УДК 622.7:658.5.011.56

Р.Д.ПАВЛОВ, *аспирант, r-r-romik@rambler.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)

R.D.PAVLOV, *post-graduate student, r-r-romik@rambler.ru*
Saint Petersburg State Mining Institute (Technical University)

СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ОЧИСТКОЙ СТОЧНЫХ ВОД МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ

Рассмотрено применение баромембранных методов для очистки сточных вод металлургических предприятий, основные закономерности баромембранных процессов. На основе приведенных закономерностей определены основные задачи системы управления, режимы и показатели качества работы мембранных установок.

***Ключевые слова*:** мембрана, обратный осмос, система управления.

CONTROL SYSTEM FOR WASTE TREATMENT OF METALLURGICAL WORKS WITH USE OF MEMBRANE METHODS

In work considered application of baromembrane methods for waste treatment of metallurgical works, basic laws of baromembrane processes. On basis of adduced laws defined basic tasks of control system, mode of working and quality indexes of operation membrane complex.

***Key words*:** membrane, reverse osmosis, control system.

На многих металлургических предприятиях остро стоит вопрос об очистке и утилизации сточных вод. Особенно актуален этот вопрос на предприятиях, сточные воды которых содержат соли тяжелых металлов.

Высокая степень очистки сточных вод – это комплексная задача, оптимальное решение которой зависит как от технологического оборудования, обеспечивающего необходимое качество очистки и степень извлечения тяжелых металлов, так и от системы управления этим оборудованием, позволяющей вести процесс наиболее эффективно.

Традиционными методами можно снизить содержание тяжелых металлов, что позволит осуществить слив очищенной воды в канализацию, но использовать эту воду повторно нельзя. Одним из наиболее эффективных методов решения проблемы очистки является применение мембранной технологии, позволяющей доочистить и обессолить предварительно очищенные сточные воды. Преимуществами данного метода являются отсутствие вторичных загрязнений, возможность рекуперации собранных веществ, высокая степень очистки сточных вод, отсутствие дополнительно вводимых реагентов, простота установок и довольно низкая эксплуатационная стоимость [6].

С точки зрения технологических возможностей различают мембраны для микрофильтрации, ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса. В этом ряду размер пор уменьшается, а рабочее давление растет. Микрофильтры имеют наиболее крупные поры (диаметром от 10 до 100 мкм), им требуется избыточное давление от 0,5 до 5 бар (заводское оборудование проградуиро-

вано в барах). Ультрафильтрационные мембраны имеют менее крупные поры (диаметром от 1 до 0,05 мкм) и работают обычно при разности давлений 2-10 бар. Их применяют, если не требуется корректировка солевого состава воды. Нанофильтрационные элементы (поры 5-50 нм, или 0,005-0,05 мкм) используют для умягчения воды с повышенной жесткостью. Одновалентные ионы, такие как Na, K, Cl, NO_3, задерживаются слабо – в среднем не более 30 %. Рабочее давление нанофильтрации обычно не превышает 15 бар. Обратноосмотические мембраны имеют поры диаметром менее 5 нм (менее 0,005 мкм), работают при давлении до 100 бар и позволяют осуществлять глубокое обессоливание, или деминерализацию. Обратный осмос 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 % [2, 8].

Задерживающая способность мембран характеризуется номинальной отсекаемой молекулярной массой (НОММ) [3]. Речь идет о способности мембраны задерживать молекулы в зависимости от их размера. Термин «номинальный» используется по той причине, что в реальных условиях форма и заряд молекулы влияют на скорость ее прохождения через мембрану. Задержки, определяемые НОММ, означают, что 90 % сферических незаряженных молекул данной молекулярной массы будут задержаны. Однако молекулы, вытянутые в длину и имеющие бóльшую молекулярную массу, чем НОММ, могут пройти через соответствующую мембрану, в то время как заряженные молекулы с массой, меньшей НОММ, могут быть задержаны.

Мембраны, используемые в обратном осмосе, имеют значения НОММ = 50÷500, у мембран для ультрафильтрации НОММ = = 1000÷10000 [3].

Основными закономерностями процессов мембранного разделения являются следующие [2, 3, 5]:

– Поток фильтрата прямо пропорционален площади поверхности мембраны.

– Поток фильтрата увеличивается при возрастании давления, приложенного ко входному потоку.

– При росте температуры воды поток фильтрата увеличивается приблизительно в пропорции 3 % на 1 °С и, наоборот, в такой же пропорции падает со снижением температуры. Это вызвано изменением вязкости воды.

– Поток фильтрата снижается при повышении коэффициента выхода фильтрата $K_{вых}$. Рост $K_{вых}$ фильтрата будет приводить к увеличению концентрационной поляризации, тем самым к увеличению осмотического давления и, соответственно, к снижению потока фильтрата.

– Селективность мембранного разделения снижается при увеличении температуры входного потока. Селективность характеризует содержание солей в концентрате относительно содержания солей во входной воде в процентах.

– Селективность мембранного разделения снижается при повышении $K_{вых}$. Коэффициент выхода характеризует выход фильтрата по отношению к потреблению входной воды и в основном зависит от вида входной воды и требуемого качества фильтрата. Обычно для предварительно очищенной воды $K_{вых} = 40 \div 80$ %.

– Селективность мембраны линейно возрастает с увеличением давления в области малых значений. Под действием давления полимерная мембрана несколько уплотняется и становится менее проницаемой для примесей.

– Производительность мембраны снижается при увеличении концентрации примесей.

– Производительность мембраны увеличивается при уменьшении ее толщины (толщины самого плотного рабочего слоя).

– С возрастанием концентрации примесей осмотическое давление увеличивается 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.

При проведении мембранных процессов в результате концентрационной поляри-

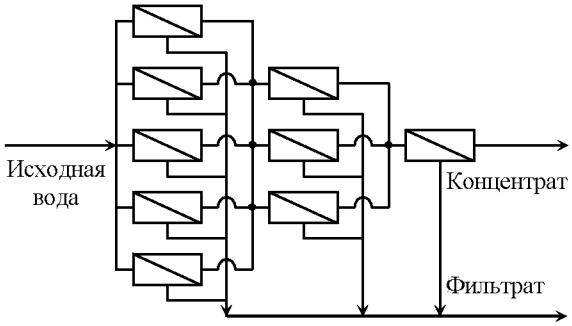


Рис.1. Классическая однопроходная схема (мембранный блок)

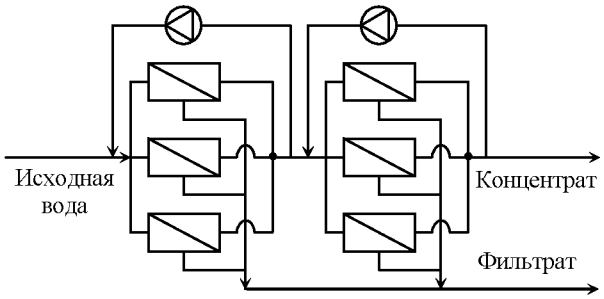


Рис.2. Классическая схема с рециклом (мембранный блок)

зации на поверхности мембраны образуется слой слаборастворимых солей. В результате этого резко ухудшаются характеристики процесса разделения, приходится останавливать мембранный аппарат для очистки или даже замены мембраны. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации можно использовать методы, описанные в монографии Ю.И.Дытнерского [5] (турбулизация разделяемого раствора, пульсация раствора, повышение температуры и т.д.).

Перед подачей на мембрану воду, как правило, очищают от грубодисперсных примесей, а также от тех растворенных веществ, которые могут либо повредить мембрану (активный хлор), либо стать причиной отложений на ее поверхности (соли жесткости). Такая предварительная подготовка воды позволяет значительно увеличить срок службы мембраны и продолжительность ее работы между химическими промывками [2].

Вода, очищенная на предварительных фильтрах, подается на насос высокого давления, назначение которого – достижение расчетного давления для осуществления массообменных процессов, протекающих на полупроницаемых обратноосмотических мембранах. Подбор высоконапорного насоса производится исходя из его рабочих характеристик, причем рабочая точка насоса должна находиться в диапазоне 0,6-0,7 его максимальной производительности [5]. После того как давление исходной воды повышается, вода поступает на модули, в которых размещены обратноосмотические мембраны.

Схема потоков в модуле – один из главных факторов, определяющих степень достигаемого разделения. В одно- или многостадийных процессах обратноосмотического разделения используются две базовые конфигурации потоков: однопроходная система и система с рециркуляцией (рис.1 и 2). 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 – конической каскадной схемой. В рециркуляционной системе исходная вода компримируется и прокачивается несколько раз через одну и ту же ступень, состоящую из нескольких модулей. Каждая ступень снабжена рециркуляционным насосом, что позволяет оптимизировать гидродинамические условия. При этом наблюдается лишь небольшое падение давления в каждой ступени и сохраняется возможность регулировать скорость потока и давление. Система рециркуляции гораздо более гибкая, чем однопроходная. Ей отдается предпочтение в процессах, когда возможны сильная концентрационная поляризация и быстрое отложение осадков на мембранах. В то же время для более простых задач экономически оправдано применение однопроходной системы [5].

Система управления должна контролировать основные параметры качества очистки мембранного блока: кислотность, удельную электропроводность и производительность мембраны, – а при необходимости проводить мероприятия по восстановлению исходных характеристик мембранного блока.

Реагенты, используемые для химической обработки обратноосмотических мембран [3, 5]

№ п/п	Критерий для проведения химической обработки	Реагент, его концентрация и условия проведения химической обработки
1	Снижение качества фильтрата (снижение селективности)	Раствор 2-процентной лимонной кислоты или 0,1-процентной соляной кислоты (pH = 3, $t < 30$ °C)
2	Снижение производительности установки при неизменном исходном давлении, температуре	Раствор 0,1-процентного додецилсульфата натрия или трилона-Б + 0,1-процентного NaOH (pH < 10, $t < 30$ °C)
3	Снижение производительности установки при неизменном исходном давлении, температуре при росте общего микробного числа в фильтрате	Раствор 0,5-процентной надуксусной кислоты + 1-процентной перекиси водорода (pH = 3, $t < 30$ °C)
4	Консервация и ввод в эксплуатацию установки	Раствор 1-процентного бисульфита натрия $NaHSO_3$

Значение кислотности и электропроводности позволяет оценить содержание ионов и солей металлов в фильтрате, т.е. качество очистки исходной воды. Таким образом, увеличение отклонения кислотности от нормальной и повышение удельной электропроводности свидетельствуют о повышении концентрации ионов и солей металлов в очищенной воде. Это говорит об изменении условий протекания мембранного разделения: изменение состава исходной воды, изменение параметров разделения, засорение мембраны, выход мембраны из строя.

При продолжительных незначительных отклонениях основных параметров мембраны от нормальных, предусмотренных эксплуатацией установки, должна быть назначена гидродинамическая очистка. Гидродинамическая очистка – воздействие на загрязненную поверхность мембраны пульсаций разделяемого раствора или промывной жидкости (обычно вода), турбулизации потока, промывка газожидкостной эмульсией (обычно смесь воды и воздуха), обратная продувка мембраны сжатым воздухом, обратный ток жидкости, резкое сбрасывание давления в аппарате (при этом загрязнения отслаиваются от мембраны и вымываются сильным потоком воды).

При продолжительном значительном отклонении основных параметров мембраны от нормальных, в том числе при значительном падении (15 % и более) производительности, требуются более серьезные меры по восстановлению мембраны. Для этого используют методы химической очистки. Химическая очистка представляет собой промывку рабочей поверхности различными реактивами (растворами кислот и щелочей, некоторыми дезинфектантами – растворами хлора, йода и т.д.).

Перед проведением химической обработки обратноосмотических мембран (см. таблицу) следует проверить совместимость мембраны с выбранным для проведения очистки химическим реагентом, а также определить рекомендуемую длительность контакта между ними. Все растворы готовят с использованием фильтрата, вырабатываемого обратноосмотической установкой. Обычная процедура очистки включает рециркуляцию химического агента в течение 20-30 мин, экспозицию раствора в течение 20-30 мин, дополнительную рециркуляцию в течение 15-20 мин, смыв раствора очищенной водой. Такая операция проводится для каждого из применяемых химических агентов [3, 5].

В нормальном режиме установка функционирует следующим образом (рис.3): исходная вода (неочищенная) поступает на фильтры предварительной очистки (*F1*), перед которыми измеряется ее давление (*PT1*). После очистки на предварительных фильтрах вода проходит через клапан *Y1*, далее расположено реле давления (*PS*), сигнализирующее о наличии воды, после которого измеряется температура воды (*TT*). Потом вода попадает в насос высокого давления (*H*), на выходе которого измеряется ее давление (*PT2*). После чего вода под давлением поступает в мембранный блок (*F2*), в котором происходит разделение исходного потока на фильтрат и концентрат. Далее измеряется кислотность (*QE*), электропроводность (*EE*) и расход (*FE1*) фильтрата, и через клапан *Y2* фильтрат поступает к потребителям или воз-

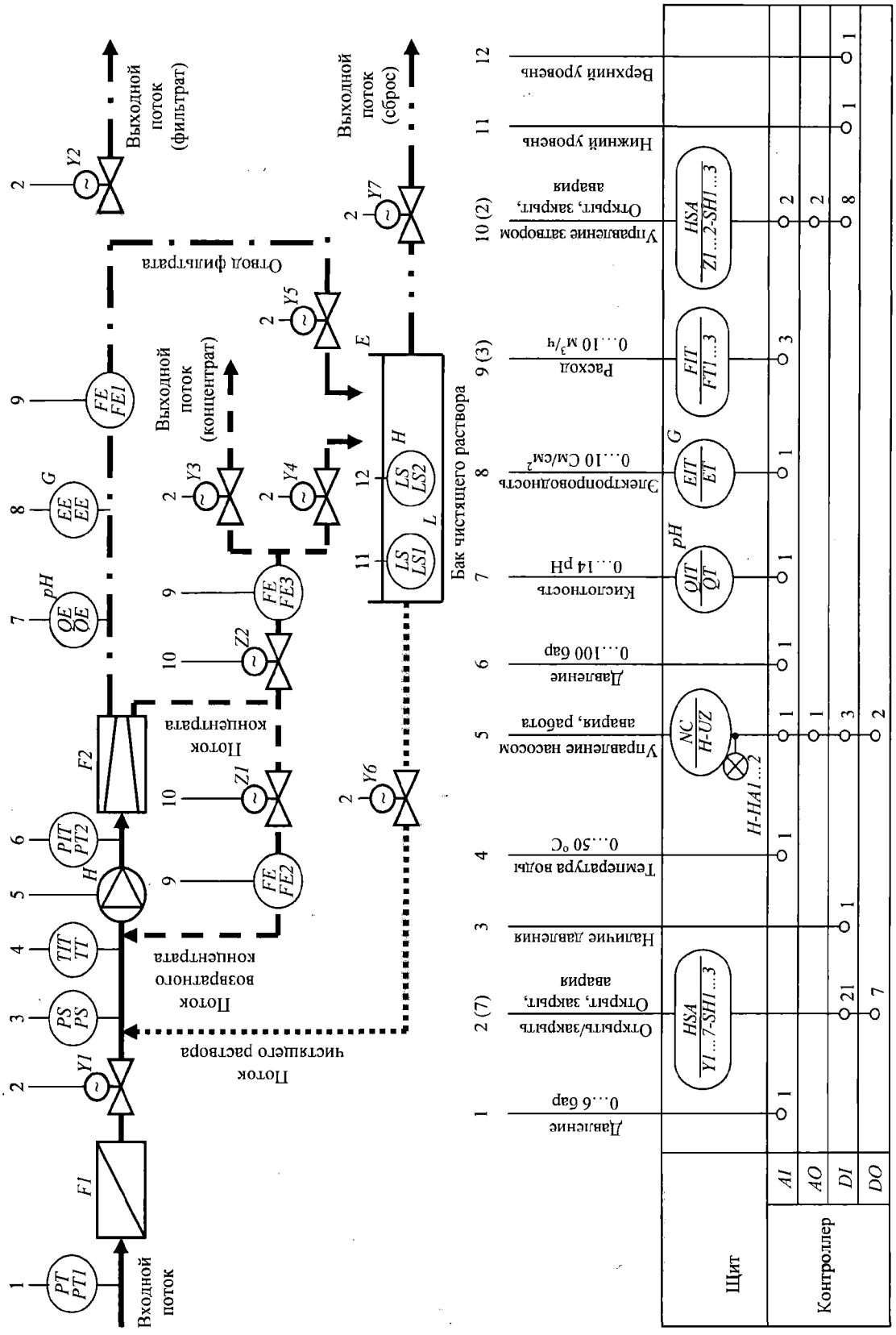


Рис.3. Схема автоматизации установки мембранной очистки [1, 4, 7]

вращается в производственный цикл. А концентрат после мембранного блока разделяется на два потока – выходной (сброс или дальнейшая переработка) и возвратный (для повторного разделения). Выходной поток проходит через регулируемый затвор *Z2*, далее измеряется расход потока (*FE3*), и через клапан *Y3* поток покидает установку. Возвратный поток проходит через регулируемый затвор *Z1*, далее измеряется расход потока (*FE2*) и поток подается в насос высокого давления. Объем возврата зависит от поставленных требований по качеству очистки, состава исходной воды и фильтрата и регулируется положениями затворов *Z1* и *Z2*.

При процедурах очистки мембраны с использованием различных методов установка функционирует следующим образом: клапаны *Y1*, *Y2* и *Y3* – закрыты, т.е. перекрываются вход и выход установки. При гидродинамической промывке в баке чистящего раствора *E* находится заранее подготовленный фильтрат (отобранный во время работы установки). Открываются клапаны *Y4*, *Y5*, *Y6* и затвор *Z2*, обеспечивая круговую циркуляцию воды. После чего включается насос и проводится промывка, как указано выше. Уровень воды в баке определяется и регулируется с помощью датчиков нижнего (*LS1*) и верхнего (*LS2*) уровня. После промывки раствор сливается через клапан *Y7*.

Представленная схема установки обратного осмоса позволяет эффективно очищать сточные воды от солей тяжелых металлов и максимально возвращать очищенную воду в систему водооборота предприятия. При этом система автоматизированного управления позволяет не только эффективно вести процесс очистки, но и проводить регенерацию мембранных блоков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бесекерский В.А.* Теория систем автоматического управления / В.А.Бесекерский, Е.П.Попов. СПб: Профессия, 2003. 752 с.

2. *Бредихин М.Н.* Мембранные методы очистки воды // Инновации. Технологии. Решения. 2007. № 7. С.20-23.

3. *Брок Т.* Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 464 с.

4. *Власов К.П.* Теория автоматического управления. Харьков: Гуманитарный центр, 2006. 531 с.

5. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.

6. *Поворов А.А.* Очистка сточных вод гальванических производств / А.А.Поворов, В.Ф.Павлова // Мембраны. 1999. № 5. С.3-6.

7. Проектирование систем автоматизации технологических процессов: Справочное пособие / А.С.Клюев, Б.В.Глазов, А.Х.Дубровский, А.А.Клюев. М.: Энергоатомиздат, 1990. 464 с.

8. *Шапошник В.А.* Мембранные методы разделения смесей // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 9. С.27-32.

REFERENCES

1. *Besekerskiy V.A., Popov E.P.* Theory of automatic control system. Saint Petersburg: Profession, 2003. 752 p.

2. *Bredihin M.N.* Membrane methods of water treatment // Innovations. Technologies. Solutions. 2007. № 7. P.20-23.

3. *Brok T.* Membrane filtration. Moscow: World, 1987. 464 p.

4. *Vlasov K.P.* Automatic control theory. Kharkov: Humanitarian center, 2006. 531 p.

5. *Ditnerskiy Yu.I.* Baromembrane processes. Theory and Calculation. Moscow: Chemistry, 1986. 272 p.

6. *Povorov A.A., Pavlova V.F.* Waste treatment of galvanic manufactures // Membranes. 1999. № 5. P.3-6.

7. *Kliyev A.S., Glasov B.V., Dubrovskiy A.H., Kliyev A.A.* Projecting of automation system for technological processes: Handbook. Moscow: Energyatompublisher, 1990. 464 p.

8. *Shaposhnik V.A.* Membrane methods of classification mixture // Educational journal of Soros. 1999. № 9. P.27-32.

Научный руководитель д-р техн. наук, профессор *Ю.В.Шариков*