных, так и подземных, из-за увеличивающегося антропогенного воздействия.

Так, из-за воздействия сельскохозяйственного производства в природные водоисточники поступают стоки, содержащие пестициды, гербициды, трудноокисляемые органические соединения с животноводческих ферм. Химическая, металлургическая и нефтеперерабатывающая промышленности сбрасывают стоки, содержащие фенолы, формальдегиды, соли тяжелых металлов, нефтепродукты и целый ряд других соединений, представляющие большую опасность флоре и фауне природных водоисточников и препятствующие их природному самоочищению.

Значительную опасность для природных водоисточников представляет теплоэнергетика, водное хозяйство которой до настоящего времени использует для умягчения и обессоливания питательной воды котлов ионный обмен, регенерационные стоки которого содержат в 3–4 раза больше солей, чем их извлекается из исходной воды в процессе ионного обмена. Можно без преувеличения сказать, что все количество технической проваренной соли, кислот и щелочей, закупаемое Минэнерго для регенерации ионообменных установок, в конечном счете попадает в природные водоисточники, как поверхностные, так и подземные.

Сбросы дренажных вод орошаемых территорий в южных регионах России, где почвы, как правило, засолены, приводят к резкому увеличению минерализации поверхностных источников, которая в некоторых реках поднимается до 3–5 г/л и делает их воду непригодной для питья. Следует отметить, что в этих регионах минерализация подземных вод, как правило, также высока и достигает 5–8 г/л, так что население вынуждено использовать для питья высокоминерализованную воду, наносящую непоправимый вред здоровью.

До сих пор вопрос чистой воды не стоял так остро, как сейчас, и мало кому в голову приходило сомневаться в «совершенстве» и «прогрессивности» современной технологии и методов очистки воды, которые, казалось, идут в ногу со временем. Между тем анализ современной обстановки в области развития новых технологий очистки воды показывает, что это не так.

Традиционные методы очистки питьевой воды – коагуляция с отстаиванием и последующим фильтрованием и обеззараживанием хлором предназначены для удаления взвешенных и коллоидных веществ и бессильны в отношении истинно растворенных веществ – минеральных солей и продуктов антропогенного воздействия. В некоторых случаях повышение эффективности очистки воды на традиционных сооружениях достигается включением в существующую технологическую схему дополнительных способов очистки, таких как озонирование и сорбция на активном угле, незначительно улучшающих качество обработанной

воды и практически не меняющих ее микроэлементный и солевой состав. Такие сложные технологические схемы удорожают и усложняют эксплуатацию сооружений и в большинстве случаев не позволяют достичь требуемого качества обработанной воды, требования к которой непрерывно ужесточаются санитарными органами.

Проблема загрязнения окружающей среды и необходимость проведения мероприятий по ее решению могут оказаться эффективной «движущей силой» развития и внедрения новых «экологически чистых» технологий водоподготовки.

В любом современном водоснабжении прослеживаются тенденции к развитию и внедрению новых технологий – снижение эксплуатационных затрат, упрощение строительно-монтажных работ, транспортировки, а также снижение потребления реагентов, расширение диапазона возможностей (очистка от целого ряда загрязнений).

Настоящим прорывом в применении новых технологий является появление и продвижение современных технологий с применением мембран обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации. Пожалуй, ни одна технология водоподготовки не развивается сейчас так стремительно, как мембраны, и этим они обязаны изменению современного мировоззрения водопользователей – сдвигу их интересов в сторону экологически чистых производств. Особенно теперь, когда выяснилась эффективность мембранных процессов, «незаменимость» в решении проблем питьевого водоснабжения. Не испугала поначалу казавшаяся высокой стоимость мембранных систем, наоборот, масштабы рынка дали толчок к расширению производства и удешевлению мембран.

За последние годы мембранные процессы сильно изменились, что отразилось как на внешнем дизайне, так и на возможностях процессов. Развитие их идет чрезвычайно интенсивно – технологии упрощаются, совершенствуются мембраны, аппараты, установки, расширяются области применения: для каждого типа воды, для каждого случая применения мембран разрабатывается собственный технологический процесс. Существующие технологии подразделяются на процессы обратного осмоса, ультрафильтрации и нанофильтрации. Существуют и другие процессы мембранного переноса, используемого в сочетании с процессами обратного осмоса, например электродиализ, испарение через мембрану и т.д. Однако в области водоподготовки эти процессы широко еще не освоены. Но будущее не за горами.

Внешне все мембранные аппараты имеют сходные конструкции и конфигурации. Однако технологии их применения имеют принципиальные различия. При этом мембранные технологии постоянно совершенствуются. То, что вчера даже специалистам казалось маловероятным, сегодня появляется в виде готовых разработок и установок. Силами фирм-энтузиастов исследуются новые возможности мембранных процессов. На сегодня видны очевидные прорывы в создании и применении систем, работающих полностью без применения реагентов, позволяющих напрямую использовать воду из поверхностных или под-

земных источников, содержащих чрезвычайно высокие концентрации органических и коллоидных загрязнений.

Создается благоприятная обстановка для использования фирмами-заказчиками именно мембранных технологий. Необходимость в покупке систем подготовки чистой воды возникает:

- при организации питьевого водоснабжения в удаленных районах, особенно северных, где вода характеризуется повешенными значениями цветности и окисляемости. Как известно, традиционные методы, состоящие в обработке коагулянтами, часто могут казаться малоэффективными при низких температурах. Применение озонирования и сорбции ведет к увеличению эксплуатационных затрат. Наибольшую эффективность продемонстрировали системы нанофильтрации;

- для ряда городов созрела необходимость кардинального улучшения качества питьевой воды на городских очистных сооружениях. Это заставляет обратиться к мембранным процессам нанофильтрации, позволяющим удалить из воды такие загрязнения, как стронций, фториды, пестициды, галогеноводороды, и др;

- существующие аварии водопроводов, паводковые явления, разрушения, другие чрезвычайные ситуации заставляют задуматься об обеспечении резервных мембранных систем очистки;

- на промышленных предприятиях: при освоении нового оборудования, например, новых технологических линий, новых компрессоров, систем охлаждения и т.д. – везде для успешного функционирования оборудования усложняются требования к качеству воды. Традиционный подход к использованию воды из технического водопровода (из реки или скважины) часто не допускается. Требуются системы очистки воды, и здесь наиболее эффективно применяются мембранные системы небольшой производительности (ультрафильтрации, нанофильтрации);

- часто готовые технологические линии (например, парогенераторы) уже содержат необходимое стандартное оборудование по водоподготовке. Но часто оно не рассчитано на местные условия, о которых не имеют понятия поставщики технологических линий (например, воды Якутии, Сургута, Архангельска и т.д. часто имеют повышенное содержание органических веществ, не позволяющее применять классические методы очистки);

- при обустройстве предприятий для решения проблем снабжения сотрудников и функционирования пищеблоков, столовых, мед. центров необходимы системы подготовки качественной питьевой воды;

- при обустройстве мест, где нет централизованного водопровода (вахтовые поселки, объекты сельхозводоснабжения), используются системы, обеспечивающие снабжение питьевой водой из скважин или рек;

- в районах с неблагоприятной экологической ситуацией практикуется устройство пунктов продажи питьевой воды, использующих локальные установки улучшения качества водопроводной воды;

– устройство систем теплоснабжения предприятий и микрорайонов в черте города требует системы водоподготовки для подпитки теплосетей. При современных условиях запрета сброса солевых стоков умягчителей в городскую канализацию огромные перспективы имеют установки обратного осмоса;

– при сезонных графиках работы ряда предприятий (котельных) часто практикуется лизинг мобильных станций водоподготовки;

– переход на автономный режим работы – отказ предприятий и жилых комплексов от централизованных услуг (воды, теплоснабжения, горячей воды) и создание собственных систем водоподготовки, бойлеров, котельных с использованием эффективных систем нанофильтрации и ультрафильтрации.

Критерии в пользу выбора мембранных систем могут быть как экономические (низкая стоимость, высокая стоимость подвоза реагентов для удаленных районов, затраты на ремонт, обслуживание), так и экологические (высокая стоимость потребления воды, запреты на сброс стоков в канализацию или поверхностные источники).

Важным экономическим фактором в продвижении мембран стала сама исходная вода, именно стоимость муниципальной воды (воды из городского водопровода) стала важной составляющей себестоимости промышленной продукции. Теперь когда стало необходимо платить за исходную водопроводную воду, платить за сбросы в водоемы – производства стали всерьез задумываться над проблемой. Как известно, требования к сбрасываемой в водоемы воде все ужесточаются, и привычная раньше практика «разбавления» сточных вод становится уже экономически нереальной вследствие высокой стоимости воды.

Поэтому в последнее время именно стоимость воды стала «двигателем» новых технологий, намного более убедительным «стимулятором», чем экономия химикатов, уменьшение количества стоков, сокращение капитальных затрат, другие технико-экономические соображения.

Мембранные методы обладают огромным преимуществом по сравнению с «классическими методами», поскольку позволяют в одну степень удалить из воды сразу все виды загрязнений. Не говоря уже о взвешенных и коллоидных веществах, полупроницаемые мембраны задерживают гидратированные молекулы истинно растворенных веществ, к числу которых относятся и природные солеобразующие ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-), и ионы микроэлементов, включая радионуклиды. В зависимости от размеров пор ацетатные и особенно композитные мембраны могут задерживать до 100% взвешенных и коллоидных загрязнений и до 80–99,5% истинно растворенных веществ.

До настоящего времени обратный осмос считался неконкурентоспособным (по экономическим соображениям) по сравнению с другими традиционными методами очистки воды, такими как коагуляция с фильтрованием, аэрация, сорбция и т.д. Поэтому большинство специалистов отводило ему роль дорогостоящего метода, находящего ограниченное применение только в таких облас-

тях, где традиционные методы бессильны: при опреснении подземных соленых и морских вод, в медицине, при получении сверхчистой воды для электронной промышленности, в пищевой промышленности и т.п.

Триумф метода обратного осмоса относится к 1980–85 гг., когда на Ближнем Востоке (Бахрейн, Саудовская Аравия, Объединенные Арабские Эмираты) были построены и успешно эксплуатировались крупнейшие обратноосмотические установки для опреснения морской воды с целью ее использования в хозяйственно-питьевом водоснабжении.

В основе этих опреснительных установок были использованы высоконапорные полупроницаемые мембраны, работающие при опреснении морских высокоминерализованных вод (минерализация до $50\text{--}60\text{ кг/см}^2$, что приводило к большому расходу электроэнергии).

В схеме этих установок были предусмотрены сооружения для предварительного глубокого осветления морской воды и устройства для ее окисления с целью борьбы с карбонатными отложениями на мембранах, что удорожало процесс опреснения.

В среднем удельные капвложения на 1 м суточной производительности для этих установок составляли от 500 до 750 долл. США и были примерно в 1,5 раза ниже, чем термоопреснителей дистилляционного типа, обладающих к тому же большими габаритами и будучи более сложными в монтаже и эксплуатации.

Несмотря на столь высокие показатели себестоимости получаемой воды, дальнейший прогресс этих стран, как показывает опыт, во многом может определяться ростом объемов опресненной воды методом обратного осмоса, технология которого непрерывно совершенствуется.

Накопленный за последние 10–15 лет как за рубежом, так у нас в стране опыт в технологии производства мембран и технологии опреснение и очистки вод разной минерализации и разного солевого состава свидетельствует о том, что диапазон применения этих установок может быть значительно расширен, а их технико-экономические показатели значительно улучшены.

Уже сейчас можно с уверенностью утверждать, что при выборе вариантов схемы очистки сильно загрязненными токсичными примесями поверхностных и жестких подземных вод с высоким содержанием железа для станций малой и средней производительности ($50\text{--}1000\text{ м}^3/\text{сут}^3$) предпочтение стоит отдать мембранным установкам. В этой области последние вполне конкурентоспособны в ряду традиционных схем благодаря своей компактности и простоте при одновременной гарантии высокого качества обработанной воды, в том числе и по санитарно-бактериологическим показателям. К этому стоит добавить, что дезинфекция воды после традиционной очистки с использованием в качестве окислителя хлора в последние годы все более подвергается пересмотру и ограничению в связи с побочными эффектами – образованием токсичных тригалогенаметанов, а также недостаточной эффективностью против некоторых патогенов. Именно мембранная очистка на обратноосмотических установках наряду с удалением из воды токсичных органических и неорганических загрязнений гарантирует и ее обеззараживание.

Здесь следует отметить, что другой мембранный метод – электродиализ с ионообменными мембранами имеет весьма ограниченную область применения: по технико-экономическим соображениям диапазон минерализации исходной воды лежит в пределах 1,5–7 г/л и по тем же соображениям минерализация опресненной воды должна быть не менее 0,6–0,8 г/л. При более глубоком опреснении процессы концентрационной поляризации на поверхности ионообменных мембран затрудняют перенос ионов и приводят к интенсивному росту щелочных отложений на них и одновременно значительному перерасходу электроэнергии, что подтверждается многочисленными исследованиями и опытом эксплуатации электродиализных установок. При этом при электродиализе электрически нейтральные примеси, а также бактерии и вирусы остаются в диализате (продукте электродиализа), что требует дополнительной его обработки – сорбции и дезинфекции. Из всего сказанного следует, что метод обратного осмоса с высоко- и низконапорными мембранами является экологически чистым и универсальным методом очистки природных поверхностных и подземных вод для хозяйственно-питьевого водоснабжения и в определенных пределах может служить альтернативной ионообменному методу в промышленной водоподготовке, регенерационные стоки которого нарушают экологию природных водоисточников.

Наблюдающийся в последние годы прогресс в области совершенствования обратноосмотических мембран, особенно композитных низконапорных, позволяет сделать вывод, что по показателям капитальных и эксплуатационных затрат мембранная технология в области водоподготовки становится все более конкурентоспособной для использования в коммунальном водоснабжении, не говоря уже о специальных отраслях, где требуется особо высокое качество воды. Это происходит благодаря тому, что растут удельные производительности мембран при одновременном снижении величин рабочего давления (7–16 кгс/см²), что влечет за собой снижение стоимости расходуемой электроэнергии, напорных корпусов, насосного оборудования и гидравлических систем распределения и сбора воды у мембранных установок.

Несмотря на очевидные перспективы и преимущества мембранных систем, анализ экономических затрат для существующих схем обратноосмотических установок показывает, что экономическая эффективность мембранных систем напрямую зависит от затрат на предочистку.

Трудности внедрения обратного осмоса связаны с проблемой борьбы с осадкообразованием и определяются определенным несовершенством существующего процесса.

Известно, что природные воды, как поверхностные, так и подземные, содержат всегда (правда, в разных количествах) многие загрязнения: минеральную взвесь и вещества в истинно растворенной и коллоидной форме, потенциально опасные для мембранных установок, так как могут привести к образованию осадков на поверхности мембран, что приводит к снижению их эксплуатационных показателей.

К числу этих загрязнений следует отнести:

- плохо растворимые в воде соли (сульфат и карбонат кальция);
- растворенное железо;
- гуминовые и фульвокислоты;
- планктон;
- растворимые летучие органические вещества;
- бактерии и вирусы;
- газообразный остаточный хлор (в случае использования в качестве исходной водопроводной воды, прошедшей очистку по традиционной схеме с обеззараживанием хлором).

Для обеспечения стабильности работы обратноосмотических установок фирмы – изготовители установок предъявляют жесткие требования к качеству воды, подаваемой на мембранные установки.

Это означает применение глубокой предварительной очистки перед мембранной установкой, которая может включать глубокое осветление, реагентное или ионообменное умягчение, обезжелезивание, сорбцию на активном угле, дозирование кислоты и ингибиторов. Поэтому рекомендуемые схемы предочистки воды нередко оказываются дороже самих мембранных установок и содержат много ступеней, что затрудняет эксплуатацию и удорожает установки.

Кроме того, продление срока службы мембран снижает ежегодные амортизационные отчисления на их замену.

Путем совершенствования современных технологий водоподготовки с применением мембран является улучшение самих мембранных процессов, делающих их с экономической и экологической точки зрения более эффективными.

Именно это обстоятельство заставило многих специалистов в области водоочистки критически отнестись к массовому внедрению обратноосмотических установок в схеме водоподготовительных сооружений, и именно это обстоятельство заставило автора настоящей работы поставить перед собой задачу дифференцированно отнестись к изучению каждого из факторов, затрудняющих эксплуатацию, оценить каждый из них в отдельности с тем, чтобы по возможности упростить или вообще исключить сооружение предочистки перед мембранными установками.

Изучение мембранных процессов показывает, что многие трудности эксплуатации обратноосмотических систем объясняются несовершенством конструкций мембранных аппаратов и конфигураций установок. Именно конструктивные особенности каналов напорных трактов мембранных аппаратов вызывают интенсивное осадкообразование и прирост гидравлического сопротивления, одновременно затрудняя проведение промывок.

Возможным путем упрощения технологий применения мембран является интенсификация процесса – совершенствование типов мембран и аппаратов, позволяющее снизить опасность осадкообразования. Для этого необходимо проведение дополнительных исследований.

Содержащиеся в воде примеси загрязняют мембраны: - это взвешенные и коллоидные вещества, железо (окисное и закисное), бактериальные загрязнения, осадки малорастворимых веществ (сульфат и карбонат кальция), хлорорганические соединения. Они традиционно считались опасными для мембран, а их устранение требовало усложнения технологических схем установок в части создания сооружений предочистки. В течение многих лет в литературе не сообщалось о результатах научных разработок в области изучения влияния перечисленных веществ на мембраны, а критериев, обосновывающих требования к предварительной обработке воды, приводится недостаточно.

В своих исследованиях автор настоящей работы поставил основную задачу: разработать такую технологию работы мембранных обратноосмотических установок, которая была бы аналогична общепринятой в водоподготовке (для механических и ионообменных фильтров) технологии их эксплуатации по схеме: фильтроцикл – отмывка – регенерация – фильтроцикл. Для этого необходимо было провести серию исследований работы мембранных установок разных типов как на имитатах, так и на природных водах разного состава и минерализации и разработать рекомендации по эксплуатации систем, применению реагентов, выбору режимов работы и т.д.

ГЛАВА 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ МЕМБРАНЫ И АППАРАТЫ ОБРАТНОГО ОСМОСА И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ

1.1. Структура производства мембранных установок

Современный мир мембранных технологий – целое сообщество фирм, институтов, отдельных специалистов, находящихся в сложных взаимоотношениях.

Структура постоянно формируется и обновляется: формируются новые взгляды и концепции, разрабатываются новые технологии, организуются новые коллективы и производства.

На заре формирования этой отрасли для продажи готовых установок необходимо было решить целый ряд проблем:

- разработка и изготовление полимерных мембран;
- конструирование и производство мембранных аппаратов;
- расчет установок;
- разработка технологии, подбор мембран, дополнительных сооружений и реагентов.

Ряд фирм, сосредоточив в своих руках производство мембран и аппаратов, старались самостоятельно вести производство готовых установок.

Однако трудно удержать все в одних руках, и по мере распространения мембранных технологий формировалась «специализация» – разные компании продают мембраны, аппараты, детали установок, занимаются разработкой и проектированием, собирают установки «под заказ» или продают готовые системы и готовые решения по их применению.

Любое внедрение мембранной установки начинается с изучения объекта внедрения, водисточника, требований к качеству очищенной воды и т.д.

В настоящее время уже достаточно сложились представления о методах предварительной обработки воды, конструктивном оформлении мембранных установок, типах существующих мембран, системах автоматизации процессов.

Поэтому перед началом строительства водоочистных установок заказчики обращаются к услугам консультативных фирм, которые решают вопросы разработки схемы предочистки, покупки готовых установок, привязки их к готовому зданию, реагентов для эксплуатации и т.д.

Такие фирмы нередко осуществляют выполнение всего цикла работ, привлекая различных субподрядчиков.

Среди компаний можно выделить:

1. Компании, изготавливающие мембраны (в основном изготавливаются мембраны и аппараты на их основе) (*табл. 1.1*).

Таблица 1.1

Мембраны	Аппараты (тип)	Производитель
Композитные	Плоские мембраны	Hydranautics – Nitto Fluid Systems – Koch Dow – Filmtec Osmonics – Desal Toray Trisep
	Полое волокно Трубчатые УФ, НФ Капилляры УФ	Dupont PCI Degremont Asahi Norit

Часто фирмы – производители мембран и установок (Hydranautics) постепенно, с развитием бизнеса, оставляют только производство мембран.

С другой стороны, фирмы – производители установок укрепляются и начинают производить мембраны (например, Osmonics). Существуют и изготовители установок, и изготовители мембран. Ряд производителей идут своим путем, производя свои собственные системы (Rochem, Norit, INGE Zenon, Degremont, PCI, Trisep), будучи авторами собственной концепции, используя только свои технологии и аппараты.

В основном это касается производителей ультрафильтрационных систем – достаточно новых для рынка водоочистки. Производители ультрафильтрационных систем пока не стремятся продавать мембраны и аппараты. Это связано с тем, что еще не накоплен опыт внедрения и не разработаны готовые решения. Сходным образом ведут бизнес и производители новых систем обработки поверхностных вод методом нанофильтрации, без предочистки, с использованием трубчатых и капиллярных мембран (PCI (Великобритания), Norit (Нидерланды)).

2. Компании – производители установок.

Уже сформировалась целая структура производителей, точнее сборщиков мембранных установок.

Такая ситуация возникла вследствие распространения рулонных аппаратов с «унифицированными» размерами и доступности других видов оборудования (напорных корпусов) и реагентов.

Накопленный опыт применения установок в различных отраслях промышленности (например, в пищевой) позволяет «копировать» системы, используя общепринятые элементы технологических схем. Это объясняется распространением систем, использующих аппараты рулонного типа, и широким использованием таких установок в пищевой промышленности, медицине, энергетике, подготовке питьевой воды.

В основном для объектов малой и средней производительности (до 100 м³/ч) заказчики покупают готовые установки, производимые рядом известных фирм (табл. 1.2).

Фирмы – изготовители мембранных установок

№	Фирма	Страна
1	Osmonics	США
2	US Filter	—"
3	Applied Membranes	—"
4	Environmental products	—"
5	Great Lakes International	—"
6	Ionics	—"
7	Millipore	—"
8	Matrix desalination	—"
9	Coster	—"
10	Nimbus	—"
11	Degremont	Франция
12	Culligan	Великобритания
13	Elga	—"
14	Hager & Elsasser	Германия
15	GAWA	—"
16	DWA	—"
17	CWG	—"
18	Christ	—"
19	Hydrotechnik	Австрия
20	Union filtration	Дания

Производители мембранных установок осуществляют разработку и сборку установок, покупая отдельные комплектующие детали у других производителей.

Нередко установки различных производителей похожи друг на друга, поскольку комплектующие покупаются у одних и тех же известных производителей.

Так, например, большинство американских и европейских установок оснащены мембранами Hydranautics или Filmtec (США); насосами – Grundfos, KSB (Германия), Lowara (Италия), Procon, Aqua Chem или Tonkaflo (США); напорными корпусами – Advanced Structures (США) или Phoenix (Великобритания).

Фирмы – производители мембранных установок нередко продают только мембранную аппаратуру без привязки ее к конкретному объекту и качеству водоисточника. Поэтому ответственность за работу мембран возлагается на разработчика технологической схемы предочистки исходной воды.

Основные мировые фирмы – производители мембран и мембранных аппаратов представлены в *табл. 1.3*.

Фирмы – производители мембран снабжают своих покупателей компьютерными программами, которые содержат методики расчета установок, а также рекомендации по предварительной очистке воды.

Фирмы–изготовители мембран и аппаратов

№	Производитель	Город, страна
<u>Производители рулонных элементов</u>		
1	Desalination System, Inc.	Эскондидо, Калифорния, США
2	FilmTec Corporation (принадлежит Dow Chemical Co, США)	Мидленд, Мичиган, США
3	Fluid Systems Corporation (принадлежит Fnglian Water, Великобритания)	Сан-Диего, Калифорния, США
4	Hydranautics, Inc. (принадлежит Nitto Denko, Япония)	Сан-Диего, Калифорния, США
5	Nitto Denko Corp.	Токио, Япония
6	Osmonics, Inc.	Миннетонка, Миннесота, США
7	Separem, Spa	Бьелла, Италия
8	Toray Industries Inc.	Отсу, Сига, Япония
9	TriSep	Голета, Калифорния, США
<u>Производители аппаратов с мембранами в виде полого волокна</u>		
10	E.I. Du Pont De Nemours&Co, Inc.	Уилмингтон, Делавэр, США
11	Toyobo Co, Ltd.	Отсу, Сига, Япония
<u>Производители трубчатых мембран</u>		
12	PCI Membrane Systems Ltd.	Уитчерч, Хемпшир, Великобритания
13	Sumitomo Chemical Co	Осака, Япония
<u>Производители аппаратов типа фильтр-пресс</u>		
14	Dow Plate and Frame (ранее – DDS), принадлежит Dow Chemical Company	Мидленд, Мичиган, США
15	ROCHEM Separation System	Торренс, Калифорния, США

3. Консультационные компании, занимающиеся проектированием и внедрением проектов с привлечением подрядчиков (изготовителей оборудования, монтажных организаций).

В настоящее время в мире существуют известные крупные фирмы-подрядчики, осуществляющие строительство и пуск крупных объектов – мембранных опреснительных станций. Эти подрядчики действуют как крупные консультативные фирмы, осуществляя координацию работ по разработке, изготовлению, монтажу установок, поставке реагентов для эксплуатации и т.д.

Наиболее известные из таких фирм Bechtel, Boyle Engineering, CH2MHill (США), Degremont (Франция), Hager&Elsasser (Германия), General Electric (США) и др.

4. Фирмы – оптовые поставщики водоочистного оборудования: насосов, фильтров, ионообменных смол. С развитием мембранных технологий фирмы поставляют все виды оборудования для производства мембранных систем: мембранные аппараты, корпуса, насосы, микропроцессоры, детали эксплуатации.

Часто такие фирмы имеют свои производства готовых мембранных установок, аппаратов, реагентов.

Для эксплуатации установок требуются реагенты, используемые в предочистке (ингибиторы осадкообразования, флокулянты, биоциды и т.д.), а также моющие композиции для удаления с мембран накопленного осадка. Ингибиторы и моющие растворы приобретаются также у известных фирм, имеющих определенный статус и опыт на мировом рынке. Основные фирмы – поставщики реагентов для эксплуатации установок обратного осмоса представлены в *табл. 1.4*.

Таблица 1.4

Фирмы – изготовители реагентов для мембранных установок

№	Фирма-поставщик	Страна и город
1	Argo-Scientific	Сан-Диего, Калифорния, США
2	BF Goodrich	Кливленд, США
3	FMC (в прошлом, до 1991 г. – Pzifers, Ciba-Geigy)	Швейцария
4	Houseman (в прошлом – Налко)	Великобритания

Следует отметить, что выше описана только схема проведения работ по внедрению мембранных установок, принятая в США и странах Западной Европы. Четкого разделения границ в областях деятельности не существует. Крупные фирмы – производители мембранных установок (Osmonics US Filter) имеют свое производство мембран и мембранных аппаратов, а иногда и реагентов.

1.2. Структура производства мембранных установок в РФ

У других организаций переход к обратному осмосу вызван современными требованиями рынка и накопленным опытом внедрения установок.

Фирмы, традиционно владеющие известными технологиями (ионный обмен, сорбция, фильтрование), для решения ряда задач (водоподготовка для выдачи, подготовка для котлов, подготовка для напитков и пищевой промышленности) начинают осваивать этот метод.

Этому процессу подвержены как крупные организации (НВР, «Джурби», «Риодар»), так и малые компании. Это также относится не только к производителям оборудования, но и к проектным фирмам (Дар/Водгео, ЭкологияВодСтрой, Гидростройинвест). Это заставляет изучать процесс, привлекать (переманивать) специалистов, создавать целые группы по применению мембран.

В основном фирмы, собирающие установки на базе мембран, используют технические бюллетени, содержащие гидравлический расчет, рекомендации по промывкам, по реагентам, по предочистке. Материалы зачастую устаревшие.

Особую группу составляют представители конверсионных предприятий, начинающих осваивать передовые технологии (например, Центр Келдыша, «Конверсия»), имея развитую производственную базу.

Большое распространение начинают приобретать представительства зарубежных фирм, продающих готовые установки (BWT, «Ковей», «Ниско»).

Даже имея опыт работы на рынке, представительства начинают понимать, что нет смысла покупать готовые установки, а нужно организовать сборку на месте. Однако системы создаются «по образу и подобию».

Ряд чисто торговых фирм, занимающихся продажей готового оборудования (в основном для бытового назначения), также обращаются к мембранам, продавая готовые мини-системы обратного осмоса, которые в последние годы приобретают популярность. Однако продажи неизбежно ведут к созданию служб монтажа и сервиса, а также консультаций специалистов. К ним относятся: «Новая вода», «H₂O systems», НПО «Лит».

Важным вопросом (уже поднимавшимся ранее) является вопрос подготовки специалистов. Часто фирмы в решении вопросов обратного осмоса полагаются на чужие советы, сомнительные источники и т.д, либо материалы, используемые зарубежными коллегами.

Еще более важным вопросом являются создание технологий. Обратный осмос, помимо традиционных уже налаженных технологий, осваивает новые ниши, в частности, в питьевом водоснабжении и энергетике. Хотя в мире существуют установки в этих областях, остаются нерешенные проблемы, и подходы к их решению далеко не однозначны. В частности, в случае обработки поверхностных вод, вод Севера с высокой цветностью, вод с повышенной жесткостью, с повышенным содержанием бора и брома.

Выбор мембран, схем, сооружений, химикатов, программного обеспечения – достаточно сложные задачи, и далеко не у всех начинающих могут появиться эффективные разработки, для которых нужен опыт проведения исследований.

Водоподготовка, или очистка воды для промпредприятий, требует базовых знаний процессов и классических сооружений. Таких знаний у специалистов часто не хватает, так как они не всегда имеют базовое образование по очистке воды, пользуясь в основном справочной литературой.

В водоподготовке мембраны часть составляют лишь одно звено схемы, включающей предочистку и посточистку, основанной на «классических» процессах ионного обмена, коагуляций, обезжелезивания, дегазаций, фильтрования.

Метод обратного осмоса имеет новые тенденции к развитию, которые обсуждаются в этой книге. До сих пор эти тенденции еще не получили широкого распространения, но в ближайшее время ситуация может перемениться и в водоподготовке появятся новые процессы и аппараты.

Поставщики оборудования на российском рынке

Оборудование	Фирма-производитель	Поставщик
Мембраны и мембранные элементы	DOW (Filmtec) Hydranautics (США) Osmonics, Desal (США) Saehan (Южная Корея)	Ниско (Москва) Медиана-фильтр (Москва) Ленро-Инжиниринг (Санкт-Петербург) Коминтекс (Москва) НПО Гидротех Ковей (Москва) Владипор (Владимир) Мембр. техника Экофил (Владимир)
Напорные корпуса	Phoenix Knappe (Германия) Товарково (Полимер-фильтр) Advanced Structures	Ленро-Инжиниринг (Санкт-Петербург) Национальные Водные Ресурсы (Москва)
Насосы	Грундфос (Германия) Lowara (Италия) KSB (Германия) Гидролюкс (Россия)	Водная техника (Москва) Джилекс (Москва) Гидрожет (Москва)

1.3. Мембраны для обратного осмоса

Важным классом мембран для обратного осмоса являются эфиры целлюлозы, в частности диацетат целлюлозы и триацетат целлюлозы. Эти материалы продемонстрировали хорошую эффективность обессоливания и до сих пор применяются на ряде объектов. Однако ацетатные мембраны отличаются невысокой стабильностью: низкая химическая стойкость, температуре и бактериальному загрязнению.

Среди других материалов, используемых для обратного осмоса, выделяются ароматические полиамиды. Эти материалы также обладают высокой селективностью по отношению к солям. Для этих полимеров характерно наличие амидной группы (-CO-NH-). Главным недостатком полиамидов является их чувствительность к свободному хлору (Cl₂), который вызывает разрушение амидной группы.

В настоящее время в системах обратного осмоса используются два основных типа мембран: асимметричные мембраны и композитные мембраны.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Существующие мембраны и аппараты обратного осмоса и ультрафильтрации	11
1.1. Структура производства мембранных установок	11
1.2. Структура производства мембранных установок в РФ	15
1.3. Мембраны для обратного осмоса	17
1.3.1. Последние достижения в химии мембран и мембранных материалов	18
1.3.2. Материалы мембран	22
1.3.3. Методы получения мембран	25
1.4. Типы мембранных аппаратов и их конструкции.....	28
1.4.1. Общие положения	28
1.4.2. Основные компоненты мембранных аппаратов.....	30
1.4.3. Рулонные элементы	30
1.4.4. Аппараты с мембранами в виде полого волокна.....	33
1.4.5. Трубчатые аппараты	35
1.4.6. Фильтр-прессные аппараты	36
1.4.7. Аппаратное оформление ультрафильтрационных установок.....	36
Глава 2. Принципы создания технологий очистки воды с применением мембран	49
2.1. Основные принципы построения технологических схем мембранных установок	49
2.2. Разработка схем предварительной обработки воды.....	51
2.3. Требования к качеству исходной воды, подаваемой на обратноосмотические установки.	
Предотвращение образования осадков	52
2.3.1. Взвешенные и коллоидные вещества.....	52
2.3.2. Предотвращение отложений малорастворимых в воде солей	57
2.3.3. Предотвращение образования осадка карбоната кальция подкислением	57
2.3.4. Предотвращение образования осадка сульфата кальция ограничениями по пределам его растворимости.....	59
2.3.5. Силикатные отложения	64
2.3.6. Применение ингибирующих веществ для предотвращения образования осадков малорастворимых в воде солей	65
2.3.7. Требования по содержанию в исходной воде органических веществ	67
2.3.8. Предотвращение биозагрязнений.....	67
2.3.9. Дехлорирование исходной воды.....	68

2.4. Химическая регенерация мембран	68
2.4.1. Общие положения	68
2.4.2. Кислотные реагенты	69
2.4.3. Щелочные реагенты.....	69
2.4.4. Хелатные реагенты	69
2.4.5. «Формулированные» составы (рецептуры)	70
2.5. Зарубежный опыт создания технологий обработки воды обратным осмосом	72
2.5.1. Индексы для контроля осадкообразования и качества предочистки	72
2.5.2. Индекс SDI	72
2.5.3. Модифицированный индекс загрязнения	73
2.5.4. Индекс Ланжелье	74
2.5.5. Индексы контроля биологического загрязнения.....	75
2.5.6. Пилотные испытания установок.....	76
2.6. Совершенствование конструкций аппаратов и разработка новых типов мембран	76
2.7. Технологические схемы установок обратного осмоса и ультрафильтрации.....	77
2.7.1. Система обратного осмоса	77
2.7.1.1. Общие положения.....	77
2.7.1.2. Схемы опреснения с подкислением и дозированием ингибиторов	79
2.7.1.3. Схемы опреснения морской воды	81
2.7.1.4. Схемы с предварительным умягчением исходной воды.....	82
2.7.1.5. Схемы с применением ингибирующих веществ.....	82
2.7.1.6. Безреагентные схемы установок обратного осмоса.....	83
2.7.1.7. Схемы предварительной обработки воды для предотвращения образования на мембранах осадков коллоидных и органических веществ	84
2.7.1.8. Исследования химического состава осадков коллоидных и органических веществ	85
2.7.2. Системы ультрафильтрации	85
2.7.2.1. Основы ультрафильтрационной технологии.....	85
2.7.2.2. Технологические схемы (Сравнение различных режимов работы ультрафильтрационных аппаратов)	87
2.7.2.3. Теоретические основы процесса ультрафильтрации. Борьба с осадкообразованием.....	89
Глава 3. Современные подходы к созданию технологий обратного осмоса, наофильтрации, ультрафильтрации на основе изучения механизмов осадкообразования на мембранах.....	92
3.1. Образование на мембранах осадков малорастворимых в воде солей (сульфата и карбоната кальция).....	92

3.1.1. Общие положения.....	92
3.1.2. Анализ существующих теоретических моделей процесса образования малорастворимых осадков и методов его экспериментального изучения.....	94
3.1.3. Моделирование условий осадкообразования в рулонных элементах	101
3.1.4. Рост осадков карбоната кальция в рулонных элементах.....	106
3.1.5. Выводы по разделу 3.1	111
3.2. Изучение механизма влияния различных ингибирующих веществ на процесс образования осадков сульфата и карбоната кальция при работе установок обратного осмоса.....	113
3.2.1. Обзор экспериментальных методов изучения эффективности ингибиторов	113
3.2.2. Экспериментальная оценка механизма действия ингибиторов для предотвращения образования осадков сульфата и карбоната кальция в рулонных элементах.....	123
3.2.3. Применение ингибиторов в сухом виде.....	128
3.2.4. Выводы по разделу 3.2	128
3.3. Образование на обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранах осадков коллоидных и взвешенных веществ	128
3.3.1. Теоретические представления	128
3.3.2. Влияние осадка на изменение селективности обратноосмотических мембран	130
3.3.3. Анализ механизмов образования коллоидных осадков на обратноосмотических мембранах	133
3.3.4. Представления о влиянии осадка на снижение производительности и селективности мембранных элементов.....	133
3.3.5. Методика оценки скорости роста на мембранах осадков коллоидных и взвешенных веществ	134
3.3.6. Выводы по главе 3.3	138
3.4. Влияние растворенных органических соединений на показатели работы обратноосмотических мембран	138
3.4.1. Влияние летучих органических соединений	138
3.4.2. Образование осадков высокомолекулярных органических соединений гуминовых кислот	139
3.5. Влияние биологического загрязнения на работу обратноосмотических и ультрафильтрационных мембранных элементов	145
3.5.1. Современное состояние вопроса	145
3.5.2. Экспериментальное описание процесса	147
3.5.3. Определение продолжительности фазы адгезии.....	149
3.5.4. Эксперименты по накоплению и росту биопленки.....	151
3.5.5. Прогнозирование снижения характеристик мембран.....	152
3.5.6. Результаты экспериментов.....	153

3.5.6.1. Адгезионная фаза.....	153
3.5.6.2. Эксперименты по изучению процессов роста биомассы	156
3.5.6.3. Влияние дозирования ингибиторов на рост биопленки	157
3.5.6.4. Оценка эффективности обработки биоцидом	157
3.5.7. Прогнозирование роста биологических загрязнений	159
3.5.8. Прогнозирование биологического загрязнения в ультрафильтрационных аппаратах	162
3.6. Выбор оптимальных параметров эксплуатации обратноосмотических аппаратов	166
3.6.1. Опыт зарубежных фирм по проведению мероприятий по удалению осадков сульфата и карбоната кальция с поверхности мембран растворением.....	166
3.6.2. Экспериментальное изучение процесса растворения отложений	170
3.6.3. Выводы по разделу 3.6	175
3.7. Совершенствование технологий очистки воды путем разработки новых конструкций аппаратов	176
3.7.1. Обработка экспериментальных данных по оценке эффективности ингибиторов.....	176
3.7.2. Программа для технологического расчета систем обратного осмоса и нанофильтрации с использованием сервисных реагентов серии «Аминат»	177
3.7.3. Совершенствование конструкций мембранных аппаратов	187
3.8. Определение параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод	194
Глава 4. Примеры технологических схем подготовки питьевой и технической воды	203
4.1. Общие положения	203
4.2. Технологии очистки поверхностных и подземных вод, применяемые в питьевом водоснабжении	204
Заключение	222
Список литературы	224
Оглавление.....	228

Научное издание

Алексей Германович **Первов**

**СОВРЕМЕННЫЕ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕМБРАН:
ОБРАТНЫЙ ОСМОС,
НАНОФИЛЬТРАЦИЯ,
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ**

Компьютерная верстка: *Е.В. Орлов*

Редактор: *Г.М. Мубаракшина*

Дизайн обложки: *Н.С. Романова*

Лицензия ЛР № 0716188 от 01.04.98.

Подписано к печати 27.11.09. Формат 70x100/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл. 14,5 п.л. Тираж 500 экз. Заказ №

Издательство Ассоциации строительных вузов (АСВ)
129337, Москва, Ярославское шоссе, 26, отдел реализации – оф. 511
тел., факс: (499)183-56-83, e-mail: iasv@mgsu.ru, <http://www.iasv.ru/>