

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Ландырев Алексей Михайлович

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ МИКРОПОРИСТОЙ  
МЕМБРАНЫ В СИСТЕМАХ ВОДОПОДГОТОВКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ  
ПРЕДПРИЯТИЙ

Специальность 05.17.18 – Мембраны и мембранные технологии

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук,  
профессор А.В.Десятов

Москва – 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРО - И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ВОДЫ</b> .....	12
1.1. Обзор данных по принципам работы и применению мембран в системах микро - и ультрафильтрации.....	12
1.2. Анализ существенных факторов, влияющих на эффективность работы мембран в системах микро - и ультрафильтрации.....	25
1.2.1. Технологические параметры работы системы - предварительная обработка воды механическими фильтрами, гидравлические промывки.....	28
1.2.2. Поляризационные явления на мембране.....	32
1.2.3. Свойства мембран и компонентов природной воды.....	33
1.3. Методы и способы снижения отрицательного влияния факторов на удельную производительность микро - и ультрафильтрационных мембран в системах водоподготовки.....	34
1.4. Выводы по главе 1.....	39
<b>ГЛАВА 2. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОГО ЭЛЕМЕНТА И СИСТЕМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ</b> .....	42
2.1. Усовершенствование конструктивных частей микрофильтрационного элемента.....	42

2.2.Разработка лабораторной комплексной установки очистки воды и усовершенствование системы регенерации за счет применения ультразвукового модуля.....	53
2.3.Методики проведения экспериментов на лабораторной установке.....	57
2.4.Выводы по главе 2.....	61
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАН ПРИ ОЧИСТКЕ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД.....</b>	<b>62</b>
3.1.Исследование воздействия технологических растворов и морской воды на изменения прочностных характеристик образцов микропористой мембраны и удельной производительности.....	62
3.2.Определение оптимальных технологических параметров работы микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран и режимов обратной промывки.....	66
3.3.Определение основных показателей работы и влияния различных факторов на селективность и удельную производительность микрофильтрационных элементов.....	72
3.4.Повышение удельной производительности микрофильтрационных элементов путем воздействия ультразвуковых волн.....	81

3.5.Применение микрофльтрационного элемента для определения возможности очистки сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия.....	86
3.6.Выводы по главе 3.....	89
<b>ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ФИЛЬТРАЦИИ В МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОМ ЭЛЕМЕНТЕ.....</b>	<b>90</b>
4.1.Гидравлическая модель фильтрации микрофльтрационного элемента.....	90
4.2.Результаты расчета и сравнение данных, полученных теоретическим и эмпирическим путем.....	97
4.3.Выводы по главе 4.....	100
<b>ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>101</b>
5.1. Рекомендации, полученные в ходе лабораторных испытаний для использования в проектировании систем промышленного назначения.....	101
5.2.Установка очистки морской воды в порту г. Сингапур - УМФ 177.....	104
5.3.Установка очистки сточных вод на Московском нефтеперерабатывающем заводе (МНПЗ).....	108
5.4.Установка очистки скважинной воды для подготовки бутилированной воды в г. Астана перед подачей на системы обратного осмоса.....	111
5.5.Автономная комплексная установка по очистке природных и сточных вод.....	115
5.6.Выводы по главе 5.....	118

<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	119
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	120

## ВВЕДЕНИЕ

Применение мембран с точки зрения разделения водных смесей различного происхождения и состава имеет повседневный спрос и широко используется в таких отраслях промышленности как: химическая, нефтехимическая, газовая, фармацевтическая, микробиологическая, атомная, электронная, пищевая, сельское хозяйство, медицина, водоподготовка с различными целевыми назначениями, в аналитическом приборостроении и прочих. Использование мембран в различных областях промышленности является частью научно-технического прогресса современного производства, и занимают лидирующее положение в национальных программах развитых стран. Отличительные свойства мембранных процессов разделения водных смесей – простота аппаратного устройства, высокая эффективность, надежность, низкая энергоемкость, минимизация массовых характеристик, эргономичность.

Использование микро - и ультрафильтрационных установок и систем, связано с неудовлетворительным качеством воды в таких отраслях промышленных предприятий как металлургия, металлообработка, теплоэнергетика, гальваническое производство, микроэлектроника, пищевое производство. Очистке может быть подвержена сточная, скважинная и вода, поступающая на предприятия с различных поверхностных источников (река, озеро, море и т.д.). В связи, с жесткими применяемыми требованиями к качеству воды для использования в различных технологических операциях на предприятиях повсеместно применяют для ее очистки системы обратного осмоса. Системы обратного осмоса позволяют получить требуемое качество воды, но также существует и ряд требований к воде, поступающей на обратноосмотические мембраны [1, 2, 3, 30]. Требования [11, 12] применяются к таким параметрам как нефтепродукты, активный хлор, взвешенные и коллоидные вещества, цветность воды, обусловленная присутствием гуминовых веществ, различные микроорганизмы, рН воды, поверхностно - активные вещества. Данную задачу решают мембраны в составе микро - и

ультрафильтрационных элементов. Однако, несмотря на повсеместное использование такого типа мембран, существует множество проблем для очистки воды различных составов. К таким проблемам стоит отнести [10, 17, 27] снижение удельной производительности, что влечет к частой замене мембранных элементов и остановку работы установок, низкие показатели качества очистки от различных органических веществ (около 20 - 60 %), использование для регенерации мембран различные химические реагенты, что наносит непоправимый ущерб экологии.

Диссертационная работа выполнена на кафедре промышленной экологии в Российском химико-технологическом университете им.Д.И.Менделеева в период с 2013-2016 гг.

*Ряд исследований осуществлялся при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” по Соглашению № 14.577.21.0122 от 20 октября 2014 года. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0122.*

#### **Объект исследования:**

Микропористая мембрана с порами цилиндрической формы, полученная путем травления треков в полимерных пленках, в составе микрофильтрационного элемента в системах водоподготовки лабораторного и промышленного назначения.

#### **Цель работы:**

Исследование методов повышения эффективности работы микропористой мембраны, в составе микрофильтрационного элемента путем определения оптимальных параметров фильтрации и способов регенерации.

### **Задачи исследования:**

1. Исследовать свойства микропористой мембраны с цилиндрическими порами и разработать соответствующую ей конструкцию микрофильтрационного элемента, с возможностью применения обратных промывок, воздействия ультразвуковых волн в процессе работы, в том числе как альтернативный вариант использования химической регенерации.
2. Разработать лабораторные установки различных конфигураций и типов для исследования характеристик микропористых мембран и микрофильтрационных элементов на их основе.
3. Определить влияние различных технологических растворов на прочностные характеристики микропористой мембраны.
4. Определить оптимальные технологические параметры работы системы, и режимы обратной промывки микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран.
5. Провести экспериментальные исследования показателей работы микропористых мембран и микрофильтрационных элементов на их основе в лабораторных условиях и определить влияние различных факторов на селективность и удельную производительность.
6. Провести экспериментальные исследования по повышению эффективности работы путем воздействия ультразвуковых волн и обработкой воды коагуляцией на характеристики микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран.
7. Разработать математическую модель фильтрации через микропористую мембрану с цилиндрическими порами в составе микрофильтрационного элемента на основе экспериментально полученных эмпирических зависимостей и провести расчеты характеристик сравни их с экспериментальными данными.

8. Разработать рекомендации по выбору оптимальных параметров работы микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран при работе в составе систем водоподготовки.

9. Провести натурные испытания микрофльтрационных элементов (МФ) на основе микропористых мембран на различных составах природных и сточных вод.

### **Новизна:**

1. Усовершенствована конструкция микрофльтрационного элемента на основе микропористых мембран, позволяющая использовать метод гидравлической регенерации путем применения обратных промывок в сочетании с ультразвуковым воздействием и получать максимальную эффективность получения фильтрата.

2. Получены новые экспериментальные и расчетные данные по технологическим параметрам и показателям очистки на различных средах и режимам обратной промывки для микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран.

3. Разработан и впервые применен для данного класса микропористых мембран эффективный безреагентный способ регенерации, основанный на воздействии ультразвуковых волн в процессе работы, позволяющий существенно повысить удельную производительность микрофльтрационных элементов в сравнении с традиционными способами регенерации.

4. Разработаны рекомендации по улучшению показателей работы микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран, в сравнении с существующими системами за счет выбора оптимальных параметров работы и промывки.

### **Практическая значимость**

По результатам экспериментальных данных, полученных в данной работе, были построены микрофльтрационные установки промышленного типа на следующих объектах:

- Опреснительный завод Каспий в г. Актау, Казахстан
- Системы водоподготовки на Московском НПЗ
- Системы водоочистки на заводе бутилированной воды в г. Астана
- Система водоподготовки морской воды в порту г. Сингапур.

### **Апробация работы**

#### Перечень конференций:

#### **МЕМБРАНЫ 2013**

Способы регенерации рулонных фильтрующих элементов на основе трековых мембран работающих в составе микрофильтрационного модуля очистки воды

#### **МЕМБРАНЫ 2016**

Влияние ультразвука на повышение эффективности работы микропористой мембраны в составе микрофильтрационного элемента на речной и морской воде.

### **Публикации**

Основные положения и результаты исследований опубликованы в 5 печатных изданиях, 4 из которых, рекомендованные ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

### **Структура диссертации**

Диссертация включает в себя: введение, пять глав, заключение, список литературы. Объем диссертации составляет 129 страниц машинописного текста, 19 таблиц, 53 рисунка.

### **На защиту выносятся:**

1. Конструктивные решения по микрофильтрационному элементу на основе микропористых мембран с цилиндрической формы с повышенной удельной производительностью и селективностью.
2. Параметры работы и режимы обратной промывки микропористых мембран в составе микрофильтрационных элементов.
3. Экспериментально полученные показатели очистки по селективности (по цветности, мутности, индексу плотности осадка) и удельной производительности микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран при фильтрации различных сред.
4. Метод повышения удельной производительности микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран при помощи ультразвуковых волн.
5. Показатели работы микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран в составе промышленных микрофильтрационных систем.

# ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРО – И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

## 1.1. Обзор данных по принципам работы и применению мембран в системах микро- и ультрафильтрации

### Мембранные процессы разделения водных смесей.

В процессах разделения водных смесей полупроницаемая мембрана является селективно разделяемой перегородкой, позволяющая отделять определенные компоненты, размер которых варьируется от долей микронов до истинно растворенных веществ (молекулы, ионы) [2]. Разделение растворов происходит благодаря движущей силе (градиенту потенциала), то есть различным процессам по обе стороны мембраны. Мембранные процессы подразделяются на: баромембранные с перепадом давлений ( $\Delta P$ ), термомембранные при разности температур ( $\Delta T$ ), электромембранные при разности электрохимического потенциала ( $\Delta U$ ), диффузионные при разности концентраций ( $\Delta C$ ). Соответственно движущей силой в данных процессах являются - перепад давлений или трансмембранное давление, разность температур, разность электрохимического потенциала, разность концентраций. К методам разделения жидкостей нашедшим практическое значение в настоящее время относятся: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос, электродиализ, диализ [3].

Микро - и ультрафильтрационные мембраны позволяют отделять взвешенные, коллоидные частицы и крупные органические молекулы, не изменяя солевого состава воды; нанофильтрация и обратный осмос, позволяют в той или иной степени извлекать истинно растворенные вещества: молекулы и ионы.

Движущей силой баромембранных процессов является перепад давления по разным сторонам мембраны (или трансмембранное давление). Перепад давления необходим для преодоления гидравлического сопротивления

мембраны при прохождении через нее молекул воды, также зависит от размера пор. Поэтому для различных типов мембран характерны различные рабочие перепады давлений (рис.1) [2].

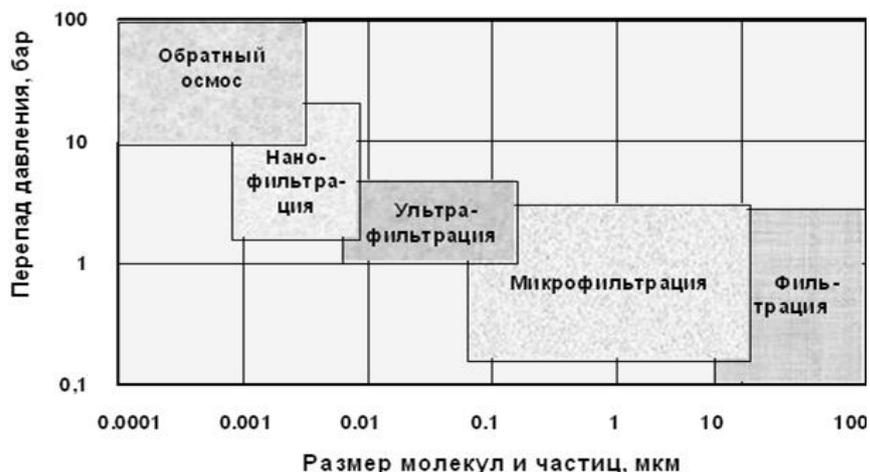


Рис.1. Диапазоны трансмембранного перепада давления для различных методов

Применительно к задачам поставленным в данной работе подробнее рассмотрены баромембранные процессы разделения жидкостей, а именно микро - и ультрафильтрационные методы.

### Применение мембран в системах микро - и ультрафильтрации

#### *Назначение*

Микро - и ультрафильтрационные мембраны в составе промышленных систем водоподготовки применяются для очистки природных вод с мелкодисперсными взвешенными и коллоидными частицами органического и неорганического происхождения, микроорганизмов, при этом солевой состав остается неизменным. Основное назначение систем водоподготовки - подготовка воды для последующего обратноосмотического опреснения, нанофильтрации, а также очистка сбросных и технологических вод при создании замкнутых систем водопотребления, доочистка питьевой воды. Основными общими требованиями к данным системам являются: срок службы,

минимизация площади систем, показатели качества очистки, удельная производительность [4, 5, 6, 8].

В зависимости от характерного размера пор, мембраны позволяют отделить от воды примеси различного дисперсного состава (рис.2).

Единицей измерения пор мембраны и отделяемых частиц – микрон и дальтон для ультрафильтрационных методов [2].

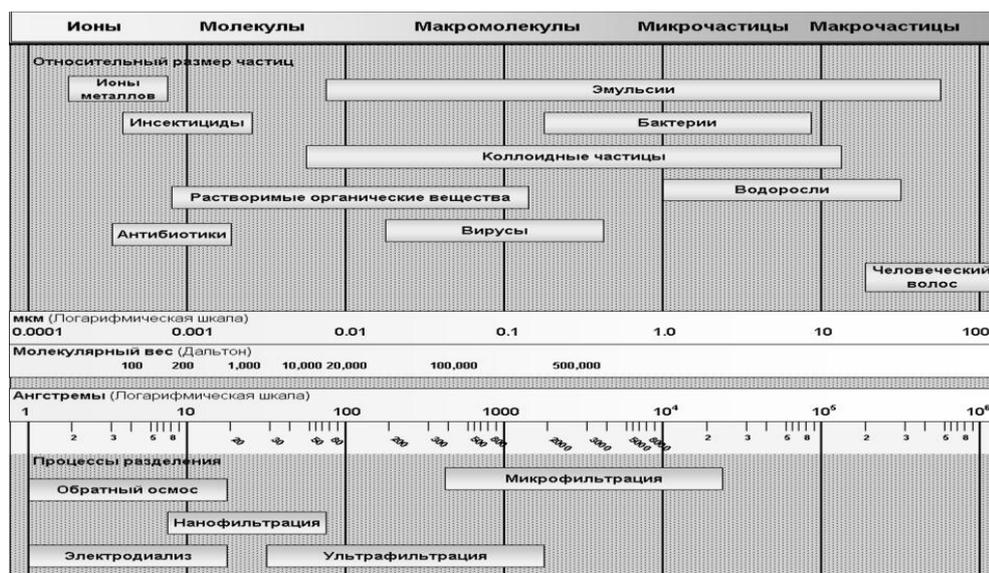


Рис.2. Классификация методов в зависимости от размера пор мембраны.

На рис.2 видно, что не существует четкой границы между микрофильтрационными и ультрафильтрационными методами, а показатели работы мембран характеризуются схожими уравнениями.

### Показатели работы

Эффективность процесса характеризуется следующими показателями [2, 9, 10].

Селективность - показывает долю растворенного вещества (в процентах), задержанного в процессе очистки:

$$\varphi = \frac{C_u - C_n}{C_u} \cdot 100$$

где  $C_u$ ,  $C_n$  - концентрации примеси в исходной и очищенной воде (пермеате).

Конверсия (Recovery) - указывает на выход продукта и определяется процентным отношением потоков (расходов) очищенной и исходной воды:

$$R = \frac{Q_n}{Q_u} \cdot 100,$$

где  $Q_u$ ,  $Q_n$  - объемные расходы исходной воды и пермеата, м<sup>3</sup>/ч.

Проницаемость (удельная производительность) - показывает количество воды, прошедшей за единицу времени через единицу площади мембраны на единицу приложенного трансмембранного перепада давления, и рассчитывается по формуле:

$$A_\pi = \frac{Q_n}{S \cdot P} \cdot 1000,$$

где  $A_\pi$  - проницаемость (удельная производительность), м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·МПа·ч);  $S$  - эффективная площадь фильтрации;  $P$  - трансмембранный перепад давления;  $Q_n$  - расход пермеата, м<sup>3</sup>/ч.

Относительная производительность - характеризует изменение проницаемости мембраны во времени:

$$Q_{отн} = \frac{A_\pi(\tau)}{A_\pi^0},$$

где  $A_\pi^0$  - удельная производительность в начальный момент времени

$$\text{Трансмембранный перепад давления: } P = \frac{P_{исх.} + P_{конц}}{2} - P_{фил.},$$

где,  $P_{исх.}$  - давление в исходной воде, бар;

$P_{конц.}$  - давление в концентратном канале, бар;

$P_{фил.}$  - давление в фильтратном канале, бар.

Как было сказано выше, одним из основных назначений микро - и ультрафильтрационных мембран является подготовка воды для последующей ее обработки в системах обратного осмоса. Требования к воде на вход в систему при этом диктуют производители обратноосмотических мембран оборудования для обеспечения длительной и стабильной работы мембранных элементов [4, 11, 12, 13]. Установленные предельные требования к концентрации различных компонентов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Требования к воде, поступающей на системы обратного осмоса.

Параметр	Требования к воде
Температура, °С	5-35
рН (ацетатцеллюлозные мембраны)	3,5-7,2
рН(полиамидные мембраны)	2-12
Солесодержание, мг/л	<45000
СПАВ, мг/л	<0,1
Содержание железа (общего), мг/л	<0,1
Свободный активный хлор, мг/л	<0,1
Индекс плотности осадка(SDI <sub>15</sub> )	<5
Цветность, °	<3
Мутность, NTU	<1
Нефтепродукты	отсутствие

Рассмотрим такие показатели воды как мутность, цветность, рН, индекс плотности осадка(SDI - Silt Density Index), температура, как наиболее используемые при оценке качества воды для очистки природных вод методами микро - и ультрафильтрации, для последующей ее подачи на мембраны систем обратного осмоса.

Мутность воды (концентрация взвешенных веществ) - величина обратная прозрачности, обобщенный показатель степени дисперсности частиц в воде и концентрации взвешенных вещества органического и неорганического происхождения. Определяется фотометрическим и оптическими методами, при этом степень дисперсности частиц в исследуемой жидкости не превышает 1-3 мкм. Единицы измерения - NTU [14].

Механизм воздействия взвешенных вещества на мембранные обратноосмотические элементы заключается в следующем: крупные компоненты, присутствующие в исходной воде, могут блокировать каналы между мембранными пакетами, повреждать поверхность мембраны при движении с большой скоростью, а более мелкие компоненты являются причинами осадкообразования на поверхности мембран, блокирующие или частично сужающие поровые каналы [15].

Индекс плотности осадка (SDI). Критерием оценки потенциального загрязнения коллоидными частицами поверхности мембраны и скорости роста гидравлического сопротивления мембранного элемента, является широко применяемый в технологиях очистки воды показатель индекс плотности осадка (SDI- Silt Density Index). Показатель SDI определяется как отношение времени, за которое 500 мл исходной воды проходит при постоянном давлении через мембрану с размером поры 0,45 мкм в начале фильтрования, к времени, которое потребуется для фильтрования воды того же объема через 15 минут. Метод имеет ограничения по предельной мутности исследуемой воды. Для описания свойств воды с высокой мутностью он не применим [16, 17]. Регистрируемый размер частиц данным методом менее 1 мкм [15].

Цветность воды - или ее окраска (органолептический показатель) измеряется в градусах платинокобальтовой шкалы. Цветность воды обусловлена присутствием в воде гуминовых веществ, углеводородных соединений, жиров, органических кислот и других органических соединений, входящих в состав живых и растительных организмов, населяющих воду, и являющихся продуктами их жизнедеятельности или распада [18]. Гуминовые вещества составляют наибольшую концентрацию в природной воде, содержащие гуминовые кислоты, гумус и фульвокислоты. При взаимодействии данных веществ с мембраной происходит ее микробиологическое заражение, вследствие этого проницаемость мембраны с течением времени значительно снижается [19].

Активная реакция воды (pH) - определяется концентрацией водородных ионов. Активная реакция природных вод обычно находится в пределах pH 6,0...9,0, что соответствует лимитам питьевой воды (в соответствии с СанПиН 2.1.4.1074-0).

При низких значениях pH при очистке воды коагулированием (например, сернокислым алюминием) гидролиз коагулянта будет проходить значительно медленнее и с образованием не гидроксидов, как утверждается в

технической литературе по очистке воды, а основных солей, или гидроксокомплексов, что приведет к снижению эффекта очистки и увеличению остаточного алюминия в очищаемой воде. При высоких значениях рН будут образовываться в основном растворимые алюминаты с плохими коагулирующими свойствами и высоким остаточным алюминием. Это относится и к применению других типов коагулянтов. Показатель активной реакции воды также характеризует свойства примесей (например, взвешенных веществ, состоящих из глинистых частиц) и способность их к гетерокоагуляции. Низкое или высокое значение рН воды характеризуется поступлением в воду сточных вод, и, как редкое исключение, определяются разгрузкой сильно - кислых и щелочных подземных вод. При очистке сточных вод показатель активной реакции воды имеет очень большое значение, так как от его величины зависит течение многих химических, сорбционных, ионообменных процессов [20].

Температура воды – важный показатель, так как при относительно высоких температурах большинство химических и биохимических процессов протекают с достаточно высокой скоростью. С понижением температуры воды замедляются и процессы коагуляции и в некоторой степени процессы осаждения взвешенных веществ, окисление органических веществ хлором или другими окислителями. Выявлены влияния изменения температуры на удельную производительность мембран обратного осмоса и селективность очистки Рис.3 [21]. Производительность мембран (расход пермеата) падает с понижением температуры, селективность растет.

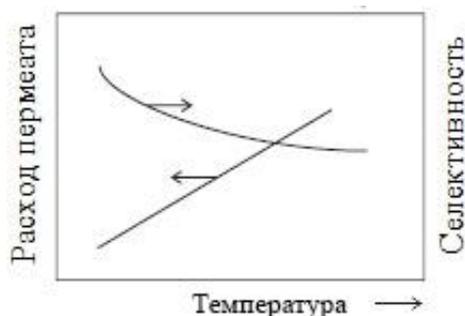


Рис.3. Влияние температуры на расход пермеата и селективность очистки.

### *Материал применяемых мембран и конфигурация аппаратов*

Большая часть микро - и ультрафильтрационных материалов мембран - синтетические органические полимеры, которые могут иметь различные способы обработки в связи с формированием пор различного размера [10]. По данным обзора имеющей литературы [3, 5, 6, 22, 23, 24, 25] типичными и наиболее применимыми мембранными материалами для производства мембранной микро - и ультрафильтрационной техники являются - политетрафторэтилен, поливинилденфторид, полисульфон, полиакрилонитрил, поливинилхлорид, полиэфирсульфон, ацетат целлюлозы, триацетат целлюлозы, полипропилен, полиэтилен, композитные материалы из полиамида с размерами пор для микрофильтрационных мембран -0,1-0,45 мкм, ультрафильтрационных - 3-150 кДа.

Из разработанных в настоящее время мембранных аппаратов можно выделить 4 типа конструкций: фильтр - прессы, трубчатые, половолоконные, рулонные. Конструкционной задачей разработчиков являлось - обеспечение наибольшей фильтрующей поверхности при наименьшем объеме аппарата [16]. Из представленных на рынке микро и – ультрафильтрационных конструкций мембранных аппаратов [7, 20, 28, 29] наиболее применимы половолоконные системы, имеющие высокие показатели по удельной производительности с возможностью проведения химической и физической регенерацией путем применения механизма обратной промывки фильтратом.

Также распространено применение [28, 29] аппаратов с рулонной конфигурацией.

### *Требования к материалу мембран и мембранным аппаратам*

С учетом условий эксплуатации мембран в системах микро – и ультрафильтрации, в частности наличие контакта материала мембран с химическими реагентами при проведении периодических промывок для восстановления исходных характеристик удельной производительности, перепадами давлений на входе в систему, обрастаниями и, соответствующие воздействию биологических объектов в процессе простоя в работе, консервация раствором с хлорсодержащими компонентами, сформированы определенные требования к материалам мембран для их изготовления. Требованиями к материалу мембран являются - механическая прочность, термическая, химическая и биологическая стойкость, утилизируемость, соблюдение санитарных норм для использования в пищевой промышленности. Требованиями к эксплуатационным характеристикам мембраны, а именно удельной производительности и селективности являются их высокие показатели и стабильность на длительном промежутке времени работы [30, 31].

Основными требованиями к мембранным аппаратам являются - высокая плотность упаковки мембраны (соотношение площади мембранной поверхности к объему аппарата), отсутствие застойных зон, высокий выход фильтрата, наличие возможности проведения гидравлической и химической промывок [16]. Плотность упаковки наиболее используемых микро и – ультрафильтрационных систем полволоконного и рулонного типов - 500-1200 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup> [32].

## *Основные эксплуатационные параметры УФ/МФ систем*

Важнейшей характеристикой применяемых микро - и ультрафильтрационных мембран в составе систем очистки природных и сточных вод является высокий показатель селективности по мутности при значительных колебаниях мутности исходной воды, цветности, индекса плотности осадка(SDI<sub>15</sub>) и удельной производительности на длительном промежутке времени работы [6, 8]. Из анализа существующих материалов [4, 19, 23, 26, 33, 34, 35, 36, 37] , получена информации о применении микро и – ультрафильтрационных промышленных и лабораторных системах по очистке природных и сточных вод и определены закономерности показателя селективности по вышеуказанным параметрам и удельной производительности.

Характеристики параметров мутности, цветности и индекса плотности осадка более подробно были описаны на стр.16-17.

### *Селективность по мутности, цветности, индексу плотности осадка (SDI<sub>15</sub>)*

При очистке природной воды мутность фильтрата имеет стабильный показатель на всем промежутке времени работы, при этом колебания мутности исходной воды не влияют на качество фильтрата. Были проанализированы объекты с колебаниями мутности исходной воды в диапазоне от 2 до 50 NTU. Данный диапазон связан с сезонностью и изменениями погодных условий, при этом мутность фильтрат стабильна на всем промежутке времени работы- 0,1-0,2 NTU.Полученная селективность очистки – 90 - 99 %.Временной диапазон мониторинга параметров до 8000 часов работы систем. Показатели индекса плотности осадка (SDI<sub>15</sub>) <5. Снижение по цветности воды фильтрата колеблется с 10-60 % [19, 34, 38, 39, 40, 41, 42], Степень очистки зависит от применения дополнительной обработки воды при помощи коагулянтов, материала мембран, концентрации вещества в исходной воде и величины pH [18, 33, 34]. На рис. 4 представлены типичные показатели работы систем

микро – и ультрафильтрационных систем при значительных колебаниях мутности исходной воды.

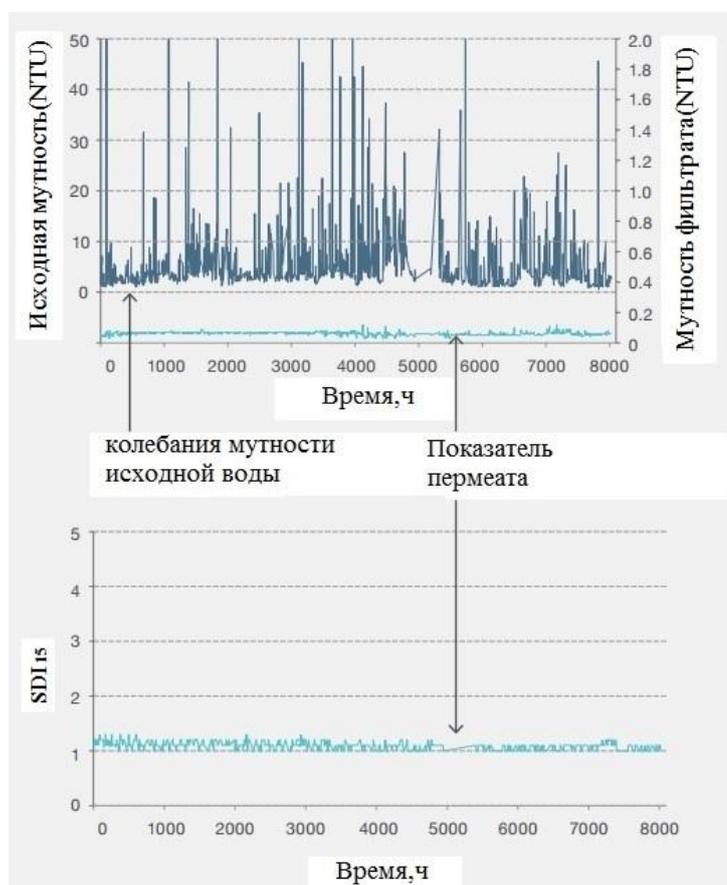


Рис.4. Показатель мутности исходной воды и качества очистки фильтрата (мутность фильтрата,SDI<sub>15</sub>).

Удельная производительность, перепад давления.

Начальная производительность микро - и ультрафильтрационных элементов при очистке природных и сточных вод - 600-1000 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч). В течение первых 40-60 часов работы наблюдается типичное падение удельной производительности до некоторой стабилизации в диапазоне - 50-80 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч), при некотором колебании концентрации взвешенных веществ в воде. Повышение концентрации взвешенных и коллоидных частиц наблюдается ранней весной в связи с таянием снега, и вымыванием органики из почвы в воду. Данные значения удельной производительности получены при применении в ходе испытаний следующих технологических операций:

обратная промывка очищенной водой по магистрали фильтратной линии, проведении химических регенераций путем подачи раствора с различными реагентами в систему очистки для растворения осадка поверхности мембраны, предварительная обработка исходной воды механическими фильтрами грубой очистки и коагулянтами.

Из литературных данных известно [43], что при повышении перепада давления (движущая сила процесса) на мембране происходит рост удельной производительности до определенного стационарного значения Рис.5. При этом предельные показатели удельной производительности зависят от концентрации веществ в исходной воде. В случае, когда концентрация вещества равно нулю, рост пропорционально увеличению давления. Высказана гипотеза, что предельная удельная производительность не увеличивается с дальнейшим ростом перепада давления в связи с образованием плотного осадка веществ на поверхности мембраны, создающее дополнительное сопротивление, и препятствующее дальнейшему прохождению жидкости через мембрану.

При превышении определенного порога перепада давления происходит снижение удельной производительности с большей скоростью [44, 45, 46].

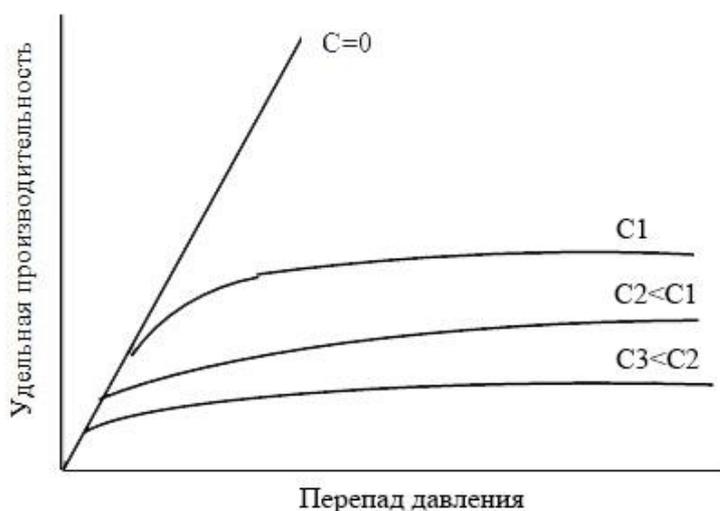


Рис.5. Влияние перепада давления на удельную производительность мембраны в зависимости от концентрации взвешенных веществ в исходной воде.

Рабочий перепада давления действующих систем микро и –ультрафильтрации поддерживается в диапазоне - 0,65 - 1,5 бар. Наиболее применимое и оптимальное значение перепада давления в системах - 0,7 - 0,8 бар [10, 20, 22, 34, 43].

Для сравнения, ниже представлены характеристики некоторых микро - и ультрафильтрационных мембран, выпускаемых за рубежом:

1. Модуль Kristal фирмы Hyflux с полуволоконной мембраной K600 ETi-55/32 - удельная производительность составляет 50-80 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч).
2. Модуль Dizzer 5000 SB plus фирмы Kaufmann technology с полиэфирсульфонной мембраной - удельная производительность составляет 60-140 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) [10, 34].

## 1.2. Анализ существующих факторов, влияющие на эффективность применения мембран в системах микро - и ультрафильтрации

Показатели работы микро – и ультрафильтрационных мембран в процессах разделения компонентов природных вод в составе систем водоподготовки, а именно удельной производительности со временем может значительно измениться. Обычно наблюдается снижение удельной производительности с течением времени (Рис.6) [26, 30].

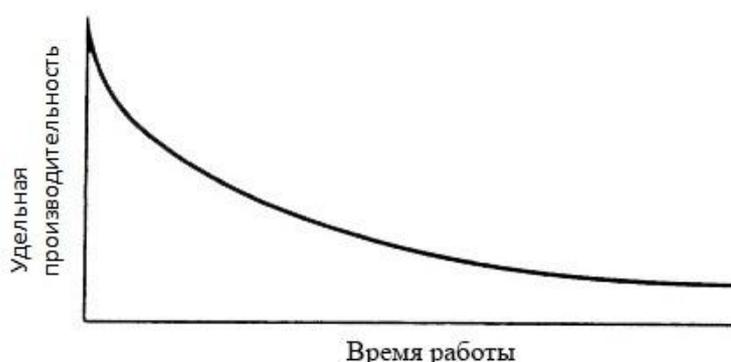


Рис.6. Типичная зависимость падения удельной производительности мембраны с течением времени.

Известно, что основными факторами оказывающие влияние на скорость обрастания и соответственно изменение удельной производительности мембраны в микро - и ультрафильтрационных системах очистки природных и сточных вод являются:

-технологические параметры работы: перепад давления при фильтрации и промывке, режим фильтрации, температура обрабатываемой воды, система предварительной обработки воды механическими фильтрами для защиты от грубодисперсных примесей и методом коагуляцией, механизм и режимы гидравлической регенерации.

-поляризационные явления.

-состав компонентов обрабатываемой воды.

-свойства мембраны и компонентов фильтруемой среды (гидрофильность/гидрофобность, заряд поверхности) [19, 30, 35, 47, 48, 49].

На рис.7. схематично показаны некоторые виды факторов возникающие на мембране и препятствующие массопереносу [30, 43].

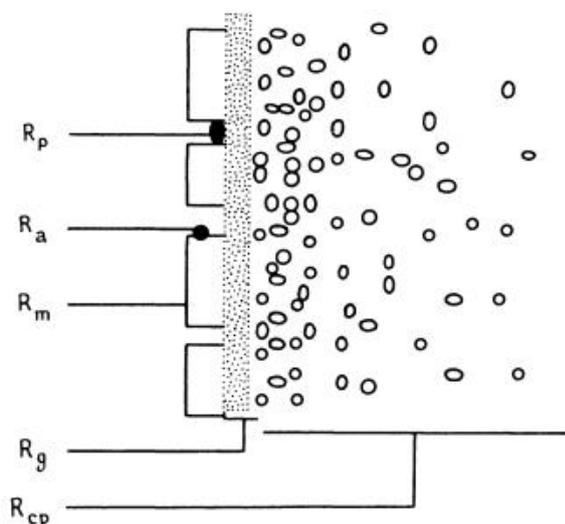


Рис.7. Факторы, возникающие на мембране в процессе массопереноса: забивание пор ( $R_p$ ), адсорбция ( $R_a$ ), мембрана ( $R_m$ ), образование гелевого слоя ( $R_g$ ), концентрационная поляризация ( $R_{cp}$ ).

Все эти факторы, приводят к образованию осадка неорганического и органического происхождения на поверхности мембраны, что ведет к увеличению гидравлического сопротивления, эксплуатационных расходов на техническое обслуживание, снижению удельной производительности и срока службы, ухудшению показателей качества очистки [6, 8, 9, 30, 50].

Механизм образование осадка поверхности мембраны можно разделить на необратимые загрязнения и обратимые. Обратимые загрязнения - вещества удерживаются на поверхности в виде нескольких слоев. Необратимые загрязнения - происходит адсорбция на стенках пор мембраны частицами, а также их закупоривание. Подробно механизмы загрязнения описаны в таблице 2 [5, 9].

Таблица 2. Механизмы загрязнения поверхности мембраны.

Закономерность	Описание
Полное блокирование (блокирование пор)	Частицы замуровывают поры: $d_{\text{частицы}} \approx d_{\text{поры}}$ . Частицы не аккумулируются друг на друге
Промежуточное блокирование (адсорбция в течение длительного времени)	Частицы аккумулируются друг на друге и замуровывают поры: $d_{\text{частицы}} \approx d_{\text{поры}}$
Стандартное блокирование (прямая адсорбция)	Частицы откладываются на внутренних стенках пор, уменьшая диаметр пор: $d_{\text{частицы}} < d_{\text{поры}}$

Последовательность блокирования микрофильтрационной мембраны истолковывается следующим образом: 1) мельчайшие поры блокируются всеми частицами, проходящими через мембрану; 2) блокируется внутренняя поверхность пор большего диаметра; 3) одни новые частицы накладываются на частицы, ранее уже адсорбированные в порах, в то же время другие напрямую блокируют поры; 4) начинается образование слоя отложений [44, 45].

Механизм образования осадка на мембранах различен в зависимости от типа мембран и соотношения размеров пор и фильтруемых частиц. Для микропористых мембран обычно характерны закупорка пор, блокирование пор или прямая адсорбция, что приводит к уменьшению размера пор и росту селективности.

Подробнее описания механизмов и влияния факторов, оказывающие влияние на снижение удельной производительности мембран с течением времени рассмотрено в п.1.2.1-1.2.3.

### **1.2.1. Технологические параметры системы - предварительная обработка воды механическими фильтрами, гидравлические промывки**

В данном разделе рассмотрим такие технологические параметры работы системы очистки воды как предварительная обработка исходной воды механическими фильтрами и периодическая гидравлическая промывками мембранных фильтров.

Испытания проводились на экспериментальных установках промышленного типа для очистки природной воды в составе которой имелось следующее технологическое оборудование: емкость с исходной водой, насос подачи исходной воды, промывной блок для проведения регенераций мембран при помощи химических реагентов и обратными током в фильтратную линию, систему дозирования коагулянта, блок микрофильтрационных фильтров, емкость сбора фильтрата, системой контрольно-измерительной аппаратурой.

#### *Предварительная фильтрация на механических фильтрах.*

Важным условием проведения очистки природной воды микро – и ультрафильтрационными методами от взвешенных и коллоидных частиц является предварительная механическая очистка от грубодисперсных примесей присутствующие в различных концентрациях. Анализ проведенного исследования [35] проводился с целью определить эффективность применение предварительных фильтров перед микро – и ультрафильтрационными мембранами для защиты поверхности и пор мембраны от попадания грубодисперсных примесей, органического и неорганического происхождения. Состав природной воды при проведении испытаний: концентрация взвешенных вещества 10-35 NTU, органический углерод 2-4 мг/л, температурой -20-22 °С. Изменения концентрации в исходной воде, связано с колебаниями погодных условий.

Испытание проводилось на установке с микрофильтрационной мембраной из полипропилена с номинальным диаметром поры -0,2 мкм. 1-ый этап испытаний очистка поверхностной воды с предварительной обработкой

воды на механических фильтрах ,2-ой этап-очистка воды без предварительной обработки. На рис.8. представлены сравнительные закономерности падения относительной удельной производительности (%) от объема произведенного фильтрата на площадь фильтрующей поверхности мембраны микрофильтра ( $л/м^2$ ).

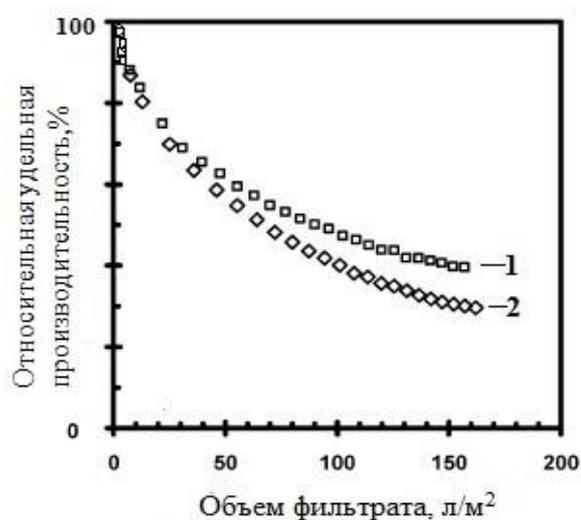


Рис.8. Зависимость падения относительной производительности(%) от объема произведенного фильтрата ( $л/м^2$ ).

1-система очистки с предварительным фильтром;

2-система очистки без предварительного фильтра.

Из графика заметно, что наименьшее падение относительной производительности наблюдается в случае применения предварительного фильтра перед установками микрофильтрации. В результирующей таблице 3 приведены различия в падении удельной производительности в зависимости от источника водоснабжения и систем с предварительной и без предварительной фильтрацией.

Таблица 3. Сравнение падения удельной производительности с применением предварительного фильтра и без применения

Источник водоснабжения	Падение удельной производительности, % (без предфильтра)	Падение удельной производительности, % (с предфильтром)
1	97	94
2	68	53
3	85	72

Из представленных исследовательских данных [35] можно сделать вывод, что существует необходимость обеспечить наличие предварительного механического фильтра, со степенью очистки от 20 до 300 мкм в зависимости от дисперсности взвешенных частиц. Это позволит защитить мембрану от механических повреждений и возможного блокирования пор крупнодисперсными компонентами природных вод, что приведет к дополнительному снижению удельной производительности [10].

#### *Гидравлические промывки*

В проведенном исследовании [22] изучалось влияние на относительную удельную производительность применения процесса регулярных гидравлических промывок. Промывка осуществлялась с обратной стороны от линии подачи воды магистрали, фильтратом 1 раз каждые 30 минут работы системы. Исходная вода из поверхностного источника подавалась из резервуара насосом в систему с показателем мутности до 4 NTU. Проведено два эксперимента, где изучалось падение относительной удельной производительности в зависимости от объема произведенного фильтрата на площадь поверхности мембраны с применением гидравлической промывки и без применения. Время промывки, трансмембранное давление при фильтрации, качество исходной воды было одинаково в каждом из экспериментов. Результаты представлены на рис.9.

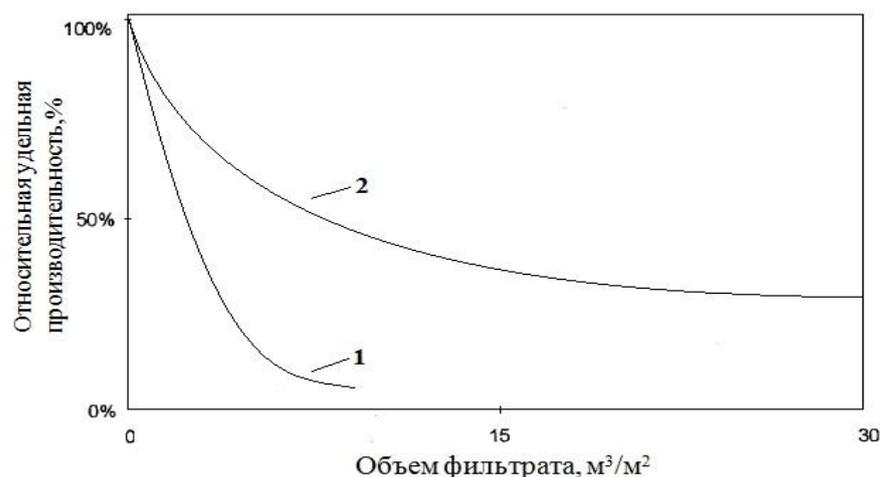


Рис.9. Зависимость падения относительной удельной производительности от объема произведенного фильтрата в случае:

1-без периодической промывки ,2-с периодической промывкой.

Из приведенного выше графика заметно, что в первые часы работы наблюдается типичная картина снижения производительности, но в случае с применением периодической промывкой фильтратом, степень падения значительно ниже. Также происходит выход на стабильный участок работы в случае с применением обратной промывки со снижением относительной удельной производительности на 60 %, в то время как без проведения промывок снижение составляет около 90%.

Применение гидравлических промывок [32] позволяет увеличить показатель удельной производительности на 10 - 20 %.

### 1.2.2. Поляризационные явления на мембране.

Существенными процессами, происходящими при фильтрации природной воды происходят вблизи мембранной поверхности (приграничный слой) к которым относятся гелевая и концентрационная поляризации, при этом происходит снижение удельную производительности мембраны [30, 51, 52].

Явление концентрационной поляризации состоит в том, что на поверхности мембраны в некотором пограничном слое происходит накопление веществ, концентрация которых выше, чем концентрация в исходном растворе, имеющие наименьшую способность к проникновению через мембрану (для обратного осмоса это гидратированные ионы, для микро – коллоидные, взвешенные частицы и т.п.) [6, 7].

Гелевая поляризация – является следствием концентрационной поляризации, суть которой состоит в образовании гелевого слоя коллоидных и высокомолекулярных соединений вблизи поверхности мембраны.

В результате возникновения поляризационных явлений на поверхности мембраны снижается эффективность работоспособности мембран, а именно:

- возникает дополнительное сопротивление и снижается эффективный перепад давления вследствие увеличения давления раствора;
- со стороны мембраны, обращенной к очищаемому раствору, возникают условия, способствующие накоплению на мембране взвешенных частиц, осаждению слаборастворимых солей, что приводит к закупориванию пор мембраны, уменьшению ее эффективной площади и, в конечном счете, снижению удельной производительности микро и – ультрафильтрационных систем.

После формирования слоя концентрационной и гелевой поляризации удельная производительность снизится до определенного значения и будет оставаться постоянной [43, 53, 54].

### 1.2.3. Свойства мембран и компонентов природной воды

Из предыдущего раздела известно, что поляризационные явления являются стационарными, при этом удельная производительность снижается только до определенного значения. На практике происходит неуклонно снижение удельной производительности, которое связано с накоплением осадка различных веществ. Схематично на рис.10 показан процесс снижения удельной производительности в зависимости от влияния поляризационных явлений и образование осадка.

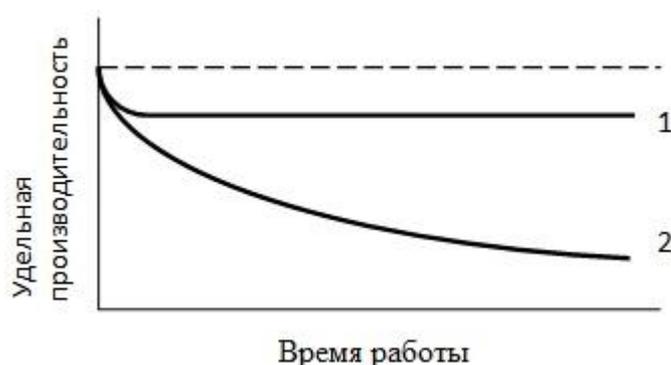


Рис.10. Изменение удельной производительности мембран во времени.

Влияние: 1-поляризационные явления, 2-образование осадка.

Известно, что основными веществами природных вод, которые осаждаются на мембране являются: гидроксиды металлов, силикаты, алюмосиликаты, гуминовые вещества, поверхностно – активные вещества (ПАВ), метакремниевая кислота ( $\text{H}_2\text{SiO}_2$ ), натрий хлор ( $\text{NaCl}$ ), карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ), гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , микроорганизмы. Степень осаждения зависит от таких факторов как: концентрации и размер вещества, адсорбция поверхности мембран (гидрофобность, гидрофильность), заряд загрязняющих компонентов и поверхности мембраны, температуры, рН [19, 43, 55, 56, 57, 58, 59, 64, 65].

### **1.3. Методы и способы снижения отрицательного влияния факторов на удельную производительность микро - и ультрафильтрационных мембраны в системах водоподготовки.**

К основным способам снижения отрицательного влияния различных факторов на удельную производительность относятся:

#### 1. оптимизация технологических параметров проведения процесса фильтрации

Для обеспечения максимальной производительности необходимо подобрать и оптимизировать параметры процесса фильтрования - трансмембранное давление при промывке, трансмембранное давление при фильтрации, режим фильтрации и гидравлической промывки [32].

#### 2. снижение поляризационных явлений на мембране и накопления осадка

К способам [40] снижения поляризационных явлений относятся:

- *изменения параметров фильтроцикла.*

1. Увеличение скорости потока и создание турбулентного потока вдоль мембраны за счет снижения удельной производительности

2. Увеличение температуры, что влечет к снижению вязкости жидкости и увеличению коэффициента диффузии

3. Наличие механической вибрации инфра - и ультразвукового воздействия поверхности мембраны. Передача колебаний происходит в жидкости.

4. Вибрационное воздействие конструкции для создания турбулизирующего потока. Схематично механизм образования осадка с воздействием вибрации и без воздействия, представлен на рис.10.

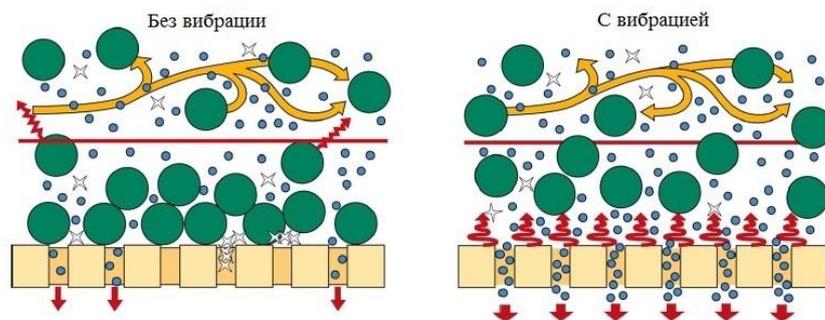


Рис.10.Механизм взаимодействия частиц у поверхности мембраны с применением и без применения вибрационных воздействий.

5.Наличие в процессе фильтрации пузырей воздуха, способствующих размыванию поляризационного слоя.

6.Разработка специальной конструкции мембранного элемента ,позволяющая осуществлять ее вращение со скоростью 5000 - 1000 об/мин при этом происходит турбулизирующий эффект ,что приводит к увеличению коэффициента массоотдачи.

7.Наличие специальных конструкционных турбулизирующих элементов над поверхностью мембраны – спиральных, гофрированных, перфорированных при этом повышается коэффициент массоотдачи в несколько раз. Схема действия турбулизаторов в каналах элементов представлена на рис.11.

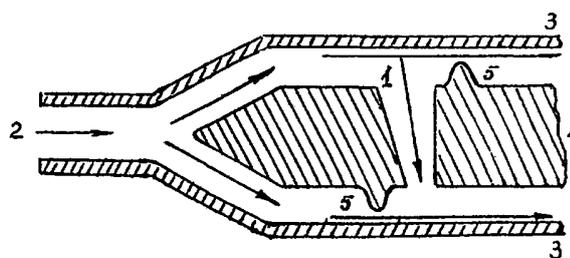


Рис.11 Турбулизирующий элемент в исходном канале:

- 1 – отверстие для перетока; 2 – вход в канал; 3 – полупроницаемые мембраны;
- 4 – пластина турбулизатора; 5 – дросселирующий выступ.

Прежде всего, наличие турбулентного потока в каналах течения воды [56] препятствует накоплению осадка на поверхности мембраны, в то время как ламинарный режим способствует. Характер течения в концентратном канале

также возможно определить при помощи критерия Рейнольдса [67] и рассчитать по следующей формуле:

$$Re = \frac{\rho * V * D_e}{\eta} = \frac{V * D_e}{\nu} = \frac{Q * D_e}{\nu * A}$$

где:  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;

V – скорость течения, м/с;

$\eta$ -коэффициент динамической вязкости, Па·с;

$\nu$ - динамическая вязкость среды, м<sup>2</sup>/с;

Q –производительность, м<sup>3</sup>/час;

A – площадь сечения, м<sup>2</sup>.

Определены следующие значения числа Рейнольдса и соответствующие им режимы течения:

- $Re < 2300$  – режим течения ламинарный.
- $2300 < Re < 4000$  - режим течения промежуточный.
- $Re > 4000$  – режим течения турбулентный.
- *предварительная обработка фильтруемой среды*

1.Обезжелезивание и последующее фильтрование образовавшихся в процессе гидролиза хлопьев  $Fe(OH)_3$ .

2.изменение кислотности растворов для предотвращения образования гелевого слоя и пределов растворимости.

3.введение ингибиторов для предотвращения выпадения в осадок сульфатов и карбонатов Ca и Mg.

4.обработка при помощи различного рода сорбентов: кокосового активированного угля, цеолита и прочих молекулярных веществ.

- *регенерация поверхности мембраны:*

К способам регенерации относятся [68, 69, 70, 71, 72, 94]:

#### 1.Физические.

Наибольшее распространение имеют следующие методы промывки: прямая промывка фильтратом по линии подачи исходной воды (концентратной линии),

обратная промывка по фильтратной линии (промывка обратным током воды) и прямая водо – воздушная по линии подачи воды.

Схематично физические методы регенерации иллюстрирует рис.12

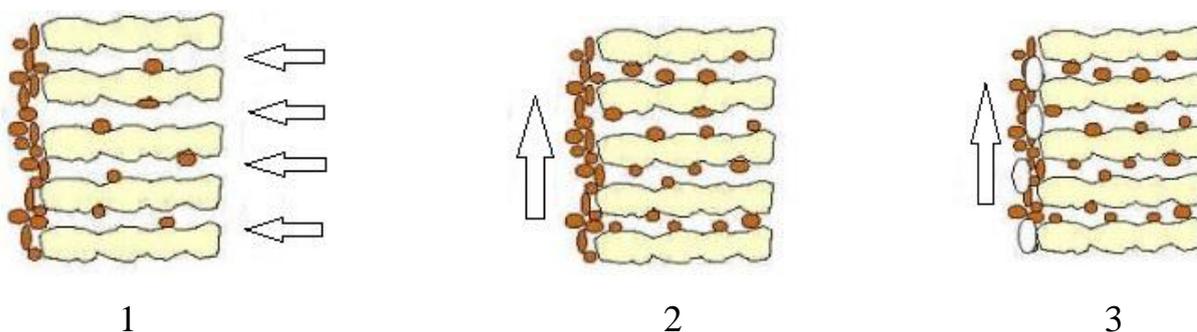


Рис.12.Схема проведения прямой промывки (1), обратным током(2) и обратным током с воздухом(3).

## 2.Химические.

Восстановление мембраны происходит благодаря растворению образовавшихся осадков на поверхности мембраны и в каналах пор. Эффективность очистки зависит от правильно подобранного реагента его концентрации и продолжительности проведения процесса. Из наиболее распространенных, используются следующие химические составы: кислота лимонная, соляная, фосфорная, поверхностно - активные вещества (ПАВ), гипохлорит натрия, метабисульфит натрия, комплексные составы различных марок амината, щелочи.

## 3.Ультразвуковые.

Процесс обработки заключается в следующем: мембранный элемент демонтируют из корпуса установки и погружают в ультразвуковую ванну, где происходит распространение ультразвуковых волн в течение 30-60 минут в зависимости от степени загрязнения элемента. Далее, обработанный ультразвуковыми волнами элемент помещают обратно в корпус установки и проводят промывку прямым или обратным током фильтрата.

### 3.подбор свойств мембраны и загрязняющих веществ.

Наилучшие показатели очистки воды достигаются на мембранах с гидрофильными свойствами поверхности, а заряд поверхности мембраны и загрязняющих компонентов должен быть одноименным [18, 53, 54, 60, 61, 62, 63].

### 4.Обработка исходной воды коагулянтами.

Механизмы взаимодействия мембраны [24] с загрязняющими веществами при проведении фильтрации с предварительной обработкой воды при помощи коагулянтов и промывки представлены на рис.13.

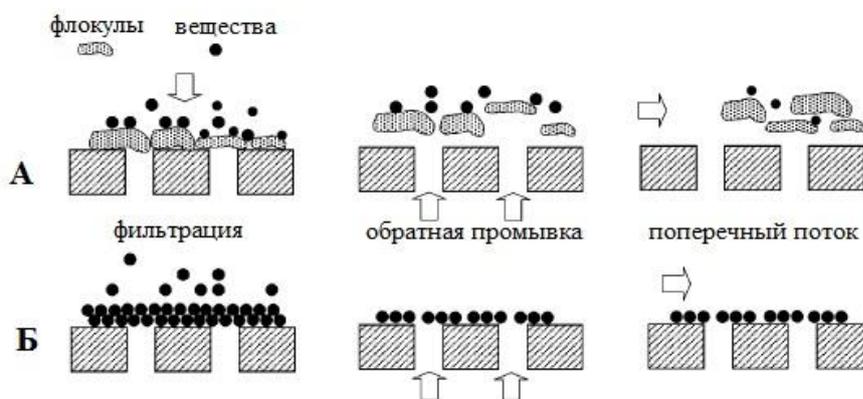


Рис.13 .Механизм взаимодействия загрязняющих веществ с мембраной с предварительной обработкой воды методом коагуляции (А) и без обработки (Б).

Дозирование коагулянтов [73, 74, 75] (например хлорид железа, сульфат железа оксихлорида алюминия, алюминат натрия) в линию подачи исходной воды перед микро или ультрафильтрационным модулем полезно для поддержания стабильных условий работы системы. Это особенно важно, если исходная вода сильно загрязнена органическими веществами (поверхностные воды, морская вода, сточные воды). При коагуляции образуются так называемые флокулы – микрохлопья с размерами в несколько миллиметров, которые легко задерживаются на поверхности мембраны, после чего они очень эффективно удаляются во время обратной промывки. Достоинство применения коагуляции заключается в повышении степени очистки по взвешенным веществам, показателю цветности и органическому углероду [38, 39, 40, 41, 42].

## 1.4. Выводы по Главе 1

1. Проведен обзор по применению систем микро и - ультрафильтрации для очистки воды перед системами обратного осмоса и определены основные характеристики и показатели работы:

- применяемая мембранная система - полуволоконный и рулонный тип с возможностью применения обратной промывки, плотность упаковки-500-800 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

- показатели очистки: селективность по удалению микроорганизмов (99 %), мутности (90-99%), цветности (20-65 %), индекс плотности осадка SDI<sub>15</sub> фильтрата <5.

- технологические показатели работы: время работы-5000 часов, удельная производительность-50-140 л/(м<sup>2</sup>·бар·час), перепад давления- 0,65-1,5 бар.

2. Определены стандартные способы повышающие эффективность применения мембран: режим работы, наличие механических фильтров, предварительная обработка воды коагуляцией, адсорбция, окисление, регенерация мембран путем проведения промывки обратным током, химическими и ультразвуковыми способами, наличие конструктивных элементов снижающие влияние поляризационных явлений.

3. Из представленного обзора выявлены следующие недостатки существующих систем:

- низкая селективность по цветности. Повысить селективность возможно только при наличии одновременно нескольких стадий дополнительной обработки воды, таких как коагуляция, сорбция, окисление, что ведет к увеличению эксплуатационных затрат и увеличению площади систем.

- отсутствие в мембранной системе возможности применения ультразвукового воздействия в процессе промывки обратным током и

фильтрации без остановки работы системы для снижения поляризационных явлений, диспергирования осадка, повышения удельной производительности.

- Не все мембраны, использующиеся в существующих системах, обладают свойствами гидрофильности поверхности.

- Удельную производительность удается значительно восстановить только после проведения регенерации химическими методами.

На основании представленного обзора в рамках данной работы были поставлены следующие задачи для повышения характеристик работы микропористых мембран в системах микро и - ультрафильтрации:

1. Исследовать свойства микропористой мембраны с цилиндрическими порами и разработать соответствующую ей конструкцию микрофильтрационного элемента, с возможностью применения обратных промывок, воздействия ультразвуковых волн в процессе работы, для повышения эффективности работы систем водоподготовки.

2. Разработать лабораторные установки различных конфигураций и типов для исследования характеристик микропористых мембран и микрофильтрационных элементов на их основе.

3. Определить влияние различных технологических растворов на прочностные характеристики микропористой мембраны.

4. Определить оптимальные технологические параметры работы системы, и режимы обратной промывки микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран.

5. Провести экспериментальные исследования характеристик микропористых мембран и микрофильтрационных элементов на их основе в лабораторных условиях и определить влияние различных факторов на селективность и удельную производительность.

6. Провести экспериментальные исследования по повышению эффективности работы путем воздействия ультразвуковых волн и обработкой

воды коагуляцией на характеристики микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран.

7. Разработать математическую модель фильтрации через микропористую мембрану с цилиндрическими порами в составе микрофльтрационного элемента на основе экспериментально полученных эмпирических зависимостей и провести расчеты характеристик сравни их с экспериментальными данными.

8. Разработать рекомендации по выбору оптимальных параметров работы микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран при работе в составе систем водоподготовки.

9. Провести натурные испытания микрофльтрационных элементов (МФ) на основе микропористых мембран на различных составах природных и сточных вод.

## **ГЛАВА 2. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КОНСТРУКЦИИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОГО ЭЛЕМЕНТА И СИСТЕМЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

### **2.1. Усовершенствование конструктивных частей микрофильтрационного элемента**

Для решения поставленной задачи были проанализированы имеющиеся патенты в области мембранных систем для фильтрации жидкостей и отделения нежелательных примесей различного состава [76, 77, 78, 79]. В патенте [77], представлено сепарирующее мембранное устройство рулонного типа с микропористой трековой мембраной для отделения нежелательных примесей. Наличие микропористой трековой мембраны является неоспоримым преимуществом для решения поставленных задач, поскольку обладает следующими отличительными свойствами, по сравнению с мембранами других классов : равномерность поверхности, что снижает гидравлическое сопротивление при движении жидкости, стойкость к химическим реагентам, возможность проведения обратной промывки, механическая прочность и термическая стойкость, цилиндрическая форма пор и их однородность по размерам [31, 80, 81, 82, 85].

В качестве объекта исследования использовалась микропористая трековая мембрана в составе микрофильтрационного элемента.

Микропористая трековая мембрана была изготовлена в Лаборатории Ядерных Реакций (ЛЯР) им. Г.Н.Флерова Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ). Метод получения [83, 84, 85] заключается в том, что мембрану предварительно обрабатывают высокоэнергетическими тяжелыми ионами (Ar, Xe, Kr) на специализированных ускорителях (например У - 400), при этом происходит сквозное пронизывание ионами пленки и образование протяженных неоднородных каналов, так называемых треков. После образования треков мембрана проходит стадию сенсibilизации при помощи

ультрафиолетового излучения с длиной волны 310 нм для повышения однородности полотна и увеличения избирательности последующего травления треков. Финишной технологической операцией является селективное травление треков в растворе щелочи, в процессе которого происходит образование однородной поровой структуры цилиндрической формы.

Технологическая схема травления представлена на рис.14.

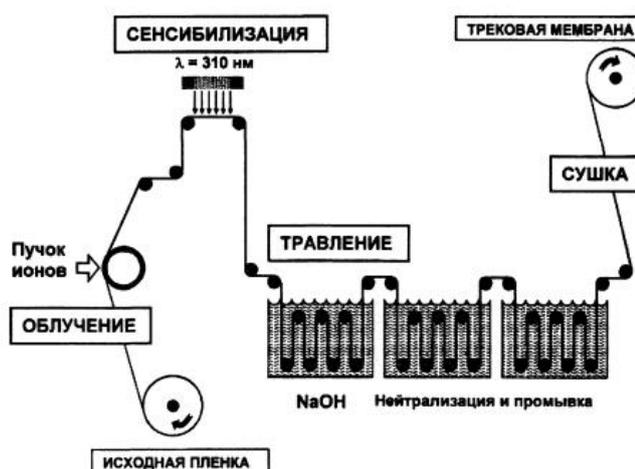


Рис.14. Технологическая схема получения трековой мембраны.

Характеристики микропористой мембраны (рис.15,а, б.) в составе фильтроэлемента: материал – полиэтилентерефталат (ПЭТФ), диаметр поры 0,261 мкм, плотность экспонирования  $2,67 \cdot 10^8$  1/см<sup>2</sup>, толщина полотна мембраны 22,4 мкм, пористость 14,3 %, удельная производительность на чистой воде - 4,88 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·бар·час), заряд поверхности – 30 - 35 мВ, свойство поверхности – гидрофильная.

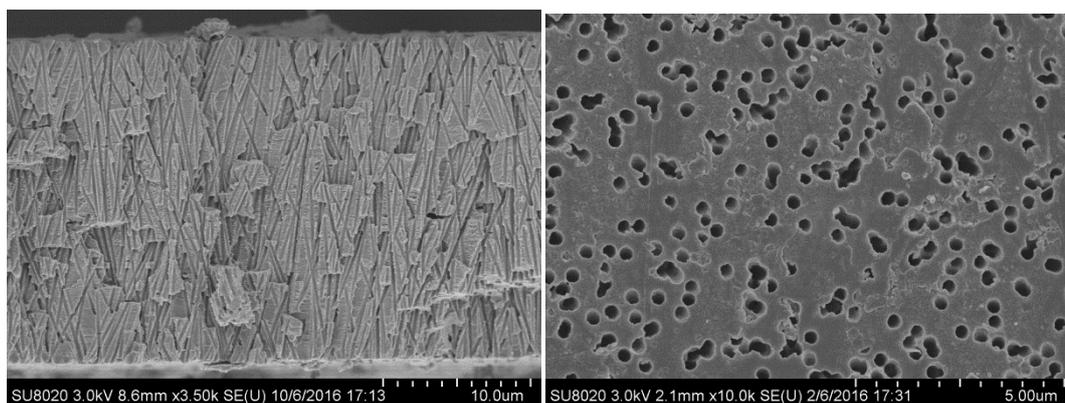


Рис.15(а).

Скол мембраны

Рис.15(б).

Поверхность мембраны

Из приведенных выше характеристик стоит отметить, что такое свойство мембранной поверхности как гидрофильность позволяет повысить показатели очистки и параметры работы микрофильтрационного элемента [86]. Угол смачивания микропористой мембраны -59 °.

В таблице 4, приведены основные сравнительные показатели при очистке природной воды на гидрофильных и гидрофобных мембранах в составе микро - и ультрафильтрационных элементов.

Таблица 4.Свойства гидрофильных и гидрофобных мембран при очистке воды

Гидрофильные мембраны	Гидрофобные мембраны
Адсорбируют воду	Адсорбируют нефть (масла), загрязняются ими
Отталкивают нефть (масла), не загрязняются ими	Отталкивают воду
Более высокая проницаемость	Более низкая проницаемость
Легко промываются	Трудно поддаются промывкам

В приведенном исследовании [87] ,показано влияние эффективности гидравлических промывок на восстановление удельной производительности на примере гидрофильных и гидрофобных мембранах (рис.16).

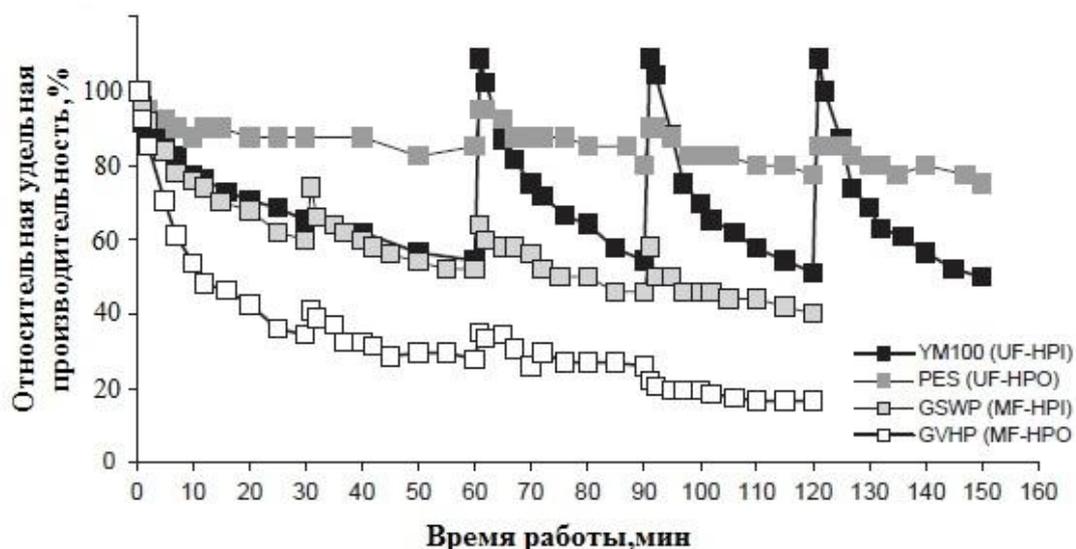


Рис.16. Зависимость падения удельной производительности от времени работы на гидрофильных и гидрофобных мембранах.

Характеристики и марки приведенных в исследовании мембран:

PES – гидрофобная, 100 кДа, угол смачивания  $58^\circ$ , зета-потенциал при pH 7 -32 мВ; YM100 – гидрофильная, 100 кДа, угол смачивания  $18^\circ$ , зета-потенциал при pH 7 -3 мВ; GVHP – гидрофобная, ПВДФ, 0,22 мкм, угол смачивания  $83^\circ$ , зета-потенциал при pH 7 -7 мВ; GSWP – гидрофильная, из смешанного ацетата целлюлозы, 0,22 мкм, угол смачивания  $19^\circ$ , зета-потенциал при pH 7 +20 мВ. Наилучшие показатели достигнуты на гидрофильных мембранах YM-100 и GSWP, с точки зрения падения удельной производительности и эффективности гидравлических промывок.

Что касается такого свойства поверхности микропористой мембраны как заряд, то здесь наиболее качественные показатели работы достигаются при фильтрации воды, имеющие одноименно заряженные компоненты [4, 24].

Микрофильтрационный элемент, предназначенный для очистки морских, природных и сточных вод с микропористой мембраной с порой цилиндрической формы рулонного типа (рис.17.) имел следующие геометрические размеры и характеристики: двойная дренажная и турбулизирующие сетки, диаметр - 65 мм, длина - 300 мм, плотность упаковки

500 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, удельная производительность на чистой воде - 0,82 - 1 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·бар·час).

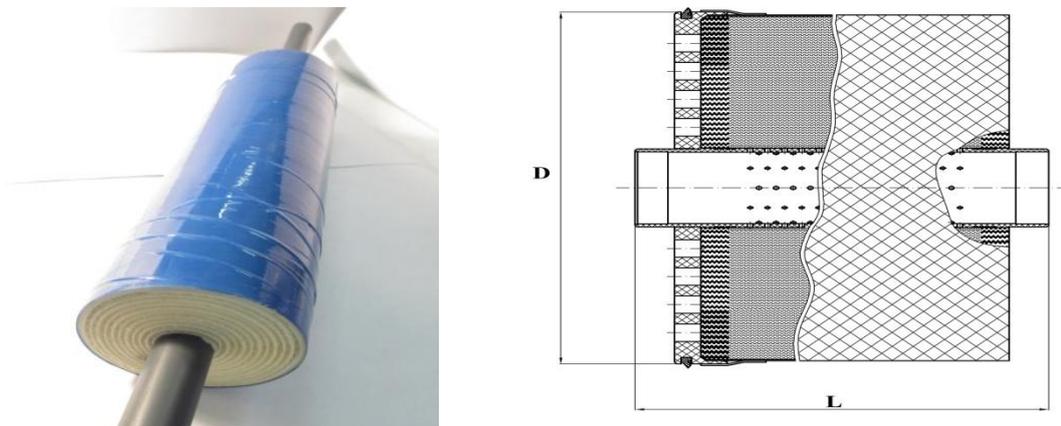


Рис.17. Микрофльтрационный элемент рулонного типа.

Внутренние элементы конструкции, а именно дренажная и турбулизирующая сетки, а также диаметр пор микропористой мембраны были подобраны в ходе экспериментальных исследований представленных ниже.

По конфигурации, микрофльтрационный элемент рулонного типа [88, 89, 90, 91, 92] внешне представляет собой цилиндрическое тело без складок и морщин с выступающими концами фильтратоотводящей трубки (рис.18).

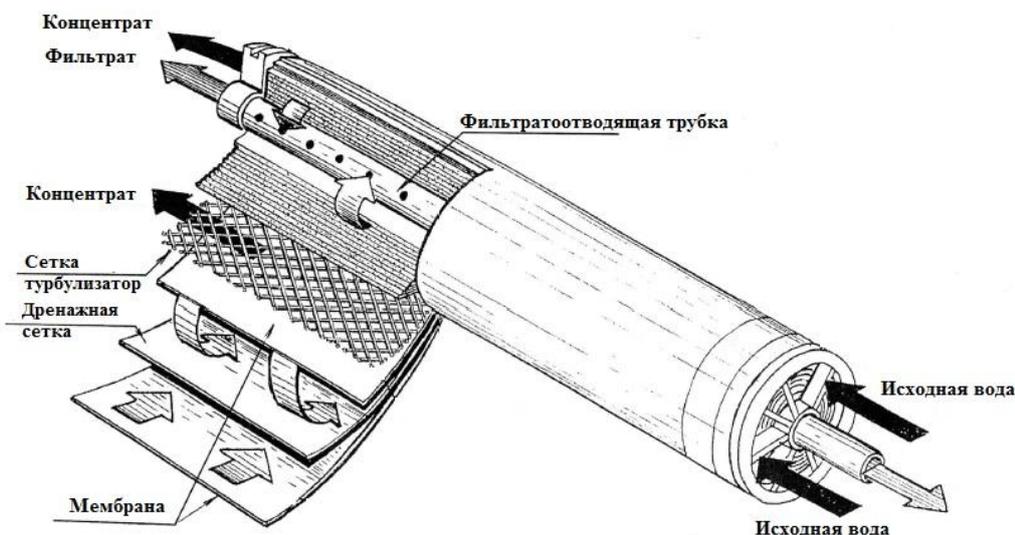


Рис.18. Общий вид конструкции микрофльтрационного элемента с микропористой мембраной.

Элемент изготавливается спиральной навивкой на фильтратоотводящую трубку нескольких мембранных пакетов и дренажа; дренаж располагается между двумя пакетами. Каждая мембранная карточка и дренаж с трех сторон периметра герметизированы путем склейки, четвертая сторона периметра открыта к фильтратоотводящей трубке. По внешней цилиндрической поверхности элемент обернут стеклотканью, пропитанной эпоксидной смолой, и несколькими слоями липкой ленты. Мембранный пакет – это многослойная композиция, в которой микропористая мембрана защищена мягкими подложками и сетками. Задача использования дренажных сеток – максимально обеспечивать отбор фильтрата и отвод в фильтратоотводящую трубку, а также увеличить прочностные характеристики мембраны при проведении фильтрации и обратных промывках. Назначение турбулизирующей сетки – обеспечение турбулентного потока по линии исходной воды. При фильтрации разделяемая смесь поступает в одну из открытых сторон пакета и движется в продольном направлении по дренажу, часть воды фильтруется через мембрану и поступает в трубку, а меньшая часть (концентрат) выводится из элемента по концентратному каналу (тангенциальная фильтрация).

Как известно из обзора, представленного в разделе 1.3., наличие специальных вставок (спиральных, гофрированных, перфорированных) в потоке исходной воды позволяет создать турбулентный поток, что ведет к снижению поляризационных явлений на поверхности мембраны и обрастанию мембраны, в нашем случае это – турбулизирующая сетка. Также для оценки режима течения (ламинарный или турбулентный) в концентратном канале был определен критерий Рейнольдса:

$$Re = \frac{\rho * V * D_c}{\eta} = \frac{V * D_c}{\nu} = \frac{Q * D_c}{\nu * A},$$

где:  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>; V – скорость течения, м/с;  $\eta$ -коэффициент динамической вязкости, Па·с;  $\nu$ - динамическая вязкость среды, м<sup>2</sup>/с; Q – производительность, м<sup>3</sup>/час; A – площадь сечения, м<sup>2</sup>.

Для усовершенствования существующей конструкции микрофльтрационного элемента, была проведена серия экспериментальных исследований по подбору количества и соотношения дренажных и турбулизирующих сеток, а также размера пор микропористой мембраны в составе микрофльтрационного элемента с целью определения максимальной производительности и рационального использования площади мембраны. Испытывались микрофльтрационные элементы, имеющие разные диаметры пор, количество дренажных и турбулизирующих сеток.

Марка дренажной сетки Hornwood Inc., толщина 245±5 мкм. Турбулизирующая сетка Naltex MWN - толщиной 0,76 мм.

Эксперимент 1. Определение влияние размера пор микропористой мембраны на удельную производительность микрофльтрационного элемента. Целью эксперимента являлось определение влияние размера пор на изменение удельной производительности при фильтрации скважинной воды, и определения коэффициента использования мембраны в сравнении с удельной производительностью образцов микропористой мембраны. Испытанные диаметры пор элементов и образцов мембраны – 6мкм, 3 мкм, 2мкм, 1мкм, 0,6мкм, 0,2мкм.

Для определения влияния гидравлического сопротивления фильтратоотводящей трубки на сопротивление фильтратного канала был проведен эксперимент с проливкой скважинной воды через фильтратоотводящую трубку без мембранного пакета.

Результаты, представлены на рис.19 и в сводной таблице 5.

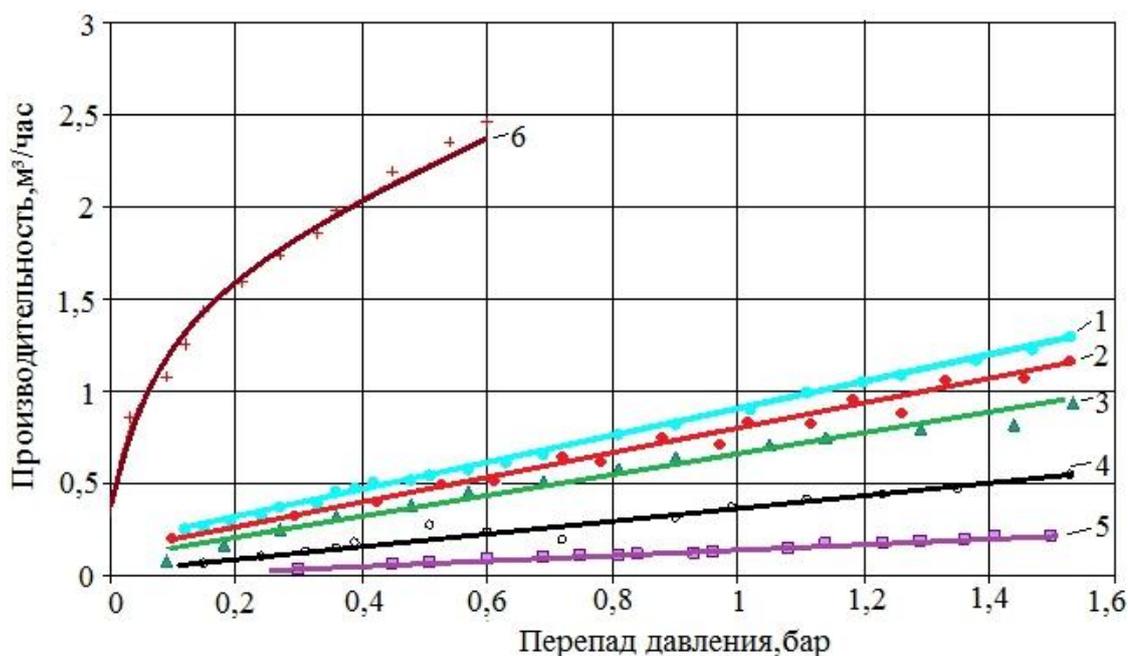


Рис.19. Влияние диаметра пор мембраны на производительность микрофильтрационного элемента.

1 - 3 мкм, 2 - 0,2 мкм, 3 - 2 мкм, 4 - 1 мкм, 5 - 0,6,  
6 - фильтратоотводящая трубка без мембраны.

Таблица 5. Сравнение удельной производительности образцов мембран с разными диаметрами пор и микрофльтрационных элементов на их основе

№	Диаметр пор мембраны, мкм	Удельная производительность мембраны при 1 бар, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·ч)	Удельная производительность элемента при 1 бар, м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·ч)	Коэффициент использования мембраны, %
1	3	116	1,21	1,04
2	2	68,9	0,96	1,39
3	1	40,0	0,51	1,28
4	0,6	18,6	0,19	1,02
5	0,2	4,9	0,82...1,17	16,7...23,9

Исходя из полученных данных, представленных на рис.19 и в таблице 5 можно сделать следующие выводы:

- гидравлическое сопротивление фильтратоотводящей трубки вносит незначительный вклад в сопротивление фильтратного канала
- чем больше диаметр пор канала мембраны, тем выше производительность фильтрующего элемента
- сравнение удельной производительности мембран с порой 0,6 - 3 мкм и микрофльтрационных элементов на их основе показывает, что при перепаде давления 1 бар данные производительности обеспечивают менее 1,5 % рабочей поверхности мембраны фильтрующего элемента, в то время как для микрофльтрационного элемента с порой 0,2 мкм этот показатель гораздо выше – около 20 %. Данный факт можно объяснить тем, что конструкция дренажа (толщина дренажа, строение сетки дренажа, жесткость подложки) не позволяет эффективно отводить фильтрат от микропористой мембраны к фильтратоотводящей трубке. Чем меньше диаметр пор мембраны и ее удельная производительность, тем более полно используется вся поверхность мембраны.

Видимо, при увеличении диаметра пор и удельной производительности мембраны в фильтрации главным образом задействуется только та часть мембраны, которая располагается непосредственно у фильтратоотводящей трубки.

Эксперимент 2. Влияние конструктивных элементов на удельную производительность микрофильтрационного элемента.

Цель эксперимента – определить оптимальное соотношение толщины и количества турбулизирующих и дренажных сеток для получения максимальной производительности.

Были подобраны следующие турбулизирующие и дренажные сетки в микрофильтрационном элементе:

Элемент № 1(114-1-2) – дренаж двойной, турбулизатор одинарный, диаметр поры - 0,26 мкм.

Элемент № 2(112-2-2) – дренаж, турбулизатор двойные, диаметр поры - 0,26 мкм.

Элемент № 3(115-2-1) – дренаж одинарный, турбулизатор двойной, диаметр поры - 0,26 мкм.

Элемент № 4(110-1-1) – дренаж, турбулизатор одинарные, диаметр поры – 0,26 мкм.

Изменение удельной производительности элементов с различной конструкцией, представлено на рис.20 .

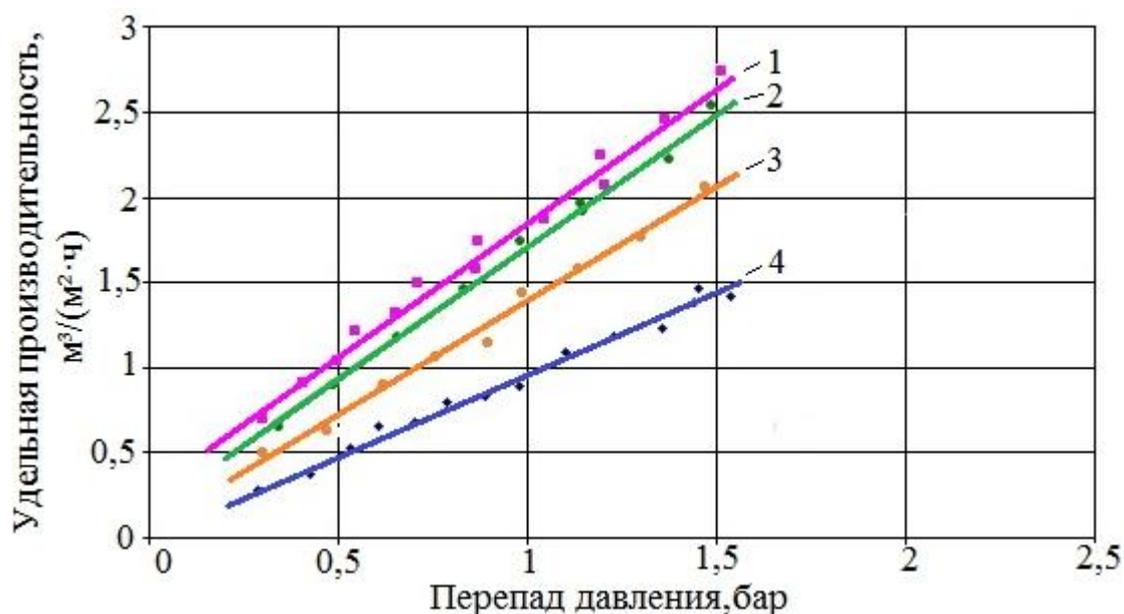


Рис.20. Изменение удельной производительности от приложенного давления в зависимости от конструкции микрофильтрационных элементов.

№ 1(114-1-2) – дренаж двойной, турбулизатор одинарный,

№ 2(112-2-2) – дренаж, турбулизатор двойные,

№ 3(115-2-1) – дренаж одинарный, турбулизатор двойной,

№ 4(110-1-1) – дренаж, турбулизатор одинарные.

Таким образом, зависимость удельной производительности микрофильтрационных элементов (рис.20) показывает, что элементы с одинарным дренажем и одинарным турбулизатором обладают наименьшей производительностью. Двойной слой турбулизатора обеспечивает увеличение удельной производительности на 10 %, а двойной слой дренажной сетки и одинарный слой турбулизирующей, а также двойной слой и дренажной и турбулизирующей сеток повышает выход фильтрата примерно на 60 %. Можно сделать вывод, что увеличение удельной производительности главным образом обеспечивается за счет удвоения толщины дренажной сетки.

На основании исследований было принято решение изготавливать микрофильтрационные элементы с двойной дренажной сеткой и одинарной турбулизирующей, что является отличием от существующих аналогов.

## 2.2. Разработка лабораторной комплексной установки очистки воды и усовершенствование системы регенерации за счет применения ультразвукового модуля

Для проведения экспериментальных исследований были разработаны следующие экспериментальные установки:

Установка 1. Проверка удельной производительности образцов микропористой мембраны (рис.21(а)).

Установка 2. Комплексная микрофильтрационная система для определения параметров работы и показателей качества очистки с регенерацией физическими, химическими и ультразвуковыми методами с возможностью предварительной обработки воды при помощи коагулянтов (рис.21(б)).

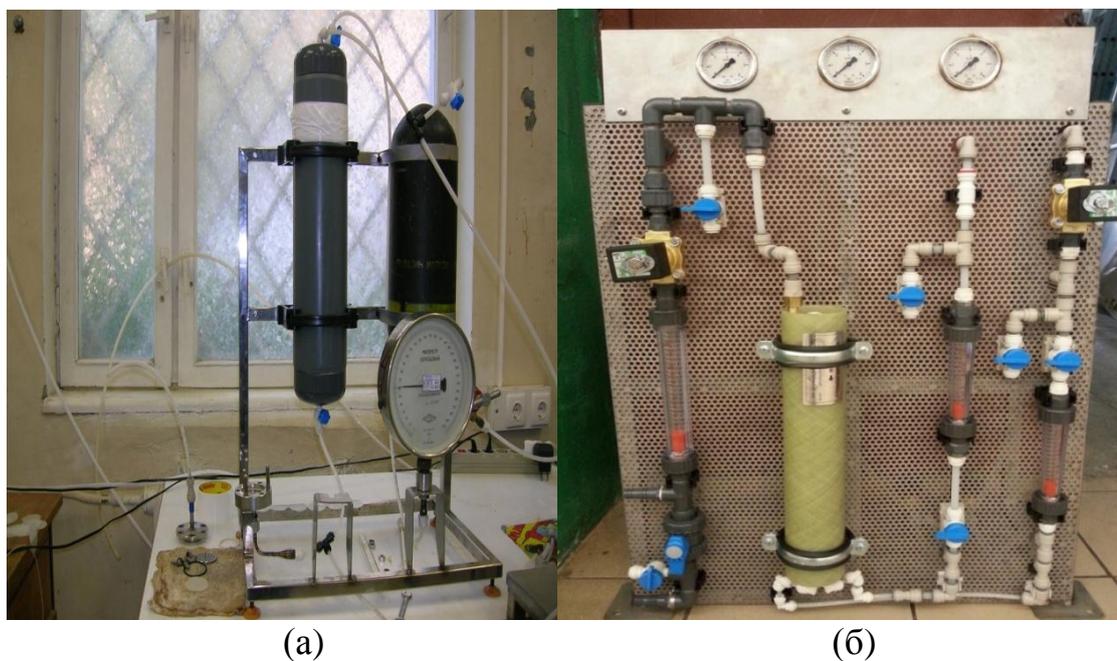


Рис.21

Установка измерения удельной производительности образцов мембран (а) и комплексная установка микрофильтрации (б).

Технологическая схема комплексной установки микрофльтрации представлена на рис.22.

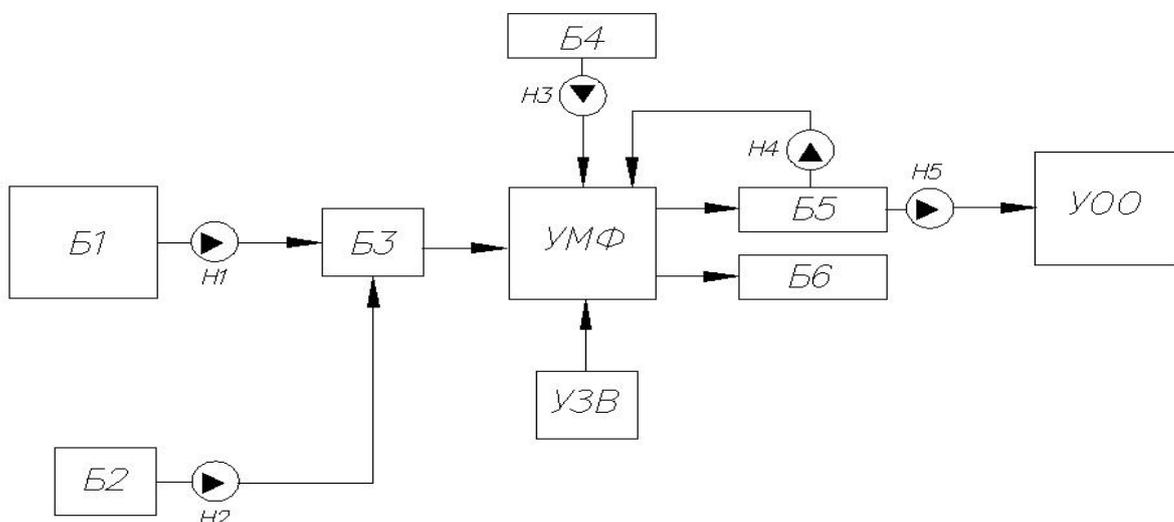


Рис.22. Технологическая схема комплексной установки микрофльтрации.

Установка микрофльтрации включает:

Б1-емкость с исходной водой, Б2 - емкость с коагулянтом, Б3-промежуточная емкость, Б4 - емкость промывного раствора, Б5-емкость сбора фильтрата, Б6 - емкость сбора концентрата, промывной воды, Н1- насос подачи исходной воды, Н2 - насос дозирования коагулянта, Н3 - насос подачи промывного раствора, Н4 - насос подачи фильтрата для промывки, Н5 - насос высокого давления для подачи воды на систему обратного осмоса, УМФ – установка микрофльтрации, УЗВ - ультразвуковой модуль, УОО - установка обратного осмоса.

Описание работы установки:

Из емкости с исходной обрабатываемой водой Б1 при помощи насоса Н1 вода поступает в промежуточную емкость Б3, где происходит перемешивание и контакт компонентов воды с различными коагулянтами и флокулянтами. Далее обработанная вода под давлением 0,2-1 бар поступает на установку микрофльтрации (УМФ), где происходит отделение нежелательных

взвешенных и коллоидных примесей различного состава и их задержка на поверхности микропористой мембраны, при этом обработанная вода (фильтрат) попадает в емкость сбора фильтрата (Б5), а концентрат сливается в емкость сбора концентрата (Б6). Периодическую регенерацию проводят тремя способами. Первый способ – гидравлическая промывка обратным током по линии фильтрата в течение заданного промежутка времени. Второй способ основан на ультразвуковом воздействии в процессе гидравлической промывки обратным током. Третий способ - приготовленный химический раствор из емкости Б4, при помощи насоса Н3 по концентратной линии в течение заданного промежутка времени подается на микрофильтрационный элемент. Промывная вода после регенерации попадает в емкость сбора промывной воды (Б6). Из емкости Б5 фильтрат при помощи насоса высокого давления подается Н5 на установку обратного осмоса (УОО), где происходит обессоливание воды до требуемых норм качества.

Было предложено, усовершенствовать, существующий микрофильтрационный элемент и корпус, путем дооснащения его ультразвуковым модулем. Дооснащение произведено за счет вмонтирования в тело микрофилтра волновода, а именно в фильтратоотводящую трубку, что обеспечивает максимальную близость к акустическим колебаниями загрязненной поверхности микропористой мембраны рис.23.

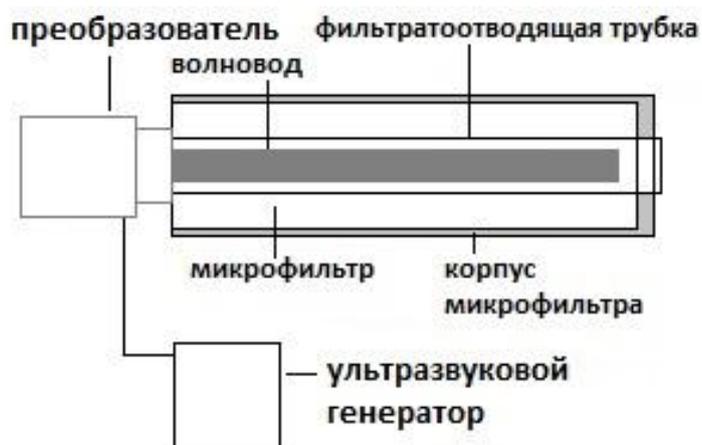


Рис.23. Компоновка микрофильтрационного элемента с ультразвуковым модулем.

Таким образом, наличие волновода вблизи поверхности микропористой мембраны, позволяет, проводить различные технологические приемы для повышения эффективности работы за счет снижения концентрационной поляризации и диспергирования осадка в процессе фильтрации и при проведении промывок обратным током воды.

Общий вид компоновки усовершенствованного микрофильтрационного элемента, корпуса и ультразвукового модуля представлен на рис.24.



Рис.24.Общий вид компоновки микрофильтрационного элемента и ультразвукового модуля.

Подобных установок со встроенным ультразвуковым модулем, позволяющих, проводить регенерацию в процессе проведения промывки без остановки работы установок, при работе с микрофильтрационными элементами на основе микропористых мембран при очистке природных и сточных вод не обнаружено.

### 2.3. Методики проведения экспериментов на лабораторной установке

В качестве исходной обрабатываемой воды для проведения экспериментальных исследований использовались модельные растворы и натуральные природные и сточные воды. Для модельных растворов использовались компоненты, имитирующие глинистый, гуминовый состав природных вод и морской воды. В скважинную воду (мутность 1...2 ед. NTU, рН 7,80...7,90, удельная электрическая проводимость 350...400 мкСм/см) добавлялись каолин обогащенный по ГОСТ 21286-82, удобрение гуминовое “живая почва” с концентрацией гуминовых веществ - 2 г/л и компоненты морской соли с концентрацией 34 г/л. В качестве натуральной природной воды использовалась река Лихоборка. Состав представлен в таблице 6:

Таблица 6. Состав воды реки Лихоборки.

	Показатель	Единица измерения	Значение
1	Цветность	град	70-100
2	Железо общее	мг/л	0,18
3	Кремний	мг/л	4,5
4	Нефтепродукты	мг/л	0,21
5	Электропроводность	мкСм/см	588...760
6	рН	-	7,45...8,77
7	Мутность	NTU	3,5-65

Эксперименты на сточной воде проводились на нефтеперерабатывающем предприятии. Вода поступала в микрофльтрационную систему очистки после флотационной обработки. Состав исходной сточной воды приведен в таблице 7.

Таблиц 7. Состав сточной воды нефтехимического производства.

	Показатель	Единица измерения	Значение
1	рН	-	8,65
2	Хлориды	мг/л	409
3	Сульфаты	мг/л	85
4	Кальций	мг-экв/л	4,6
5	Щелочность	мг-экв/л	5,5
6	Жесткость	мг-экв/л	6,9
7	ХПК	мгО/л <sup>2</sup>	136
8	Взвешенные вещества	мг/л	60
9	Солесодержание	мг/л	1148
10	Нефтепродукты	мг/л	66

Морская вода с концентрацией 34 грамм/литр, была смоделирована из морской соли производства фирмы Tropic Marin путем добавления в дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72) в соответствующей пропорции со следующим химическим составом: NaCl – 78 %, MgCl<sub>2</sub> – 9%, MgSO<sub>4</sub> – 6, 5 %, CaSO<sub>4</sub>, – 3, 5 %, KCl – 2 %, гидрокарбонаты – 1 %.

С точки зрения требований к воде для подачи на системы обратного осмоса измерялись такие показатели очистки как: мутность воды (концентрация взвешенных веществ), цветность воды (концентрация гуминовых веществ), индекс плотности осадка - SDI<sub>15</sub> (концентрация коллоидных частиц), температура, рН.

Мутность воды измерялась при помощи турбидиметра фирмы HACH 2100 P с погрешностью измерений ±0,05, цветность воды по ГОСТ 3351 – 74 [79], SDI<sub>15</sub> при помощи измерительного модуля индекса плотности осадка, фирмы НПП “Мировые Водные Технологии” с погрешностью в измерениях ± 1

% и рассчитывалась по формуле:  $SDI_T = (1 - (t_0 / t_k)) \cdot 100/T$ , где  $t_0$  – время первоначальное время заполнения мерной емкости 500 мл (первый шаг),  $t_k$  – время заполнения мерной емкости 500 мл во второй раз (второй шаг),  $T$  – общее время между двумя шагами фильтрования (для  $SDI_{15}$  равно 15 мин.).

Температуру воды измеряли при помощи цифрового термометра TP -101 с погрешностью измерений –  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

Дисперсность частиц измерялась на лазерном анализаторе размера частиц Nanotrac ultra.

Расчет удельной производительности, осуществлялся согласно следующей формулы:

$$A_{\pi} = \frac{Q_n}{S \cdot P} \cdot 1000,$$

где  $A_{\pi}$  – проницаемость (удельная производительность),  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{МПа} \cdot \text{ч})$ ;

$S$  – эффективная площадь фильтрации;

$P$  – трансмембранный перепад давления, бар;

$Q_n$  – расход пермеата,  $\text{м}^3/\text{ч}$ .

$$\text{Трансмембранный перепад давления: } P = \frac{P_{\text{исх.}} + P_{\text{конц}}}{2} - P_{\text{фил.}}$$

Где,  $P_{\text{исх.}}$  - давление в исходной воде, бар;

$P_{\text{конц.}}$  – давление в концентратном канале, бар;

$P_{\text{фил.}}$  – давление в фильтратном канале, бар.

Селективность очистки (степень задержания веществ) по формуле:

$$\varphi = \frac{C_u - C_n}{C_u} \cdot 100,$$

где  $C_u$ ,  $C_n$  - концентрации примеси в исходной и очищенной воде (пермеате).

Давление измерялось при помощи манометров фирмы Wika, погрешность измерений -1,6 %.

Производительность микрофильтрационного элемента фиксировалась при помощи расходомеров фирмы ZYIA с точностью измерений  $\pm 4$  %.

Данных по исследованию параметров работы и показателей очистки на природной и сточной воде на данном классе микропористой мембраны в составе микрофльтрационного элемента рулонного типа не обнаружено.

## 2.4.Выводы по Главе 2

1. Усовершенствована, внутренняя конструкция микрофльтрационного элемента, а именно дренажных и турбулизирующих сеток, за счет чего удается получить максимальный прирост удельной производительности. Выбрана следующая компоновка – двойной слой дренажной сетки и одинарный слой турбулизирующей сетки.

2. Определен максимально эффективный диаметр поры микропористой мембраны в составе микрофльтрационного элемента с точки зрения площади использования мембраны. Максимальный прирост удельной производительности на микрофльтрационном элементе достигается при работе с диаметром поры 0,2 мкм в сравнении с диаметрами пор 0,6 - 3 мкм, при этом эффективное использование мембраны составляет 16 - 23 %.

3. Существенно доработана внешняя конструкция микрофльтрационного элемента путем дооснащения его ультразвуковым модулем, позволяющий проводить регенерацию ультразвуковыми волнами, в процессе проведения обратных промывок без остановки работы установки, что является неоспоримым преимуществом по сравнению с существующими аналогами.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ МИКРОПОРИСТЫХ МЕМБРАН

#### 3.1. Исследование воздействия технологических растворов и морской воды на изменения прочностных характеристик образцов микропористой мембраны и удельной производительности.

Цель эксперимента - определить влияние воздействия различных технологических растворов и морской воды на изменение исходных значений прочностных характеристик и степени деструкции поверхности мембраны, что влечет к изменению ее диаметра и увеличению удельной производительности. Оценка прочностных характеристик определяется по двум основным показателям - относительное удлинение при разрыве и предел прочности. Прочностные характеристики исследуемой мембраны с диаметром поры - 0,26 мкм, плотностью экспонирования -  $2,67 \cdot 10^8$  1/см<sup>2</sup>, пористостью - 14 %, толщиной - 23 мкм: относительное удлинение при разрыве <10 %, временное сопротивление на разрыв - 55 МПа. Изменение диаметра поры производился путем расчета по уравнению или закону Пуазейля,

$$Q = \frac{\pi \times R^4 \times \Delta P}{8 \times \eta \times L}, \text{ откуда } R = \sqrt[4]{\frac{8 \times Q \times \eta \times L}{\pi \times \Delta P}},$$

где Q – объемный расход жидкости, м<sup>3</sup>/с;

R – радиус капилляра, м;

η-коэффициент динамической вязкости, Па·с;

ΔP – перепад давления на концах капилляра, Па ;

L – длина капилляра, м.

Удельную производительность определяли на установке 1 экспериментальным путем (п.2.1.).

Выбор технологических растворов был основан на том [93, 94], что в процессе фильтрации необходимо проводить химические промывки микрофильтрационных систем для восстановления удельной производительности от таких компонентов как: карбонат кальция, хлориды, сульфаты, силикаты, алюмосиликаты, железо, гуминовые вещества, микроорганизмы и т.д. Также на время временной остановки работы системы необходима периодическая консервация микрофильтрационных элементов для защиты от биообрастаний, что ведет к закупорки и блокировки пор мембраны.

Проведен эксперимент по влиянию компонентов морской воды с содержанием 34 грамм /литр на прочностные характеристики и изменения удельной производительности.

Технологические растворы для проведения экспериментов со следующими концентрациями: 0,001 % гипохлорита натрия ( $\text{NaOCl}$ ), 0,01 % гипохлорита натрия ( $\text{NaOCl}$ ), 2 % метабисульфит натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ), 2% лимонная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), 0,1 % щелочь ( $\text{NaOH}$ ), 0,1 % щелочь ( $\text{NaOH}$ ) + 0,25 % додецилсульфатнатрия ( $\text{Na-DDS}$ ).

Морская вода с концентрацией 34 грамм/литр, была смоделирована из морской соли производства фирмы Tropic Marin со следующим химическим составом:  $\text{NaCl}$  – 78 %,  $\text{MgCl}_2$  – 9%,  $\text{MgSO}_4$  – 6, 5 %,  $\text{CaSO}_4$ , - 3, 5 % ,  $\text{KCl}$  – 2 %, гидрокарбонаты - 1 %.

Из исходного мембранного полотна вырезались образцы диаметром 65 мм специализированным инструментом и замачивались в соответствующих растворах в течение 24 часов для технологических растворов: гипохлорит натрия, лимонная кислота, щелочи и в течение 30 суток для морской воды и раствора метабисульфита натрия. Затем обработанные образцы промывались в дистиллированной воде и высушивались. Удельную производительность измеряли на установке 1 до и после замачивания и сравнивались полученные значения. Погрешность измерений -  $\pm 3$  %. Время воздействия в растворах

определяется технологическими требованиями на производстве при работе микрофльтрационных систем очистки. Все образцы были разделены на две партии:

-образцы партии 1- замачивание в технологических растворах.

-образцы партии 2- замачивание в морской воде.

Результаты экспериментов по проведению влияния различных технологических растворов на прочностные характеристики и изменения удельной производительности представлены в таблицах 8,9.

Таблица 8. Изменение прочностных свойств исходных образцов и после воздействия технологических растворов

<b>Прочностные характеристики вдоль полотна</b>		
	R на разрыв, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Образцы 1	50-74	11
Образцы 2	50-74	11
<i>Исходные образцы</i>	<i>50-70</i>	<i>7-15</i>
<b>Прочностные характеристики поперек полотна</b>		
	R на разрыв, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Образцы 1	45-63	5-15
Образцы 2	45-63	5-15
<i>Исходные образцы</i>	<i>47-64</i>	<i>6-9</i>

Таблица 9 . Изменение удельной производительности исходных образцов и после воздействия технологических растворов

	<b>Изменение удельной производительности, %</b>	<b>Уменьшение диаметра пор, %</b>
Образцы 1	<2,5	1
Образцы 2	25	7
<i>Исходные образцы</i>	-	-

Результаты данных показывают, что воздействие технологических растворов в течение 24 часов не изменяет прочностных характеристик микропористой мембраны диаметром 0,26 мкм, не разрушают материал мембраны, что видно из показателей удельной производительности и диаметра до и после воздействия. Воздействие морской воды с концентрацией 34 г/л уменьшает удельную производительность на 25 %, и уменьшает диаметр поры на 7 %, но не изменяет прочностных свойств.

Данный эффект можно объяснить [5, 8] образованием комплексных соединений ионов  $Ca^{2+}$  с функциональными группами мембран, на поверхности и в порах, что приводит к сужению порового канала и уменьшению диаметра поры, а также снижению удельной производительности.

По результатам проведенных экспериментов можно рекомендовать использование микропористой трековой мембраны в составе рулонного фильтроэлемента для использования в различных технологических процессах при очистке природных и сточных вод, а также при фильтрации морской воды с концентрацией соли до 34 г/л.

### **3.2.Определение оптимальных технологических параметров работы микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран и режимов обратной промывки**

Цель исследования - подбор оптимальных технологических параметров работы микропористой мембраны в составе микрофльтра для обеспечения максимальной удельной производительности и определение показателей качества очистки. Исследованы влияние следующих параметров работы: трансмембранное давление при фильтрации, трансмембранное давление при промывке, режим промывки, диапазон концентрации взвешенных веществ в исходной воде, температура обрабатываемой воды.

Как известно из главы 1, одним из существенных параметров в работе систем является перепад давления при фильтрации (п.1.1.).Неправильная настройка параметра может повлечь за собой стремительное падение удельной производительности. Эксперимент проведен на модельном растворе скважинная вода + суспензия мелкодисперсного каолина, мутность исходной воды до 5 NTU.Фильтрация в режиме перекрестного потока с соотношением фильтрат/концентрат- 1:1.Время проведения эксперимента – 40 часов. Режим гидравлических промывок был выбран на основании ранее проведенных экспериментов. Качество промывок оценивалось по показаниям мутности промывной воды. Исследовались различные временные интервалы промывок, и было замечено, что пик мутности промывной воды приходится на временной интервал 30- 40 секунд при кратности промывок 1раз/45 минут. Соответственно был выбран следующий режим проведения гидравлических промывок: время- 45 секунд, однократно в течение 45 минут, при этом эффективность применения составляла 10-30 %.

На рис.25 представлены кривые зависимости падения удельной производительности от значений перепада давления с течением времени. В начальный период времени при исходном значении перепада давления 0,4 бар удельная производительность составляла - 850 л/(м<sup>2</sup>·бар·час). При постепенном

повышении перепада с 0,4 бар до 0,7 бар удельная производительность плавно снижалась до 760 л/(м<sup>2</sup>·бар·час), в относительных единицах - 11 %, в течение около 25 часов работы, что говорит об образовании неплотного слоя осадка на поверхности и в порах мембраны и об эффективности применения гидравлических промывок. Поднятие значения перепада давления с 0,7-0,8 бар вызывает более резкое падение удельной производительности с 760 – 600 л/(м<sup>2</sup>·бар·час), что составляет 21 % в течение одного часа работы. Дальнейшее повышение перепада давления до 1,2 бара не приводит к значительному падению удельной производительности.

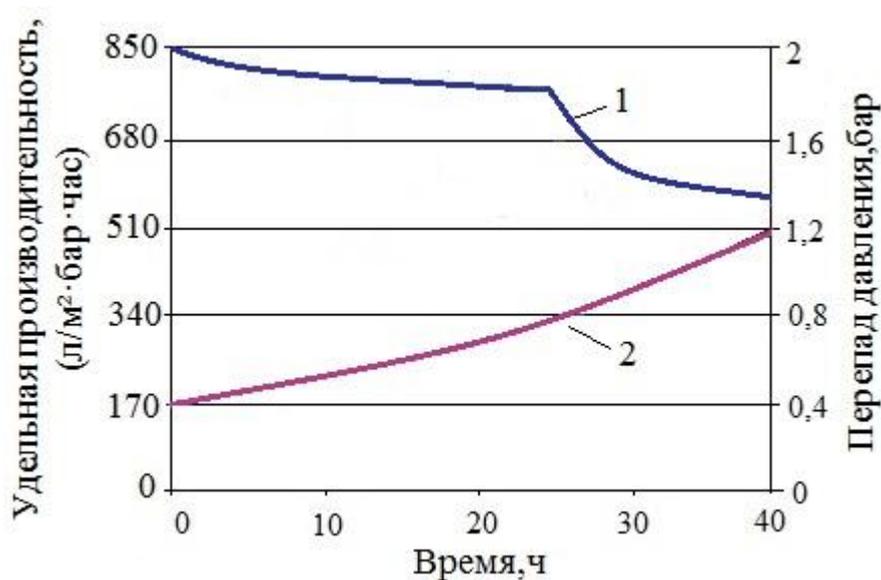


Рис.25. Падение удельной производительности в зависимости от значений перепада давления при фильтрации

1- удельная производительность, 2- перепад давления.

Исходя из приведенного эксперимента, оптимальными значениями перепада давления является диапазон - 0,4 - 0,7 бар.

На основании данного результата проведен эксперимент по определению оптимального значения перепада давления при гидравлической промывке. Оценивался диапазон значений – 0,7-1,5 бар. На рис.26. представлены зависимости падения удельной производительности от значений перепада давлений при гидравлической промывке.

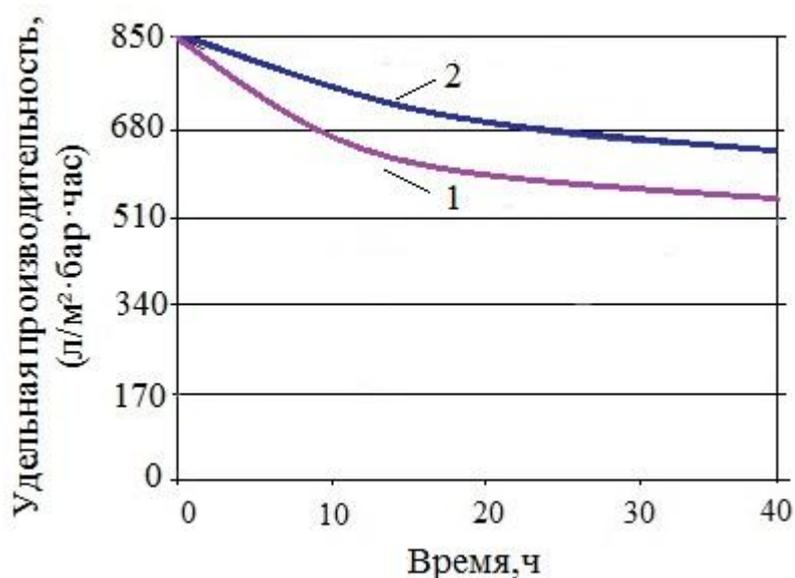


Рис.26. Падение удельной производительности в зависимости от перепада давления при гидравлической промывке.

1- Перепад давления - 0,7 бар.

2- Перепад давления – 1,5 бар.

Из рис.26, видно, что при проведении гидравлической промывки при значении перепада давления 1,7 бар падение удельной производительности ниже, чем при значении 0,7 бар в среднем на 15 %.

Следующие исследуемые параметры работы системы - температура обрабатываемой воды и концентрация взвешенных веществ в исходной воде.

График изменения удельной производительности в зависимости от температуры обрабатываемой воды представлен на рис.27, влияния концентрации взвешенных веществ на рис.28.

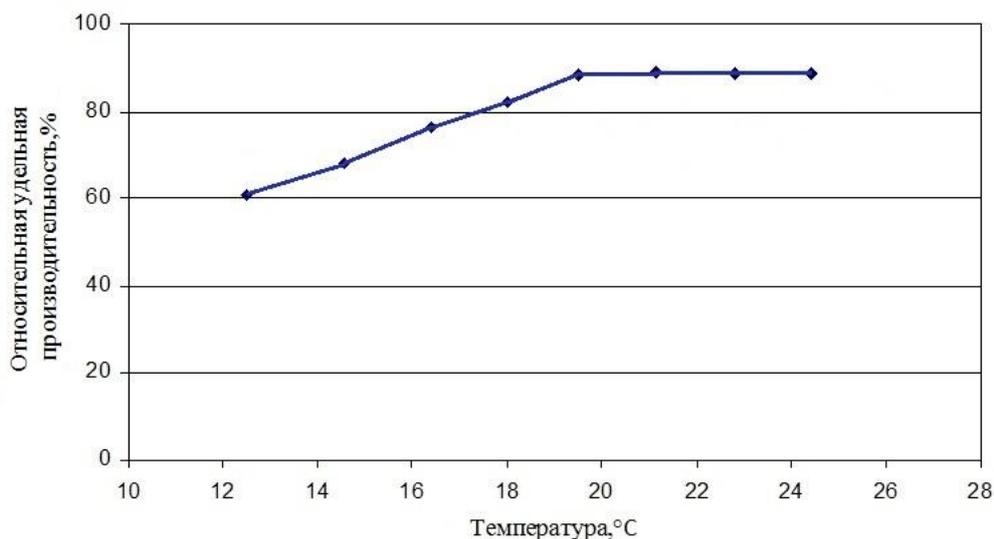


Рис.27. Зависимость удельной производительности от температуры обрабатываемой воды.

Из графика видно, что повышение температуры исходной воды повышает показатель удельной производительности с 60 % до 90 %. Оптимальной с этой точки зрения является температура выше 19° С.

Эксперимент для определения влияния концентрации взвешенных веществ в исходной воде на изменение удельной производительности представлен на рис.28.

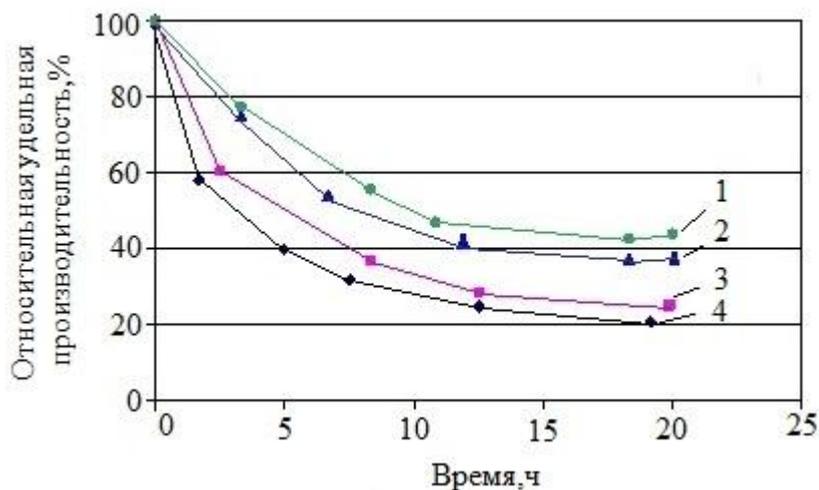


Рис.28. Влияние концентрации взвешенных веществ в исходной воде на изменение относительной удельной производительности.

Концентрации: 1 - 3 NTU; 2 - 15 NTU; 3 - 30 NTU; 4 - 40 NTU.

При значениях концентрации взвешенных веществ 3 и 10 NTU существенных отличий не замечено. Более выраженное падение наблюдается при переходе концентраций взвешенных веществ в с 10 до 30 NTU.

Определение наиболее эффективного режима гидравлической промывки, с точки зрения длительности применения, осуществлялся путем подбора времени проведения промывки и частотой проведения. Исследовались следующие режимы:

Время промывок 10 - 90 секунд, интервалы промывок 1 за 20,30,40,50 и 60 минут. Наилучший показатель оценивался по концентрации взвешенных веществ в промывной воде. Интервал промывок с наибольшей мутностью промывной воды наблюдался через 40 и 50 минут проведения регенераций. На рис.29, представлены зависимость мутности промывной воды от времени проведения регенерации.

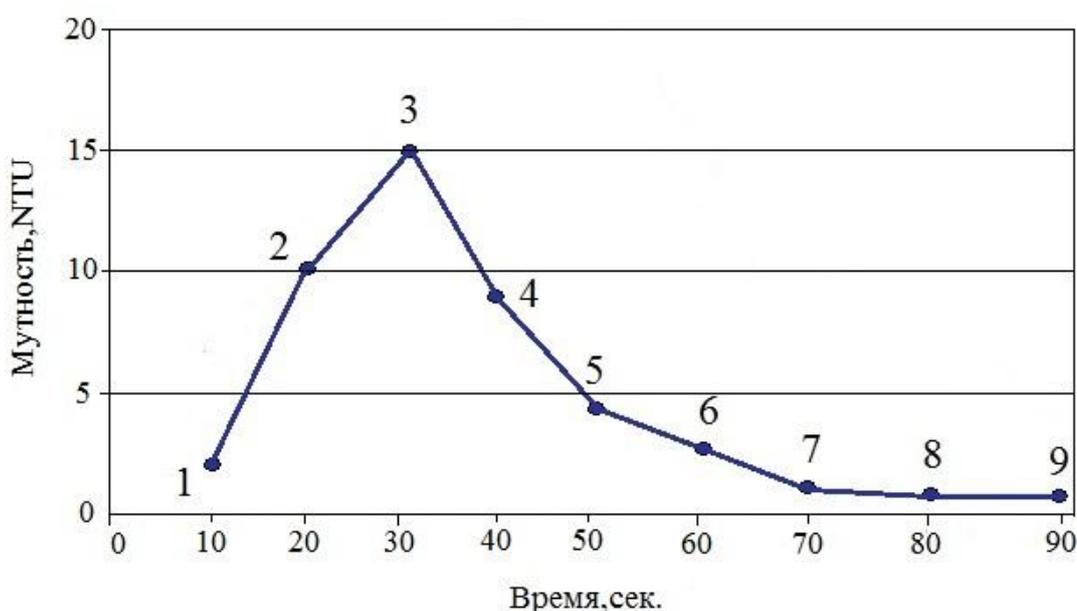


Рис.29 Зависимость концентрации взвешенных веществ в промывной воде от времени проведения гидравлической промывки.

1-9 – фракции взвешенных веществ.

По данным графика видно, что максимальная концентрация взвешенных веществ наблюдается с 20-40 секунды времени проведения промывок. Определение частоты гидравлической промывки определялось по схожей

методике. По результатам экспериментов было выявлено, что максимальная концентрация взвешенных веществ в промывной воде наблюдается при частоте промывки 1 раз за 45 минут. Таким образом, определена длительность проведения гидравлической промывки, которая составляет 45 секунд и частота - 1 раз через каждые 45 минут времени работы микрофльтрационного элемента.

Все данные полученные в ходе экспериментов представлены в результирующей таблице 10.

Таблица 10.Итоговые параметры работы микрофльтрационного элемента

<b>Параметр работы</b>	<b>Значение</b>	<b>Единица измерения</b>
Трансмембранное давление при фильтрации	0,4-0,7	бар
Трансмембранное давление при промывке	0,8-1,4	бар
Время гидравлической промывки	45	Секунды
Частота гидравлической промывки	1/45	Минуты
Рабочий диапазон мутности исходной воды	2-40	NTU
Рабочая температура	12-26	°С

### **3.3.Определение основных показателей работы и влияния различных факторов на селективность и удельную производительность микрофльтрационных элементов**

Следующий цикл испытаний был посвящен определению таких показателей качества очистки воды как селективность по мутности, цветности, индексу плотности осадка  $SDI_{15}$ , показателей работы системы - удельная производительность, срок службы микрофльтрационного элемента и основных факторов, влияющие на показатели работы.

Эксперимент по определению срока службы, удельной производительности и селективности по мутности микрофльтрационного элемента проводился при фильтрации модельного раствора с суспензией каолина, технологические параметры работы системы были подобраны в предыдущих испытаниях и использованы в данных экспериментах. Эксперимент длительностью 5000 часов показал, что удельная производительность при фильтрации модельного раствора в первые 50 - 80 часов работы имеет тенденцию к значительному падению и дальнейшему плавному снижению. Удельная производительность стабилизировалась на уровне  $350 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{час})$ .

Мутность исходной воды поддерживалась в диапазоне 2-20 NTU, при этом мутность фильтрата стабильна вне зависимости от колебаний концентрации взвешенных веществ в исходной воде и составила – 0,1-0,2 NTU. Селективность по мутности составила – 95 - 99 %. Эффективность гидравлических промывок - 10 - 30 %. Показатели работы представлены на рис.30.

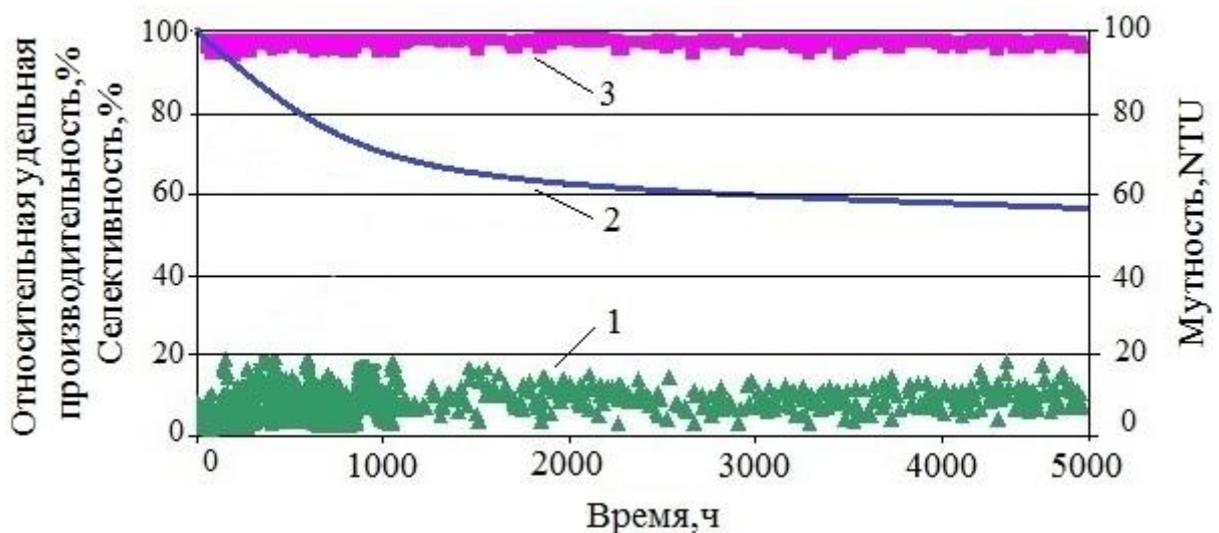


Рис.30. Показатели работы микрофльтрационного элемента

- 1 – мутность исходной воды;
- 2 – удельная производительность;
- 3 – селективность по мутности.

Селективность по цветности и индексу плотности осадка оценивались при фильтрации речной воды как наиболее показательным объектом по сравнению с модельным раствором. В качестве воды была выбрана река Лихоборка. Показатели исходной воды: мутность – 3,5 - 65 NTU, цветность – 70 - 100 °. Качество полученного фильтрата: Мутность – 0,2 NTU, селективность по мутности – 90 %, цветность фильтрата – 13 °, селективность по цветности – 19 %,  $SDI_{15} > 5$ .

По двум проведенным экспериментам можно сделать вывод, что качество фильтрата по мутности имеет высокий показатель и удовлетворяет требованиям к воде, поступающей на системы обратного осмоса, в то время как показатели фильтрата по цветности и  $SDI_{15}$  не соответствуют требованиям. Для повышения качества фильтрата по данным показателям было предложено провести обработку воды путем дозирования различных реагентов (коагулянтов и флокулянтов) и сравнить с данными без обработки.

## Определение показателей работы и факторы, влияющие на их изменение

### *Обработка воды коагуляцией*

В качестве реагентов для обработки исходной воды для повышения качества фильтрата по показателю цветность и  $SDI_{15}$  были выбраны следующие коагулянты и флокулянты : оксихлорид алюминия с концентрацией 2мг/л)+ катионный флокулянт с концентрацией 0,4 мг/л, хлорное железо с концентрацией 12 мг/л и оксихлорид алюминия с концентрацией 5 мг/л. Задачей экспериментов состояла в том, чтобы определить наиболее эффективный реагент, с точки зрения показателя удельной производительности и селективности по цветности. Известно[95, 96] , что одним из основных факторов, влияющих на образование крупных флокул, является время контакта компонентов природной воды и реагента. Необходимое время контакта – не менее 1 минуты. Время контакта при проведении эксперимента - 1 - 2 минуты.

На рис. 31 представлены кривые падения удельной производительности в зависимости от применяемых реагентов.

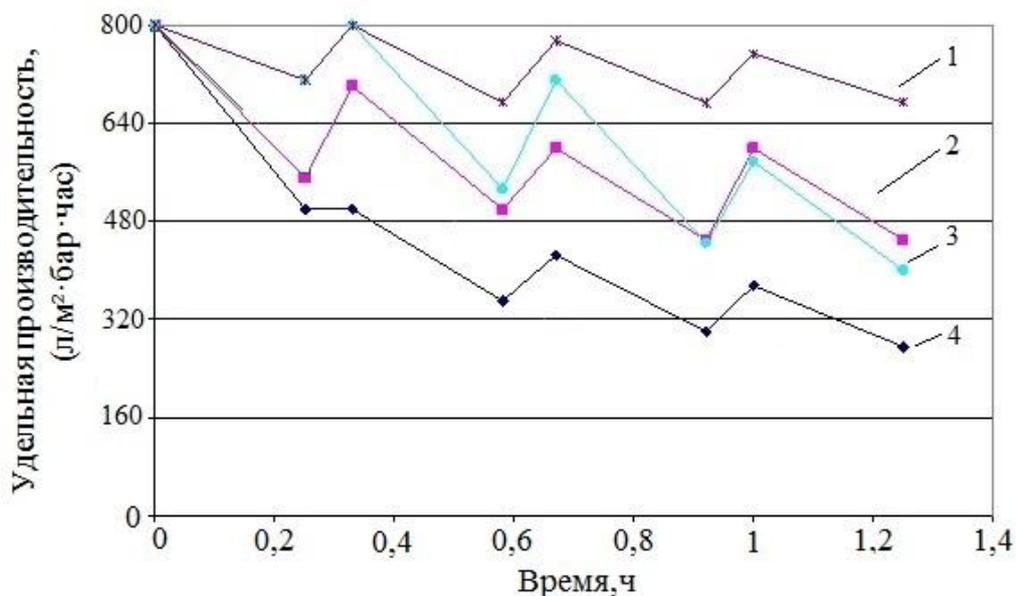


Рис.31.Изменение удельной производительности в зависимости от применяемых коагулянтов и флокулянтов.

1 - Хлорное железо(12 мг/л); 2 – оксихлорид алюминия(5мг/л); 3 – оксихлорид алюминия(2 мг/л) + катионный флокулянт (0,4 мг/л); 4 – без коагулянта.

Наименьше падение удельной наблюдается при контакте коагулянта хлорное железо с концентрацией 15 мг/л. Данные по качеству фильтрата представлены на рис.32.

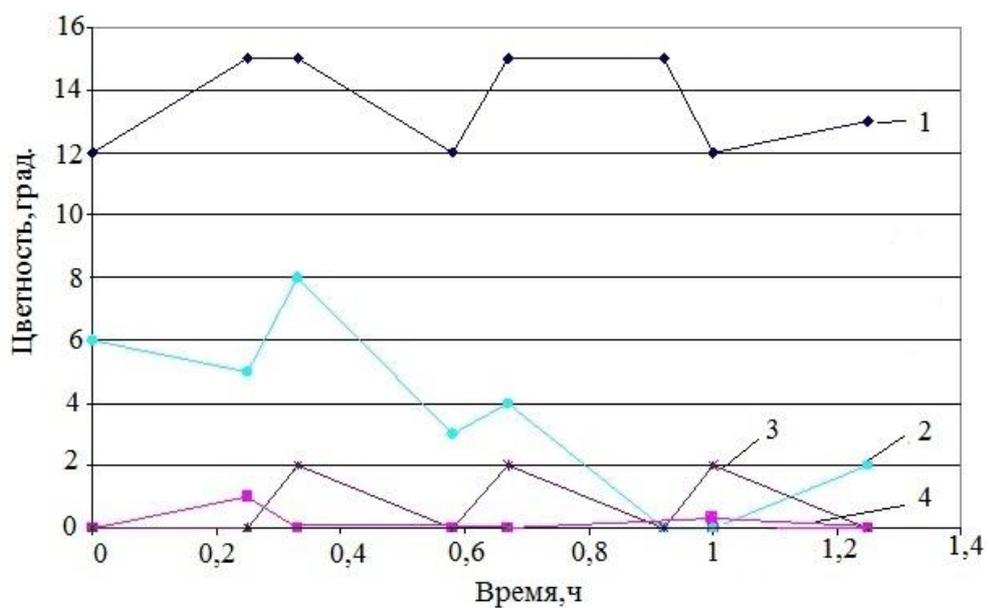


Рис.32.Качество фильтрата в зависимости от применяемых коагулянтов и флокулянтов.

1 - без коагулянта; 2 – оксихлорид алюминия(2 мг/л) + катионный флокулянт (0,4 мг/л); 3 – оксихлорид алюминия (5мг/л); 4 – Хлорное железо(12 мг/л).

Из проведенных экспериментов видно, что наиболее эффективным реагентом с точки зрения качества фильтрата по показанию цветности воды является хлорное железо с концентрацией 12 мг/л, а также оксихлорид алюминия с концентрацией 5 мг/л. Селективность при этом составляет 97 - 98 %, что выше показателей мировых аналогов при фильтрации природных вод. Цветность фильтрата – 0 - 2°,SDI<sub>15</sub> <5 , удовлетворяет требованиям к воде, поступающей на системы обратного осмоса.

*Влияние составов обрабатываемых вод на показатель удельной производительности и селективность очистки.*

Для исследования влияния различных компонентов воды на удельную производительность и показатели очистки таких как - селективность по мутности, цветности, индекс плотности осадка  $SDI_{15}$ , были подобраны следующие составы воды для последующей фильтрации на микрофильтрационном элементе: морская вода (34 г/л), сточная вода нефтехимического производства, поверхностный источник (река Лихоборка) , скважинная вода, модельный раствор скважинной воды с добавлением каолина мелкодисперсного с мутностью 10 - 20 NTU. Полные составы обрабатываемых вод представлены в разделе 2.3. Зависимость изменения удельной производительности с течением времени в зависимости от составов исходной воды представлена на рис 33.

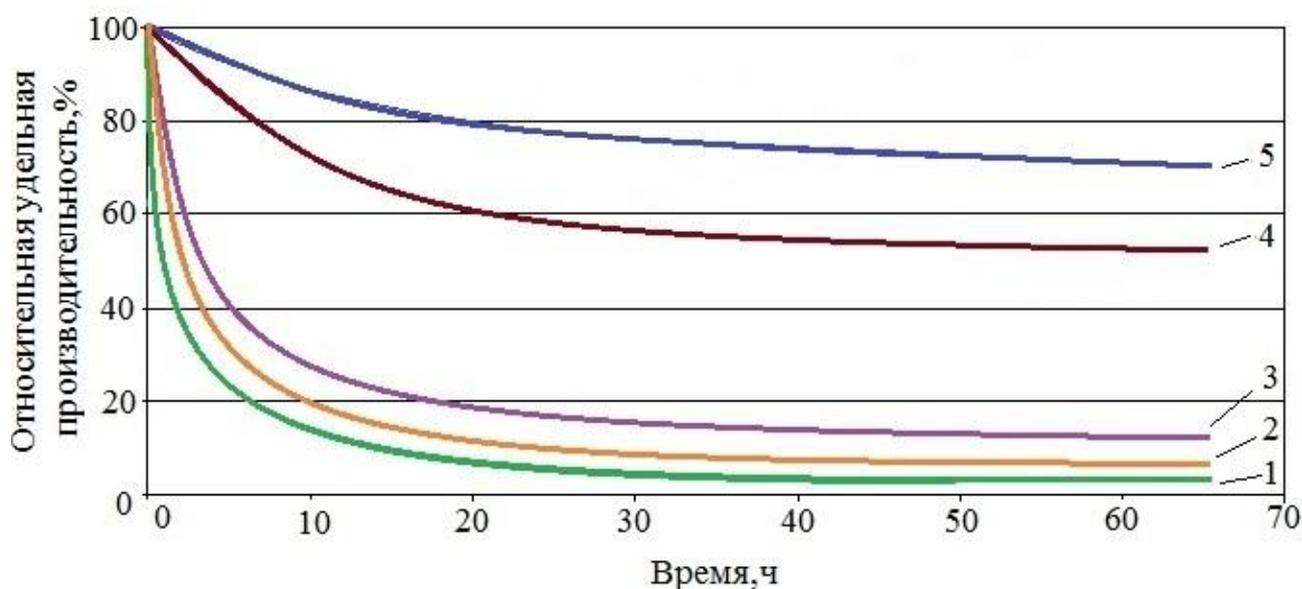


Рис.33. Влияние составов исходной воды на изменение удельной производительности.

1 – морская вода с концентрацией соли 34 г/л, 2 – сточная вода нефтехимического производства, 3 – вода из поверхностного источника, 4 – скважинная вода, 5 – модельный раствор скважинной воды и суспензии каолина.

В таблице 11,12 приведены селективность очистки воды с различными загрязняющими компонентами таких показателей как цветность, мутность,  $SDI_{15}$ .

Таблица 11. Селективность очистки различных составов воды

Тип исходной воды	Селективность (взвешенные вещества), %		Селективность (цветность), %	
	Без коагуляции	С коагуляцией	Без коагуляции	С коагуляцией
Морская вода	95	-	30-60	97-98
Сточная вода	90	95-99	-	
Поверхностный источник	90	95-99	30-60	97-98
Скважинная вода	60	-	-	
Скважинная вода + каолин	97	-	-	

Таблица 12. Показатель  $SDI_{15}$  фильтрата в зависимости от состава исходной воды.

Тип исходной воды	$SDI_{15}$ фильтрата	
	Без коагуляции	С коагуляцией
Морская вода	>5	<5
Сточная вода	>5	<5
Поверхностный источник	>5	<5
Скважинная вода	-	-
Скважинная вода + каолин	>5	<5

Из таблиц 11,12 можно отметить, что селективность очистки по взвешенным веществам микрофильтрационного элемента в зависимости от различных составов исходной воды имеет высокий показатель и составляет 90 – 99 % без предварительной обработки воды коагуляцией, и 95-99 % с применением обработки. Высокую селективность очистки по показателю цветность воды (97-98 %) и индексу плотности осадка  $SDI_{15}(<5)$  удается достичь только с применением дополнительной обработки воды при помощи коагулянтов.

*Влияние дисперсности взвешенных веществ  
на удельную производительность и селективность*

Эксперимент проводился на модельном растворе с добавлением различных фракций частиц каолина в скважинную воду. Были исследованы модельные раствор с содержанием частиц каолина с дисперсностью 0,08 - 0,7 мкм и 0,7 - 2,7 мкм. Зависимости изменения относительной удельной производительности микрофильтрационного элемента от дисперсности частиц каолина представлены на рис.34.

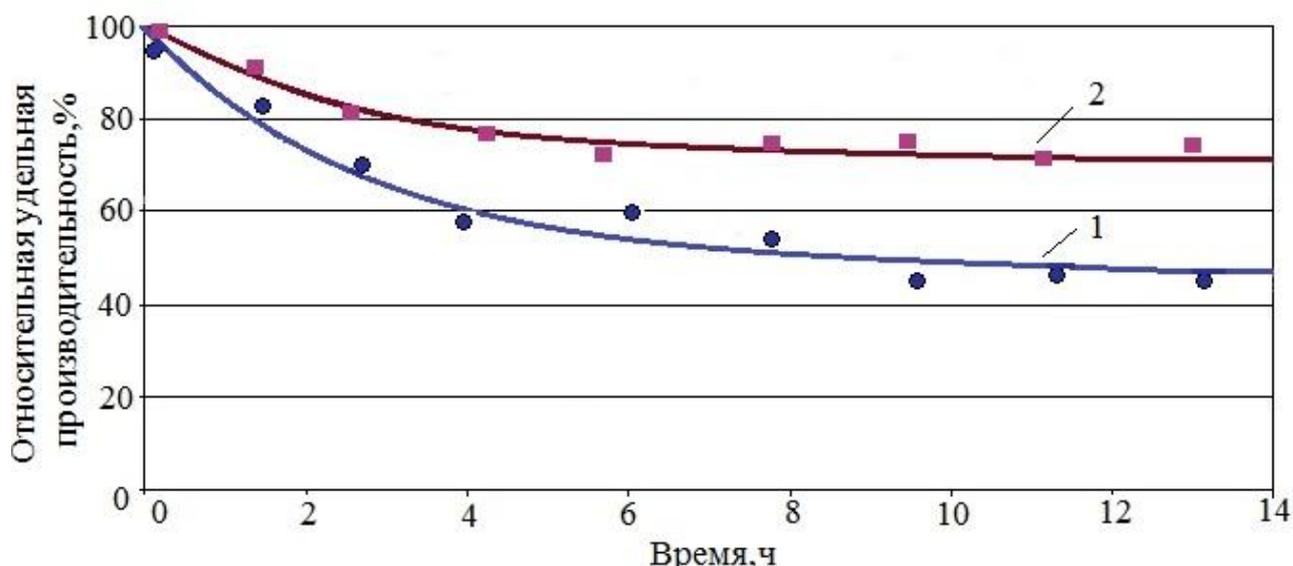


Рис. 34. Влияние дисперсности взвешенных веществ в исходной воде на относительную удельную производительность.

1 - Дисперсность взвешенных веществ - 0,08 - 0,7 мкм.

2 - Дисперсность взвешенных веществ - 0,7 - 2,7 мкм.

Исследования показали, что чем мельче глинистые частицы, тем резче падает производительность микрофльтрационного элемента в процессе фильтрации. Для мелкодисперсной суспензии каолина характерно более резкое падение производительности, чем для суспензии с более крупными частицами. Происходят механизмы фильтрации намывным слоем в виде слоеного пирога и необратимое закупоривание пор. При фильтрации мелкодисперсной суспензии гидравлическая промывка по линии фильтрата обратным током воды дает восстановление производительности на ~6 %, в то время как при фильтрации модельного раствора с более крупной дисперсностью прирост составляет 10-30 %. Селективность очистки по мутности представлена на рис.35.

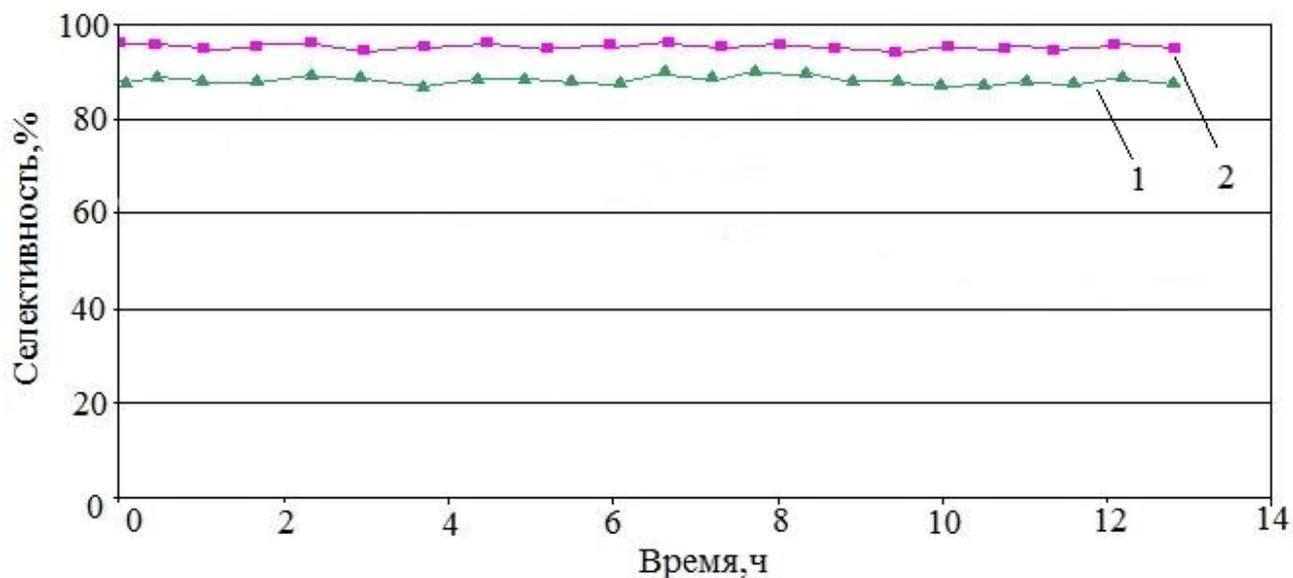


Рис.35. Влияние дисперсности взвешенных веществ на селективность очистки.

1 - Дисперсность взвешенных веществ - 0,08 - 0,7 мкм.

2 - Дисперсность взвешенных веществ - 0,7 - 2,7 мкм.

Из представленного графика видно, что селективность очистки выше (~95 %) при фильтрации модельного раствора с более крупной дисперсностью. Селективность очистки при фильтрации раствора с дисперсностью 0,08 - 0,7 мкм составляет ~88 %.

### **3.4.Повышение удельной производительности микрофльтрационных элементов путем воздействия ультразвуковых волн**

Для проведения экспериментов был сконструирован микрофльтрационный модуль со встроенным ультразвуковым волноводом, позволяющий производить воздействие ультразвуковыми волнами без остановки работы микрофилтра. Из литературных данных известно [70, 71], что для обработки поверхности ультразвуковыми волнами микрофльтрационных мембран в процессе очистки организуются специальные ванны, что требует дополнительной площади и мало-реализуемо в условиях промышленных предприятий.

Ультразвуковое устройство ПС-300М производства фирмы, ООО НТЦ “Техносоник” со следующими характеристиками: мощность генератора - 200 Вт., частота выходного напряжения 30, кГц  $\pm$  10%, в составе которого имеется преобразователь пьезокерамический ПП-2-50.

Эксперимент был проведен на скважинной воде с добавлением суспензии каолина с мутностью исходной воды - 2 - 5 NTU в течение 290 часов. Исследовано влияние и воздействия ультразвуковых волн в процессе гидравлических промывок на степень падения удельной производительности в сравнении со стандартными гидравлическими промывками. Время проведения гидравлических промывок стандартное - 45 секунд, 1р/45минут. Ультразвуковой генератор включался только на время проведения гидравлических промывок. Также, одним из существенных параметров в оценке являлся показатель концентрации взвешенных веществ в промывной воде. Степень снижения удельной производительности при различных режимах промывки представлены на рис.35.

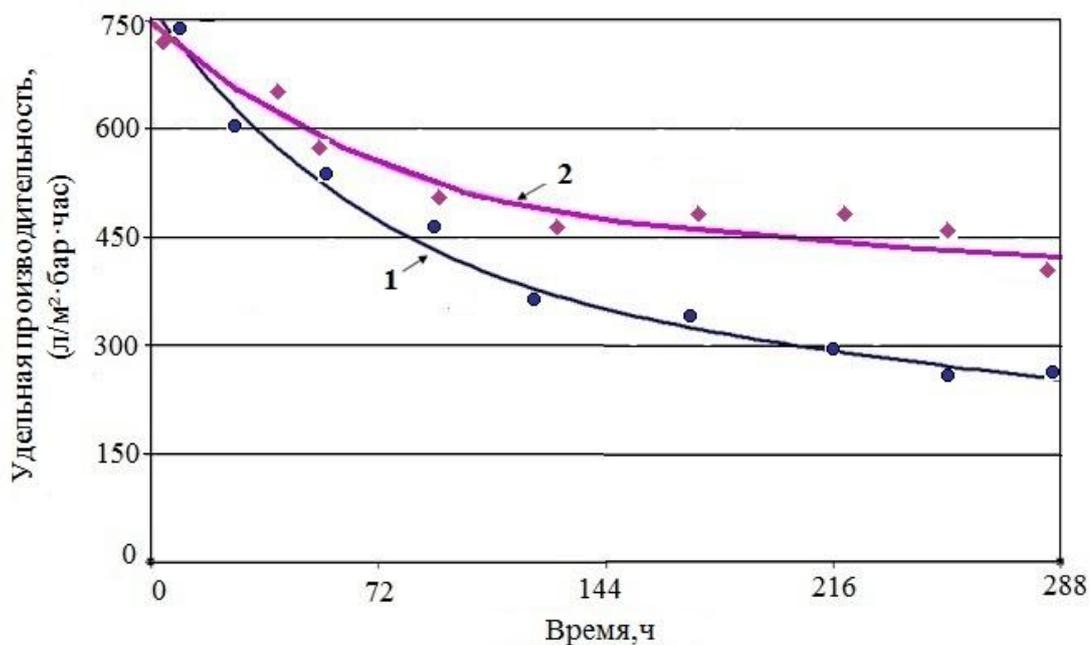


Рис.35. Степень падения удельной производительности при различных режимах регенераций. Режим 1- без применения ультразвука; режим 2 – с применением ультразвука.

Из графика видно, что падение удельной производительности при воздействии ультразвуковых волн в процессе проведения гидравлических регенерации менее стремительно, чем без применения ультразвука. Предполагается, что данный эффект можно объяснить явлением диспергирования осадка взвешенных веществ под воздействием эффекта кавитации на поверхности и в порах мембраны, при этом разрушенный осадок легко удаляется в процессе гидравлических промывок. При этом разрушающего воздействия по отношению к структуре мембраны не обнаружено, что характеризует высокий показатель селективности по мутности – 93 – 96 %. Мутность фильтрата – 0,2 NTU. В таблице 13 приведены основные сравнительные показатели работы микрофильтра в зависимости от применяемых режимов.

Таблица 13. Сравнение показателей работы в зависимости от применяемых режимов регенераций.

Режим регенерации	Показатели работы	
	Q удельная, л / (м <sup>2</sup> ·бар·час)	Мутность промывной воды, NTU
Без применения ультразвука (1)	260	5-20
С применением ультразвука (2)	390	50-100

Применение ультразвука в процессе проведения гидравлических промывок позволяет снизить падение удельной производительности: степень падения при воздействии ультразвука составляет – 48 %, без воздействия ультразвука – 66 % после 290 часов работы.

Качество повышения после воздействия ультразвуковых волн в сравнении со стандартной гидравлической промывкой обратным током было проведено на образцах микропористой трековой мембраны загрязненной в процессе очистки скважинной и речной воды. Образцы микропористой мембраны подвергались воздействию ультразвуковых волн в ванне, затем измерялась удельная производительность на установке проницаемости мембран рис.16(а) и сравнивались показатели исходных образцов и образцов после проведения регенерации ультразвуком и обратным током.

Результаты экспериментов представлены в таблице 14.

Таблица 14. Сравнение повышения удельной производительности после применения различных методов регенерации на образцах мембраны.

<b>Гидравлическая промывка мембран обратным током</b>			
	Q до гидравлической промывки, л/(м <sup>2</sup> ·бар·час)	Q после гидравлической промывки, л/(м <sup>2</sup> ·бар·час)	Рост производительности, %
Скважинная	1100	1700	<b>150</b>
Речная	330	430	<b>130</b>
<b>Ультразвуковая регенерация мембран</b>			
Скважинная	1100	3480	<b>310</b>
Речная	330	870	<b>260</b>

По данным таблицы замечено, что воздействие ультразвуковой очистки превышает рост производительности после применения регенераций по сравнению со стандартной гидравлической промывкой обратным током не менее чем в 2 раза.

Выполнены фотографии поверхности загрязненной мембраны и после воздействия ультразвуковых волн на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6510 LV в Лаборатории Ядерных Реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ в г. Дубне рис.36 , рис.37.

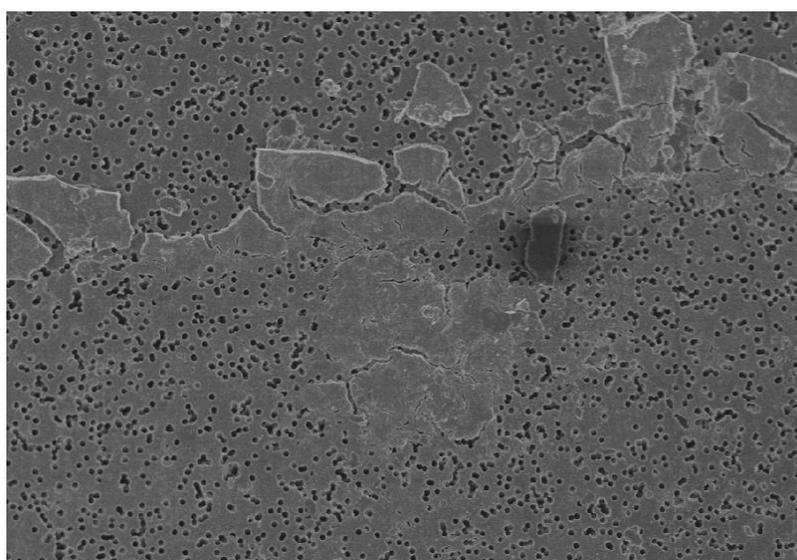


Рис.36. Поверхность микропористой загрязненной мембраны.

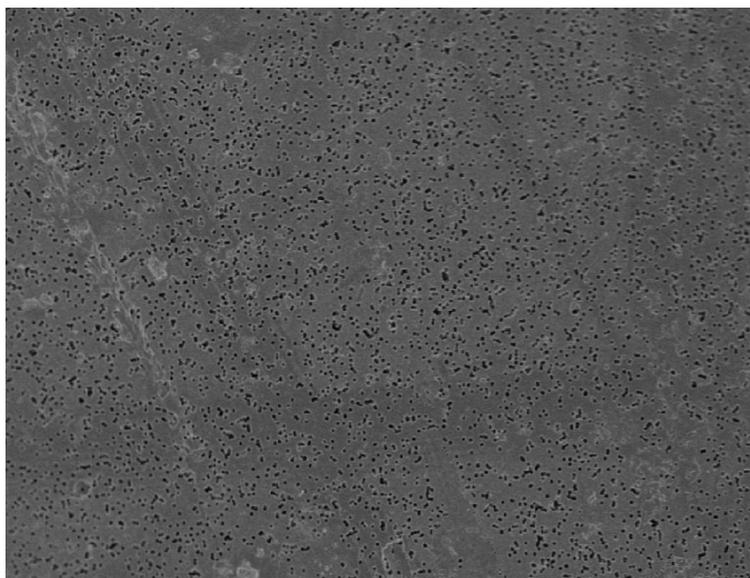


Рис.37. Поверхность микропористой мембраны после обработки ультразвуком.

### **3.5. Применение микропористой мембраны в составе микрофльтрационного элемента для определения возможности очистки сточных вод нефтеперерабатывающего предприятия**

Проведено экспериментальное исследование [97] характеристик микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран при очистке сточных вод ОАО “Московский НПЗ”, прошедшие предварительную флотационную обработку. Цель эксперимента - подготовка воды для последующего обессоливания методом обратного осмоса. Повторное использование сточных вод промышленных предприятий имеет большое экологическое и экономическое значение. Для получения подпиточной воды с качеством, позволяющим использовать ее в оборотных системах предприятия, предварительно очищенные сточные воды должны быть подвергнуты дополнительной очистке. При выборе технологии, отвечающей выдвинутым требованиям, следует учитывать, что необходимо уменьшить изначально высокое солесодержание сточных вод. В свою очередь, для подачи предварительно обработанной воды на систему обратного осмоса необходимо произвести ее доочистку от взвешенных веществ, при помощи метода микрофльтрации. Для очистки сточных вод на ОАО “Московский НПЗ” была предложена следующая технологическая схема очистки:

1. Предварительная грубая обработка воды при помощи песчаных фильтров.

2. Доочистка от взвешенных веществ при помощи микрофльтрационных элементов.

3. Обессоливание воды при помощи обратноосмотических мембран

Для проведения исследований была смонтирована микрофльтрационная установка (рис.38) с блоком предварительной очистки при помощи фильтров с кварцевым песком с диаметром частиц 0,5-1 мм.

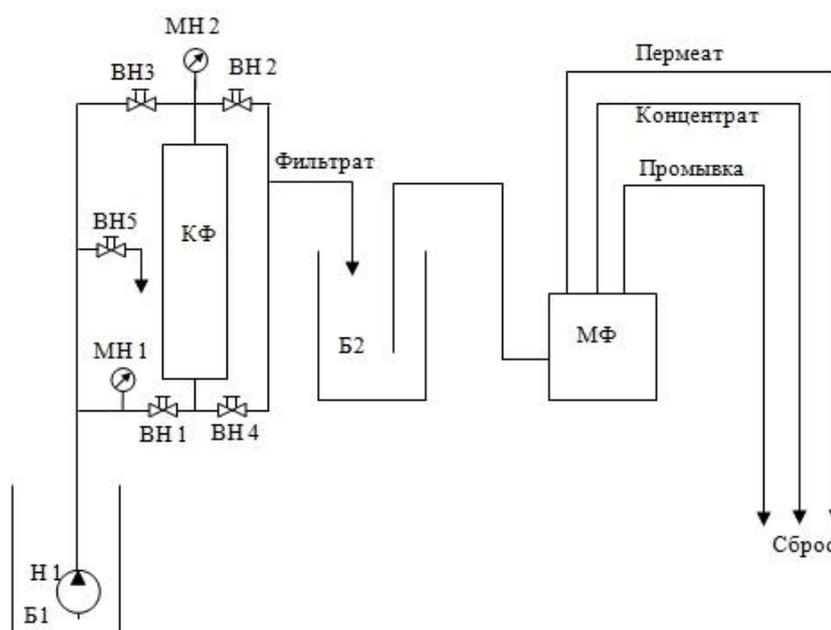


Рис.38 Технологическая схема очистки сточных вод на микрофльтрационной установке.

КФ – фильтр контактный; МФ – модуль микрофльтрации; Н1 – насос погружной; ВН1...ВН5 – вентили; МН1, МН2 – манометры; Б1, Б2 – баки.

Исходная вода забиралась из бака Б1 погружным насосом Н1, после чего подавалась на контактный фильтр КФ с помощью манометров МН1 и МН2 определялся перепад на фильтре: суммарное сопротивление загрузки, распределительных систем и части трубопроводов. Пробы фильтрата отбирались на входе в бак Б2. Исходная вода для подачи на модуль микрофльтрации (МФ) забиралась из бака Б2 и подавалась встроенным насосом. Пермеат, концентрат и промывная вода сливались обратно в накопительную емкость (на схеме не показана). Отбор проб исходной воды осуществлялся из бака Б2, пермеата и концентрата – на выходе из модуля МФ.

Мутность на вход в контактный фильтр (КФ) составляла - 10 - 34 NTU, на выходе – 1 - 16 NTU, селективность очистки – 50- 90 %.

Зависимость удельной производительности микрофльтрационного элемента от времени работы и селективность очистки от взвешенных веществ показаны на рис.39.

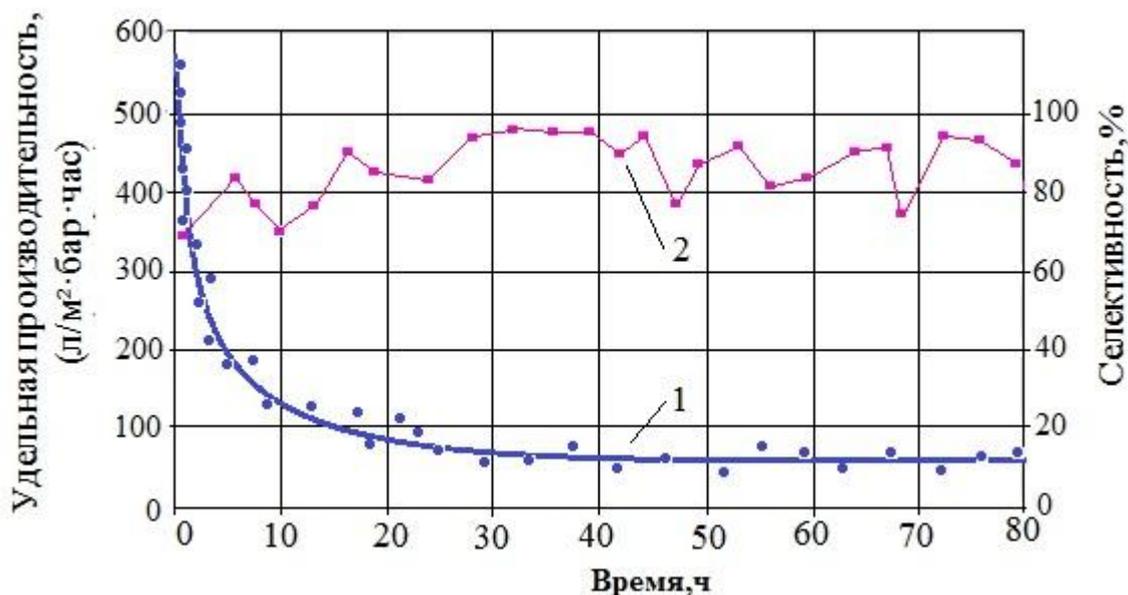


Рис.39 Изменение удельной производительности с течением времени при фильтрации сточной воды нефтехимического производства и селективность очистки.

1 – удельная производительность (л /м<sup>2</sup>·бар·час),

2 – селективность очистки от взвешенных веществ,%.

По результатам эксперимента определено, что удельная производительность составила – 60 л/(м<sup>2</sup>·бар·час), что является высоким показателем исходя из предыдущих опытов (см. раздел 3.3.) несмотря на сложно - компонентный состав сточной воды и мелкодисперсность взвешенных частиц, что подтверждает степень падения удельной производительности в первые 15 часов работы. Селективность очистки от взвешенных веществ имеет широкий разброс и составляет в среднем – 70-97 %, что также подтверждает данные раздела 3.3.,при этом мутность в фильтрате составляла не более 1 NTU.

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что микропористая мембрана в составе микрофильтрационного элемента способна работать на сложно-компонентных составах сточных вод, что подтверждается высоким показателем удельной производительности(60 л/(м<sup>2</sup>·бар·час)) и низкой мутностью фильтрата(<1 NTU) и удовлетворяет требованиям к воде, поступающей на системы обратного осмоса.

### 3.6. Выводы по главе 3

1. Определено, что влияние таких технологических растворов как: 0,001 % гипохлорит натрия, 0,01 % гипохлорита натрия, % метабисульфит натрия, 2% лимонная кислота, 0,1 % щелочь, 0,1 % щелочь + 0,25 % додецилсульфат натрия и морской воды с концентрацией 34 г/л не разрушают структуру мембраны и не ухудшают ее прочностные свойства. Можно рекомендовать использование данных растворов при проведении различных технологических операций при очистке природной и сточной воды на промышленных предприятиях.

2. Выявлены оптимальные технологические параметры работы микрофильтрационных систем с микропористой мембраной, позволяющие максимально повысить показатель удельной производительности.

3. Получены высокие показатели работы системы: селективность по мутности – 95 - 99 %, удельная производительность - 350 л/(м<sup>2</sup>·бар·час), SDI<sub>15</sub> < 5, что сопоставимо с показателями работы систем зарубежных аналогов и удовлетворяет требованиям к воде, поступающей на системы обратного осмоса.

4. Повышена эффективность очистки природной воды, селективность по цветности составляет 97 - 98 %, что превышает существующие показатели аналогичных существующих систем - 20 - 65 %.

5. Определено, что применение ультразвукового воздействия на поверхность мембраны в процессе проведения гидравлических промывок позволяет снизить падение удельной производительности в среднем на 30 %, а эффективность в сравнении со стандартной гидравлической промывкой на образцах микропористой мембраны выше в 2 раза.

6. Полученные данные по фильтрации сточной воды на нефтехимическом производстве удовлетворяет требованиям к воде, поступающей на системы обратного осмоса по мутности взвешенных веществ, удельная производительность при этом составляет 60 л/(м<sup>2</sup>·бар·час), что является высоким показателем в сравнении с аналогичными системами.

## ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ФИЛЬТРАЦИИ В МИКРОПОРИСТОЙ МЕМБРАНЕ

### 4.1. Гидравлическая модель фильтрации микрофильтрационного элемента

Была разработана программа гидравлического расчета течения жидкости FilterMF<sup>©</sup> в фильтрующем элементе с микрофильтрационной мембраной, позволяющая:

- сравнить теоретические и эмпирические данные для нескольких фильтрующих элементов, определить погрешность расчетов и выделить область совпадения;

- рассмотреть основные факторы, влияющие на расчетную производительность фильтрующих элементов и сравнить результаты расчетов с имеющимися экспериментальными данными;

- рекомендовать на основании расчетного анализа некоторые режимы работы, позволяющие повысить удельную производительность микрофильтрационных мембран;

- выбрать из возможного ряда конструктивных параметров наилучшие значения, оптимизирующие работу фильтрующих элементов с точки зрения гидравлических режимов.

#### *а) Геометрические характеристики фильтрующего элемента (ФЭ)*

ФЭ состоит из нескольких мембранных пакетов, уложенных друг на друга и закрученных вокруг фильтратоотводящей трубки (рулонный тип элемента) (см. рис. 3.10в).

$N$  – число мембранных пакетов в одном ФЭ;

$B$  – ширина мембранного пакета, м;

$L$  – длина мембранного пакета, м;

$S$  – рабочая площадь мембран ФЭ, м<sup>2</sup>:  $S = 2 \cdot B \cdot L \cdot N$ .

*б) Характеристики мембраны*

$d$  – средний диаметр поры, м;

$f$  – число пор на единицу площади,  $1/\text{м}^2$ ;

$h$  – толщина мембраны, м.

*в) Расчетная модель*

Исходная вода поступает в турбулизирующий канал. Под действием перепада давления на поверхности мембраны часть воды (или вся вода) проникает в дренажный канал, по которому стекает в фильтратоотводящую трубку.

Рассмотрим один мембранный пакет и два фильтратоотводящих канала в составе ФЭ, для чего введем координатную сетку (рис.40).

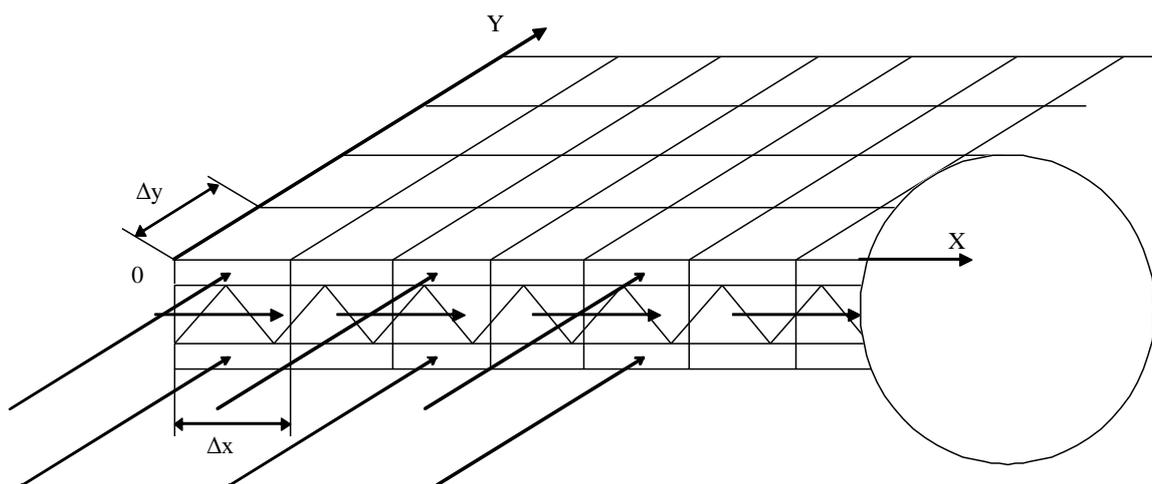


Рис.40. Расчетная схема.

Ось  $0x$  направляем перпендикулярно фильтратоотводящей трубке вдоль мембранного пакета. Ось  $0y$  – параллельно фильтратоотводящей трубке по ширине пакета в направлении движения исходной воды. Разбиваем мембранный пакет на  $m$  участков по длине (ось  $0x$ ) и  $n$  участков по ширине (ось  $0y$ ).

Рассмотрим элементарный участок мембранного пакета со сторонами  $dx$  и  $dy$ . Запишем уравнение, связывающее перепад давления на поверхностях

мембраны с расходом фильтрата через нее.

$$\Delta P = \lambda \frac{h \rho v^2}{d \cdot 2},$$

где  $\Delta P$  – перепад давления на мембране, Па;

$v$  – скорость фильтрата в поре мембраны, м/с;

$\lambda = \frac{64}{\text{Re}}$ , считаем режим течения в порах мембраны ламинарным,

$$\text{Re} = \frac{v d}{\nu},$$

$\nu$  – кинематическая вязкость;

$$\Delta P = \frac{64}{2} \frac{h}{d^2} \cdot \nu \cdot \rho \cdot v,$$

$\nu \cdot \rho = \mu$  (динамическая вязкость, Па·с)

$$v = \frac{\Delta Q}{F},$$

$F$  – площадь пор на элементарном участке, м<sup>2</sup>,

$\Delta Q$  – расход через мембрану на элементарном участке, м<sup>3</sup>/с,

$$F = \frac{\pi d^2}{4} N_n,$$

$$N_n = 2 \cdot f \cdot \Delta x \cdot \Delta y,$$

$N_n$  – число пор на элементарном участке;

$\Delta x$  – длина элементарного участка вдоль оси  $Ox$ , м;

$\Delta y$  – ширина элементарного участка вдоль оси  $Oy$ , м.

$$\Delta P = \left( \frac{128}{\pi} \mu \frac{h}{d^4} \frac{1}{f} \right) \frac{\Delta Q}{2 \cdot \Delta x \cdot \Delta y},$$

$$n_0 = \frac{128}{\pi} \mu \frac{h}{d^4} \frac{1}{f},$$

$$\Delta P = n_0 \frac{\Delta Q}{2 \cdot \Delta x \cdot \Delta y},$$

$$\Delta P = \frac{P_0^j + P_0^{j+1}}{2} - \frac{P^i + P^{i+1}}{2},$$

$$P_0^j + P_0^{j+1} - P^i - P^{i+1} = n_0 \frac{\Delta Q^{ij}}{\Delta x \cdot \Delta y},$$

где  $P_0^j$  – давление исходной воды на входе в элементарный участок, Па;

$P_0^{j+1}$  – давление исходной воды на выходе из элементарного участка, Па;

$P^i$  – давление фильтрата на входе в элементарный участок, Па;

$P^{i+1}$  – давление фильтрата на выходе из элементарного участка, Па.

Определим перепад давления вдоль оси  $Oy$  в турбулизирующем канале для элементарного участка.

Гидравлический диаметр мембранного канала, заполненного турбулизирующей сеткой, зависит не только от геометрических параметров сетки, но и от разницы давлений у поверхности мембран, образующих стенки канала. Для канала, по которому течет поток исходной воды, перепад давления на мембране стремится раздвинуть стенки, т.е. увеличить гидравлический диаметр канала.

Предварительные экспериментальные исследования гидравлических характеристик каналов с конкретными турбулизирующими сетками позволяют сделать вывод о том, что потери давления в канале с сеткой прямо пропорциональны среднему расходу через канал (в рассмотренном диапазоне чисел  $Re$ ). Кроме того, в рассматриваемой области перепада давления на мембране увеличение гидравлического диаметра канала не оказывает существенного влияния на потери давления в потоке. Полученные

экспериментальные данные дают возможность определить конкретные коэффициенты сопротивления каналов с разными типами сеток для некоторого диапазона чисел  $Re$ . Одновременно вводим предположение о том, что давление потока исходной воды вдоль оси  $Ox$  не меняется. Другими словами вектор скорости потока направлен вдоль оси  $Oy$ . Таким образом, имея полученные эмпирическим путем коэффициенты сопротивления, запишем уравнение движения потока вдоль оси  $Oy$  в турбулизирующем канале элементарного участка.

$$\frac{P_0^j - P_0^{j+1}}{\Delta y} = n1 \frac{Q_0^{ij} - \frac{\Delta Q^{ij}}{2}}{\Delta x},$$

где  $(P_0^j - P_0^{j+1})$  – перепад давления в потоке исходной воды вдоль оси  $Oy$ , Па;

$\left( Q_0^{ij} - \frac{\Delta Q^{ij}}{2} \right)$  – средний расход исходной воды через элементарный участок,  $m^3/c$ ;

$n1$  – коэффициент гидравлического сопротивления турбулизирующего канала, Па/( $m^3/c$ ).

Рассмотрим движение фильтрата в дренажном канале. В данном случае перепад давления на мембране (давление обжатия) уменьшает гидравлический диаметр канала. Предварительные эксперименты по определению гидравлических характеристик показывают, что перепад давления вдоль направления движения потока (вдоль оси  $Ox$ ) существенно зависит от давления обжатия канала. Таким образом, связь между расходом и давлением в потоке фильтрата предлагается представить следующим уравнением:

$$\frac{1}{\left[ \frac{P_0^j + P_0^{j+1}}{2} - \frac{P^i + P^{i+1}}{2} \right]^{2/3}} \frac{P^i - P^{i+1}}{\Delta x} = n3 \frac{Q^{ij} + \frac{\Delta Q^{ij}}{2}}{\Delta y},$$

где  $\frac{P^i + P^{i+1}}{2}$  – среднее давление в потоке фильтрата, Па;

$\frac{P_0^j + P_0^{j+1}}{2}$  – среднее давление в потоке исходной воды, Па;

$Q^{ij} + \frac{\Delta Q^{ij}}{2}$  – средний расход фильтрата через элементарный участок, м<sup>3</sup>/с;

$n3$  – коэффициент сопротивления дренажного канала.

Коэффициент гидравлического сопротивления дренажного канала определяется эмпирически для каналов с конкретным наполнителем в некотором ограниченном диапазоне изменения давления обжатия и чисел. Последнее уравнение записано с учетом того, что давление в потоке фильтрата изменяется только в направлении оси  $0x$ .

Полученная система уравнений связывает между собой основные параметры процесса фильтрации при соблюдении ограничений, наложенных на эмпирические коэффициенты  $n1$  и  $n3$ . Для элементарного участка имеем:

$$P_0^j + P_0^{j+1} - P^i - P^{i+1} = n0 \frac{\Delta Q^{ij}}{\Delta x \cdot \Delta y}$$

$$\frac{P_0^j - P_0^{j+1}}{\Delta y} = n1 \frac{Q_0^{ij} - \frac{\Delta Q^{ij}}{2}}{\Delta x}$$

$$\frac{1}{\left[ \frac{P_0^j + P_0^{j+1}}{2} - \frac{P^i + P^{i+1}}{2} \right]^{2/3}} \frac{P^i - P^{i+1}}{\Delta x} = n3 \frac{Q^{ij} + \frac{\Delta Q^{ij}}{2}}{\Delta y}$$

Кроме того, учтем закон сохранения массы для элементарного участка:

$$Q_0^{ij} - \Delta Q^{ij} = Q_0^{i+1j}$$

$$Q^{ij} + \Delta Q^{ij} = Q^{i+1j}$$

Следует учитывать, что система уравнений справедлива для всех  $i \in [1..m]$  и  $j \in [1..n]$ . Когда  $i=1$ , давление в фильтратоотводящем канале  $P^i$  соответствует давлению фильтрата у торцевой стенки канала  $P_\phi^0$ , а расход фильтрата на входе в элементарный участок  $Q^{ij}$  равен 0. При  $i=m$  давление  $P^{m+1}$  соответствует давлению фильтрата в фильтратоотводящей трубке  $P_\phi$  ( $P^{m+1} = P_\phi$ ). В случае,

когда  $j=1$ , давление  $P_0^j$  соответствует давлению исходного раствора на входе в ФЭ ( $P_u$ ). При  $j=n+1$  давление равно давлению на выходе из турбулизирующего канала  $P_k$ .

Дополним данную систему уравнений зависимостями, связывающими расходы через элементарный участок с расходами через весь ФЭ:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \Delta Q_0^{ij} &= \frac{Q_\phi}{N} \\ \sum_{i=1}^m Q_0^{i1} &= \frac{Q_u}{N} \quad , \\ \sum_{i=1}^m Q_0^{in} &= \frac{Q_k}{N} \end{aligned}$$

где  $Q_\phi$  – расход фильтрата для ФЭ, м<sup>3</sup>/с;

$Q_u$  – расход исходного раствора на входе в ФЭ, м<sup>3</sup>/с;

$Q_k$  – расход исходного раствора на выходе из ФЭ, м<sup>3</sup>/с

## 4.2. Результаты расчета и сравнение с данными, полученные эмпирическим путем

Исходными данными для расчетной модели FilterMF<sup>©</sup> являются:

- характеристики мембраны ФЭ (диаметр пор, пористость, толщина);
- геометрические характеристики мембранного пакета (длина, ширина, толщина и тип турбулизатора и дренажа) и число пакетов;
- расход концентрата на выходе из ФЭ;
- давление концентрата на выходе из ФЭ;
- давление фильтрата на выходе из ФЭ.

Основные параметры, являющиеся результатом расчета:

- производительность ФЭ;
- давление исходной воды на входе в ФЭ;
- расход исходной воды на входе в ФЭ, Конверсия;
- распределение давления исходной воды по длине турбулизирующего канала, распределение давления фильтрата по длине дренажного канала, трансмембранный перепад для элементарных участков мембранного пакета;
- распределение расхода фильтрата по длине и ширине дренажного канала.

Характеристики мембраны (диаметр пор, пористость, толщина) учитываются в расчетной модели через коэффициент  $n_0$ , являющийся показателем проницаемости мембраны (чем больше  $n_0$ , тем меньше проницаемость мембраны).

Сопротивление канала исходной воды в расчетной модели изменяется в зависимости от толщины турбулизирующей сетки. Значения коэффициентов сопротивления определены эмпирически для потока в канале с продольной сеткой.

На потери давления в фильтратном канале оказывает влияние перепад давления между потоками фильтрата и концентрата (трансмембранный перепад). Разница давлений заставляет сжиматься стенки фильтратного канала, увеличивая гидравлические потери потока фильтрата. Опыты с дренажной

сеткой в условиях обжатия канала демонстрируют разное значение коэффициентов гидравлического сопротивления при обтекании сетки вдоль и поперек волокон. Продольный коэффициент сопротивления оказывается значительно меньше поперечного. Предполагается, что поток фильтрата в ФЭ движется под некоторым углом к направлению волокон. Поэтому для расчетов берется среднее значение коэффициента сопротивления  $n_3$ .

В таблице 15 представлены результаты расчета и совпадение реальных и расчетных параметров (трансmemбранный перепад (ТМП) 0,9...1,0 бар, Recovery 0,45...0,55). Относительное отклонение расчетной производительности от эмпирической величины не превышает 4 %, по давлению подачи относительная погрешность расчета менее 3 %. Ошибка расчета производительности на единицу трансmemбранного перепада не превышает 5 %. Вторая группа расчетов отличается от первой величиной трансmemбранного перепада (0,6...0,7 бар) и соотношением потока концентрата и фильтрата (Recovery 0,35...0,40). Относительная погрешность расчета производительности и давления подачи в этом случае увеличивается до 20 %.

Объяснить некоторое расхождение эмпирических и расчетных данных можно следующим. С ростом диаметра пор увеличивается проницаемость мембраны, в то время как сопротивление дренажного канала не изменяется. Следовательно, начинает расти градиент давления по длине дренажного канала и уменьшается величина трансmemбранного перепада на значительной части мембранного пакета. В некоторых участках ФЭ трансmemбранный перепад становится равным нулю. При этом средний перепад давления на ФЭ остается постоянным. Внутри фильтратного канала возникают застойные зоны, сокращающие активную площадь мембраны. Поэтому, несмотря на увеличение проницаемости мембраны, производительность пакета не увеличивается. В такой ситуации программа расчета прекращает свою работу. Но если увеличение диаметра пор сопровождать снижением коэффициента сопротивления дренажного канала  $n_3$ , то расчет продолжается и дает

завышенный результат производительности.

Все это говорит в пользу того, что на практике трансмембранный перепад на отдельных участках мембранного пакета действительно становится равным нулю. При этом регистрируемый с помощью манометров перепад давлений на мембране остается на заданном уровне (например, 1 бар). Внутри мембранных пакетов возникают застойные области, производительность падает. Следует также отметить, что величина коэффициента  $n_3$ , заложенная в расчет, видимо определяется достаточно точно. Иначе уменьшение коэффициента сопротивления дренажного канала позволило бы восстановить соответствие между теоретическим и практическим значениями производительности. Согласно результатам расчета, возникновение застойных зон характерно для рассмотренных ФЭ с диаметром пор выше 0,3 мкм при высокой пористости мембраны на уровне 20 % ( $n_0 \leq 4 \cdot 10^7$  Па с/м).

Таблица 15. Сравнение данных полученных теоретическим и эмпирическим путем.

№ элемента	Параметры расчета							
	Q ф., м³/ч		P <sub>0</sub> , бар		Q ф./ТМП, м³/(бар·ч)		ТМП, бар	
	расчет	Эксп.	расчет	Эксп.	расчет	Эксп.	расчет	Эксп.
Первая группа расчета (ТМП-0,9-1 бар, Конверсия-0,45-0,55)								
1	17,55	18,14	1,46	1,44	18,69	19,51	0,939	0,93
2	16,85	16,95	1,39	1,41	19,28	19,15	0,874	0,885
3	20,41	19,85	1,46	1,43	21,90	21,69	0,932	0,915
Вторая группа расчета (ТМП-0,6-7 бар, Конверсия-0,35-0,4)								
1	12,75	14,75	0,97	1,1	20,40	21,38	0,625	0,690
2	12,30	14,67	0,90	1,1	22,16	22,40	0,555	0,655
3	14,31	15,61	1,01	1,1	21,68	22,14	0,660	0,705

### 4.3. Выводы по Главе 4

1. Разработана математическая модель FilterMF для расчета параметров работы микрофльтрационного элемента с микропористой мембраной с диаметром поры 0,2-0,28 мкм, исходными данными, для расчета которой являются: диаметр поры, пористость, давление концентрата, расход концентрата.

2. Определены погрешности расчетных данных в математической модели в сравнении с данными полученные эмпирическим путем для микрофльтрационных элементов с различными исходными данными.

1 – ая группа элементов - трансмембранный перепад давления (ТМП) - 0,9-1 бар, соотношение потока концентрата и фильтрата (Конверсия) - 0,45 - 0,55.

2 – ая группа элементов - трансмембранный перепад давления (ТМП) - 0,6 - 0,7 бар, соотношение потока концентрата и фильтрата (Конверсия) - 0,35 - 0,4.

Для первой группы элементов - относительное отклонение для удельной производительности на единицу ТМП не превышает 5 %, по давлению исходной воды относительная погрешность расчета менее 3 %. Для второй группы элементов - относительная погрешность по давлению подачи исходной воды составила - 8 - 18 % , удельной производительности на единицу ТМП не более 5 %.

3. Определено, что в диапазоне диаметра поры 0,2-0,28 мкм микропористой мембраны в составе микрофльтрационного элемента погрешность расчета в сравнении с данными, полученных эмпирическим путем не превышает 5 %.

## **ГЛАВА 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДАННЫХ ПОЛУЧЕННЫХ ЭМПИРИЧЕСКИМ И РАСЧЕТНЫМ ПУТЕМ**

### **5.1. Рекомендации, полученные в ходе лабораторных испытаний для использования в проектировании систем промышленного назначения**

В ходе экспериментальных исследований, по получению новых данных для работы на микрофльтрационном элементе с микропористой мембраной с цилиндрической формой пор по очистке сточных и природных вод были определены наилучшие параметры работы и технологические приемы, повышающие эффективность работы, а именно селективность очистки, степень регенерации и удельной производительности. Данные по рекомендуемым параметрам и наиболее эффективным технологическим приемам и методам приведены в таблице 16.

Таблица 16. Рекомендуемые параметры работы

<b>Параметры работы</b>	<b>Значение</b>
Перепад давления при фильтрации	0,4-0,7 бар
Перепад давления при промывке	0,8-1,4 бар
Режим промывки	обратным током 45 секунд, 1 раз/45 минут
Температура среды	12-26 °С

Таблица 17. Технологические приемы и методы, повышающие эффективность работы микрофльтрационных элементов

Технологические приемы	Примечания	Показатель
Коагуляция	1.Хлорное железо (12 мг/л) 2.Оксид алюминия (2 мг/л) Время контакта- 2 – 5 минуты	-Повышение показателей очистки (мутность, цветность,SDI <sub>15</sub> ) -Повышение удельной производительности
УЗВ обработка	При проведении гидравлической промывки. Время обработки- 45 секунд	Повышение удельной производительности
Подбор дренажных и турбулизирующих сеток	Двойная дренажная сетка и одинарная турбулизирующая	Повышение удельной производительности
Подбор диаметра поры мембраны	Диаметр поры – 0,2 мкм	Повышение удельной производительности

На основании данных, полученных в ходе экспериментальных исследований, спроектированы и введены в эксплуатацию промышленные системы очистки воды, в частности:

1.Установка микрофльтрационная очистки морской воды в порту г. Сингапур – УМФ 177.

2.Установка микрофльтрационная очистки сточных вод на Московском нефтеперерабатывающем производстве.

3.Установка очистки скважинной воды для подготовки бутилированной воды в г. Астана перед подачей на системы обратного осмоса – УМФ 157.

В разделах 5.2 – 5.4 подробно описаны характеристики работы вышеприведенных установок.

Также, на текущий момент в стадии проектной разработки находится комплексная система по очистке поверхностных и сточных вод, представленная в разделе 5.5.

## 5.2. Установка очистки морской воды в порту г. Сингапур

Для проведения испытаний на морской воде в порту г. Сингапура была разработана, изготовлена и смонтирована микрофильтрационная установка УМФ – 177, состоящая из четырех параллельно работающих корпусов [98]. В каждом корпусе последовательно соединены два фильтрующих элемента диаметром 380 мм, длиной 600 мм на основе микропористых мембран с цилиндрическими порами с размером поры 0,2 мкм. На данной установке была реализована технология очистки при помощи предварительного дозирования воды коагулянтами. Технологическая схема установки представлена на рис.41.

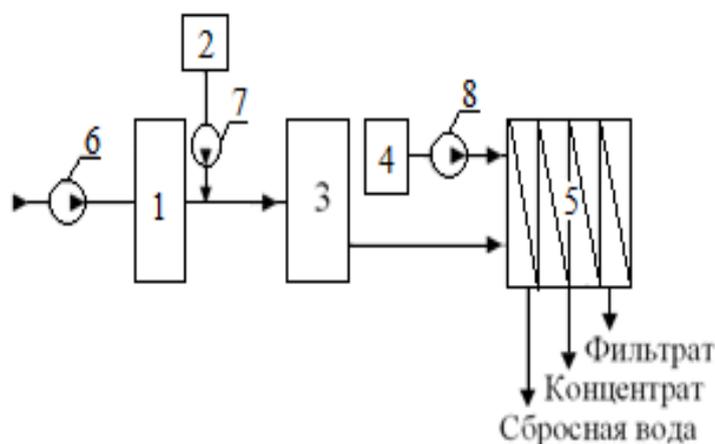


Рис.41. Технологическая схема работы установки УМФ-177.

1 – промежуточная емкость, 2 – емкость с коагулянт, 3 – дисковый фильтр, 4 – емкость промывной воды, 5 – фильтры Ф1...Ф4, 6 – насос подачи морской воды, 7 – насос-дозатор подачи коагулянта, 8 – насос подачи промывной воды.

Работа установки производилась в следующем порядке: исходная морская вода насосом под давлением подавалась в напорную емкость 1, откуда самотеком поступала на дисковые фильтры 3, где происходила очистка от грубодисперсных примесей с размером частиц 100мкм. Ввод коагулянта производился в трубопровод перед дисковым фильтром при помощи насоса дозатора. Продолжительность взаимодействия воды с коагулянт составил 5 минут. Продолжительность фильтроцикла 30 минут, выход фильтрата

составлял около 90 %. Гидравлические промывки обратным током осуществлялись каждые 30 минут в течение 45 секунд, трансмембранное давление при фильтрации 0,3 бар, трансмембранное давление при промывке 1,0 бар.

Общий вид установки микрофильтрации представлен на рис.42.



Рис.42. Общий вид микрофильтрационной установки УМФ - 177.

За период испытаний установка работала около 700 часов. На рис.43 представлена зависимость удельной производительности от времени работы. В течение первых 100 часов работы происходило стремительное падение удельной производительности – с 2500 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) до 400 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч). Выход на стабильный режим работы произошел в течение последующих 50 часов. Усредненное значение удельной производительности в период стабильной работы в период с 150 до 700 часов составило 260 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч).

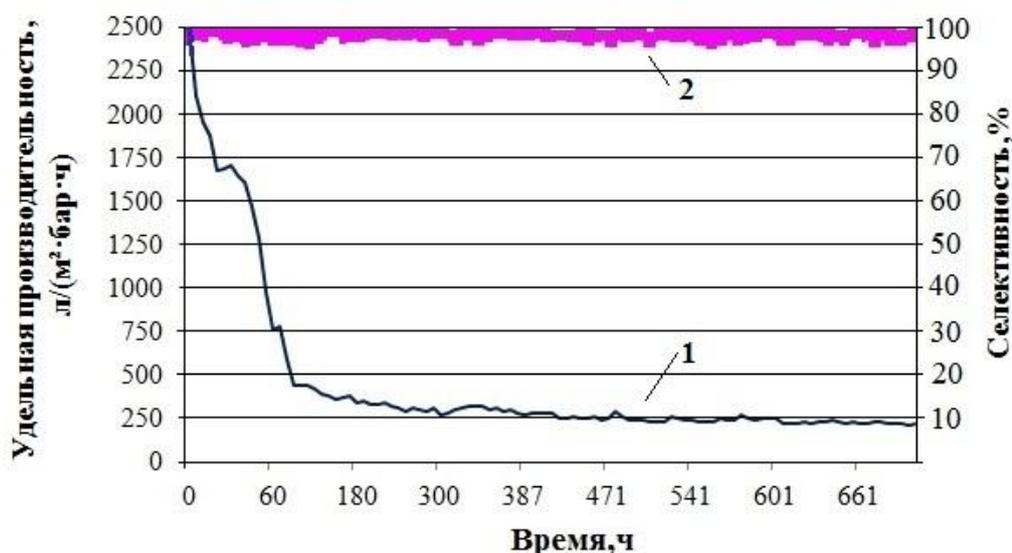


Рис.43. Показатели работы микрофльтрационной установки УМФ – 177.

1 – удельная производительность, л/(м²·бар·ч).

2 – селективность очистки по взвешенным веществам, %.

Мутность исходной воды составила – 5 - 30 NTU. Мутность фильтрата в условиях стабильной работы варьировалась от 0,08 до 0,4 NTU, средняя величина 0,24 NTU. Диапазон изменения величины  $SDI_{15}$  от 1,6 до 5,0, среднее значение 3,5.

Основное влияние на показатели процесса фильтрации оказывают трансмембранное давление при фильтрации и оптимальные условия коагуляции. Исходя из полученных в лабораторных условиях данных описание которых представлено в главе 3, в качестве коагулянта было выбрано хлорное железо, использование которого позволяет получить фильтрат более высокого качества и увеличить удельную производительность микрофльтрационного элемента в сравнении с использованием прочих реагентов.

Влияние дозы коагулянта на качество фильтрата можно оценить из нижеперечисленных результатов. Были проверены дозы хлорного железа 0,10; 0,18; 0,25 и 0,45 мг/л в пересчете на  $Fe^{3+}$ . Использование доз коагулянта 0,10...0,25 мг  $Fe^{3+}$ /л привело к низкому качеству фильтрата (мутность выше 0,5 NTU,  $SDI_{15}$  в диапазоне 4...5). Переход к дозе 0,45 мг  $Fe^{3+}$ /л обеспечил

стабильно высокое качество фильтрата (мутность  $<0,3$  NTU,  $SDI_{15}$  в диапазоне 1,2...5,0) без изменения остальных параметров процесса. Очень важно, что выбранная доза коагулянта не менялась при изменении мутности исходной воды в широком диапазоне – до 30 NTU, что, тем не менее, заметного влияния на качество фильтрата это не оказало. Следовательно, дозу  $0,45$  мг  $Fe^{3+}$ /л можно считать оптимальной для очистки морской воды данного состава в диапазоне температур от 20 до 35 °С.

Полученные показатели качества фильтрата удовлетворяют требованиям к воде, поступающей на вход обратноосмотических систем: среднее значение мутности фильтрата 0,2 NTU, среднее значение  $SDI_{15}$  3,5. Стабильное качество фильтрата обеспечивается в широком диапазоне изменения качества исходной воды:  $SDI_{15} >10$ , мутность 5...30 NTU. Получено высокое значение удельной производительности в рабочем режиме: среднее значение 260 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч). Этот показатель превышает уровень мировых аналогов. Например, в представленных характеристиках УФ модуля Kristal фирмы Hyflux с полволоконной мембраной K600 ETi-55/32 удельная производительность составляет 50 - 80 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) [34].

### **5.3. Установка очистки сточных вод на Московском нефтеперерабатывающем заводе (МНПЗ)**

Цель работы установки: Снижение экологической нагрузки на территорию, окружающую МНПЗ за счет реконструкции очистных сооружений

Основания для выполнения проектирования установки:

1. Физический и моральный износ оборудования очистных сооружений – низкая эффективность очистки
2. Большие объемы сброса соленых (1200 т соли/год) сточных вод – неоправданно высокие платы за сброс сточных вод
3. Открытые поверхности испарения - выброс вредных веществ в атмосферу 15 га производственных площадей, занятых действующими очистными сооружениями – неэффективное использование производственных площадей

Первый этап реконструкции – комплекс доочистки методом обратного осмоса:

1. Комплексная очистка сточных вод до требований к технической и котловой воде и возврат ее в производство.
2. Низкая энергоемкость и себестоимость обработки воды, компактность и простота обслуживания оборудования, полная автоматизация процесса.
3. Отсутствие жестких солевых сбросов, снижение солесодержания стока на КСА, малое количество используемых химических реагентов.

Функциональная схема установки доочистки сточных вод приведена на рис.44.

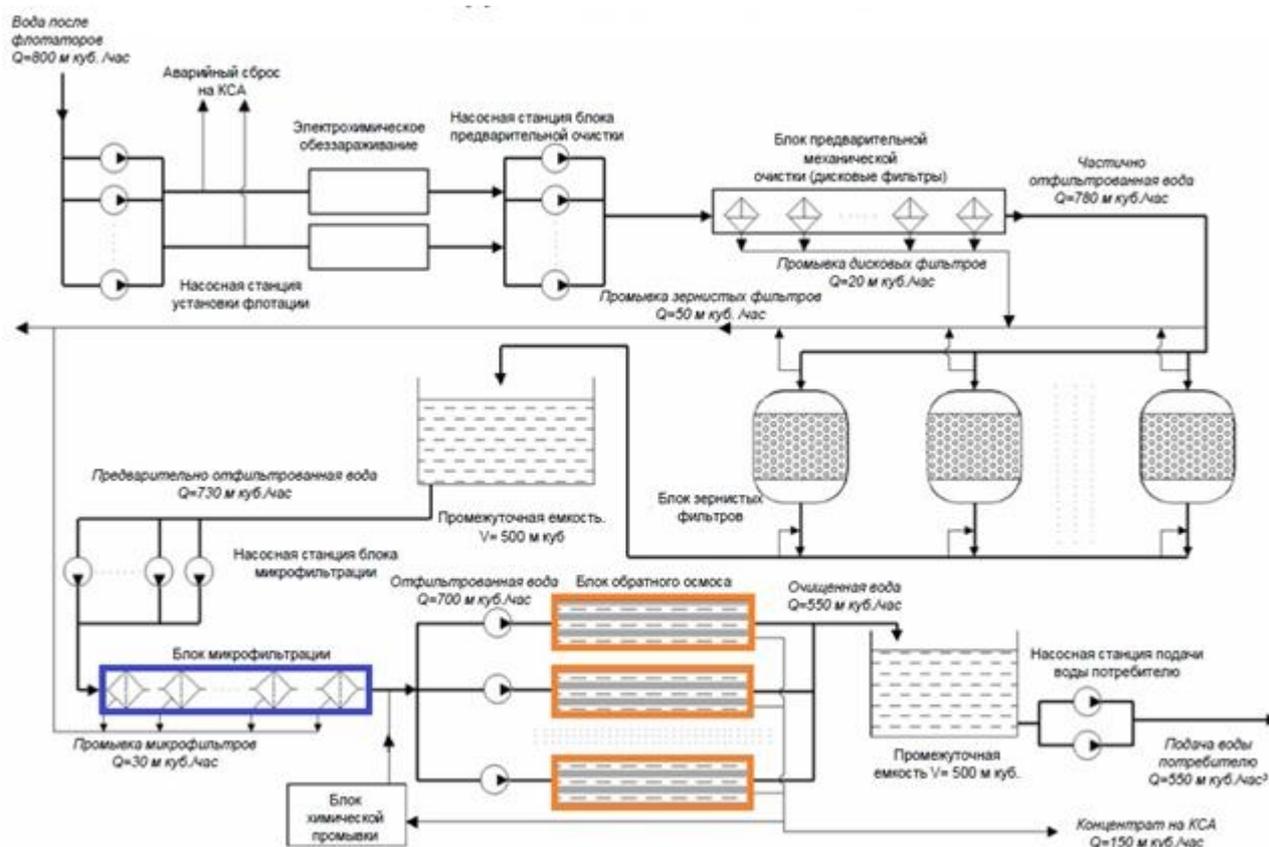


Рис.44. Технологическая схема работы системы очистки сточных вод с установкой микрофльтрации.

Микрофльтрационная установка состоит из трех модулей. В каждом из модулей состоящих из 18 корпусов по два микрофльтрационного элемента в каждом с микропористой мембраной диаметром 0,6 мкм. Производительность одного модуля составила – 10 м³/час.

Основные показатели работы установки микрофльтрации:

- Удельная производительность – 70 л/(м²·бар·час)
- Время работы – более 5000 часов
- Селективность по взвешенным веществам – 95%
- Мутность фильтрата < 0,3 NTU
- Мутность исходной воды 1- 2 NTU.

Общий вид микрофльтрационной установки приведен на рис.45 ,обратноосмотического блока на рис.46



Рис.45. Модули очистки микрофльтрационной установки.



Рис.46. Система обратного осмоса.

После работы системы были проведены исследования по изучению характера загрязнений микропористой мембраны в составе микрофльтрационного элемента. На рис.47 представлены фотографии, выполненные на электронном микроскопе JEOL JSM 6510 LV в Лаборатории Ядерных Реакций им. Г.Н.Флерова ОИЯИ в г. Дубне.

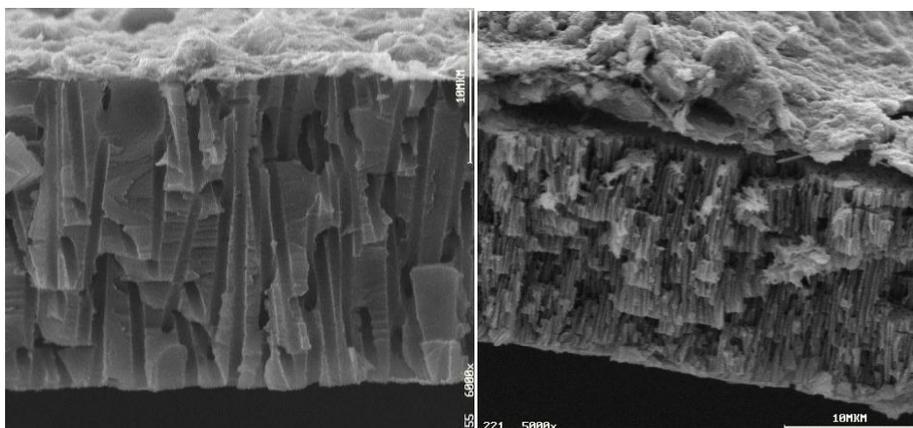


Рис.47. Скол загрязненной мембраны

#### **5.4. Установка очистки скважинной воды для подготовки бутилированной воды в г. Астана перед подачей на системы обратного осмоса**

Микрофльтрационная установка УМФ – 157 на заводе по производству бутилированной воды в г. Астана (Республика Казахстан) предназначена для глубокой очистки воды перед установкой обратноосмотического опреснения. Источник водоснабжения – заводская артезианская скважина или городской водопровод. На микрофльтрационную установку подается вода после песчаных фильтров. Состав представлен в таблице 18.

Таблица 18. Состав воды, поступающей на микрофльтрационную установку

<b>Показатели</b>	<b>Значение</b>
Мутность	1-2 NTU
Цветность	0°
Осадок	Отсутствует
SDI <sub>5</sub>	До 20
SDI <sub>15</sub>	9-10
Общее микробное число	0
Общие колиформные бактерии	0
Термотолетарные колиформные бактерии	0

Состав воды в артезианской скважине в г. Астана сопоставим с показателями скважинной воды в черте г. Москва и имеет низкую мутность (1 - 2 NTU), в большинстве случаев такая вода не соответствует требованиям к воде поступающая на последующее обессоливание методом обратного осмоса. Для моделирования работы системы был проведен эксперимент по фильтрации скважинной воды г. Москвы на лабораторной установке с показателями мутности исходной воды 23 - NTU. Результат экспериментов представлен на Рис.47.

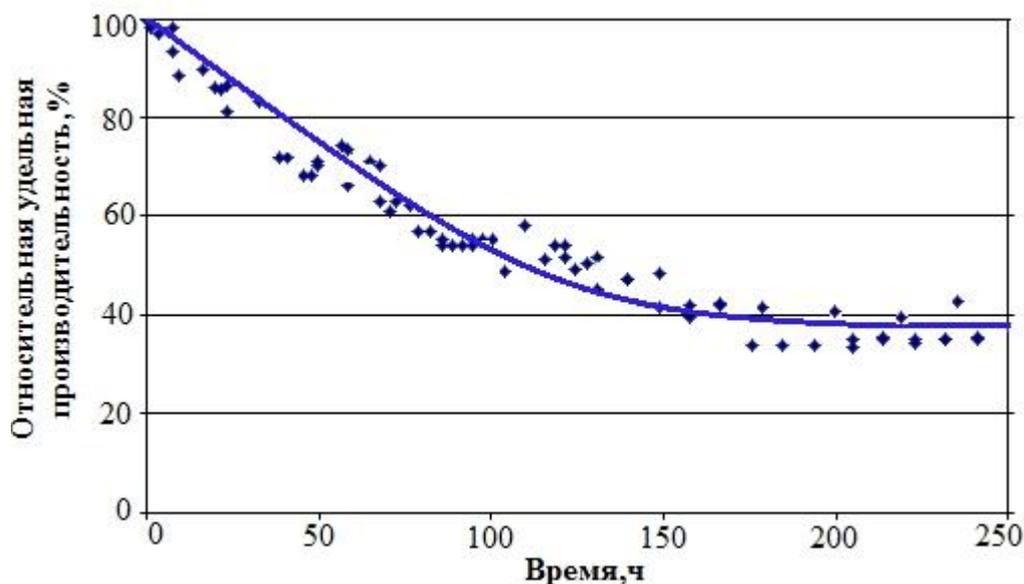


Рис.48. Показатели работы микрофльтрационного элемента на скважинной воде.

Как видно, из рисунка наблюдается существенное падение удельной производительности в начальные 200 часов работы и стабилизация в дальнейшем на всем промежутке времени.

Микрофльтрационная установка, схема которой представлена на рис. , состоит из 3 корпусов, в каждом из которых размещено по 2 последовательно соединенных фильтрующих элемента с мембраной с цилиндрической порой 0,2 мкм. Исходная вода из емкости исходной воды после песчаных фильтров насосом Н1 подается на обработку в микрофильтры Ф1, Ф2, Ф3. В каждом корпусе содержится по 2 последовательно соединенных микрофльтрационных элемента рулонного типа с микропористой мембраной. Фильтрат из микрофильтров под остаточным напором подается в заводскую емкость. Концентрат из микрофильтров Ф1 – Ф3 под остаточным напором направляется в канализационную сеть.

Общий вид установки представлен на рис.49.

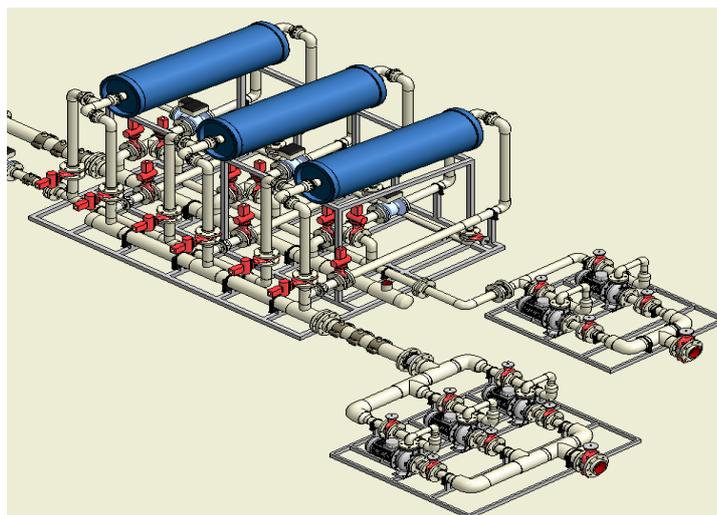


Рис.49. Общий вид микрофильтрационной установки УМФ – 157.

В процессе проведения пуско-наладочных работ был выбран следующий режим работы микрофильтрационной мембраны: фильтрация при трансмембранном давлении около 0,7 бар, фильтратная промывка при трансмембранном давлении 1,4 бар. Результаты работы микрофильтрационной установки представлены на рис. Установка вышла на стационарный режим работы с удельной производительностью микрофильтрационной мембраны на уровне 160...190 л/(м<sup>2</sup>·бар·ч) и проработала в нем в течение нескольких месяцев. Селективность очистки мембраны по взвешенным веществам составляла около 80 %, мутность фильтрата <0,2 ед. NTU. Гидравлическая промывка обратным током была достаточно эффективна и обеспечивала прирост удельной производительности в первый момент времени 20 – 30 %.

Показатели работы микрофильтрационной установки представлены на рис.50.

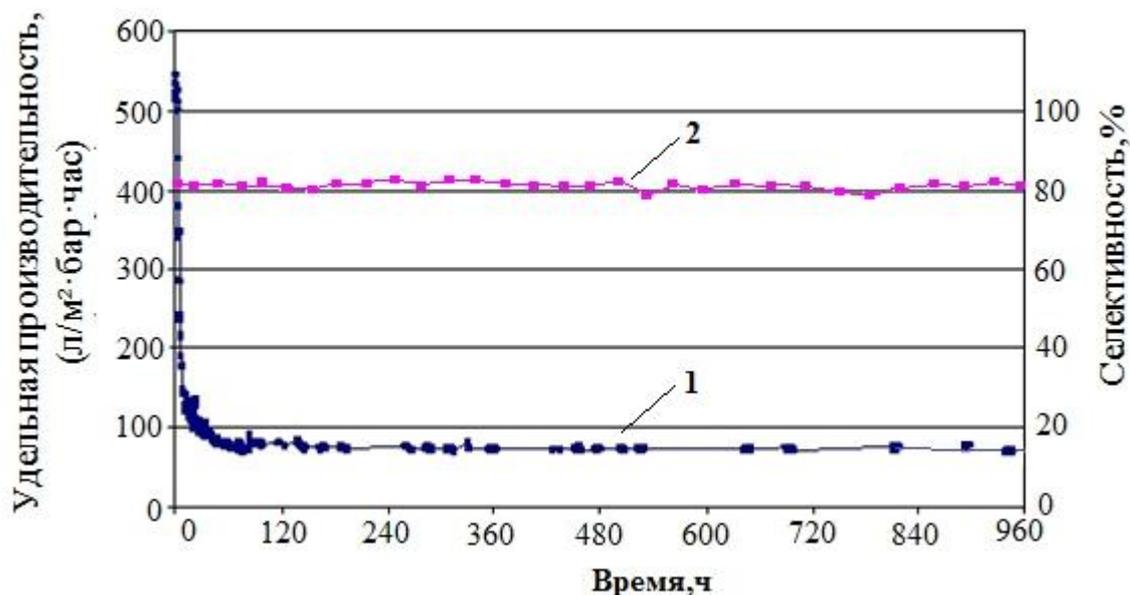


Рис.50. Показатели работы микрофльтрационной установки УМФ – 157.

1- Удельная производительность, л/(м²·бар·ч).

2- Селективность очистки по взвешенным веществам, %.

Таким образом, показана возможность очистки воды с низкими показателями мутности и цветности методом микрофльтрации с использованием микрофльтрационной мембраны с номинальным диаметром пор 0,2 мкм до качества, удовлетворяющего требованиям к воде, поступающей на обратноосмотические мембраны с удельной производительностью в стационарном режиме на уровне ~ 80 л/(м²·бар·ч).

## 5.5. Автономная комплексная установка по очистке природных и сточных вод

На данный момент на стадии пуско - наладочных работ находится автономная комплексная установка для очистки природных и сточных вод с содержанием солей до 45 г/л, в которой присутствует предварительная обработка воды при помощи микрофилтрационного блока с возможностью применения картриджных элементов и элементов рулонного типа на основе микропористых мембран.

Принципиальная гидравлическая схема представлена на рис.51.

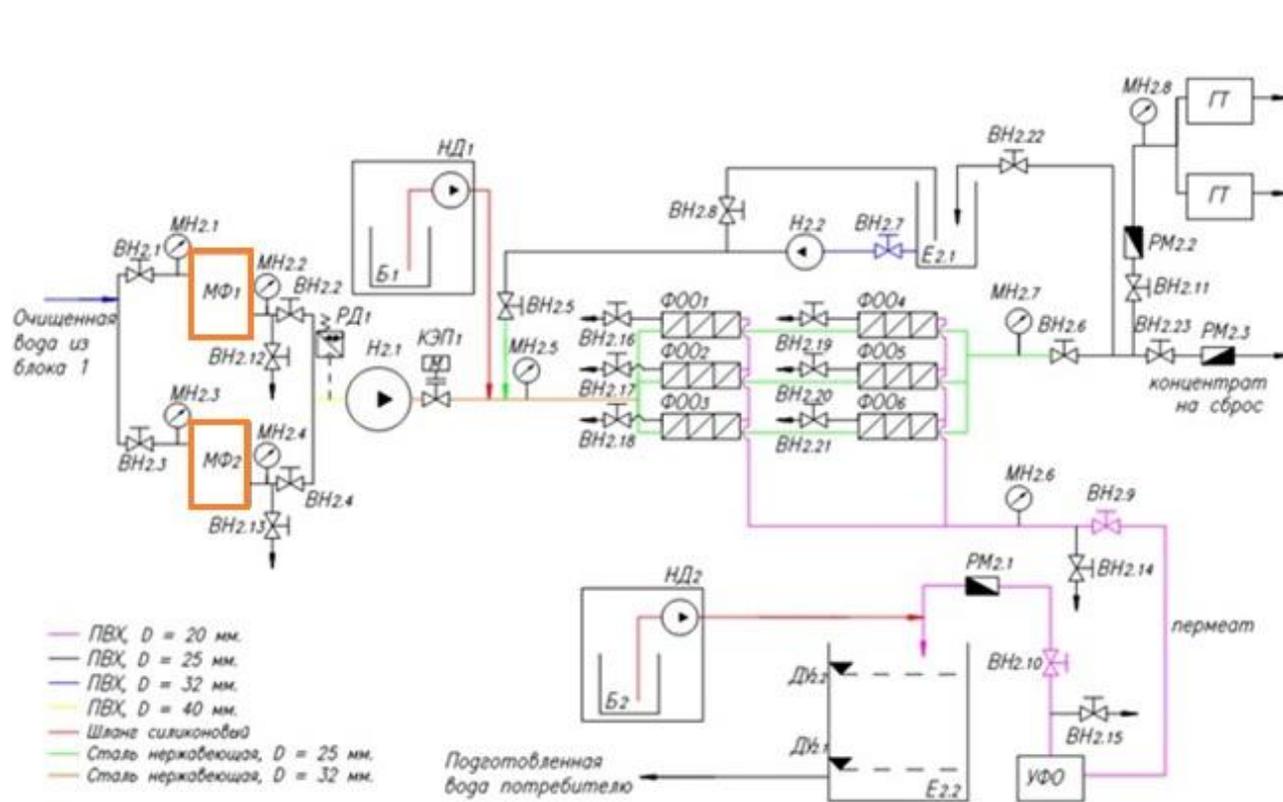


Рис.51. Принципиальная гидравлическая схема работы комплексной установки.

Технологическая схема установки включает в себя несколько стадий очистки:

1. Предварительная обработка воды от мелкодисперсных взвешенных и коллоидных примесей, может, осуществляется, как при помощи микрофльтрационных элементов картриджного так и рулонного типов на основе микропористых мембран (на схеме МФ1, МФ2). Возможность дооснащения микрофльтрационных элементов рулонного типа ультразвуковым модулем для проведения регенерации существует.

2. Обессоливание воды при помощи обратноосмотических мембран 4040 фирмы РМ – Нанотех для очистки воды с концентрацией солей до 45 г/л (на схеме ФОО1 – ФОО6).

3. УФ – обеззараживание (УФО) обработанной воды для удаления бактерий, вирусов и прочих микроорганизмов.

Микрофльтрационный блок очистки природных и сточных вод представлен на рис.52, опреснительный блок на рис.53.



Рис.52. Микрофльтрационный блок автономной опреснительной установки.



Рис.53. Обратноосмотический блок автономной опреснительной установки.

Основные технические характеристики автономной комплексной установки представлены в таблице 19 .

Таблица 19 . Основные технические характеристики комплексной установки

Параметр	Единица измерения	Значение
Температура исходной воды	°С	+2 до +28
Производительность	м <sup>3</sup> /час	2
Солесодержание исходной воды	мг/л	45000
Установленная мощность оборудования, не более	кВт	12

Ввод в эксплуатацию намечен на конец 2016 года.

## 5.6. Выводы по главе 5

По результатам полученных экспериментальных данных, на комплексной лабораторной установке с микрофльтрационным элементом на основе микропористых мембран с диаметром поры 0,2 мкм, были разработаны технологические схемы работы и введены в эксплуатацию такие промышленные системы по очистке воды различных составов как:

-Установка очистки морской воды в порту г. Сингапур УМФ – 177

-Установка очистки сточных вод на Московском нефтеперерабатывающем заводе (МНПЗ).

-Установка очистки скважинной воды для подготовки бутилированной воды в г.Астана перед подачей на системы обратного осмоса.

-Автономная комплексная установка по очистке природных и сточных вод.

Эксплуатационные характеристики, полученные в ходе применения систем очистки, сопоставимы или в некоторых случаях превышают существующие мировые аналоги [10, 34, 99, 100, 101]. Очистке были подвергнуты многокомпонентные сточные воды нефтехимического производства, морская вода с концентрацией солей 34 г/л, а также пресноводная скважинная вода с мелкодисперсными взвешенными частицами в составе.

Вышеперечисленные микрофльтрационные промышленные системы работают и в настоящее время за исключением автономной комплексной установки, ввод в эксплуатацию которой запланирован на конец 2016 года.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Усовершенствована конструкция микрофльтрационного элемента рулонного типа на основе нового класса микропористых мембран с высокой, удельной производительностью, позволяющая применять механизм обратных промывок, воздействие ультразвуковых волн в процессе работы для повышения показателей работы в сравнении с существующими мировыми аналогами.

2. Получены новые данные по влиянию воздействия различных технологических растворов на прочностные показатели микропористых мембран.

3. Оптимизированы технологические параметры работы микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран.

4. По сравнению с существующими аналогами улучшены показатели работы микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран по следующим показателям: селективность по цветности (97 – 98 %), мутность фильтрата по показателю цветность – 2°, удельная производительность промышленных систем – 250 л/(м<sup>2</sup>·бар·час). Селективность по мутности составляет – 95 – 99 %, индекс плотности осадка  $SDI_{15} < 5$ , что удовлетворяет требованиям к показателям воды для подачи на системы обратного осмоса.

5. Доказано, что применение ультразвукового воздействия в процессе работы увеличивает показатель удельной производительности микрофльтрационного элемента на основе микропористых мембран не менее чем на 30%, и может быть использовано в качестве альтернативы применения регенерации мембран химическими методами.

6. Разработана математическая расчетная модель, позволяющая сравнивать данные, полученные эмпирическим и расчетным путем.

7. Даны рекомендации по параметрам, технологическим приемам и методикам работы микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран, использованные при создании микрофльтрационных систем промышленного назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.А.Тверской. "Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны. Учебное пособие.2008.
2. А.В.Десятов, Н.Е.Кручинина. "Мембранные методы очистки природных и сточных вод". Методические материалы для курсовых и дипломных проектов.2012.
3. Ю.И.Дытнерский "Обратный осмос и ультрафильтрация".1978.
4. Chen Y., Dong B.Z., Gao N.Y, Fan J.C. (2007). Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane. *Desalination*, 207, 181–188.
5. Zularisam A.W., Ismail A.F., Salin R. Behaviors of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment – a review. *Desalination* 194 (2006) 211 – 231.
6. 13.Carrol T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.F. The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Res.*, V. 34, 11 (2000) 2861 – 2868.
7. Song L.,Elimelech M. Theory of Concentration Polarization in Crossflow Filtration.*Journal of Chem. Soc.Faraday Transactions*. V.91. №19. 1995. P.3389-3398.
8. Maartens A., Swart P., Jacobs E.P. Feed water treatment: methods to reduce membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science* 163 (1999) 51 – 62.
9. Shafer A.I., Fane A.G., Wait T.D. Fouling effect on rejection in the membrane filtration of natural waters. *Desalination*, 131 (2000) 215 – 224.
10. [Электронный ресурс] URL: <http://www.kaufmanntec.ru/images/ultra.pdf> (дата обращения - 01.02.2014)
11. Юрчевский Е. Б., Первов А. Г., Андрианов А. П. Перспективы использования мембранных технологий водоподготовки для предотвращения загрязнения пароводяных трактов ТЭС органическими примесями природной воды // *Теплоэнергетика*. 2006. № 8, 2–9.

- 12.[Электронный ресурс] URL: [http://www.mediana-filter.ru/kh5\\_7.html](http://www.mediana-filter.ru/kh5_7.html)  
(дата обращения-15.03.2014).
13. [Электронный ресурс] URL:  
[http://membranes.com/index.php?pagename=app\\_reports](http://membranes.com/index.php?pagename=app_reports).  
(дата обращения - 15.03.2014).
14. [Электронный ресурс] URL:  
<http://www.lamotte.com/en/blog/test-factors/91-what-is-turbidity>.  
(дата обращения-15.03.2014).
15. [Электронный ресурс] URL: [http://www.mediana-filter.ru/kh5\\_7.html](http://www.mediana-filter.ru/kh5_7.html)  
(дата обращения-15.03.2014)
- 16.Первов А.Г.Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: Издательство АСВ.2009.С.28-44.
- 17.[Электронный ресурс] URL: [http://www.mediana-filter.ru/kh\\_add1.html](http://www.mediana-filter.ru/kh_add1.html)  
(дата обращения-15.03.2014).
18. [Электронный ресурс] URL:  
<http://www.anchem.ru/literature/books/muraviev/017.asp>  
(дата обращения-15.03.2014)
19. Т.Е.Митченко, Е.М.Светлейшая. Основные пути повышения эффективности удаления гуминовых веществ из воды методом ультрафильтрации//Вода и водоочистные технологии.2011.№3.С.16-26.
20. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика / пер. с англ. под ред. акад. Б. П. Никольского и проф. М. М. Шульца. — 2 изд. — Л. : Химия, 1972.
21. Dow Liquid Separations. FILMTEC® Reverse Osmosis Membranes. Technical Manual. January 2004. P.10-14.
22. Lipp P., Witte M., Baldauf G., Povorov A.A. Treatment of reservoir water with a backwashable MF/UF spiral wound membrane. Desalination 179 (2005) 83 – 94.
- 23.Alyson Sagle and Benny Freeman.Fundamentals of Membranes for Water Treatment.2008.

[Электронный ресурс] URL:

[http://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered\\_reports/doc/r363/c6.pdf](http://www.twdb.texas.gov/publications/reports/numbered_reports/doc/r363/c6.pdf)

(дата обращения - 15.03.2014)

24. D. Bing-zhi\_, C.Yan, G.Nai-yun, F. Jin-chu.Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane. Journal of Environmental Sciences 19(2007) 278–283.

25. J.A. Howell, Future of membrane and membrane reactors in green technologies and for water reuse.Desalination, 162 (2004) 1–11.

26. S.J.Judd, P.Hillis.Optimisation of combined coagulation and microfiltration for water treatment. Wat. Res.2001.№12. P. 2895-2904.

27. А.Г.Первов, А.П.Андрианов. Метод ультрафильтрации в современном водоснабжении. Проблемы и перспективы. Сантехника.2006.№5.

28. [Электронный ресурс] URL: <http://synderfiltration.com/microfiltration/spiral-wound-elements/>

(дата обращения - (07.05.2014).

29.[Электронный ресурс] URL: <http://www.kochmembrane.com/PDFs/Data-Sheets/Spiral/MF/mfk-603-mf-elements-datasheet.aspx>

(дата обращения - (07.05.2014).

30. М.Мулдер. Введение в мембранную технологию. М : Мир.1999.С.391-409.

31.А.Б.Ярославцев. Мембраны и мембранные технологии.М:Научный мир.2013.

32.Андрианов А.П., Первов А.Г. Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод//Серия: Критические технологии. Мембраны 2003.№ 2(18).С3-22.

33.Kerry J.Home, Mark M.Clark.Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural water.Environ.Sci.Technol.36(2002).3571-3576.

34.[Электронный ресурс] URL: <http://www.hyfluxmembranes.com/images/documents/brochures/kristal-eng.pdf>

(дата обращения-07.05.2014)

35. Kerry J. Home, Mark M. Clark. Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural water. *Environ. Sci. Technol.* 36(2002)3571-3576.
36. Leos J. Zeman and Andrew L. Zydney, Marcek Dekker. Microfiltration and ultrafiltration: Principles and applications. *Journal of Membrane Science*. V134. Issue 2. (1997). P. 273-274.
37. [Электронный ресурс] URL: <http://www.desware.net/Sample-Chapters/D02/D06-014.pdf>  
(дата обращения-12.06.2014)
38. Fan L., Harris J.L., Roddick F.A. Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of MF membranes. *Booker Water Res*, 2001, vol. 18, no. 35, pp. 4455-4463.
39. Cho J., Amy G., Pellegrino J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 164, pp. 89-110. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00176-3.
40. Barton E., Moustier S., Bottero J.Y., Moulin P. Coagulation and UF: understanding of the key parameters of the hybrid process. *J. of Membr. Sci*, 2008, 325, pp. 520- 527. doi:10.1016/j.memsci.2008.07.054.
41. Shengji X., Xing L., Qiaoli Zh Ultrafiltration of surface water with coagulation pretreatment by streaming current control. *Desalination*, 2007, no. 204, pp. 351 - 358. doi: 10.1016/j.desal.2006.03.544.
42. *Desalination*, 159 (2003) 1-9. L. Mo and X. Huang. Fouling characteristics and cleaning strategies in coagulant-microfiltration combination process for water purification.
43. Свитцов А.А., Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛиПринт, 2007. С.19-58.
44. Thorsen T. Concentration polarization by natural organic matter (NOM) in NF and UF. *J. Membr. Sci.*, 233 (1-2) (2004). P. 79 – 91.
45. Андрианов А.П. Первов А.Г. оптимизация процесса очистки воды с

использованием ультрафильтрации. Водоснабжение и Сан. Техника – Водоснабжение и санитарная , 2003, № 6.

46. Dal-Cin M.M., McFellan F., Striez C.N., Tam C.M. et al. Membrane performance with pulp mill effluent: relative contribution of fouling mechanisms. *J. Membr. Sci.*, 120 (1996) 273.

47. Chen H., Kim A.S. Prediction of permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspension: a radial basis function neural network approach. *Desalination* 192 (2006) 415 – 428.

48.A. Nabe, E. Staude and G. Belfort, Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane and fouling by BSA solutions. *J. Membr. Sci.*, 133(1997) 57–72.

49.Yiantsios S.G., Sioutopoulos D., Karabelas A.J. Colloidal fouling of RO membranes: an overview of key issues and efforts to develop improved prediction techniques. *Desalination* 183 (2005) 257 – 272.

50. J.A. Nilson and F.A. DiGiano, Influence of NOM composition on nanofiltration. *J. AWWA.*, 88(5).1996.P.53–66.

51. J.G. Wijmans, S. Nakao and C.A. Smolders, Flux limitation in ultrafiltration — osmotic pressure model and gel layer model, *J. Membr. Sci.*, 20 (1984) 115–124

52. P. Bacchin, D. Si-Hassen, V. Starov, M. J. Clifton, P. Aimar. A unifying model for concentration polarization, gel-layer. formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions. *Chem.Eng.Science*. 2002. № 57. P.77-91.

53.Briant P.L.T. Concentration polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection// *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1965, V.4, No. 4, P. 439–445.

54.W. Richard Bowen, Frank Jenner.Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles:an assessment and review.*Adv.in Colloid and Int.Science*,56(1995).P.141-200.

55. Cho J., Amy G., Pellegrino J. Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 164, pp. 89-110. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00176-3.
56. Wiesner M. R., Aptel P. Mass transport and permeate flux and fouling in pressure driven process. *AWWA. Water Treatment: Membr. Proc.* McGraw-Hill, New York, 1996.
57. Баранов А.Е., Казанцева Н.Н., Ландырев А.М., Филатов Н.И., Федотов Б.Т. Интенсификация мембранного процесса очистки воды высокочастотными полями. *Водоочистка, Водоподготовка, Водоснабжение* 2010, №12(36). С.34-39.
58. P. Vacchin, P. Aimar and V. Sanchez. Influence of surface interaction on transfer during colloid ultrafiltration. *J. Membr. Sci.*, 115 (1996) 49–63.
59. R.M. Mcdonogh, A.G. Fane and C.J.D. Fell, Charge effects in the cross-flow filtration of colloids and particulates, *J. Membr. Sci.*, 43 (1989) 69–85.
60. Lin C., Lin T., Hao O.J. Effects of humic substance characteristics on UF performance. *Water Res.*, 1999, vol. 4, no. 34, pp. 1097-1106.
61. Jones K. L., C. R. O' Melia Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effect of pH and ionic strength. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol.165, pp. 31- 46. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00218-5.
62. S. Nakatsuka, L. Nakate and T. Miyano, Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fibremembranes. *Desalination*, 106 (1996) 55–61.
63. K.L. Jones and C.R. O' Melia, Protein and humic acid adsorption onto hydrophilic membrane surfaces: effect of pH and ionic strength. *J. Membr. Sci.*, 165.2000.P. 31–46.
64. J. Cho, G. Amy and J. Pellegrino, Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane, *J. Membr. Sci.*, 164 (2000) 89–110.
65. J.M. Laine, J.P. Hagstrom, M.M. Clark and J. Mallevalle, Effect of ultrafiltration membrane composition. *J. AWWA*, 81(11) (1989) 61–67.

66. Bowen W.R., Jenner F. Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review. *Advances Colloid Interf. Sci.*, 56 (1995).P. 141 – 200.
67. Van den Berg G.B., Racz I.G., Smolders C.A. Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. № 47(1989).PP.25-51.
68. A. Sagiv, R. Semiat. Backwash of RO spiral wound membranes. *Desalination* 179(2005), 1-9.
69. Ладыгин К.В. Диссертация. Ультразвуковая очистка обратноосмотических мембран при обезвреживании фильтрата полигонов твердых бытовых отходов. 2015.
70. Jianxin Li, R.D. Sanderson, E.P. Jacobs. Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent. *Journal of Membrane Science*. V 205. № 1-2. 2002. PP. 247-257.
71. D. Feng, J.S.J. van Deventer, C. Aldrich. Ultrasonic defouling of reverse osmosis membranes used to treat wastewater effluents. *Separation and Purification Technology* 50 (2006) P. 318–323.
72. [Электронный ресурс] URL: <http://www.lenntech.com/membrane-cleaning.htm> (дата обращения - (15.08.2014)).
73. Lahoussine-Turcaud V, Wiesner M.R. Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water. *J.A.W.W.A*, 1990, no. 12, pp. 82- 87.
74. L. Mo, X. Huang. Fouling characteristics and cleaning strategies in a coagulation-microfiltration combination process for water purification. *Desalination*, 159(2003).P.1-9.
75. M.R. Wiesner, M.M. Clark and J Mallevalle, Membrane filtration of coagulated suspension. *J. Environ. Eng.*, 115 (1) (1989) 20-40.
76. Патент РФ № 2472575 “Рулонный фильтр”.
77. Патент РФ № 2310500 “Способ изготовления сепарационного устройства, применяемого для отделения частиц от жидких и газообразных сред, и способ отделения частиц от жидких и газообразных сред”.

78. Патент США № № 6.565.747 “Мембранный элемент спирального типа”.
79. Патент США № 6.540.915 “Противомикробная полупроницаемая мембрана”
80. I.M. Ymazaki, R. Paterson, L.P. Geraldo. A new generation of track etched membranes for microfiltration and ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. 118(1996). PP.239-245. Part 1. Preparation and characterization.
81. A. Adach, S. Wronski, M. Buczkowski, W. Starosta, B. Sartowska. Mechanism of microfiltration on the rotating track membrane. *Separation and Purification Technology*. 26 (2002). PP.33-41.
82. [Электронный ресурс] URL: <http://filter-systems.com/ru/trekovaya-membrana-v-vodyanom-filtre.html#cb/>  
дата обращения - (11.09.2015).
83. [Электронный ресурс] URL: <http://me-system.ru/membrany/tehnologiya-izgotovleniya-membran/metody-polucheniya-polimernyh-membran/>  
дата обращения - (11.09.2015).
84. P. Apel. Track etching technique in membrane technology. *Radiation Measurements*. 34(2001). 1-5., PP.559-566.
85. Патент РФ № 2056150 “Способ изготовления полипропиленовых трековых мембран”.
86. A. Schafer, R. Mauch, T.D. Waite and A.G. Fane, Charge effects in the fractionation of natural organics using ultrafiltration, *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 2572–2580.
87. N. Lee, G. Amy, J.P. Croue and H. Buisson. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Res.*, 38 (2004) 4511-4523.
88. Dr. Craig Bartels, Dr. Mark Wilf, (2002), “Selective Color Removal Nanofiltration Membrane for the 7 MGD Irvine Ranch Water Treatment Project”, Hydranautics, Oceanside.
89. C Bartels, M. Hirose, and H. Fujioka, April 2007, “Performance advancement in the spiral wound RO/NF element design”, EDS Conference, Halkidiki, Greece.

- 90.[Электронный ресурс] URL:  
<http://www.porexfiltration.com/espanol/downloads/lime-softening-case-study/>  
дата обращения - (20.10.2015).
- 91.“Spiral wound modules and spacers, Review and analysis”, J. Schwinge, D.E.Neal,Wiley, D.F. Fletcher, and A.G. Fane, JMS 242 (2004) 129-153.
92. [Электронный ресурс] URL:  
<http://synderfiltration.com/products/membrane-technology/>  
дата обращения - (22.10.2015).
- 93.C.Wang, A.Weil, H.Wu,F.Qu, W.Chen,H.Liang,G.Li.Application of response surface methodology to the chemical cleaning process of ultrafiltration membrane.Chinese Journal of Chemical Engineering.V.24.5.2016.PP.651-657.
- 94.[Электронный ресурс] URL:[http://www.mediana-filter.ru/osmos\\_clear.html](http://www.mediana-filter.ru/osmos_clear.html)  
(дата обращения - (22.10.2015).
- 95.Pearce G.K. The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications. Desalination 203 (2007).PP. 286 – 295.
- 96.B.Lee,K.Choo,D.Chang,S.Choi.Optimizing the coagulant dose to control membrane fouling in combined coagulation/ultrafiltration systems for textile wastewater reclamation. Journal of Chemical Engineering .V. 155 . 1 – 2 . (2009).P.101-107.
97. Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Ландырев А.М. Методы повышения удельной производительности микрофльтрационных элементов на основе микропористых мембран при очистке сточных вод. ВОДА, ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ. 2016,№7,стр.23-29.
98. Десятов А.В, Кручинина Н.Е., Ландырев А.М. Высокопроизводительные микропористые мембраны в технологиях опреснения морской воды. ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ.2016. Т. 59. № 7. С. 75-79.
- 99.Halpern D.F., McArdle J., Antrim B. UF pretreatment for SWRO: pilot studies. Desalination, 182 (2005) 323 – 332.

100. Cote P., Siverns S., Monti S. Comparison of membrane-based solutions for water reclamation and desalination. *Desalination* 182 (2005) 251 – 257.
101. Venkidachalam G., Murugasu D. Effectiveness of ultrafiltration as pretreatment method in RO desalination of tropical waters. *IDA World Congress 2005: SP05-145*.