

УДК 622.7:658.5.011.56

Ю.В.ШАРИКОВ, д-р техн. наук, профессор, *yvshar@mail.ru*

Р.Д.ПАВЛОВ, канд. техн. наук, ассистент, *yvshar@mail.ru*

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

Yu.V.SHARIKOV, Dr. in eng. sc., professor, *yvshar@mail.ru*

R.D.PAVLOV, PhD. in eng. sc., assistant lecturer, *yvshar@mail.ru*

National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

МЕТОДЫ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ ОБОРОТНЫХ ВОД ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Рассмотрены основные особенности очистки оборотных вод промышленных предприятий, содержащих растворенные соли металлов. Показано, что применение мембранных методов очистки позволяет удалить растворенные металлы из оборотных вод, довести содержание солей до нормированных показателей. Применение этого метода не требует таких больших затрат энергии, как использование выпаривания. Проведен анализ процесса мембранный очистки, получена математическая модель процесса очистки, предложен алгоритм ее решения и приведены результаты расчета поля концентраций и давлений в мембранным элементе.

Ключевые слова: оборотные воды, мембранные методы очистки, обработка осадков, математическое моделирование.

METHODS FINE PURIFICATION OF CIRCULATING WATER FOR INDUSTRY

Main features of purification of recycled water of industrial enterprises have been considered. It has been shown that using membrane methods of purification allows to remove of dissolved metals salts from recycled water and to bring their concentration to standardized level. Using this method doesn't require such large energy consumption as evaporation method. The analyze of membrane purification methods have been fulfilled. Mathematical model of this process has been developed. The solution algorithm has been developed and some results of simulation of membrane purification have been presented.

Key words: recycled water; membrane methods purification; sedimentations treatment; mathematical modelling.

В оборотных и сточных водах промышленных предприятий часто содержатся растворенные соли металлов. Для извлечения таких солей, если они присутствуют в больших количествах, применяют обычно реагентные методы очистки, позволяющие перевести соли некоторых металлов в осадок и удалить их фильтрованием. Однако применение таких методов не всегда рационально, так как реагентные методы обладают селективным действием и в случае нали-

чия смеси многих солей, находящихся в небольших концентрациях, такой метод неэффективен. Особенно это относится к оборотным водам металлургических предприятий, которые содержат многие соли металлов в небольших концентрациях, которые могут увеличиваться при использовании их в качестве оборотных. Для этих целей в последнее время стали все чаще использовать мембранные методы очистки, позволяющие извлекать растворенные соли.

Применение полупроницаемых мембран может дать значительный эффект в сложившихся традиционных производствах и открывает широкие возможности для создания простых, малоэнергоемких и экологически чистых технологических систем [6, 7].

С точки зрения технологических возможностей различают мембранные для микрофильтрации, ультрафильтрации, нанофильтрации и обратноосмотические мембранны (ОО). В этом ряду размер пор уменьшается, а рабочее давление растет [15]. Микрофильтры имеют наиболее крупные поры диаметром от 10 до 100 мкм, им требуется избыточное давление до 0,1-0,5 МПа. Ультрафильтрационные мембранные имеют менее крупные поры (от 1 до 0,05 мкм) и работают обычно при разности давлений 0,1-1 МПа. Они применяются, если не требуется корректировка солевого состава воды. Нанофильтрационные мембранные элементы (МЭ) с порами 5-50 нм или 0,005-0,05 мкм используют для умягчения воды с повышенной жесткостью. Одновалентные ионы (Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^-) задерживаются слабо, в среднем не более 10-30 %. Рабочее давление нанофильтрации обычно не превышает 0,5-1,5 МПа. ОО-мембранные имеют поры диаметром менее 0,005 мкм, работают при давлениях до 10 МПа и позволяют осуществлять глубокое обессоливание, или деминерализацию [3]. Их применяют для получения сверхчистой воды для производственных нужд, а также для осуществления кругового оборота воды внутри предприятия, причем степень обессоливания (селективность) составляет обычно не менее 92-97 % [1]. ОО нередко используют вместо дистилляции для получения высококачественной воды. Одно из главных преимуществ ОО заключается в значительной экономии энергии, поскольку дистилляция требует большого расхода тепла. Энергетические затраты в случае ОО составляют лишь 25 % тех, что идут на дистилляцию.

Задерживающая способность мембранных характеризуется номинальной отсекаемой молекулярной массой (НОММ) [2]. Величина задержки, определяемая НОММ, означает, что 90 % сферических незаряженных молекул данной молекулярной массы будут задержаны.

Мембранные ОО имеют значения НОММ = 50÷500, у мембранных для ультрафильтрации НОММ = 1000÷10000 [2].

Основными закономерностями процессов мембранных разделений являются следующие [1, 2, 5]:

1. Поток фильтрата прямо пропорционален площади поверхности мембранны.

2. Поток фильтрата увеличивается при возрастании давления, приложенного к входному потоку [8, 9].

3. Поток фильтрата увеличивается при росте температуры воды приблизительно в пропорции 3 %/1 °C и, наоборот, в такой же пропорции падает со снижением температуры. Это вызвано изменением вязкости воды.

4. Поток фильтрата снижается при повышении $K_{\text{вых}}$ (коэффициент выхода фильтрата). Рост $K_{\text{вых}}$ фильтрата будет приводить к увеличению концентрационной поляризации, тем самым к увеличению осмотического давления и, соответственно, к снижению потока фильтрата.

5. Селективность мембранных разделений снижается при увеличении температуры входного потока. Селективность характеризует процент содержания солей в концентрате относительно содержания солей во входной воде [12, 13].

6. Селективность мембранных разделений снижается при повышении $K_{\text{вых}}$. $K_{\text{вых}}$ характеризует процент выхода фильтрата по отношению к потреблению входной воды и в основном зависит от вида входной воды и требуемого качества фильтрата. Обычно для предварительно очищенной воды $K_{\text{вых}}$ находится в пределах от 40 до 80 %.

7. Селективность мембранных линейно возрастает с увеличением давления в области малых давлений. Под действием давления полимерная мембрана несколько уплотняется и становится менее проницаемой для примесей [4].

8. Производительность мембранных снижается при увеличении концентрации примесей.

9. Производительность мембранных увеличивается при уменьшении ее толщины (толщины самого плотного рабочего слоя) [14].

10. Осмотическое давление увеличивается с возрастанием концентрации примесей

в соотношении 0,6-0,8 бар на 1 г/л. Осмотическое давление различается в 1,5-2 раза для различных солей и зависит от радиуса, заряда и строения их ионов.

В процессе разделения через мембрану проходит преимущественно растворитель, при этом концентрация растворенного вещества в пограничном слое у поверхности мембранны повышается. Отношение концентрации растворенного вещества у поверхности мембранны к его концентрации в разделяемом растворе называют концентрационной поляризацией [10]. Она отрицательно влияет на рабочие характеристики мембранны, так как вследствие увеличения осмотического давления раствора снижается движущая сила процесса, что ведет к уменьшению производительности разделения [8]. Кроме того, при этом возможны выпадение в осадок и осаждение на мембранны труднорасторимых солей, гелей высокомолекулярных соединений, что вызывает необходимость чистки или замены мембранны. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации возможно использование различных методов (турбулизация разделяемого раствора, пульсация раствора, повышение температуры и т.д.) [5, 9, 10].

Перед подачей на мембрану воду, как правило, очищают от грубодисперсных примесей, а также от тех растворенных веществ, которые могут либо повредить мембранны, либо стать причиной отложений на ее поверхности (соли жесткости). Схема потоков в модуле – один из главных факторов, определяющих степень достигаемого разделения. В одностадийных или многостадийных процессах мембранныго разделения используются две базовые конфигурации потоков: однопроходная система и система с рециркуляцией (рис.1 и 2) [11]. В однопроходной системе исходная вода проходит через модуль (одностадийная система) или систему модулей (многостадийная система) только один раз. В многостадийных однопроходных системах снижение потока компенсируется определенной сборкой модулей (так называемая коническая каскадная схема). В рециркуляционной системе исходная вода компримируется и прокачивается не-

сколько раз через одну и ту же ступень, состоящую из нескольких модулей. Система рециркуляции гораздо более гибкая, чем однопроходная. Ей отдается предпочтение в процессах, когда возможна сильная концентрационная поляризация и быстрое отложение осадков на мембранных. В то же время для более простых задач экономически оправдано применение однопроходной системы.

Загрязнение мембранны. Срок службы мембранны во многом определяется тем, насколько хорошо проведена предварительная обработка раствора перед подачей его в мембранный аппарат и тем, в какой степени его конструкция и условия его эксплуатации позволяют противостоять загрязнению мембранны.

Проблема загрязнения особенно актуальна, когда обрабатывается вода низкого качества. Поэтому во всех обратноосмотических установках предусмотрена предварительная фильтрация подаваемой воды для удаления основной массы крупных частиц и различных загрязняющих материалов. На загрязнение указывают снижение выхода очищенной воды или возросшее пропускание солей, что приводит к ухудшению качества конечного продукта.

Наиболее часто загрязнение вызывается накоплением на мембранны коллоидной массы. Оксиды металлов, в особенности железа, также могут вызывать загрязнение. Другой тип загрязнения, называемый накипью, вызван накоплением плохо растворимых солей, таких, как карбонат и сульфат кальция или различные силикаты. Для удаления таких загрязнений приходится прибегать к добавлению удаляющих накипь агентов, например, полифосфата.

Другим аспектом мембранныго загрязнения является микробиологическая деградация мембранны. Целлюлозные мембранны медленно атакуются микробами, а на мембранных менее чувствительных к атаке происходит рост бактерий, вызывающий ее забивание. Чтобы по возможности предотвратить это, следует избегать образования в установке зон, в которых может застаиваться вода, и добавлять в установку формальдегид при длительных перерывах в работе [11].

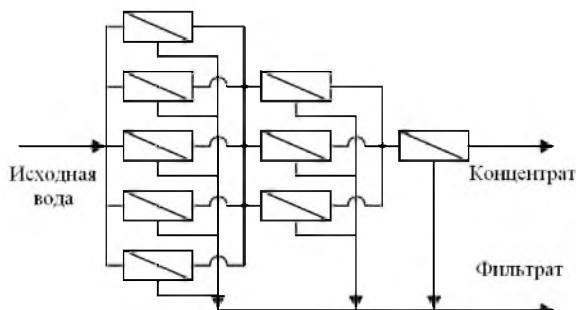


Рис.1. Классическая однопроходная схема
(мембранный блок)

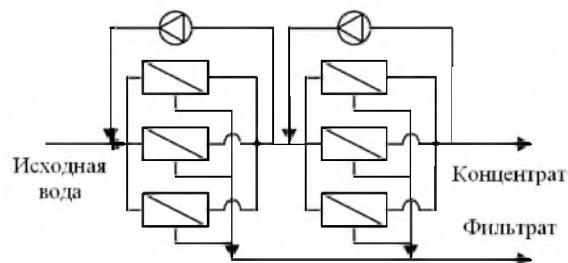


Рис.2. Классическая схема с рециркулом
(мембранный блок)

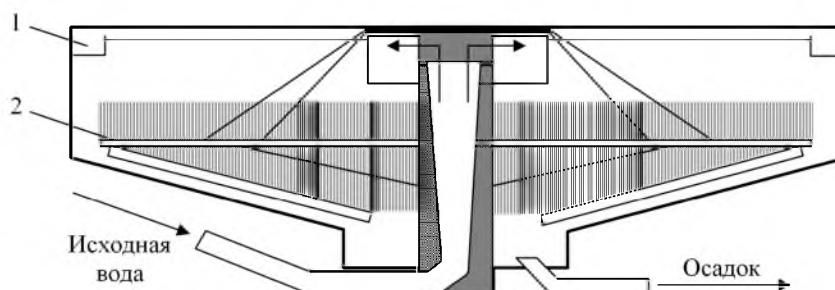


Рис.3. Схема осадкоуплотнителя
1 – лоток осветленной воды, 2 – скребок с вертикальной решеткой

Методы управления. Система управления процессами мембранной очистки должна контролировать основные параметры качества очистки мембранных блоков: кислотность, удельную электропроводность и производительность мембраны, а также при необходимости проводить мероприятия по восстановлению исходных характеристик мембранных блоков.

Значение кислотности и электропроводности позволяет оценить содержание ионов и солей металлов в фильтрате, т.е. качество очистки исходной воды.

При продолжительном значительном отклонении основных параметров мембраны от нормальных, требуются серьезные меры по восстановлению мембраны - химическая очистка мембранных элементов, которая представляет собой промывку рабочей поверхности различными реагентами (растворами кислот и щелочей, некоторыми дезинфициантами – растворами хлора, йода и т.д.).

Обработка осадка. При всех методах очистки образуется осадок из нерастворимых веществ. После отстаивания образуется значительное количество шламов, которые после обезвоживания и сушки можно использовать в производстве.

Основная характеристика обезвоживания осадка – его влагосодержание. При заданных условиях проведения процесса осадок может быть обезвожен только до определенного предела, называемого остаточным влагосодержанием. Величина остаточного влагосодержания осадка зависит от параметров и способа проведения процесса обезвоживания, от свойств осадка, фильтрата, фильтрующей перегородки.

Выбор способа обезвоживания осадка определяется его свойствами и требованиями, предъявляемыми к величине остаточного влагосодержания осадка. Для обезвоживания осадка применяют различные методы: уплотнение, вакуум-фильтрацию, фильтрпрессование, центрифугирование, а также термические сушки.

Уплотнение осадка. Осуществлять обработку больших количеств осадка с высокой влажностью (99,2-99,6 %) нерентабельно, поэтому его предварительно уплотняют. Гравитационное уплотнение – наиболее распространенный метод уменьшения объема осадка. Существуют вертикальные и радиальные (рис.3) осадкоуплотнители. Сопоставление работы вертикальных осадкоуплотнителей с радиальными, показало, что

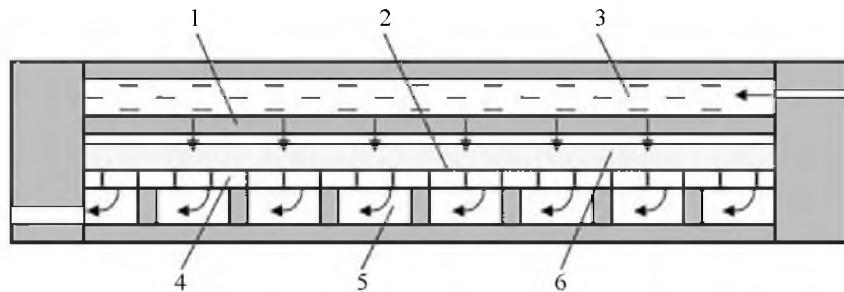


Рис.4. Схема фильтр-пресса

1 – эластичная водонепроницаемая диафрагма; 2 – фильтровальная ткань; 3 – полость для воды; 4 – перфорированный лист; 5 – камера для фильтрата; 6 – камера для осадка

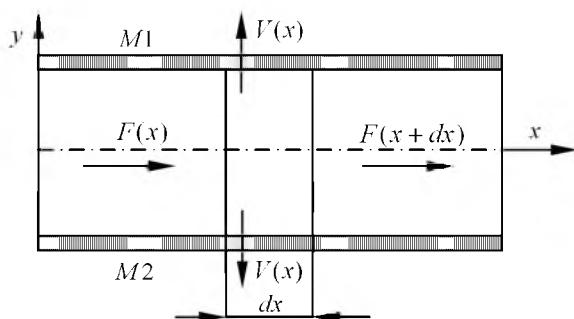


Рис.5. Схема измерения расхода в межмембранным канале

наибольшей эффективностью отличаются радиальные осадкоуплотнители [9]. Это объясняется медленным перемешиванием осадка в процессе уплотнения, а также меньшей высотой радиальных осадкоуплотнителей по сравнению с вертикальными. При перемешивании снижаются вязкость активного ила и его электрокинетический потенциал, что способствует лучшему хлопьеобразованию и осаждению.

Обезвоживание осадка. Фильтр-прессы позволяют в условиях повышенного давления относительно быстро проводить процесс разделения труднофильтрующихся суспензий с получением фильтрата, промытого и отжатого от маточника или промывной жидкости осадка [10].

Фильтр-прессы применяют в тех случаях, когда осадок направляется на сушку, сжигание или когда для дальнейшей утилизации необходимо получить осадки с минимальной влажностью [1].

Различают рамные, камерные, мембранные-камерные, ленточные, барабанные и шнековые фильтр-прессы [9].

Фильтр (рис.4) состоит из нескольких фильтровальных плит и фильтрующей ткани, протянутой между ними с помощью направляющих роликов [9]. Поддерживающие плиты связаны между собой вертикальными опорами, воспринимающими нагрузку от давления внутри фильтровальных плит. Внатянутом состоянии ткань поддерживается с помощью гидравлических устройств.

Каждая фильтровальная плита состоит из верхней и нижней частей. Нижняя часть перекрыта перфорированным листом, под которым находится камера приема фильтрата. На перфорированном листе находится фильтровальная ткань. Верхняя часть представляет собой раму, которая при сжатии плит образует камеру, куда подается осадок. В верхней части расположена эластичная водонепроницаемая диафрагма.

В камеру по коллектору подаются осадок и воздух. По каналам фильтрат и воздух отводятся в коллектор. Затем осадок отжимается диафрагмой, для чего в полость нагнетается вода под давлением. После этого плиты раздвигаются, передвигается фильтровальная ткань и снимается с нее ножами, ткань промывается и очищается в камере регенерации.

В среднем при использовании фильтр-пресса устойчиво достигается влажность осадке не более 70 % [9].

Удельный поток растворителя через мембрану за счет перепада давления $V(x) = V_p$ (рис.5), где

$$V_p = k(P - \pi) = k \cdot \left(P - i z \sum_{n=1}^N C_n R_{nT} T \right), \quad (1)$$

где P – рабочее давление в межмембранным канале; π – осмотическое давление раствора; iz – изотонический коэффициент; T – текущая температура; $R_{\text{ГП}}$ – универсальная газовая постоянная.

Тогда дифференциальное уравнение для изменения расхода в межмембранным канале имеет вид

$$\partial F / \partial x = -b 2V(x). \quad (2)$$

Для изменения давления дифференциальное уравнение записывается в виде [11]

$$\partial^2 P / \partial x^2 + aP = 0. \quad (3)$$

Его решение при граничных условиях $P(0) = P_n$ и $P(L) = P_k$ где $3\mu/R^3 = a$, имеет вид

$$P(x) = \frac{-P_n \operatorname{sh}(\sqrt{a}(x-L)) + P_k \operatorname{sh}(\sqrt{a}x)}{\operatorname{sh}(\sqrt{a}L)}. \quad (4)$$

Подставив найденные значения в уравнения для определения продольной и поперечной скоростей (рис.5) и обозначив

$$f_2(x, y) = (2\mu)^{-1} (\partial P / \partial x)(R^2 - y^2);$$

$$f_1(x) = k \left(P(x) - i \sum_{n=1}^n C_n R_{\text{ГП}} T \right),$$

получим математическую модель мембранный фильтрации многокомпонентного раствора, решением которой является распределение полей концентраций веществ в межмембранным канале и определение концентраций фильтрата и концентрата на выходе мембранных элементов

$$f_2(x, y) (\partial C_n / \partial x) + f_1(x) (\partial C_n / \partial y) = D_n (\partial^2 C_n / \partial y^2); \quad (5)$$

$$P(x) = -(P_n \operatorname{sh}(\sqrt{a}(x-L)) - P_k \operatorname{sh}(\sqrt{a}x)) / \operatorname{sh}(\sqrt{a}L); \quad (6)$$

$$K_{n_1} C_n(x, +R) f_1(x) = D_n (\partial C_n(x, +R) / \partial y); \quad (7)$$

$$K_{n_2} C_n(x, -R) f_1(x) = D_n (\partial C_n(x, -R) / \partial y). \quad (8)$$

Для решения системы (5)-(8) применим конечно-разностный метод. Уравнение (5) имеет в своей основе полное нелинейное параболическое уравнение Бюргерса для вязкого течения в частных производных и может быть решено явным методом Руича. Тогда

$$C_{(n)i+1,j} = C_{(n)i,j} + \frac{(\Delta x)^2 2\mu D_{(n)} (C_{(n)i,j+1} - 2C_{(n)i,j} + C_{(n)i,j-1})}{(P_{i+1} - P_i)(R^2 - y^2)(\Delta y)^2} -$$

$$- \frac{(\Delta x)^2 2\mu k (P_{i+1} - iz \sum_{n=1}^n C_n R_{\text{ГП}} T) (C_{(n)i,j-1} - C_{(n)i,j})}{(P_{i+1} - P_i)(R^2 - y^2) 2\Delta y}$$

при $y \in (-R; 0]$; (9)

$$C_{(n)i+1,j} = C_{(n)i,j} + \frac{(\Delta x)^2 2\mu D_{(n)} (C_{(n)i,j+1} - 2C_{(n)i,j} + C_{(n)i,j-1})}{(P_{i+1} - P_i)(R^2 - y^2)(\Delta y)^2} -$$

$$- \frac{(\Delta x)^2 2\mu k (P_{i+1} - iz \sum_{n=1}^n C_n R_{\text{ГП}} T) (C_{(n)i,j-1} - C_{(n)i,j})}{(P_{i+1} - P_i)(R^2 - y^2) 2\Delta y}$$

при $y \in (0; +R]$; (10)

$$P_{i+1} = -(P_n \operatorname{sh}(\sqrt{a}(x_{i+1} - L)) - P_k \operatorname{sh}(\sqrt{a}x_{i+1})) / \operatorname{sh}(\sqrt{a}L);$$

$$C_{(n)i+1,j-1(-R)} = \frac{C_{(n)i+1,j}}{1 - (\Delta y / D_{(n)}) K_{n_1} k (P_{i+1} - iz \sum_{n=1}^n C_n R_{\text{ГП}} T)}$$

при $y = -R$; (11)

$$C_{(n)i+1,j-1(-R)} = \frac{C_{(n)i+1,j}}{1 - (\Delta y / D_{(n)}) K_{n_1} k (P_{i+1} - iz \sum_{n=1}^n C_n R_{\text{ГП}} T)}$$

при $y = +R$; (12)

$$C_{(n)}(0, y) = C_{(n)0},$$

где i и j – индексы разностной сетки по первой пространственной переменной.

Промоделируем систему уравнений (9)-(12) в Matlab. Результаты моделирования полученной системы в Matlab [15] для ионов Na^+ для мембранных элементов (Filmtec LFC3-LD) первой группы первой ступени мембранных приведены на рис.6-8.

Выводы

1. Для очистки оборотных вод промышленных предприятий от растворенных солей и доведения их качества до заданного уровня целесообразно применять мембранные методы очистки.

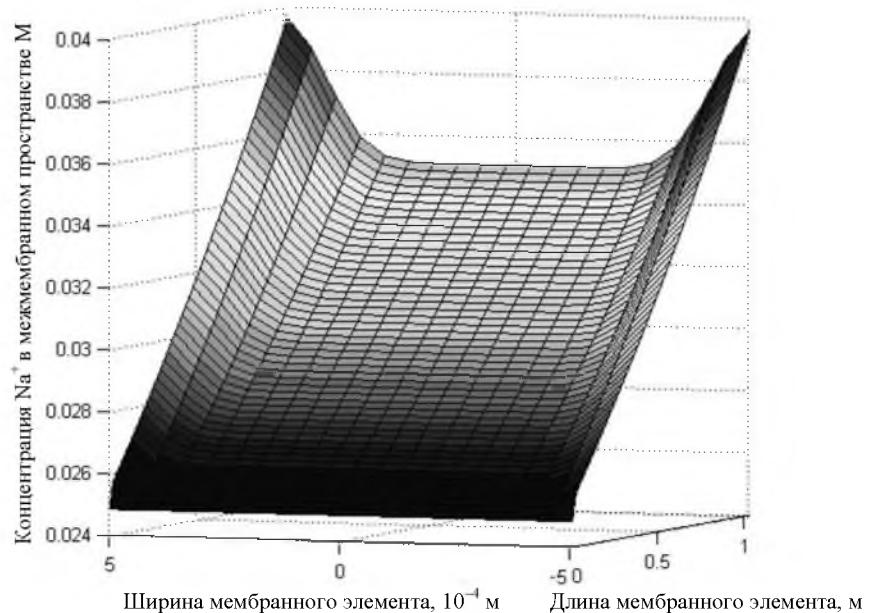


Рис.6. Распределение фронта концентрации Na^+ в межмембранным пространстве в элементе рулонного типа

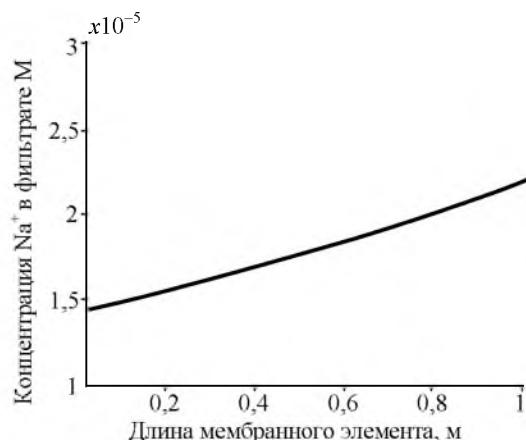


Рис.7. Концентрация Na^+ в фильтрате в зависимости от длины элемента

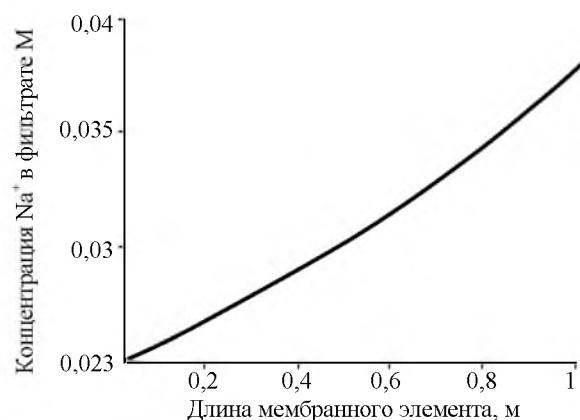


Рис.8. Концентрация Na^+ в концентрате в зависимости от длины элемента

2. Для обработки и удаления полученных осадков после регенерации мембран следует применять сгустители осадков и фильтр-прессы.

3. Для расчета производительности мембранных установок и создания системы управления необходимо использовать математическую модель, основанную на уравнении материального баланса и баланса переноса импульсов, позволяющую рассчитывать поле концентраций извлекаемого компонента, а также изменение концентрации мембранного элемента для фильтрата и концентрата.

ЛИТЕРАТУРА

- Бредихин М.Н. Мембранные методы очистки воды // Инновации. Технологии. Решения. 2007. № 7. С.20-23.
- Брок Т. Мембранный фильтрация: Пер. с англ. М., 1987. 464 с.
- Дубяга В.П. Полимерные мембранны / В.П.Дубяга, Л.П.Перепечкин, Е.Е.Каталевский. М., 1981. 232 с.
- Духин С.С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С.С.Духин, М.П.Сидорова, А.Э.Ярошук. Л., 1991. 192 с.
- Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.,1986. 272 с.
- Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. М., 1995. Ч.2. 368 с.

7. Зубков Б.В. Энциклопедический словарь юного техника / Б.В.Зубков, С.В.Чумаков. М., 1988. 464 с.
8. Лазарев С.И. Методы электробаромембранных разделения растворов: Учеб. пособие. Тамбов, 2007. 83 с.
9. Лазарев С.И. Расчет электробаромембранных аппаратов. Тамбов, 2007. 80 с.
10. Мулдер М. Введение в мембранные технологии: Пер. с англ. М., 1999. 513 с.
11. Павлов Р.Д. Система управления процессом мембранный очистки оборотных промышленных вод металлургических предприятий (на примере ЗАО «МЕТАХИМ»): Автoref. дис. канд. техн. наук. СПб, 2010. 22 с.
12. Применение низконапорных мембран для обратноосмотического орошения воды Каспийского моря – температурный фактор / А.В.Десятов, А.В.Асеев, А.Е.Баранов, Н.Н.Казанцева, О.А.Подымова, И.А.Прокhorov // Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2008. № 1. С.17-28.
13. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М., 1988. 240 с.
14. Черкасов С. Обратный осмос // Журнал С.О.К. 2005. № 11. С.18-24.
15. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 9. С.27-32.
3. Dubyago V.P., Perepechkin L.P., Katalevsky E.E. Polymeric membranes. Moscow, 1981. 232 p.
4. Duhin S.S., Sidorova M.P., Yaroshchuk A.E. Electrochemistry and reverse osmosis membranes. Leningrad, 1991. 192 p.
5. Dytnersky Yu.I. Baromembranes processes. Theory and Design. Moscow, 1986. 272 p.
6. Dytnersky Yu.I. Processes and apparatuses of chemical technology: Textbook for high schools. Moscow, 1995. Part 2. 368 p.
7. Zubkov B.V., Chumakov S.V. Encyclopedic dictionary of young technology. Moscow, 1988. 464 p.
8. Lazarev S.I. Methods electrical barometric membrane separation solutions. Tambov, 2007. 83 p.
9. Lazarev S.I. Calculated electrical barometric membrane devices. Tambov, 2007. 80 p.
10. Mulder M. Introduction to membrane technology: Trans. from English. Moscow, 1999. 513 p.
11. Pavlov R.D. Process control system membrane treatment of industrial water circulating metallurgical enterprises (for example, «Metakhim»): Dissertation for the degree of candidate of technical sciences. Saint Petersburg, 2010. 22 p.
12. Application of low pressure reverse osmosis membranes for desalination of Caspian Sea – the temperature factor / A.V.Desyatov, A.V.Aseev, A.E.Baranov, N.N.Kazantseva, O.A.Podymova, I.A.Prokhorov // Water treatment, water conditioning, water supply. 2008. N 1. P.17-28.
13. Timasheff S.F. Physical chemistry of membrane processes. Moscow, 1988. 240 p.
14. Cherkasov S. Reverse Osmosis // Journal S.O.K. 2005. N 11. P.18-24.
15. Shaposhnik V.A. Membrane separation techniques of mixtures // Soros educational Journal. 1999. N 9. P. 27-32.

REFERENCES

1. Bredikhin M.N. Membrane water treatment methods // Innovation. Technology. 2007. №7. P.20-23.
2. Brock T. Membrane filtration: Trans. from English. Moscow, 1987. 464 p.