

**И. В. ХОРОХОРИНА, А. В. КОЗАЧЕК, А. О. СУХОВА,
О. С. ФИЛИМОНОВА, О. В. ДОЛГОВА, С. И. ЛАЗАРЕВ**

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ВОДОЧИСТКЕ И ВОДОПОДГОТОВКЕ



**Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
2023**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Тамбовский государственный технический университет»**

**И. В. ХОРОХОРИНА, А. В. КОЗАЧЕК, А. О. СУХОВА,
О. С. ФИЛИМОНОВА, О. В. ДОЛГОВА, С. И. ЛАЗАРЕВ**

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ВОДООЧИСТКЕ И ВОДОПОДГОТОВКЕ

Утверждено Ученым советом университета
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по направлениям подготовки
20.02.01 «Экологическая безопасность природных комплексов»,
05.03.06 «Экология и природопользование»,
20.03.01 «Техносферная безопасность»,
05.04.06 «Экология и природопользование»,
20.04.01 «Техносферная безопасность»

Учебное электронное издание



Тамбов
Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
2023

УДК 519.816
ББК 22.17
Э40

Рецензенты:

Кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры
«Химия и химические технологии» ФГБОУ ВО «ТГТУ»

А. Ю. Осетров

Кандидат биологических наук, доцент,
заведующий кафедрой биологии и биотехнологии
ФГБОУ ВО «ТГУ им. Г. Р. Державина»

Е. В. Малышева

Э40 **Экологические мембранные технологии** в водоочистке и водоподготовке [Электронный ресурс] : учебное пособие / И. В. Хорохорина, А. В. Козачек, А. О. Сухова, О. С. Филимонова, О. В. Долгова, С. И. Лазарев. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2023. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Системные требования : ПК не ниже класса Pentium II ; CD-ROM-дисковод ; 3,3 Mb ; RAM ; Windows 95/98/XP ; мышь. – Загл. с экрана.

ISBN 978-5-8265-2697-2

Рассмотрена общая теория функционирования мембранных технологий. Приведена краткая характеристика видов и типов мембран, мембранных материалов, возможность применения мембранных технологий в водоподготовке и водоочистке. Сформировано представление о применении мембранных технологий для охраны водных ресурсов, представлены основы выбора мембранного оборудования и технологических схем для различных видов загрязнений.

Предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки 20.02.01 «Экологическая безопасность природных комплексов», 05.03.06 «Экология и природопользование», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 05.04.06 «Экология и природопользование», 20.04.01 «Техносферная безопасность».

УДК 519.816
ББК 22.17

*Все права на размножение и распространение в любой форме остаются за разработчиком.
Нелегальное копирование и использование данного продукта запрещено.*

ISBN 978-5-8265-2697-2

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2023

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

МФ – микрофильтрация	ТЕМ – просвечивающая электронная микроскопия
ФЧ – фильтрация частиц	STM – сканирующая туннельная микроскопия
ПО – прямой осмос	SIMS – масс-спектрометрия вторичных ионов
МД – мембранная дистилляция	XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
МК – мембранная кристаллизация	LSCS – лазерная сканирующая конфокальная микроскопия
МБР – мембранные биореакторы	ESR – электронный спиновый резонанс
РС – мембранные процессы с фотокатализом	NR – отражательная способность нейтронов
УФ – ультрафиолетовый спектр	TGA – термогравиметрический анализ
ИК – инфракрасный спектр	FTIR – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье
КП – концентрационная поляризация	FTIR-ATR – инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье с ослабленным полным отражением
ВКП – внутренняя концентрационная поляризация	АСМ – атомно-силовая микроскопия
ММ – молекулярная масса	XRD – рентгеновская дифракция
ПАВ – поверхностно активные вещества	EDX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод	WDX – рентгеновская спектроскопия с дисперсией по длине волны
ПЛ – плита с рамой/плоский лист	EPRS – количественный анализ загрязнения/ денатурации белка путем химического прикрепления спиновых меток к белку
ПВ – полое волокно	SANS – измерение <i>insitu</i> для количественной оценки и определения местоположения белкового загрязнения, толщины и структурных характеристик
МТ – модуль мультитрубчатый	ЯМР – ядерный магнитный резонанс
КТ – капиллярная трубка	SIMS – дифференцирование адсорбированных белков и определение ориентации/конформации адсорбированных белков
ФК – плиссированный фильтрующий картридж	
СН – модуль спирально намотанный	
АЦ, СА – ацетат целлюлозы	
ООН – Организация Объединенных Наций	
Reg-MPEG – олиэфир-g-метоксиполиэтиленгликоль	
PVDF – поливинилиденфторид	
PES – полиэфирсульфон	
NPS – нанополисульфон	
PSU – полисульфон	
PI – полиимид	
PAN – полиакрилонитрил	
PVA – поливиниловый спирт	
PTFE – политетрафторэтилен	
PP – полипропилен	
SEM – сканирующая электронная микроскопия	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность данного учебного пособия определяется необходимостью как теоретической, так и практической подготовки студентов в современном вузе. Важной составляющей практической подготовки студентов, изучающих дисциплины «Экология», «Техносфера и окружающая среда», «Промышленная экология», «Основы промышленной экологии», «Охрана окружающей среды» и обучающихся по направлениям подготовки техников, бакалавров и магистров «Экология и природопользование» и «Техносферная безопасность», являются знания о современном подходе в области водоподготовки и водоочистки.

Растущий спрос на чистую воду и ее нехватка в результате быстрой урбанизации, роста населения, неправильного использования и нарушения климата стали беспрецедентно актуальными глобальными проблемами. Почти два из десяти человек в мире не имеют доступа к безопасной питьевой воде, и, по данным Всемирной организации здравоохранения, 3900 детей ежедневно умирают из-за болезней, передающихся через небезопасную воду или плохую гигиену. По данным ООН, согласно докладу о развитии водных ресурсов в мире, это тревожное положение, по прогнозам, существенно ухудшится к 2050 году, когда по меньшей мере четверть населения Земли будет жить в странах, страдающих от хронической или повторяющейся нехватки пресной воды. Статистические данные, подобные этим, вероятно, будут ухудшаться и дальше, по мере загрязнения воды переносимыми через нее патогенами, и в результате сброса загрязняющих веществ (например, тяжелые металлы, мышьяк, фармацевтические производные, сельскохозяйственные химикаты, разрушители эндокринной системы). Помимо непосредственного потребления человеком, на воду для сельского хозяйства и ирригации приходится примерно 70% потребления пресной воды во всем мире, достигая 90% в некоторых промышленно развитых странах. Постоянно растущий дефицит воды напрямую угрожает глобальным запасам продовольствия. Более того, усугубляя суще-

ствующее геополитическое давление, отсутствие доступа к воде может способствовать региональным конфликтам, которые угрожают глобальному миру и стабильности [1].

Наша планета не испытывает недостатка в воде. Мировые океаны огромны, а запасы пресной воды, по сути, столь же велики, какими они были на протяжении всей истории человечества. Мы, как общество, загрязняем и неправильно используем наши драгоценные ресурсы пресной воды. Очистка воды с использованием современных технологий является дорогостоящей и энергоемкой; существует настоятельная необходимость в исследованиях для выявления новых подходов к очистке воды с меньшими затратами энергии и минимизацией воздействия на окружающую среду. Мембранные технологии, в частности, доказали свою эффективность при очистке воды за десятилетия продуктивного использования. Мембранные процессы обладают неоспоримыми преимуществами, включая высокое качество воды при простоте обслуживания, стационарные части с компактной модульной конструкцией, низкий уровень выбросов химического шлама и превосходную эффективность разделения. Благодаря недавним инновациям в области как аналитических, так и производственных инструментов, более совершенные мембранные технологии находят применение во множестве направлений для очистки воды [2, 3].

1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

В этой главе представлены недавние достижения в области мембранной науки и технологий для очистки воды. Темы включают проектирование, разработку и применение фильтров для воды с особым акцентом на новые мембранные материалы, методы изготовления для контроля режима фильтрации по размерам, аналитические инструменты для тестирования производительности и молекулярное моделирование для транспортировки и разделения. В качестве открытых вопросов также представлены химическая стабильность мембран, загрязнение и воздействие на окружающую среду [4].

1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

1.1.1. Возможности мембранных технологий для решения задач получения чистой воды

В 1748 году было открыто явление самопроизвольного проникновения молекул воды в более насыщенный раствор через тонкую пористую пленку органического происхождения (мембрану). Первые образцы искусственных мембран были получены в 1927 г. немецкой фирмой. Только в конце 1950-х гг. появились первые работы по применению мембранной технологии в промышленности.

В настоящее время эффективность и конкурентоспособность мембранных технологий очистки воды несомненно доказаны. Сегодня мембранные технологии являются высокотехнологичным процессом подготовки воды и применяются практически во всех отраслях – от добычи и переработки нефти до производства соков и фармацевтики.

С экологической точки зрения оправданным и перспективным становится использование гибридных методов очистки с использованием каталитического мембранной сепарации в аппаратах нового поколения, так как они способствуют образованию простых и менее токсичных соединений, что отвечает ужесточающимся требованиям законодательства.

В водной промышленности мембранная технология используется для улучшения качества воды, ее повторного использования или сброса в окружающую среду [5].

Задачами мембранной технологии применительно к сточным водам предприятий являются:

- очистка стоков, содержащих загрязняющие вещества;
- очистка стоков, содержащих растворенные и эмульгированные загрязнения;
- вывод и утилизация загрязняющих веществ,
- концентрирование и очистка органических и неорганических компонентов;
- доочистка воды после очистных сооружений (удаление остаточной биомассы, органических загрязнителей, снижение цветности и др.):
 - удаление биологически стойких загрязнений;
 - возврат очищенной воды на повторное использование или сброс в канализацию.

Мембраны варьируются от мелкопористых структур до непористых и могут удалять загрязняющие вещества, такие как бактерии и простейшие, вплоть до ионов [6 – 8].

Преимущества мембранной технологии включают ее модульный характер, качество воды в продукте, относительно небольшую занимаемую площадь и, в некоторых случаях, более низкое энергопотребление, а также долговечность самих мембран, надежность и возможность автоматизации процессов очистки [9].

Применение мембранных технологий позволяет увеличить качество воды, уменьшить количественный сброс загрязняющих веществ в водоемы и снизить забор природных вод за счет повторного использования очищенных сточных вод [10].

Растущий дефицит воды в сочетании с устойчивым улучшением характеристик мембран, затрат и спроса на энергию приведет к устойчивому росту использования мембран в водной промышленности в обозримом будущем [11]. Было выявлено, что традиционные методы очистки воды неэффективны для удаления некоторых загрязняющих веществ, и что на этапе обеззараживания могут образовываться новые вредные соединения (например, трихлорметан в результате реакции между хлором и природным органическим веществом). Мембранные процессы могли бы стать решением для усовершенствованной физической обработки воды для питьевых целей, отличных от рекуперации сточных вод. Доступны различные мембранные процессы с различным диапазоном разделения [12].

1.1.2. Сущность процесса мембранного разделения

Мембранная очистка воды основана на использовании процесса фильтрации воды.

Все мембранные процессы имеют мембрану, которая является основным фильтрующим элементом, представляющим собой полупроницаемую перегородку, имеющую пористую структуру. Термин «полупроницаемая» означает, что мембрана, как и другие фильтрующие материалы, пропускает одно вещество, а другое задерживает. Это свойство называется селективностью, то является основным свойством мембраны.

Мембранный процесс и процесс фильтрации имеют кажущееся сходство.

Обычное фильтрование применяют для удаления из воды относительно крупных образований – дисперсных и крупных коллоидных примесей, а мембранные технологии – для извлечения мелких коллоидных частиц, а также

растворенных соединений. Через полупроницаемую мембрану пропускаются только молекулы воды, а все частицы, микроорганизмы и органические молекулы с большим молекулярным весом – задерживаются.

Для этого мембраны должны иметь поры очень малого размера. Из-за очень малого размера пор процесс очистки воды на мембране является достаточно медленным, что требует достаточно высокого давления и использования мембран с большой площадью поверхности. Следует отметить, что к полупроницаемым разделительным мембранам относятся только те материалы, которые обеспечивают разделение смесей на поверхности материала.

Таким образом, мембранное разделение представляет собой процесс молекулярно-ионного разделения неоднородных систем (эмульсий, реже коллоидных растворов) и однородных систем (растворов жидкость + жидкость, реже смесей газ + газ) при их движении через различного вида твердые фильтровальные перегородки (полупроницаемые пористые с диаметром пор 0,1...8 мкм или сплошные мембраны) под действием разности рабочего давления над системой и осмотического давления у поверхности фильтровальной перегородки; при этом перегородка пропускает растворитель и задерживает растворенное вещество.

Пример процесса мембранного разделения раствора жидкость + жидкость представлена на рис. 1.1 (А – полупроницаемая мембрана; Б – раствор).

Однородная система (раствор жидкость + жидкость) подается в установку обратного осмоса (рис. 1.1, а). К однородной системе прикладывается давление P , превышающее осмотическое давление, в результате чего молекулы и ионы одного из компонентов раствора (растворителя) начинают переходить через полупроницаемую мембрану во второе отделение аппарата, а молекулы и ионы других компонентов раствора (растворенных веществ) задерживаются мембраной в первом отделении (рис. 1.1, б). В результате полной реализации процесса однородная система (раствор) разделяется на пермеат (условно чистый растворитель в области IV) (рис. 1.1, в). Загрязняющим компонентом в однородной системе может быть как пермеат, так и ретант.

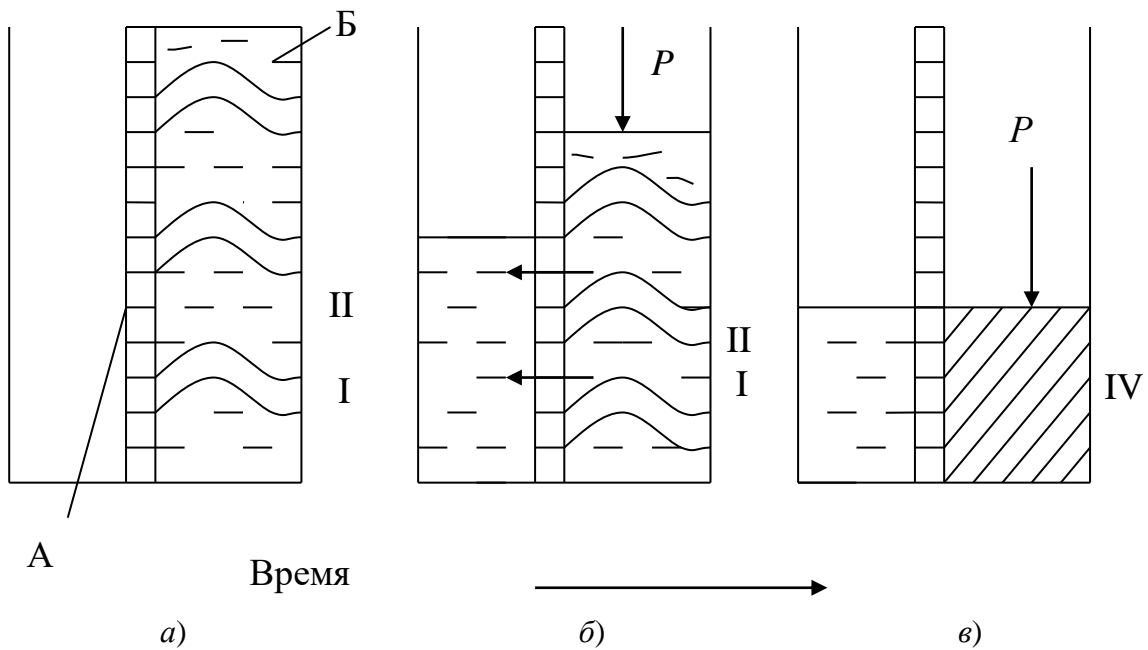


Рис. 1.1 [91]

Иногда пермеат и ретант называют, соответственно, фильтратом и концентратом.

1.1.3. Механизм и кинетика процесса мембранного разделения

В основе процесса мембранного разделения лежит явление осмоса – самопроизвольного перехода молекул и ионов растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор. В зависимости от соотношения рабочего давления над раствором P и осмотического давления у поверхности мембраны Π изменяется направление перехода молекул и ионов растворителя (рис. 1.2).

Осмотическое давление – это давление у поверхности мембраны, при котором через мембрану из раствора переходит такое же количество растворителя $G_{\Pi 1}$, какое количество растворителя переходит обратно в раствор $G_{\Pi 2}$ (рис. 1.2, б), иначе говоря, наступает равновесие:

$$G_{\Pi 1} = G_{\Pi 2}. \quad (1.1)$$

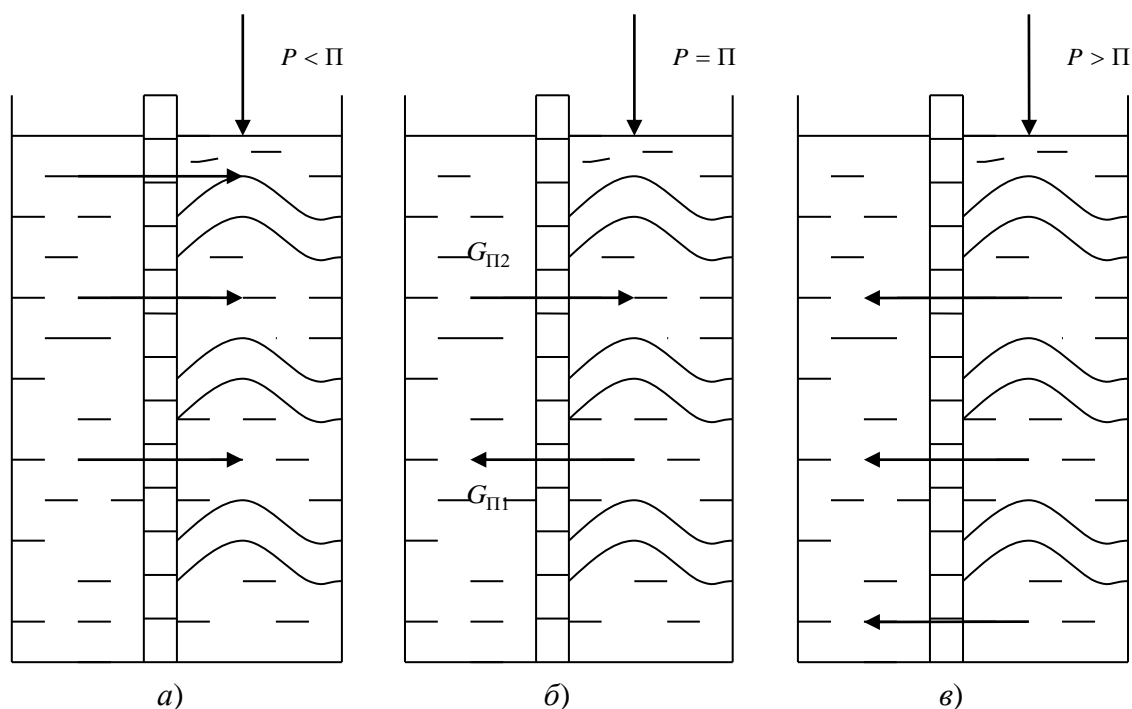


Рис. 1.2 [91]

Если рабочее давление P меньше осмотического π , то растворитель самостоятельно переходит в раствор (рис. 1.2, а), иначе говоря, происходит осмос. Если рабочее давление P больше осмотического π , то растворитель переходит через мембрану из раствора (рис. 1.2, в), т.е. происходит обратный осмос. При этом полупроницаемая мембрана, пропуская молекулы и ионы растворителя, задерживает молекулы и ионы растворенных веществ.

Движущей силой процесса мембранного разделения (в случае обратного осмоса) является разность рабочего давления P и осмотического давления раствора у поверхности мембраны Π_3 :

$$\Delta P = P - \Pi_3. \quad (1.2)$$

В реальных условиях мембраны не обладают идеальной полупроницаемостью, и наблюдается переход через мембрану не только молекул и ионов чистого растворителя, но и некоторого количества молекул и ионов растворенных веществ.

Такое явление изменяет движущую силу процесса (в случае обратного осмоса):

$$\Delta P = P - (\Pi_3 - \Pi_2) = P - \Delta \Pi, \quad (1.3)$$

где Π_2 – осмотическое давление пермеата у поверхности мембраны [7, с. 428–429].

Как видно из большинства перечисленных выше применений УФ, МФ и НФ обычно служат этапами предварительной обработки для ОО. Это делается для уменьшения загрязнения мембраны ОО и улучшения поддержания постоянного потока. Также мембраны можно использовать в качестве многобарьерной обработки для удаления загрязняющих веществ из сточных вод [61].

Мембранные процессы, управляемые давлением, несомненно могут сделать очистку воды эффективной. Тем не менее, проблема по-прежнему остается с требованиями к энергии из-за давления.

1.2. ТЕОРИЯ МЕМБРАННОГО ТРАНСПОРТА

1.2.1. Модели мембранного транспорта

Перенос молекул и ионов различных веществ через полупроницаемые мембраны объясняется следующими теориями.

1. Теория просеивания предполагает, что в полупроницаемой мембране существуют поры, размеры которых достаточны для того, чтобы пропускать молекулы и ионы растворителя, но слишком малы для того, чтобы пропускать молекулы и ионы растворенных веществ.

2. Теория молекулярной диффузии основана на неодинаковой растворимости и на различии коэффициентов диффузии разделяемых компонентов загрязненной системы в объеме и порах мембраны.

3. Теория капиллярно-фильтрационной проницаемости основана на различии физико-химических свойств граничного слоя дисперсионной среды или растворителя на поверхности мембраны и частиц дисперсной фазы или раствора в объеме.

Основными теориями мембранного транспорта, на основе которых написано много математических моделей для разных типов мембран и мембранных процессов, являются две – это капиллярная модель и модель молекулярной диффузии (растворения-диффузии) [58 – 63]. Схематически модели показаны на рис. 1.3.

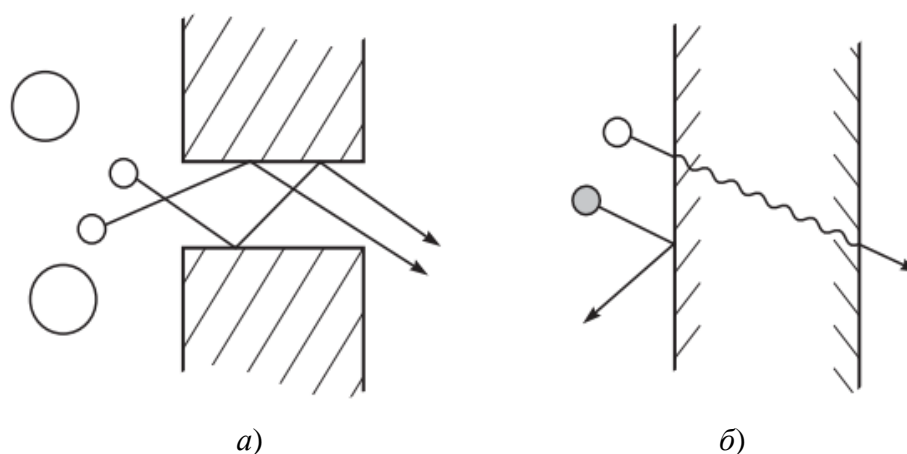


Рис. 1.3

Капиллярная модель – загрязняющие вещества проникают за счет конвективного потока под действием давления через поры маленького размера. Загрязнители, чей диаметр молекулы больше диаметра поры, задерживаются на мембране.

На поверхности внутри пор (капилляров) мембраны, погруженной в раствор, возникает граничный слой связанного растворителя. Этот слой образует пленку определенной толщины. Связанный в граничном слое растворитель теряет свою растворяющую способность по отношению к растворенным в объеме компонентам. Поэтому под действием перепада давления этот растворитель из граничного слоя перетекает по капиллярам через мембрану, если размер капилляров в мембране меньше размеров ионов и молекул растворенных веществ (меньше 20\AA), как это показано на рис. 1.4, *a* (А – растворенные вещества; Б – растворитель) [7, с. 432–433]. Но реальные мембраны имеют поры различного размера, в том числе и крупные (больше 20\AA), поэтому часть молекул и ионов растворенных веществ может проникать через эти крупные капилляры (рис. 1.4, *б*). Следовательно, селективность (задерживающая способность) мембраны тем выше, чем больше толщина граничного слоя и чем больше размеры молекул и ионов растворенных веществ.

Приводимый в действие давлением конвективный поток, основа капиллярной модели, чаще всего используется для математического описания течения в капиллярной или пористой среде.

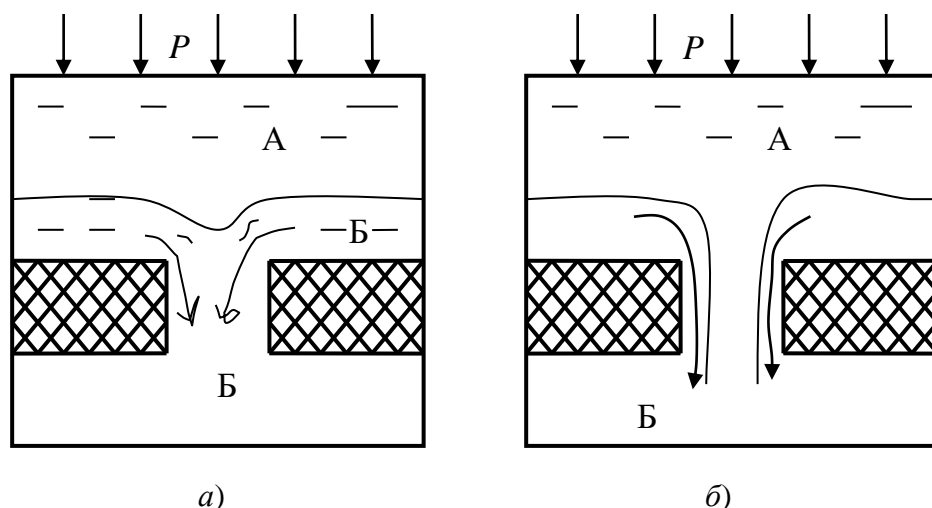


Рис. 1.4 [91]

Основное уравнение, охватывающее это вид транспорта, – закон Дарси, который можно записать в виде [60]:

$$J_i = K'c_i \frac{dp}{dx}, \quad (1.4)$$

где dp/dx – градиент давления, существующий в пористой среде; c_i – концентрация компонента i в среде; K – коэффициент, отражающий характер среды.

Модель молекулярной диффузии – загрязняющие вещества проникают через мембрану за счет перепада концентрации, разницы в коэффициенте растворимости, скорости диффузии вещества, растворяясь в материале мембраны и диффундируя [58 – 60, 62].

Диффузия – основа модели молекулярной диффузии. Это процесс, при котором вещества переносятся из одной части системы в другую с помощью градиента концентрации. Отдельные проникающие молекулы в мембранной среде находятся в постоянном случайном молекулярном движении, но в изотропной среде отдельные молекулы не имеют предпочтительного направления движения [58]. Однако, если градиент концентрации образуется в молекулярной среде, простая статистика показывает, что чистый перенос вещества будет происходить от высокой концентрации до области низкой концентрации.

Например, когда два соседних объема со слегка отличающимися концентрациями проникающего вещества разделены границей, то из-за разницы в количестве молекул в каждом элементе объема больше молекул будет дви-

гаться с концентрированной стороны к менее концентрированной стороне. Это уравнение называется законом диффузии Фика, в котором говорится [64]

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad (1.5)$$

где J_i – скорость переноса компонента i или потока ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$), а dc_i/dx – градиент концентрации компонента i ($\text{г}/\text{см}^3 \cdot \text{см}$). Коэффициент диффузии D_i ($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) является мерой подвижности отдельных молекул. Знак минус показывает, что направление диффузии направлено вниз по градиенту концентрации. Диффузия – это медленный процесс. В практическом диффузионном процессе разделения потоки через мембрану достигаются путем создания большого градиента концентрации через очень тонкую мембрану.

Разница между механизмами молекулярной диффузии и капиллярной моделью заключается в относительном размере пор мембраны. Для мембран, в которых транспорт лучше всего описывается моделью молекулярной диффузии и законом Фика, элементы свободного объема (поры) в мембране представляют собой крошечные промежутки между полимерными цепями, полученные за счет движения молекул полимера [64].

С другой стороны, для мембраны, в которой транспорт лучше всего описывается капиллярной моделью и законом Дарси, элементы свободного объема (поры) являются относительно большими и фиксированного размера. Эти поры обычно связаны друг с другом [65].

1.2.2. Транспортные механизмы для мембран

Механизмы транспорта молекул растворенного вещества/растворителя через мембраны показаны на рис. 1.5. Как правило, существует четыре типа транспортных механизмов [70]:

1. Объемный поток через поры.
2. Диффузия через поры.
3. Ограниченная диффузия через поры.
4. Молекулярная диффузия через плотные мембраны.

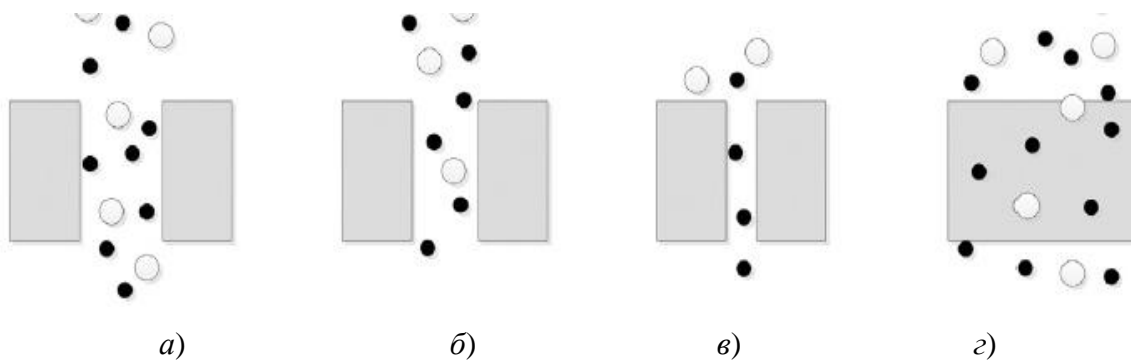


Рис. 1.5. Транспортные механизмы в мембранах. (Поток нисходящий):

а – объемный поток через поры; *б* – диффузия через поры;

в – ограниченная диффузия через поры; *з* – молекулярная диффузия через плотные мембраны

Различные типы мембран будут иметь различные транспортные механизмы. Например, мембрана ОО является плотной мембраной, поэтому транспортировка компонентов через мембрану будет молекулярнодиффузионного типа, а для микропористых мембран, таких как МФ и УФ, транспортные механизмы будут включать размер пор мембран. НФ мембраны показывают поведение между непористыми и микропористыми мембранами.

Из рисунка 1.5 видно, что транспортные модели, используемые для прогнозирования и описания процесса очистки воды, зависят от используемых мембран и загрязнителей в воде. Мембранный класс разделяется на пористые и непористые типы, каждый из которых имеет свои подходящие уравнения/теории для математического моделирования. Загрязнители также делятся на классы, и можно определить, какая модель является наиболее подходящей и точной в описании механизма задержания. Действительно, транспортные механизмы полагаются на комбинации нескольких принципов, включая размер пор, заряд частиц или диэлектрические свойства вещества [72]. Для незаряженных растворов просеивающий эффект будет основным механизмом задержания. Перенос незаряженных растворов также происходит за счет конвекции из-за разности давлений и диффузии, за счет градиента концентрации через мембрану. Основным механизмом переноса заряженных растворенных веществ (ионов) происходит по принципу равновесия Доннана, которое состоит в том, что всегда ионы низкомолекулярного электролита переходят через мембрану

в сторону ионов высокомолекулярного электролита до тех пор, пока не установится мембранное равновесие Доннан [73].

Следует отметить, что до сих пор не существует универсальной математической модели, которая была бы справедлива для широкого спектра процессов. Большинство существующих моделей применимы только для определенных и конкретных условий.

1.3. ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕМБРАН

1.3.1. Методы исследования структурных, физических и химических характеристик мембран

Аналитические методы, такие как определение физических/химических характеристик мембран, моделирование процессов фильтрации и понимание различных режимов работы, являются важной частью проектирования, разработки и применения мембранной технологии. В следующих разделах мы рассмотрим каждую из этих тем, обратив особое внимание на их актуальность для выбора материалов.

Структурные, физические и химические свойства мембран – особенно поверхностные свойства мембран – должны быть хорошо изучены для разработки успешных мембранных технологий. Понимание свойств поверхности мембран, которые зависят от материалов мембраны, типа мембраны и взаимодействий между мембраной и растворенным веществом, имеет не только научное, но и технологическое значение в индустрии очистки воды и имеет решающее значение для показателей производительности мембран, включая проницаемость, поток, отторжение, срок службы и загрязнение.

Существуют различные качественные и количественные аналитические инструменты для характеристики мембран. К ним относятся сканирующая электронная микроскопия (SEM), просвечивающая электронная микроскопия (TEM), сканирующая туннельная микроскопия (STM), масс-спектрометрия

вторичных ионов (SIMS), измерения контактного угла, дзета-потенциал, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), лазерная сканирующая конфокальная микроскопия (LSCS), электронный спиновый резонанс (ESR), отражательная способность нейтронов (NR), термогравиметрический анализ (TGA), инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) с ослабленным полным отражением (FTIR-ATR), спектроскопия комбинационного рассеяния света, атомно-силовая микроскопия (АСМ) и рентгеновская дифракция (XRD). Эти инструменты позволяют получить структурную информацию, элементный состав, морфологию поверхности и явления обрастания. В этом разделе приведены краткие описания нескольких наиболее часто используемых инструментов.

Наиболее широко используемым методом для характеристики структуры и химического состава мембран является SEM. SEM-изображение формируется путем сканирования сфокусированного электронного пучка по образцу и регистрации интенсивности рассеянных или вторичных электронов. В дополнение к электронам, рентгеновские лучи выбрасываются из образца, и их можно обнаружить с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) или рентгеновской спектроскопии с дисперсией по длине волны (WDX). Электронный пучок SEM также может генерировать фотоны в УФ-видимом-ИК-диапазоне, и они могут быть зарегистрированы с помощью катодолуминесценции. Когда необходимы изображения мембранных структур с высоким разрешением, можно использовать ТЕМ. Многие из этих микроскопов также позволяют проводить качественную и количественную оценку различных типов загрязняющих веществ и химического состава мембран. Различные сигналы, полученные от набора детекторов, содержат информацию о топологии поверхности, размере пор, распределении пор по размерам, форме пор, химическом составе и толщине мембраны. Если образец разрезан поперечно (или просматривается под наклоном), изображения поперечного сечения могут предоставить информацию о толщине и структуре (например, опорная мембрана, предвари-

тельный слой и поверхностный слой). Подготовка образца и параметры визуализации сильно влияют на результирующие изображения.

Другим методом визуализации, часто используемым для определения шероховатости поверхности, размера пор и их распределения, размера конкреций и размера агрегатов на поверхности мембраны, является АСМ. АСМ использует механические взаимодействия между образцом и наконечником зонда, установленным на конце кантилевера, который сканируется по поверхности образца. Когда наконечник приближается к поверхности образца, отклонение кантилевера измеряется с помощью лазерного луча, отраженного от кантилевера на фотодиод. Исследования АСМ были применены к различным мембранным материалам (как органическим, так и неорганическим) и процессам (от МФ до ОО) [15]. Определение шероховатости поверхности с помощью АСМ стало обычным аналитическим методом, поскольку оно относится к загрязнению мембран.

В случае свойств поверхностного заряда мембран обычно используются измерения дзета-потенциала. Дзета- (поверхностные) потенциалы определяются на основе электрокинетических измерений; изменения поверхностного потенциала мембран могут быть использованы для изучения отложения осадка и поведения обрастания во время фильтрации, и измерения также полезны для процессов нанофильтрации и обратного осмоса, в которых используются растворы электролитов (например, KCl) с различными значениями pH [16]. Заряд мембраны электростатически взаимодействует с ионами и приводит к изменению плотности заряда вблизи поверхности мембраны. Эффективность разделения ионов определяется относительным знаком заряда на поверхности мембраны, ионов, коллоидов или молекул (например, силы притяжения за счет взаимодействия противоположных зарядов приводят к загрязнению).

ИК-спектроскопия измеряет колебания молекул и используется для идентификации или изучения структурного/химического состава образцов (активные переходы требуют изменения поляризуемости молекулы, тогда как ИК-активные переходы требуют изменения дипольного момента). Эти методы

могут быть использованы для характеристики полимерных мембран, например, для мониторинга модификации поверхности и биообрастания мембраны [15]. Недавно спектроскопия комбинационного рассеяния света с улучшенной поверхностью также использовалась для изучения загрязнения органическими частицами на поверхностях мембран.

Как указывалось ранее, общепризнано, что засорение увеличивается для мембран с более гидрофобными, менее отрицательно заряженными и более шероховатыми поверхностями. Гидрофильные поверхности гидратируют поверхность мембраны молекулами воды, что делает ее менее восприимчивой к первоначальному органическому загрязнению, чем гидрофобные поверхности. Аналитические инструменты, используемые для определения степени загрязнения мембран белками, включают SEM, TEM, радиомаркировку, XPS, микроспектрофотометрию, EPRS (количественный анализ загрязнения/денатурации белка путем химического прикрепления спиновых меток к белку), SANS (измерение *insitu* для количественной оценки и определения местоположения белкового загрязнения, толщины и структурных характеристик), ЯМР, и SIMS (дифференцирование адсорбированных белков и определение ориентации/конформации адсорбированных белков).

Угол контакта с водой является мерой смачиваемости мембраны. Это измерение является наиболее часто используемым методом для оценки гидрофобности /гидрофильности, где меньшие углы соприкосновения соответствуют более гидрофильным поверхностям. Измерение угла соприкосновения основано на трехфазном равновесии, которое возникает на границе раздела твердое тело/жидкость/пар или твердое тело/жидкость/жидкая фаза (например, мембрана/вода/воздух). Обычно каплю воды (~ несколько мкл) помещают на поверхность мембраны, и угол соприкосновения θ между каплей воды и поверхностью мембраны измеряют с помощью гониометра. В принципе, если измеренный угол контакта меньше 90° , самопроизвольное проникновение воды в пору может произойти без дополнительного давления, тогда как если угол контакта больше 90° , для проникновения требуется дополнительное давление, как пока-

зано на рис. 9. Однако, даже если угол контакта меньше чем 90° , возможно, потребуется некоторое время для смачивания мембраны из-за некоторой степени шероховатости поверхности (рис. 1.6). Кроме того, даже если угол соприкосновения превышает 90° , поры мембраны в конечном итоге могут намочить из-за дефектов поверхности, конденсации водяного пара или других процессов. Интересно, что, несмотря на широко распространенное в этой области понимание того, что гидрофобность и обрастание тесно связаны, кроме того, за исключением поверхностного заряда мембраны, эти параметры основаны на корреляции данных, которые, в лучшем случае, действительны в пределах небольшого диапазона значений межфазных свойств. Таким образом, следует проявлять осторожность при экстраполяции данных корреляции, особенно для экстремальных значений угла контакта.

Энергия и вода представляют собой, пожалуй, две наиболее насущные проблемы, с которыми мы сталкиваемся как общество, и они тесно взаимосвязаны. Устойчивые, недорогие поставки чистой воды и энергии имеют решающее значение для глобального процветания, здоровья и безопасности. Можно ожидать, что мембранная технология, в частности, сохранит доминирующую роль в очистке воды, поскольку она одновременно эффективна и энергоэффективна.

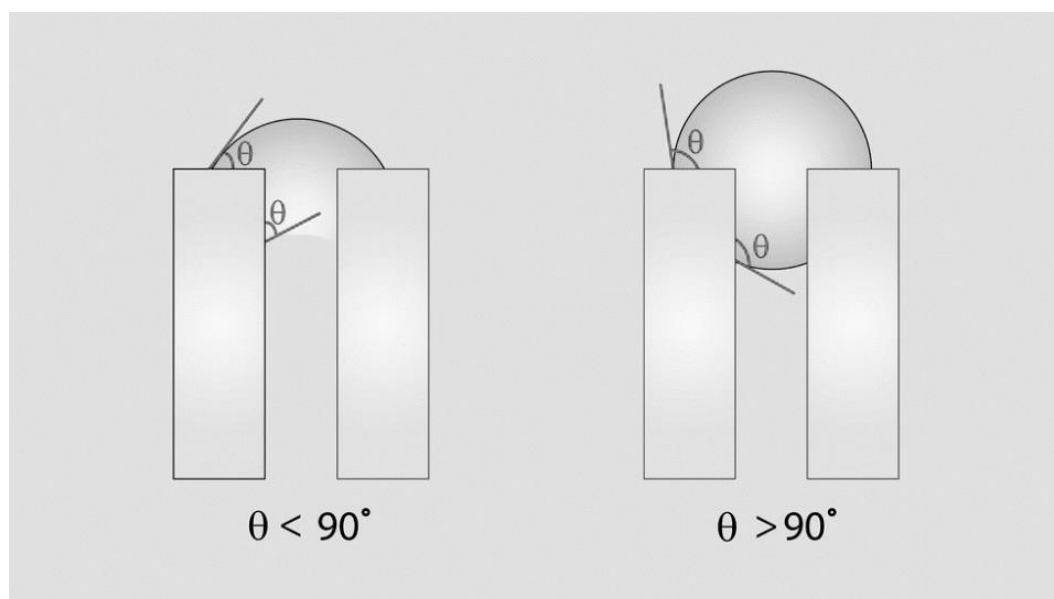


Рис. 1.6. Влияние равновесного угла контакта θ на явление смачивания пор мембраны

Энергия и вода представляют собой, пожалуй, две наиболее насущные проблемы, с которыми мы сталкиваемся как общество, и они тесно взаимосвязаны. Устойчивые, недорогие поставки чистой воды и энергии имеют решающее значение для глобального процветания, здоровья и безопасности. Можно ожидать, что мембранная технология, в частности, сохранит доминирующую роль в очистке воды, поскольку она одновременно эффективна и энергоэффективна.

Мембраны эффективно удаляют молекулярные и мезоскопические загрязняющие вещества, включая микроорганизмы и коллоиды, хотя при их крупномасштабном использовании сохраняются проблемы. Независимо от типа мембраны, общими целями являются:

- 1) высокий поток, проницаемость и отторжение;
- 2) механическая, химическая, термическая и временная стабильность;
- 3) конструкция системы, включая возможность крупномасштабной переработки;
- 4) экономическая эффективность;
- 5) защита от обрастания.

1.3.2. Мембранное моделирование

В идеале система моделирования не только позволит спрогнозировать производительность мембраны, но и поможет оптимизировать процесс разделения. Точное моделирование прольет свет на механизмы разделения во время фильтрации, которые могут предоставить существенные возможности для повышения производительности и экономии средств. Таким образом, моделирование является неотъемлемой частью мембранных исследований и становится все более необходимым инструментом и для промышленности.

В целом моделирование процессов фильтрации можно разделить на три уровня – молекулярное, мезомасштабное и макромасштабное моделирование. Макромасштабное моделирование, которое выходит за рамки данного обзора,

касается проектирования и оптимизации технологических параметров мембранных фильтрующих модулей для применения, например, на установках очистки сточных вод.

Мезомасштабное моделирование (например, на уровне модуля с одним фильтром) обычно имеет дело с потоком, отбраковкой, потоком и жидкостным переносом. Как обсуждалось, мембраны с различными структурами могут быть изготовлены с использованием различных синтетических методов и материалов. В случае процессов УФ и МФ, когда мембрана пористая, а поток воды ламинарный (слои потока движутся по правильной траектории или плавно накладываются друг на друга (см. турбулентное течение, в котором характер течения включает нерегулярные колебания и зависит от времени) простая гидродинамическая теория может быть применена и смоделирована с использованием эмпирических уравнений: закона Дарси, уравнения Хагена–Пуазейля и Кармана–Козени. Применение конкретного уравнения зависит от факторов структуры пор, таких как размер пор размер, форма, пористость, средняя длина капилляров, распределение пор, по размерам, площадь поверхности и изви-тость. В этом разделе мы обсудим практическое использование этих уравнений.

Закон, управляющий потоком жидкости, создаваемым с помощью пористых пробок из песка между двумя резервуарами для жидкости, был разработан Дарси. Он заметил, что скорость потока прямо пропорциональна гидростатическому давлению по длине мембраны, состоящей из песка. Закон Гарри выражает, что средняя скорость u через пористую мембрану имеет следующие соотношения:

$$\bar{u} = -\frac{k}{\mu} \frac{dp}{dx}, \quad (1.6)$$

где k – проницаемость пористой мембраны, а μ – вязкость жидкости. Единицей измерения k является Дарси (расход $1 \text{ см}^3/\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^2$ с градиентом давления $1 \text{ атм}/\text{см}^{-1}$ для вязкости жидкости Па·с), и k зависит от факторов структуры пор, таких как пористость и извилистость, которые будут обсуждаться позже в этом разделе. Уравнение (1.6) представляет процесс, управляемый давлением через

поры мембраны (поток, обусловленный диффузией, который используется в системах обратного осмоса, незначителен), и это приложенное давление является движущей силой для транспортировки жидкости через пористую мембрану.

В случае цилиндрической пористой структуры (рис. 1.7) для характеристики расхода используется уравнение Хагена–Пуазейля, описывающее ламинарное течение в трубе:

$$v = \frac{\Delta p}{R}, \quad (1.7)$$

где R – вязкостное сопротивление вдоль трубы, показанное на рис. 1.7:

$$R = \frac{8\eta L}{\pi r^4}, \quad (1.8)$$

где L , r и η – длина и радиус трубки и вязкость жидкости соответственно.

Уравнение (1.8) аналогично электрической цепи, в которой протекание тока пропорционально потенциалу на сопротивлении ($I = V/R$). Электрическая энергия рассеивается, когда электрический ток протекает через резистор; точно так же энергия рассеивается, когда жидкость течет по трубе. В электрической цепи это проявляется в падении потенциала на резисторе; в случае трубы поток вызывает перепад давления вдоль трубы. Расход на единицу площади (т.е. поток) представляет собой сумму всех потоков отдельных цилиндрических капилляров одинакового размера. Поэтому умножаем уравнение (1.7) на пористость поверхности, ε (объем пустот/общий объем):

$$v = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta p}{L} \varepsilon, \quad (1.9)$$

где $\frac{\Delta p}{L}$ берется как градиент давления в капилляре, как видно из закона Дарси.

Следует отметить, что скорость потока чувствительна к радиусу капилляра. Например, типичный диаметр пор МФ-мембраны находится в диапазоне 0,1...5 мкм, что примерно в 100 раз больше, чем средний диаметр пор УФ-мембраны. Это означает, что проницаемость МФ значительно выше, чем в УФ, поэтому требуются другие рабочие давления.

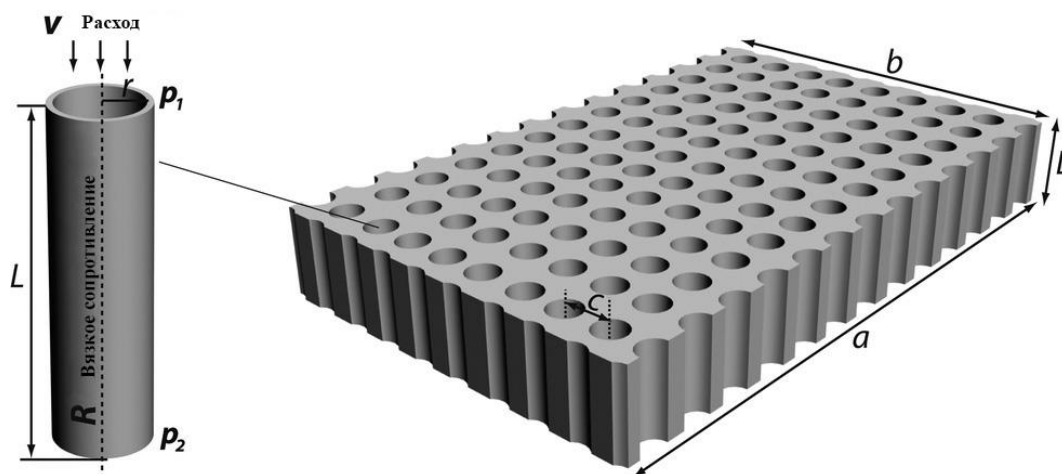


Рис. 1.7. Пористая мембрана, состоящая из цилиндрических капилляров

Для пористых сред с некруглым поперечным сечением Козени разработал гидродинамическое уравнение, основанное на предположении, что путь потока является случайным и извилистым. Используя понятие гидравлического радиуса, уравнение Кармана–Козени имеет вид:

$$u = \frac{\eta^3}{K\mu(1-\varepsilon)^2 S_0} \frac{\Delta p}{L}. \quad (1.10)$$

где K – константа Козени; S_0 – удельная поверхность пористой среды (площадь поверхности пористой среды/объем твердых частиц пористой среды). Уравнение (1.10) широко используется для мембраны, состоящей из плотно упакованных сфер. Наконец, сравнивая уравнения (1.10) и (51.11), проницаемость по Дарси k принимает вид:

$$k = \frac{\varepsilon^3}{K(1-\varepsilon)^2 S_0^2}. \quad (1.11)$$

Как упоминалось ранее, k зависит от факторов пористой структуры, таких как пористость и извилистость, которые являются наиболее часто используемыми параметрами для характеристики пористых мембран. Пористость мембраны представляет собой объемную долю всей мембраны, а типичные значения пористости мембран УФ и МФ находятся в диапазоне от 0,3 до 0,7. Извилистость определяется как отношение средней длины извилистого пути, который должна пройти жидкость, чтобы пересечь мембрану по всей ее толщине.

На практике эти требования, предъявляемые к мембранной технологии очистки воды, являются агрессивными. Значительный прогресс был достигнут в разработке новых методов изготовления для адаптации структуры пор мембран, свойств поверхности и морфологии. Несмотря на недавние достижения в синтезе новых мембранных материалов, методах модификации поверхности, функционализации и оптимизации конструкции и условий эксплуатации, сохраняется настоятельная необходимость в производстве надежных мембран с заданными характеристиками, особенно для решения проблем загрязнения мембран (биообрастание, образование накипи, органическое и коллоидное загрязнение) [19]. Предотвращение загрязнения остается важной задачей. Нерешенная проблема в очистке воды приводит к высоким эксплуатационным затратам и низкой эффективности продукта. Чтобы обеспечить прогресс следующего поколения в мембранной технологии, могут потребоваться инновационные методы проектирования поверхности и изготовления для создания многофункциональных мембран с исключительными противообрастающими, антимикробными и фотокаталитическими свойствами. В этом отношении композитные мембранные материалы являются многообещающими кандидатами, особенно те, которые включают функциональные наноматериалы в «умную» полимерную матрицу. Необходимо обеспечить глубокое понимание их физико-химических свойств и разработку контролируемых взаимодействий между наноматериалами и хозяевами, чтобы повысить воспроизводимость производства и эксплуатационные характеристики. Глубокое понимание механизмов переноса воды и растворенных веществ в мембране, а также роли микроскопических свойств мембраны в макроскопических характеристиках все еще остается недостижимым. Кроме того, необходимо создать общие рамки для исследования/оценки/управления рисками. Необходимо оценить и смягчить воздействие этих наноматериалов на окружающую среду и токсикологию при длительном использовании.

Дефицит чистой воды является масштабной и растущей проблемой во всем мире; передовые технологии очистки воды станут незаменимой основой, необходимой для удовлетворения наших будущих потребностей [15].

Благодаря инновационному изготовлению, методам обработки, выбору материалов и систематическим исследованиям для определения ключевых параметров (влияние мембранных структур, пор, шероховатости поверхности и заряда, а также понимание/прогнозирование взаимодействий между растворенными веществами и мембраной), исследования и разработки мембранных технологий обещают сыграть ключевую роль в решении этой глобальной проблемы воды.

1.4. ПАРАМЕТРЫ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Процессы мембранной фильтрации характеризуются двумя основными параметрами: проницаемостью и селективностью мембраны.

Проницаемость (удельная производительность) мембраны

$$\omega_c = c_c A_c \frac{P - (\Pi_3 - \Pi_2)}{\mu_c}, \quad (1.12)$$

где c_c – для свободного растворителя (дисперсной среды) в разделяемом загрязненном растворе; μ_c – вязкость пермеата, Па·с.

Константа проницаемости мембраны по растворителю

$$A_c = \frac{\omega_{co}}{P}, \quad (1.13)$$

где ω_{co} – собственная проницаемость мембраны определенной конструкции, кг/(м²·с).

Рабочая поверхность мембраны (поверхность фильтрации)

$$S = \frac{G_c}{\omega_c}. \quad (1.14)$$

Расход пермеата

$$G_c = G_H \left(1 - K \frac{1}{4}\right), \quad (1.15)$$

где G_H – расход исходного загрязненного раствора, кг/с.

Степень концентрирования

$$K = \frac{\bar{x}_{1K}}{\bar{x}_{1H}}, \quad (1.16)$$

где $\bar{x}_{1н}$ – начальная концентрация растворенных загрязнений в исходном растворе, кг пермеат / кг слой; $\bar{x}_{1к}$ – конечная концентрация растворенных загрязнений в ретанте, кг пермеат / кг слой.

Истинная селективность мембраны

$$\phi_{и} = \frac{\bar{x}_3 - \bar{x}_2}{\bar{x}_3} = 1 - 10^{a-b \lg \frac{\Delta H_{сг}}{Z_M}}, \quad (1.17)$$

где \bar{x}_3 – концентрация растворенных загрязнений у поверхности мембраны со стороны очищаемого раствора, кг пермеат / кг слой.; a, b – константы для определенной мембраны, учитывающие давление и температуру; $\Delta H_{сг}$ – среднее геометрическое значение теплот гидратации ионов, образующих растворенное вещество, Дж / моль; Z_M – валентность иона с наименьшей теплотой гидратации.

Средняя концентрация растворенного вещества в пермеате

$$x_2 = \bar{x}_{1н} \frac{1 - K \frac{1-\phi}{\phi}}{1 - K \frac{1}{\phi}}. \quad (1.18)$$

Наблюдаемая (реальная) селективность мембраны

$$\phi = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\bar{x}_1} = \frac{1}{1 + 10^{\frac{\omega_{\phi} + 1 \lg \frac{1-\phi_{и}}{\phi_{и}}}{2,3\beta}}}. \quad (1.19)$$

Средняя концентрация растворенных веществ в исходном растворе

$$x_1 = \frac{\bar{x}_{1н} + \bar{x}_{1к}}{2}. \quad (1.20)$$

Скорость движения раствора по направлению к мембране, вызванного отводом пермеата из аппарата:

$$\omega_{\phi} = \frac{\bar{\omega}_c}{\rho_{сл}}, \quad (1.21)$$

где $\rho_{сл}$ – плотность исходного раствора, кг/м³.

Средняя удельная производительность мембраны

$$\bar{\omega}_c = \frac{\omega_{сн} + \omega_{ск}}{2}, \quad (1.22)$$

где $\omega_{\text{сн}}$ – удельная производительность мембраны на входе раствора в аппарат, кг/(м²·с); $\omega_{\text{ск}}$ – удельная производительность мембраны на выходе раствора из аппарата, кг/(м²·с).

Коэффициент массоотдачи

$$\beta = \frac{\text{Nu } D}{d'_{\text{ЭК}}}, \quad (1.23)$$

где D – коэффициент диффузии вещества через мембраны, м²/с; $d'_{\text{ЭК}}$ – эквивалентный диаметр кольцевого канала в аппарате, м.

Диффузионный критерий Нуссельта

$$\text{Nu}' = 1,67 \text{Re}^{0,34} (\text{Pr}')^{0,33} \left(\frac{d'_{\text{ЭК}}}{l'_k} \right)^{0,3}, \quad (1.24)$$

где l'_k – эквивалентная длина (высота) кольцевого канала аппарата, по которому движется очищаемый раствор, м.

Критерий Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{\bar{\omega}' d'_{\text{ЭК}} \rho_{\text{сл}}}{\mu_{\text{сл}}}, \quad (1.25)$$

где $\mu_{\text{сл}}$ – вязкость исходного загрязненного раствора, Па·с.

Средняя линейная скорость движения очищаемого раствора в кольцевых каналах

$$\bar{\omega} = \frac{\omega_{\text{н}} + \omega_{\text{к}}}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{G_{\text{н}}}{\rho_{\text{сл.к}}^{\text{н}} S_{\text{с}} n_{\text{н}}} + \frac{G_{\text{к}}}{\rho_{\text{сл.к}}^{\text{к}} S_{\text{с}} n_{\text{к}}} \right), \quad (1.26)$$

где $\omega_{\text{н}}$, $\omega_{\text{к}}$ – начальная и конечная скорости движения раствора и ретанта в кольцевых каналах аппарата, соответственно, м/с ; $G_{\text{к}}$ – расход ретанта, кг/с ; $\rho_{\text{сл.к}}^{\text{н}}$, $\rho_{\text{сл.к}}^{\text{к}}$ – начальная плотность раствора и конечная плотность ретанта, соответственно, кг/м³; $S_{\text{с}}$ – сечение аппарата, по которому проходит очищаемый раствор, м²; $n_{\text{н}}$, $n_{\text{к}}$ – число параллельно работающих аппаратов в первой и последней секциях установки, соответственно.

Гидравлическое сопротивление в аппаратах мембранной фильтрации (развиваемое насосом давление)

$$\Delta P_H = \Delta P + \Delta P_a + \Delta P_d + \Delta P_r + \Delta P_\Gamma. \quad (1.27)$$

Гидравлическое сопротивление движению потока раствора в аппарате:

$$\Delta P_a = \Delta P_{\text{ПК}} \varepsilon_1, \quad (1.28)$$

где ε_1 – коэффициент, зависящий от вида сепарирующей сетки, $\varepsilon_1 = 5 \dots 10$.

Гидравлическое сопротивление полых кольцевых каналов между мембранами

$$\Delta P_{\text{ПК}} = \lambda \frac{l'_k}{d'_{\text{ЭК}}} \frac{\rho_{\text{сл}} (\bar{w}')^2}{2}. \quad (1.29)$$

Гидравлическое сопротивление движению потока пермеата в дренажах

$$\Delta P_d = \Delta P_{\text{ПК}} \varepsilon_2, \quad (1.30)$$

где ε_2 – коэффициент, зависящий от вида дренажного материала, $\varepsilon_2 = 100 \dots 200$.

Потери давления на трение и местные сопротивления в трубопроводах и арматуре

$$\Delta P_r \approx (0,1 \dots 0,2) \Delta P_a. \quad (1.31)$$

Потери давления при подъеме загрязненного раствора на определенную геометрическую высоту:

$$\Delta P_\Gamma = \rho_{\text{сл}} g h_r, \quad (1.32)$$

где h_r – геометрическая высота (расстояние) между входом раствора в аппарат и выходом ретанта из аппарата, м [11, с. 319 – 350].

1.5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ (ОБРАСТАНИЕ) В МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ И МЕТОДЫ ЕГО СНИЖЕНИЯ

1.5.1. Особенности и виды загрязнения (обрастания) в мембранных процессах

Удаление загрязняющих веществ из воды в процессе мембранной очистки в конечном счете накладывает фундаментальное ограничение на все мембранные процессы. Отбракованные компоненты в ретентате имеют тенденцию

накапливаться на поверхности мембраны, вызывая различные явления, которые приводят к уменьшению потока воды через мембрану при заданном трансмембранном давлении, или, наоборот, увеличение трансмембранного давления для данного потока (уменьшение проницаемости, которая представляет собой отношение потока к трансмембранному давлению). Эти явления в совокупности называются обрастанием.

Загрязнение мембран определяется как процесс отложения макромолекул (полисахаридов, белков), коллоидов, микроорганизмов (бактерии, вирусы) и соли (поливалентные/одновалентные) на поверхности мембраны или внутри пор мембраны. К основным недостаткам загрязнения мембран относятся снижение проникающего потока, изменение селективности и сокращение срока службы мембраны во время фильтрации.

В зависимости от природы загрязняющих веществ и мембранных процессов обрастание можно разделить на неорганическое, коллоидное, органическое и биообрастание.

Неорганическое загрязнение или минеральная накипь образуются в результате осаждения кристаллов неорганических солей, таких как фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, карбонат кальция CaCO_3 , сульфат кальция CaSO_4 , на поверхности мембраны из-за их перенасыщения в процессе фильтрации. Соли магния также образуют этот тип загрязнения.

Коллоидное загрязнение возникает в результате накопления неорганических/органических коллоидов и взвешенных веществ на поверхности мембраны и закупорки пор, что стимулирует образование осадка, также называемого концентрационной поляризацией. Коллоидные частицы состоят из неорганических (оксиды/гидроксиды железа, кремнезема и т.д.), гидроксидов тяжелых металлов и органических коллоидов, таких как белки.

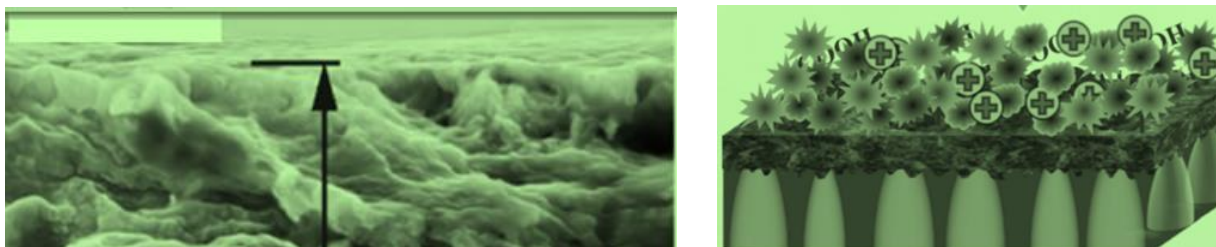


Рис. 1.8. Сильнозагрязненная (обрастание) поверхность мембраны

Органическое загрязнение вызвано растворенными органическими веществами в воде (природные органические вещества в виде растворимых микробных продуктов, гуминовые вещества, полисахариды, белки и др.).

Биообрастание является основным видом обрастания и образуется в результате осаждения микроорганизмов, таких как грибы, бактерии, вирусы и внеклеточные биополимеры (белки, липиды, гликопротеины, липопротеин-содержащие полисахариды). Это доминирующий тип загрязнения из-за размножения, роста, перемещения микроорганизмов по поверхности мембраны. Биообрастание начинается из-за адгезии бактерий на поверхности мембраны с последующим размножением и ростом в присутствии питательных веществ в воде. Микроорганизмы (бактерии) сначала образуют сидячую колонию на поверхности мембраны, а затем через некоторое время микробы начинают образовывать биопленку. Биообрастание – это необратимое явление, которое разрушает поверхность мембраны и сокращает срок ее службы [48, 49].

1.5.2. Механизмы загрязнения в мембранных процессах

Вид обрастания мембраны загрязняющим веществом является основным препятствием для широкого использования одного типа математической модели для процесса мембранного разделения.

Обрастание может существовать в разных формах [74]:

1) адсорбция – происходит, когда существуют специфические взаимодействия между мембраной и загрязнителем/растворенным веществом и раствором;

2) блокировка пор – загрязнения/частицы блокируют и закупоривают поры мембраны;

3) осаждение – отложение частиц, которые растут слой за слоем на поверхности мембраны;

4) образование геля – концентрационная поляризация приводит к образованию гелевого слоя в непосредственной близости от поверхности мембраны.

Типы загрязнения

Механизм загрязнения	Феноменологическая предпосылка
Полная блокировка пор	Частицы, размером больше пор, полностью блокируют поры
Внутренняя блокировка пор	Частицы, размер которых меньше размера пор, входят в поры и адсорбируются или осаждаются на стенках пор; это ограничивает поток пермеата
Частичная блокировка пор	Частицы, достигающие поверхности, могут закрывать поры или частично блокировать их или прилипать к неактивным областям
Слоевая фильтрация	Формирование слоев на поверхности мембраны из частиц, которые не входят ни в поры, ни закрывают поры

Обрастание влияет на мембранный поток и задержание нежелательных компонентов в воде. Следовательно, математическая модель мембранной очистки воды должна учитывать обрастание мембраны, так как это явление неизбежно для этого процесса.

1.5.3. Концентрационная поляризация при загрязнении (обрастании) в мембранных процессах

Концентрационная поляризация (КП) в процессах загрязнения (обрастания) мембран определяется как явление, при котором концентрация частиц вблизи поверхности мембраны выше, чем в основной части жидкости [67]. КП является общим для всех процессов мембранной фильтрации. Механизм КП таков, что на поверхности мембраны образуется слой накопленных частиц растворенного вещества, когда пермеат проходит через мембрану. Поскольку концентрация частиц в пермеате меньше, существует огромная разница в концентрациях этих частиц на стороне пермеата и на стороне подачи раствора на мембрану [68]. Такая разница в концентрации приведет к обратному движению молекул растворителя до тех пор, пока не будет установлено равновесие.

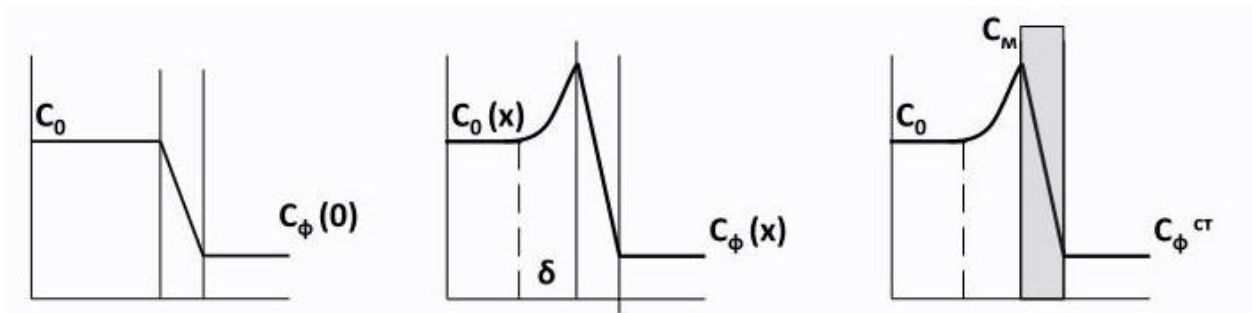


Рис. 1.9. Схема концентрационной поляризации:

δ – пограничный диффузионный слой, C_0 – начальная концентрация, C_ϕ – конечная концентрация, C_m – концентрация на мембране

В обратном осмосе КП происходит в пористом опорном слое. Это известно, как внутренняя концентрационная поляризация (ВКП). КП влияет на поток пермеата, поскольку пограничный слой, образующийся в результате накопления частиц растворенного вещества, препятствует легкому перемещению пермеата через мембрану. Следовательно, долговечность мембраны ставится под угрозу. Это, в конечном итоге, приводит к высокой стоимости мембранного процесса.

Методы снижения КП в целом относятся к предварительной обработке, модификации мембраны, управлению жидкостью или диафильтрации (эффективной очистке) [69, 70]. Предварительная обработка, в основном, удаляет или уменьшает количество частиц, которые способствуют поляризации концентрации.

2. МЕМБРАНЫ: КОНСТРУКТИВНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

2.1. ВИДЫ МЕМБРАН

2.1.1. Классификация мембран по их внутренней структуре

Мембрана – это тонкая физическая граница раздела, которая препятствует прохождению определенных видов веществ в зависимости от их физических и(или) химических свойств. В общем, существует два класса мембран (часто определяемых как поперечное сечение): изотропные и анизотропные мембраны, как показано на рис. 2.1.

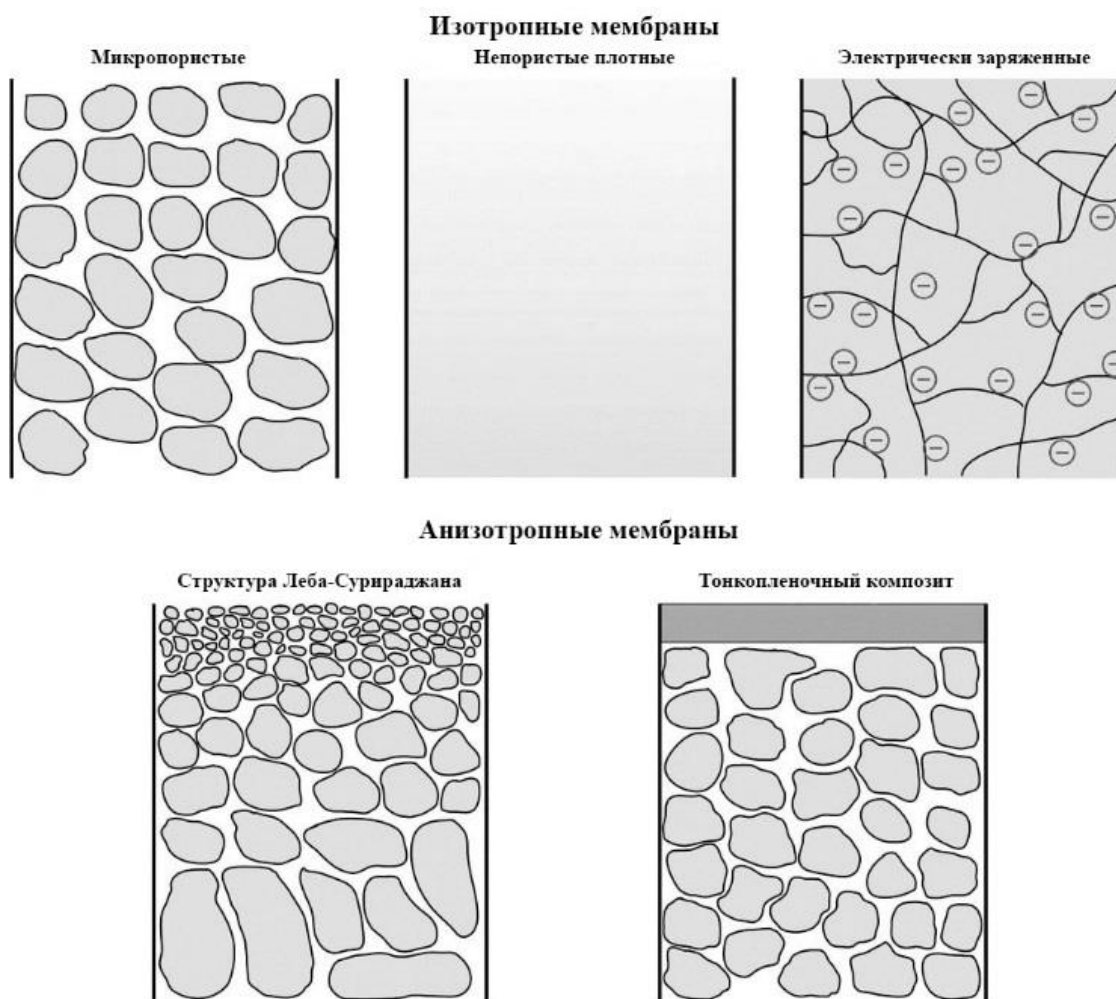


Рис. 2.1. Схематическая иллюстрация различных классов мембран

Изотропные мембраны имеют химически однородный состав, в то время как анизотропные мембраны неоднородны как химически, так и структурно.

Изотропные мембраны химически однородны по составу. Примеры включают микропористые мембраны, непористые плотные пленки и электрически заряженные мембраны [13]. Пористые мембраны обычно разделяют растворенные вещества в зависимости от размера частиц и размера пор. Микропористые мембраны аналогичны обычному фильтру, но диаметр пор обычно колеблется в пределах 0,1...5 мкм (обычные фильтры используются для частиц размером более 1...10 мкм, поэтому диаметр их пор обычно превышает 5 мкм).

Микропористые мембраны часто изготавливаются на основе полимеров с травлением дорожек (непористые полимерные пленки облучаются тяжелыми ионами для образования дорожек через пленку), инверсией фазы (контролируемое превращение из гомогенного полимерного раствора в твердое состояние, вызванное осаждением погружением) или растянутыми полимерными пленками (технология без растворителей, при которой полимеры нагреваются выше точки плавления и экструдированы в тонкие пленки с последующим растягиванием) (рис. 2.2) [14].

В случае непористых плотных пленок перенос проникающих веществ происходит за счет диффузии, обусловленной приложенной силой, такой как давление, концентрация или градиенты электрического поля. Следовательно, разделение растворенных веществ определяется их относительными скоростями переноса. Электрически заряженные мембраны могут представлять собой либо непористые плотные пленки, либо микропористые структуры, состоящие из положительно или отрицательно заряженных ионов, нанесенных на стенки мембраны (известные как анионообменные или катионообменные мембраны соответственно). Разделение растворенных веществ, в первую очередь, достигается за счет концентрации ионов анализируемого вещества и исключения заряда (т.е. растворенное вещество с тем же зарядом, что и ионы на стенках мембраны, отбрасывается за счет кулоновского отталкивания) [13].

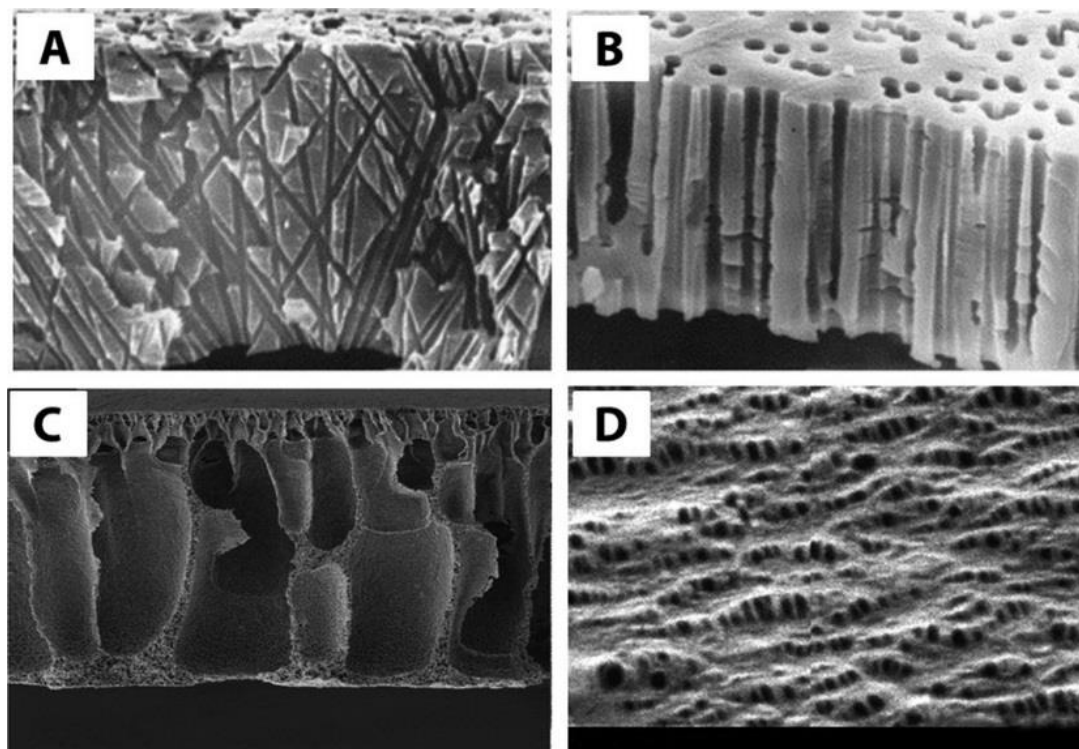


Рис. 2.2. Изображения в поперечном сечении:

(А) цилиндрических непараллельных пористых каналов с дорожечным травлением из поликарбоната и (В) полипропиленовой мембраны с дорожечным травлением со слегка коническими параллельными порами. Полиэфир-*g*-метоксиполиэтиленгликоль (Peg-MPEG), смешанный с мембраной из поливинилиденфторида (PVDF) методом инверсии фаз (С). (D) – изображение поверхности двух полипропиленов (PP28 и PP08), содержащих 10 мас. % PP08 и растянутых как в холодном, так и в горячем состоянии [15]

Существует два основных типа анизотропных мембран: мембраны с разделением фаз (мембраны Леба–Сурираджана) и композитные мембраны, такие как тонкопленочные пленки, пленки с покрытием и самосборные структуры.

Мембраны Леба–Сурираджана однородны по химическому составу, аналогичному изотропным микропористым мембранам, но размеры пор и пористость варьируются в зависимости от толщины мембраны. Разработка таких анизотропных мембран в начале 1960-х годов стала крупным прорывом в области мембранной технологии [15].

Композитные мембраны, такие как тонкопленочные мембраны, химически и структурно неоднородны. Тонкий поверхностный слой поддерживается гораздо более толстой пористой структурой (функционирующей как механиче-

ская опора), и эти структуры традиционно изготавливаются из различных полимерных материалов. Мембраны этого класса, изготовленные такими методами, как межфазная полимеризация, нанесение покрытия раствором и плазменная полимеризация, были созданы для различных процессов фильтрации, как показано на рис. 2.3.

Разделение растворенных веществ и скорость проникновения мембраны определяются исключительно тонким поверхностным слоем, что приводит к высокому потоку. Типичные полимерные материалы для промышленных фильтрующих мембран включают ацетаты целлюлозы, полиакрилонитрил, полиэфиримиды, полиэфирсульфоны, полиамид, поликарбонаты, сшитый полиэфир, полипропилен и поливинилиденфторид.

2.1.2. Типы мембран в зависимости от размеров пор

В процессах очистки воды используется несколько типов мембран, и в зависимости от размера их пор мембранные процессы подразделяются на обратный осмос (ОО), нанофильтрацию (НФ), ультрафильтрацию (УФ), микрофильтрацию (МФ) и фильтрацию частиц (ФЧ) (рис. 2.3).

Мембраны обратного осмоса, нанофильтрации, ультрафильтрации, микрофильтрации и обычной фильтрации частиц отличаются, главным образом, средним диаметром пор мембран (рис. 2.4).

УФ и МФ следуют аналогичному процессу, в котором режим разделения заключается в просеивании частиц через поры мембраны.

Мембраны МФ имеют большие размеры пор (приблизительно 0,1...5 мкм) и обычно отторгают частицы, асбест и различные клеточные материалы, такие как эритроциты и бактерии, диаметром от 0,1 до 10 мкм. УФ-мембраны имеют поры меньшего размера (приблизительно 0,01...0,1 мкм), чем МФ-мембраны, так что, в дополнение к фильтрации крупных частиц и микроорганизмов, они могут фильтровать растворенные биомакромолекулы, такие как пирогены, белки и вирусы (размеры варьируются от 0,01 до 0,2 мкм).

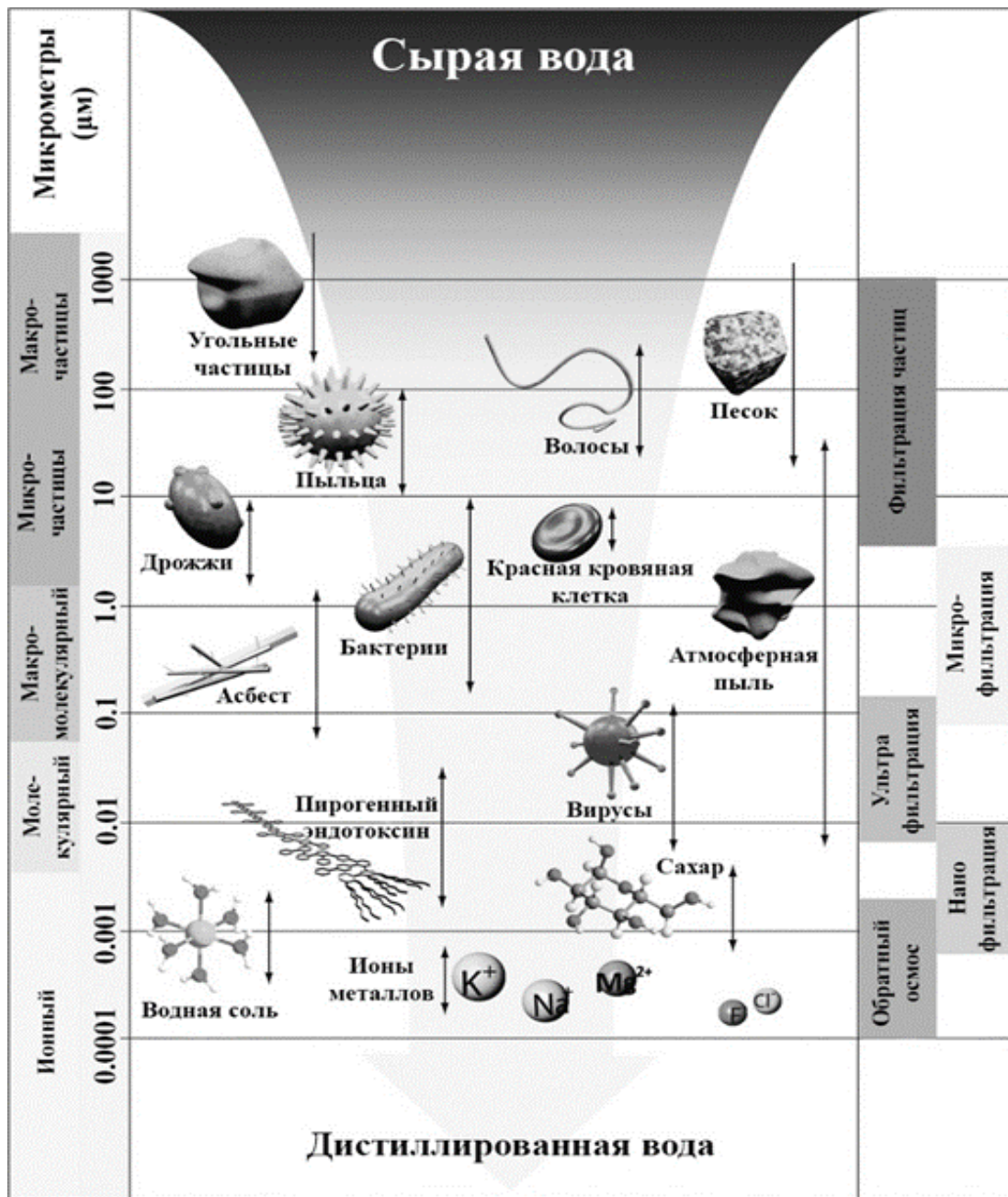


Рис. 2.3. Схематическое изображение спектра мембранной фильтрации



Рис. 2.4. Диапазон номинальных размеров пор мембраны

УФ-мембраны находят различные применения в очистке сточных вод, рекультивации воды, извлечении поверхностно-активных веществ при промышленной очистке, пищевой промышленности, разделении белков, генной инженерии и за ее пределами [15]. Обычно размеры частиц характеризуются пределом их молекулярной массы (ММ) – концепцией, введенной корпорацией Amicon в 1960-х годах. Значение ММ определяется путем отторжения органических растворенных веществ (90% отторжения мембраной), а удержание частиц оценивается путем преобразования ММ в размер пор мембраны [16].

Общее руководство по проектированию УФ-мембран заключается в том, что для сохранения ММ должно составлять примерно половину частиц с самой низкой молекулярной массой. В качестве более прямого количественного средства монодисперсные наночастицы также недавно были использованы для определения распределения пор по размерам различных УФ-мембран [17]. Как правило, УФ-мембраны имеют анизотропную структуру Леба–Сурираджана.

Первые УФ-мембраны были изготовлены из нитроцеллюлозы в начале 1900-х годов. Ключевым прорывом в этой области стала разработка анизотропных мембран из ацетата целлюлозы в 1960-х годах, а УФ-применение этих мембран было реализовано в 1970-х годах. Производные целлюлозы, неорганические материалы (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_3 , и т.д.) и различные виды полимеров (полиакрилонитрил, полисульфоновые амиды, полиэфирсульфон, поливинилиденфторид и т.д.) являются типичными материалами для УФ; прогресс в внедрении этих мембранных материалов будет обсуждаться в последующих разделах.

Мембраны НФ демонстрируют характеристики, сравнимые с мембранами ОО и УФ. Мембраны являются пористыми и могут фильтровать частицы размером от 0,001 до 0,01 мкм. Это включает в себя большинство органических молекул, вирусы и целый ряд солей. Кроме того, мембраны НФ могут отторгать двухвалентные ионы, поэтому НФ часто используется для смягчения жесткой воды.

В отличие от мембран НФ, УФ и МФ, мембраны ОО настолько плотные, что «поры» считаются непористыми (приблизительно 0,0001...0,001 мкм), и они находятся в пределах диапазона теплового движения полимерных цепей, образующих мембрану. Таким образом, мембраны ОО могут фильтровать даже низкомолекулярные частицы, такие как водные неорганические твердые вещества (включая ионы солей, минералы и ионы металлов) и органические молекулы. Общепринятым механизмом переноса ОО является диффузия через статистически распределенные области свободного объема. Растворенные вещества проходят через мембрану, растворяясь в материале мембраны и диффундируя вниз по градиенту концентрации под приложенным давлением, превышающим осмотическое давление. Разделение происходит из-за разницы в растворимости и подвижности различных растворенных веществ внутри мембраны. Наиболее распространенными областями применения ОО являются опреснение солоноватых грунтовых вод или морской воды и производство питьевой воды.

2.2. МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для разработки эффективных мембран следует учитывать следующие факторы: выбор мембранных материалов, высокий расход воды, высокий уровень отбраковки растворенных веществ, конфигурацию модуля, механическую/химическую/термическую/временную стабильность, конструкцию системы, включая технологичность в больших масштабах, и условия эксплуатации для обеспечения экономической эффективности. Эксплуатационные характеристики мембраны, в основном, определяются структурой ее пор и физическими/химическими свойствами материала. Интенсивные усилия были вложены как в изучение новых мембранных материалов/ процессов, так и в модификацию традиционно используемых материалов. Наиболее часто используемыми коммерческими НФ, УФ и МФ мембранными материалами являются синтетические полимеры (такие как, поливинилиденфторид, полисульфон, полиакрилонитрил и сополимеры поли(акрилонитрил)-поливинилхлорид).

УФ- и МФ-мембраны часто изготавливаются из одних и тех же материалов, но методы приготовления могут отличаться для получения пор различного размера. Мембраны также могут быть изготовлены из неорганических материалов, таких как керамика или цеолиты. Однако крупномасштабное применение этих неорганических материалов пока ограничено из-за высокой стоимости эксплуатации и присущей им механической хрупкости. В следующих разделах мы рассмотрим недавно разработанные мембранные материалы, их характеристики, синтез/изготовление и соответствующие аналитические методы. Подробную информацию о традиционных процессах формирования и эксплуатации мембран можно найти в литературе.

2.2.1. Неорганические мембраны

Неорганическим мембранам в последнее время уделяется значительное внимание из-за их относительной термической, химической и механической прочности, а также возможности повторного использования и часто фотокаталитической способности. Например, во многих системах очистки сточных вод керамические мембраны обладают большей устойчивостью к загрязнению и химической стабильностью, чем существующие полимерные мембраны. Материалы, разработанные в последнее время, обычно имеют нанокристаллическую форму, и эти мембраны включают пористую керамику (например, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO и SiO_2) [18] композитов, содержащих два или более материала (например, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$), и различные композиты из наночастиц (например, Ag-TiO_2 , Zn-CeO_2 и цеолиты) [15].

В случае керамических мембран фотокаталитические материалы, такие как TiO_2 и композиты, содержащие TiO_2 , активно изучались из-за их многофункциональности и широкого применения, включая очистку грунтовых вод и сточных вод. Наряду с функцией разделения, TiO_2 обладает фотокаталитической способностью, фотолизом и супергидрофильностью. Кроме того, TiO_2 является нетоксичным, легкодоступным и недорогим материалом.

Механизм фотокатализа TiO_2 основан на фотоиндуцированном разделении заряда на поверхности оксида. Отличные отзывы о фотокатализе TiO_2 можно найти в этих ссылках [16]. Когда энергия входящего фотона ($h\nu$) больше или равна энергии запрещенной зоны (E_g) TiO_2 , электрон (e^-) будет фото-возбужден в зону проводимости (CB) TiO_2 , покидая пустую незаполненную валентную зону, приводящую к образованию электронной пары (e^-/h^+). Рисунок 2.5 схематично иллюстрирует разложение органических соединений, микроорганизмов или загрязняющих веществ путем образования фотоиндуцированных носителей заряда (e^-/h^+) на поверхности TiO_2 при высокочастотном облучении.

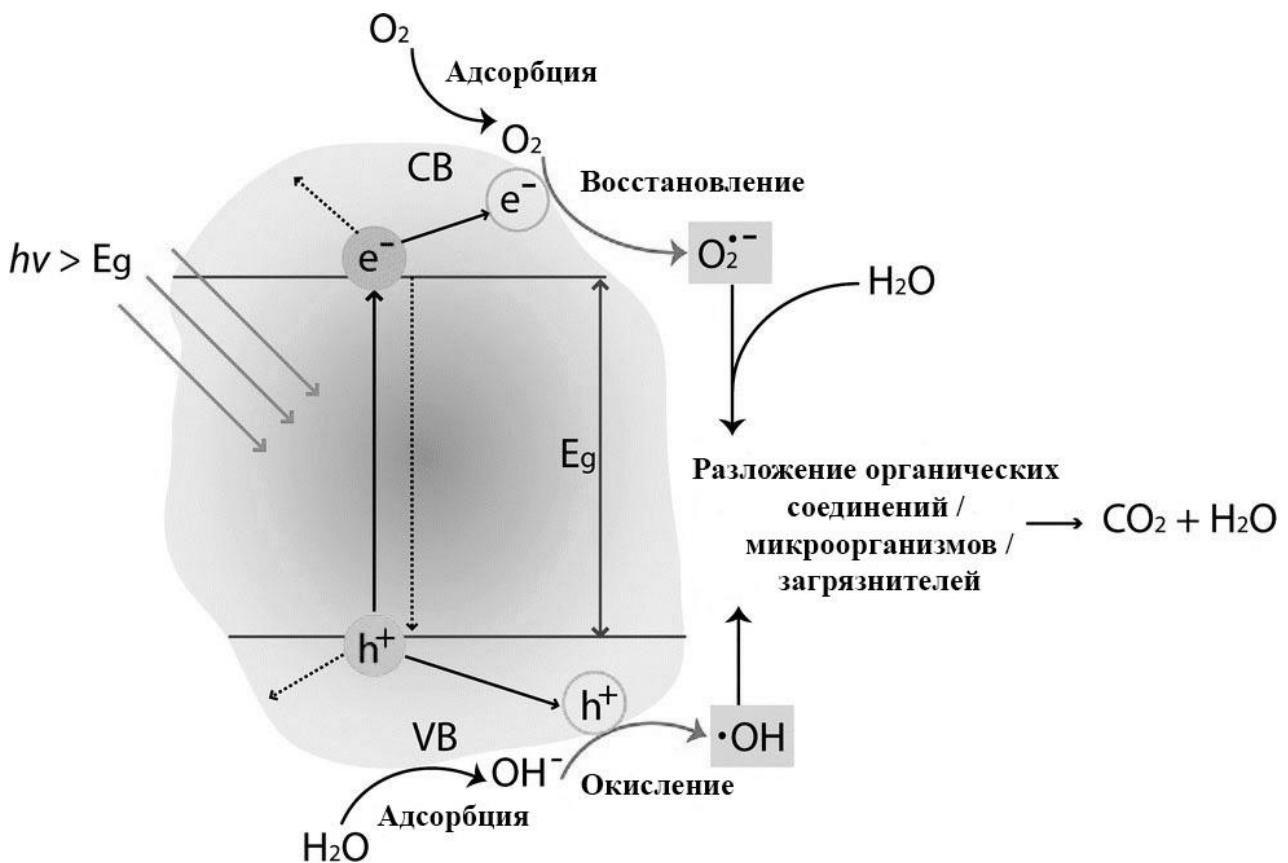


Рис. 2.5. Схематическая иллюстрация, показывающая разложение органических соединений, микроорганизмов или загрязняющих веществ путем образования фотоиндуцированных носителей заряда (e^-/h^+) на поверхности TiO_2 .

Пути передачи заряда указаны сплошной стрелкой
(альтернативные пути показаны пунктирной стрелкой)

На поверхности происходит ряд окислительно-восстановительных реакций. В частности, фотоиндуцированные электроны обычно восстановительно реагируют с адсорбированным O_2 в воздухе с образованием супероксидных радикалов (O_2^-), которые нестабильны. Эти частицы (O_2^- и OH) вступают в реакцию с органикой/микроорганизмами/загрязняющими веществами, адсорбированными на поверхности TiO_2 , что приводит к гидроксигированию, окислению и, наконец, минерализации до диоксида углерода и воды. В целом, фотокаталитическая активность определяется различными факторами, такими как pH, окислители, количество катализатора/покрытие поверхности, температура прокаливания/кристаллические структуры, уровень легирования/содержание и состав мембранных материалов.

Новаторская работа, демонстрирующая функцию разделения наряду с фотокаталитической активностью, была опубликована в 2006 году и касалась титана, полученного методом погружения в золь-гель [15]. С тех пор золь-гель-метод является наиболее изученным методом из-за его универсальности и простоты. TiO_2 получают гидролизом предшественников TiO_2 (например, тетра-*n*-бутилтитаната или тетраизопропоксида титана) с образованием золя. Золь TiO_2 часто используется для декорирования поверхности коммерчески доступных пористых мембран, таких как Al_2O_3 или ZrO_2 , путем нанесения методом погружения [15]. В дополнение к золь-гель-технологии были разработаны различные методы синтетического изготовления: осаждение из жидкой фазы, гидротермальный синтез для отдельно стоящих или привитых нанопроводов TiO_2 , анодирование для формирования нанотрубок из фольги Ti , методы химического осаждения из паровой фазы и распыления (рис. 2.6) [15].

Две из наиболее широко изученных областей применения фотокаталитических материалов – это дезинфекция (бактерии *E. coli* являются наиболее распространенной изученной модельной системой, как показано на рис. 2.7, А – D) и удаление целевых органических загрязнителей (например, метилоранжа, метиленового синего, родамина В, гуминовой кислоты, фенола, анилина, бензиламина) [17].

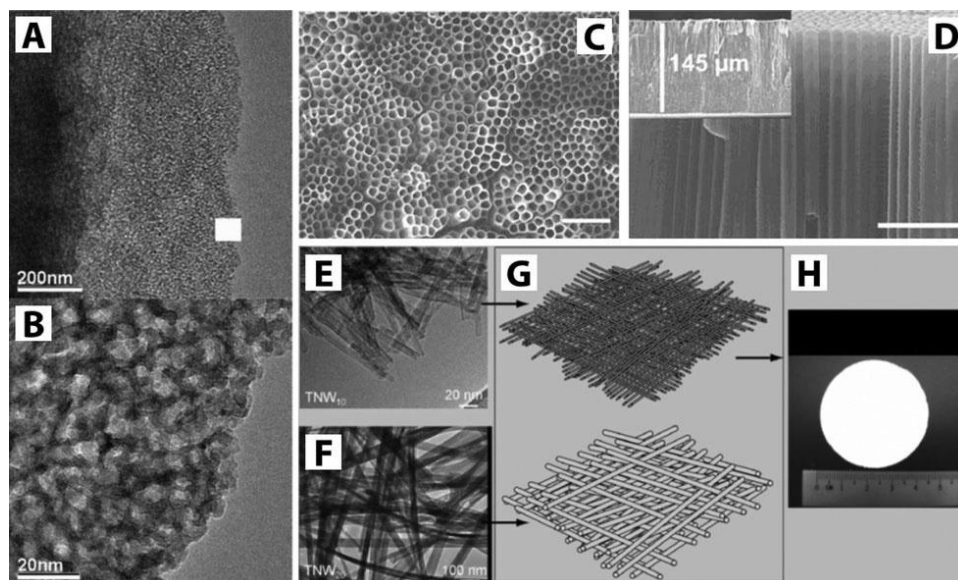


Рис. 2.6. (А–В) Изображения наноструктурированного TiO_2 золь–гель-методом. (С–D) Изображения нанотрубок TiO_2 методом анодирования, показывающие вид сверху и поперечного сечения соответственно. Шкала соответствует 1 мкм. (Е–Н) Изображения, показывающие компоненты иерархического слоя мембраны из нанопроволоки TiO_2 (диаметром 10 и 20 нм)

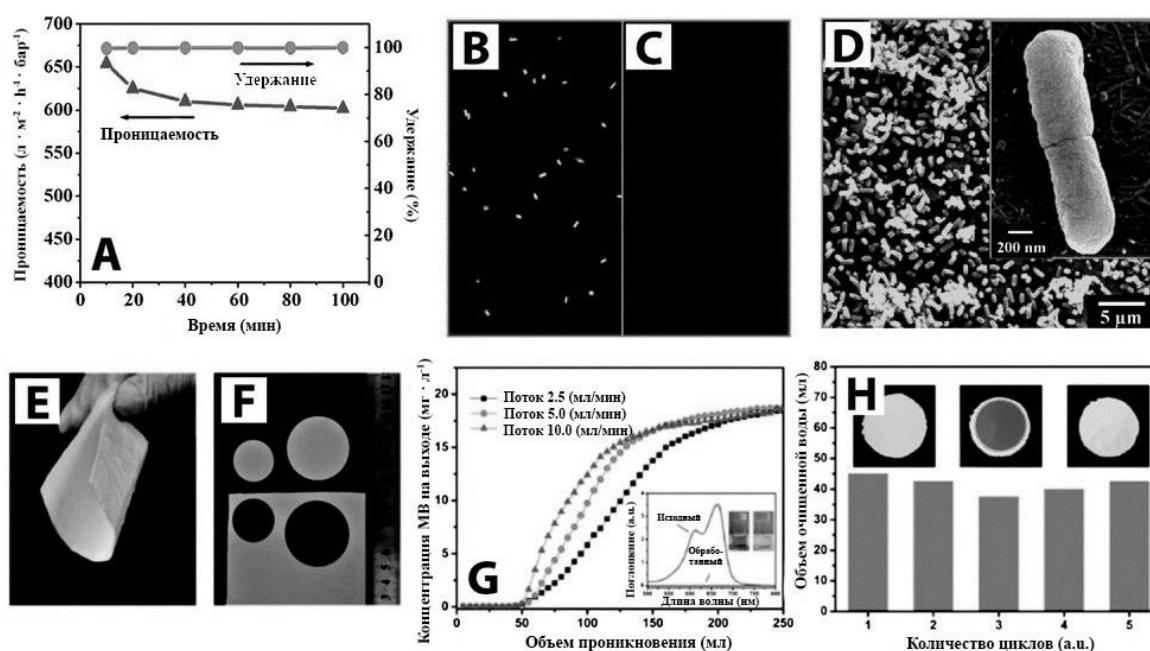


Рис. 2.7

(А) Характеристики мембраны из титанатных нанотрубок с проницаемостью $608 \text{ л/м}^2 \cdot \text{ч}$ при давлении 1 бар (начальная концентрация *E. coli* $\approx 4 \times 10^6$ КОЕ/мл). (В) и (С) Флуоресцентные микроскопические изображения корма для *E. coli* и пермеата соответственно. Наблюдалось полное удаление *E. coli* (т.е. 100% удержание) (D) Изображение сохраненной *E. coli* на TNM после фильтрации (низкое увеличение), а на вставке показано изображение с высоким увеличением. Оптические изображения композитной пористой нановолокнистой мембраны $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, демонстрирующие гибкость и легкость резки. (G) Кривые прорыва для проникновения растворов метиленового синего

2.2.2. Органические мембраны

Практически все органические мембраны, исследованные на сегодняшний день, были изготовлены из полимерных материалов. Хотя неорганическим мембранам уделяется все больше внимания, большинство мембран изготовлено из полимерных материалов. Полимерные материалы в целом обладают широким разнообразием структур и свойств. Ацетат целлюлозы и нитраты целлюлозы, полисульфон, полиэфирсульфон, полиакрилонитрил, поливинилиденфторид, полипропилен, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен и полиимид представляют собой наиболее широко используемые в настоящее время (первое поколение) органические мембранные материалы (рис. 2.8).

2.2.3. Неорганико-органические гибридные мембранные материалы

Новейшим достижением в области проектирования мембранных материалов является использование гибридных (неорганическо–органических) материалов, причем основная движущая сила заключается в преодолении ограничений, связанных с полимерными мембранными системами. Исследованными неорганическими материалами являются оксиды металлов (например, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnO , Fe_2O_3), металлы (например, Cu , Ag) и материалы на основе углерода (например, графен и углеродные нанотрубки).

Введение неорганических компонентов в полимерную матричную систему может обеспечить многофункциональность, выходящую за рамки одного разделения, и может повысить гидрофильность, механическую прочность, водопроницаемость, скорость отбраковки и противообрастающие свойства. Отчасти это объясняется тем, что такие добавки могут модифицировать кинетику и термодинамику процесса формирования полимерной мембраны таким образом, что могут быть изменены поверхность мембраны и структура пор.

Были разработаны различные методы изготовления для включения этих наноматериалов в полимерную матрицу, как показано на рис. 2.9. Они включают смешивание, методы инверсии фазы (в результате хорошо перемешиваются

наноматериалы в матрице), межфазную полимеризацию (в результате получается тонкий слой нанокомпозита на поверхности мембраны или тонкий слой с нанокомпозитными мембранными подложками), самосборка наночастиц, поверхностные покрытия, послойная обработка и прививка поверхности [18].

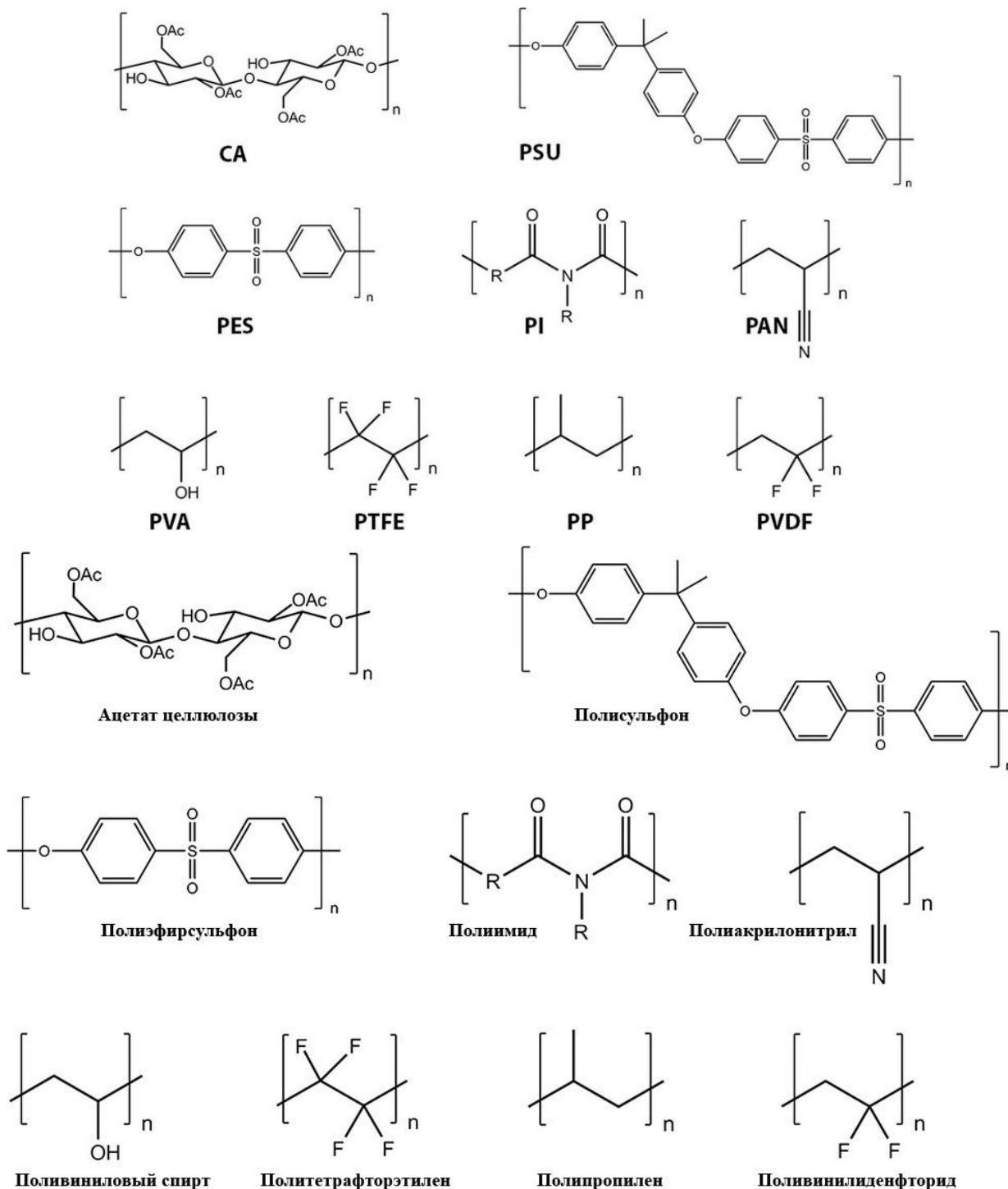


Рис. 2.8. Химические структуры обычно используемых полимерных мембранных материалов: ацетат целлюлозы (CA), полисульфон (PSU), полиэфирсульфон (PES), полиимид (PI), полиакрилонитрил (PAN), поливиниловый спирт (PVA), политетрафторэтилен (PTFE), полипропилен (PP) и поливинилиденфторид (PVDF)

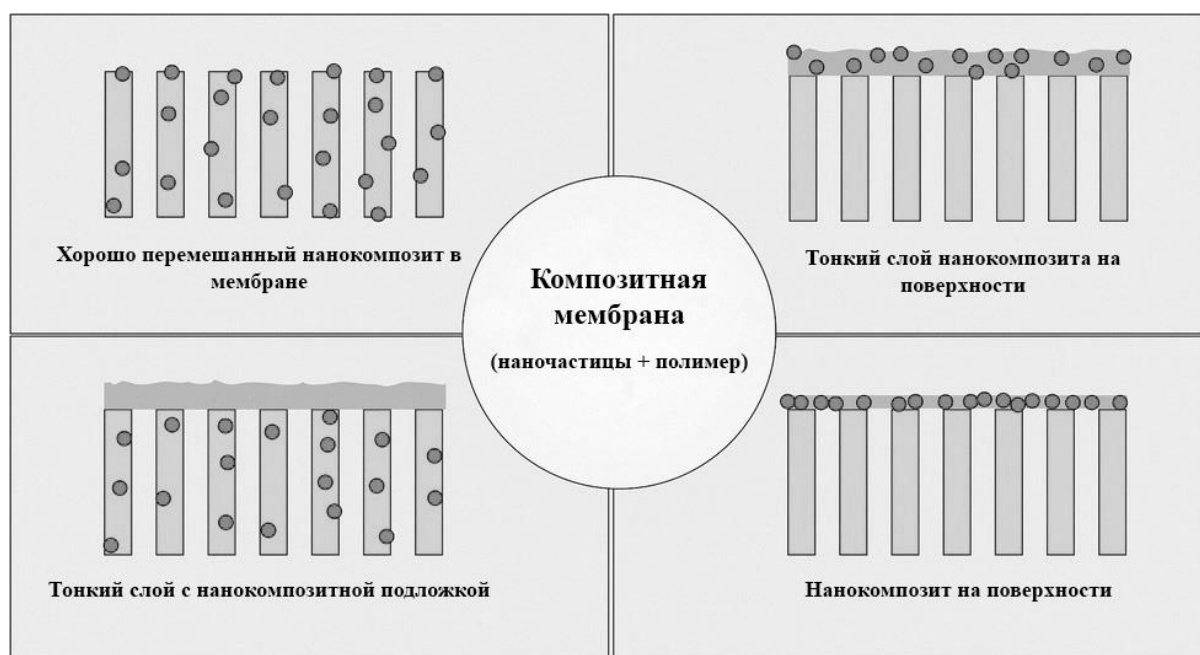


Рис. 2.9. Различные типы композитных мембран, содержащих наноматериалы и полимер

Модификация мембран путем смешивания органических и неорганических материалов (особенно наночастиц) может обеспечить такие преимущества, как отличные характеристики фильтрации, термическую и химическую стабильность, а также способность к образованию мембран. Недавно для модификации органических мембран были использованы такие оксидные соединения, как (например, SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO) и металлические частицы, такие как Ag.

Широко используемые полимерные мембраны, такие как PES и PVDF с улучшенными противообращающими свойствами, были реализованы путем включения различных NPS.

Практически все органические мембраны, исследованные на сегодняшний день, были изготовлены из полимерных материалов. Хотя неорганическим мембранам уделяется все больше внимания, большинство мембран изготовлено из полимерных материалов. Полимерные материалы в целом обладают широким разнообразием структур и свойств. Ацетат целлюлозы и нитраты целлюлозы, полисульфон, полиэфирсульфон, полиакрилонитрил, поливинилиденфторид, полипропилен, поливиниловый спирт, политетрафторэтилен и полиимид представляют собой наиболее широко используемые в настоящее время (первое поколение) органические мембранные материалы.

2.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН

Важными свойствами мембран являются прочность и гибкость, размер пор и проницаемость, химическая стойкость и гидрофильность.

Ключевым поверхностным свойством мембраны является гидрофильность или степень смачивания водой. При очистке воды гидрофильная мембрана имеет ряд очевидных преимуществ.

Во-первых, мембрана легко смачивается, что обеспечивает высокую проницаемость относительно размера пор. Смачивание также гарантирует, что промывка воздухом может быть выполнена без риска повреждения вследствие высыхания, при этом повторный контакт воздуха с гидрофобной поверхностью приведет к постепенной потере увлажнения.

Во-вторых, загрязняющие компоненты, часто присутствующие в поверхностных водных источниках, являются органическими по своей природе и легко прикрепляются к гидрофобной поверхности. Гидрофильная поверхность имеет тенденцию сопротивляться прикреплению из-за поглощения органическими веществами, и такая поверхность называется поверхностью с низким уровнем загрязнения. Однако на загрязнение влияют многие факторы, так что предсказать наиболее подходящую мембрану для конкретного применения непросто.

2.4. МЕМБРАННЫЕ МОДУЛИ

2.4.1. Мембранные модули и их выбор

Для крупномасштабных мембранных процессов, таких как промышленное или другое коммерческое использование мембран, требуются большие площади мембран. Эти большие площади мембраны экономично упакованы в так называемые модули. В основном существует четыре типа мембранных модулей, а именно модуль с пластиной и рамой, трубчатый модуль, модуль со спиральной намоткой и модули из полого волокна.

2.4.2. Плоскокамерный мембранный модуль

Это один из самых ранних разработанных модулей. Он состоит из мембраны, разделителей подачи и разделителей продукта, которые соединены вместе в металлический каркас [62]. Эти прокладки предотвращают слипание мембраны, а также обеспечивают каналы для потока сырья и продукта. Однако стоит отметить, что этот модуль обычно не используется, а используется для специальных целей, таких как очистка сточных вод с высоким содержанием взвешенных веществ, например, фильтрата свалок. На рисунке 2.10 показана типичная конструкция из пластины и рамы.

2.4.3. Трубчатый мембранный модуль

Этот модуль состоит из внешнего корпуса, называемого оболочкой. Эта оболочка имеет трубчатую природу. Внутри этой трубчатой оболочки находится перфорированная или пористая труба из нержавеющей стали или стекловолокна, в которую встроена полупроницаемая мембрана. Жидкость, подлежащая обработке, подается в трубку под давлением. Пермеат из мембраны проходит через перфорированную трубу внутрь корпуса, а затем собирается через выпускное отверстие для пермеата [63]. Трубчатые мембраны приспособлены для обработки сырья с высоким содержанием твердых веществ.

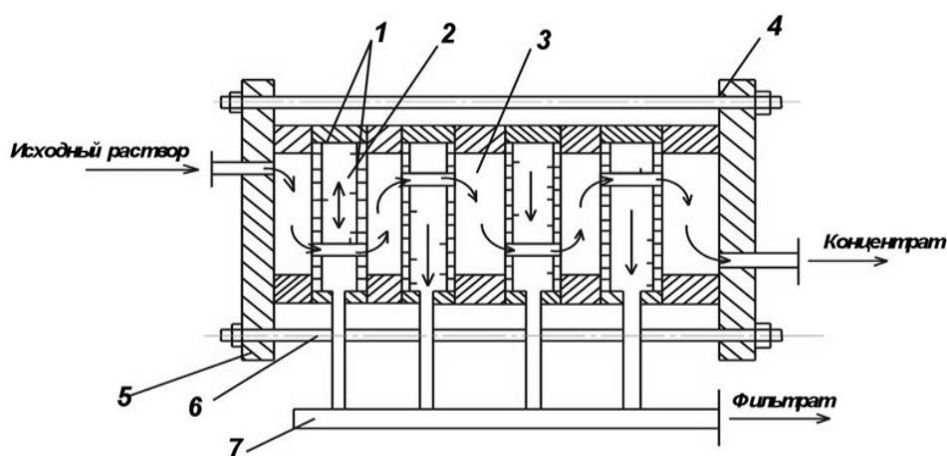


Рис. 2.10. Схема плоскокамерного мембранного модуля:

1 – мембраны; 2 – пористые пластины; 3 – разделяющие камеры;

4, 5 – крышки; 6 – шпильки; 7 – коллектор

2.4.4. Рулонный мембранный модуль

Этот мембранный модуль наиболее широко применяется в системах ОО и НФ. Конфигурация обеспечивает высокую плотность уплотнения, что приводит к большой площади поверхности мембраны. Эта конструкция состоит из нескольких мембран, прокладок для проникновения и прокладок для подачи, намотанных вокруг перфорированной центральной коллекторной трубки. Они, в свою очередь, помещаются в трубчатый сосуд высокого давления. Очищаемая вода поступает в спирально намотанный модуль по касательной к мембране.

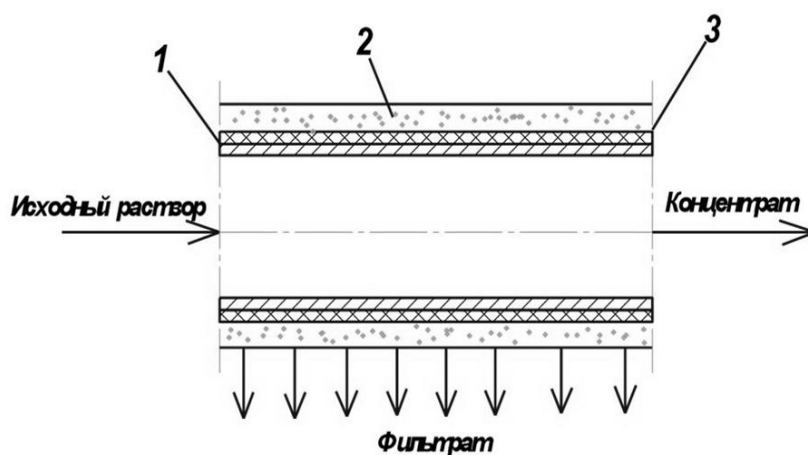


Рис. 2.11. Трубчатый фильтрующий элемент внутри пористой трубки:

1 – мембрана; 2 – пористая трубка; 3 – дренажная прокладка

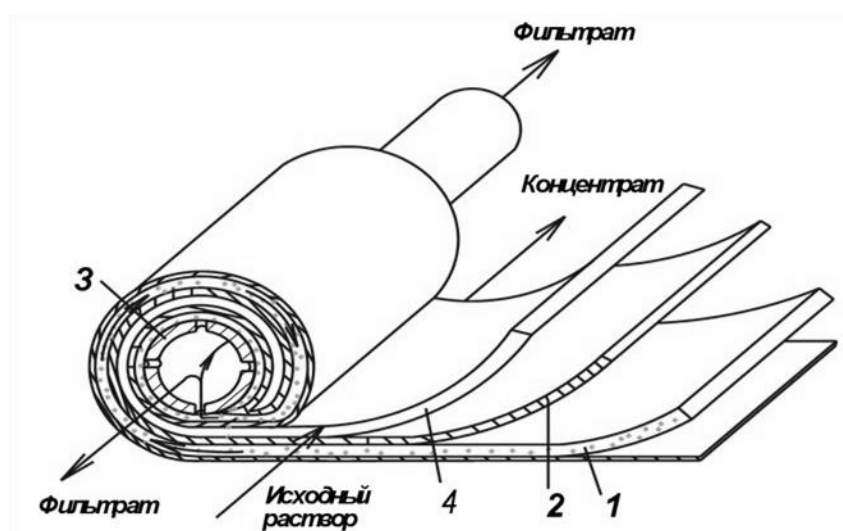


Рис. 2.12. Схема рулонного мембранного элемента аппарата:

1 – мембрана; 2 – дренажный слой отвода фильтрата;
3 – перфорированная трубка; 4 – сетка-сепаратор

Таким образом, пермеат течет перпендикулярно поверхности мембраны, через разделители пермеата и, наконец, собирается в центральной коллекторной трубе. [64]. Преимущество этого модуля заключается в простой замене элементов модуля и его масштабировании для крупномасштабных операций. На рисунке 2.12 показано представление этого модуля.

2.4.5. Модуль из полого волокна

Этот модульный тип содержит пучок полых волокон с закрытым или открытым концом в сосуде высокого давления. Полые волокна состоят из пористого неселективного несущего слоя около 200 мкм и активного слоя толщиной > 40 нм. Этот активный слой является фактической мембраной, но нуждается в поддержке, чтобы выдерживать гидростатическое давление [65, 66].

Модули из полого волокна могут подаваться либо со стороны корпуса (снаружи), либо со стороны отверстия (внутри), в зависимости от их использования. Для применений с высоким давлением (до 70 бар) предпочтителен тип подачи со стороны корпуса, тогда как для применений с низким и средним давлением предпочтителен тип подачи со стороны отверстия. На рисунке 2.13 показана схема мембраны из полых волокон.

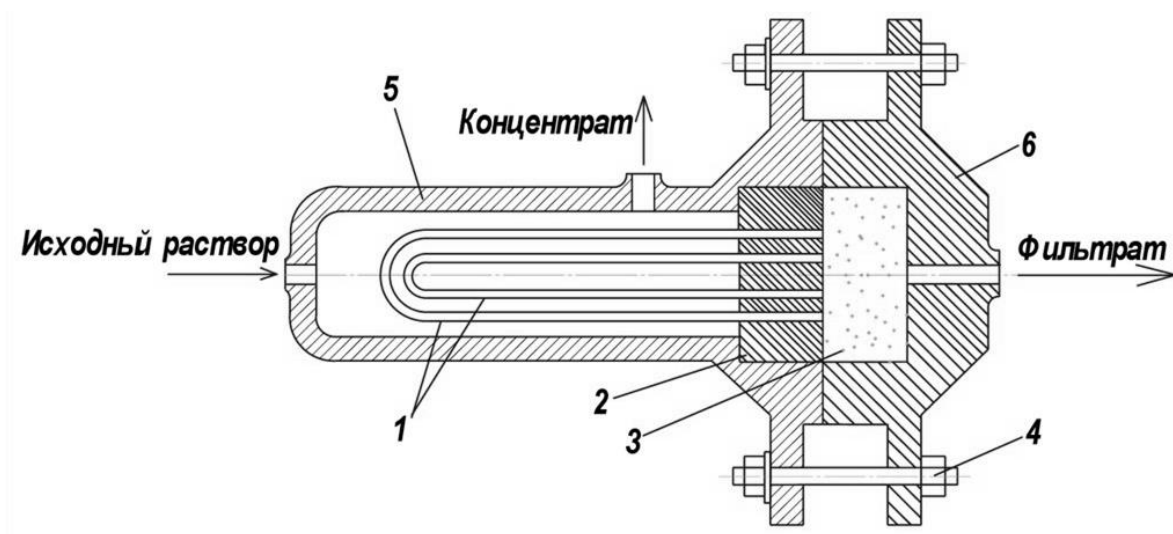


Рис. 2.13. Схема поволоконного U-образного мембранного элемента:

- 1 – мембрана; 2 – шайба; 3 – пористая подложка;
- 4 – болты; 5 – корпус аппарата; 6 – крышка аппарата

Очень заметным преимуществом этого типа модулей является возможность размещения больших площадей мембран в одном модуле. Однако их производство очень дорого из-за сложности производственного процесса и огромных капитальных затрат.

2.5. ОРГАНИЗАЦИЯ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

2.5.1. Стадийность мембранных процессов

Мембранные процессы могут варьироваться в зависимости от эксплуатационных единиц, их расположения и применяемых условий процесса [77]. *Одностадийный мембранный процесс* для разделения технологических растворов и стоков используют, когда мембрана показывает очень высокий коэффициент задержания по извлекаемому веществу (рис. 2.14).

Двухстадийный мембранный процесс необходим, чтобы максимизировать улавливание загрязняющего вещества. Как указано в [69, 70, 77], на разных стадиях могут использовать мембраны с различной селективностью. Пермеат с первой стадии поступает в мембрану второй стадии, чтобы извлечь больше растворенного вещества. Для повышения коэффициента задержания ретентат из разделяемой смеси со второй ступени подается обратно на первую ступень перед компрессором, как показано на рис. 2.15.

Трехстадийный мембранный процесс. Трехстадийная мембранная система может обеспечить лучшее разделение и снизить потребность в энергии [78]. Трехстадийная схема показана на рис. 2.16. Она позволяет извлечь ценный компонент, сконцентрировать его, получить высокую степень разделения компонентов разделяемого раствора.

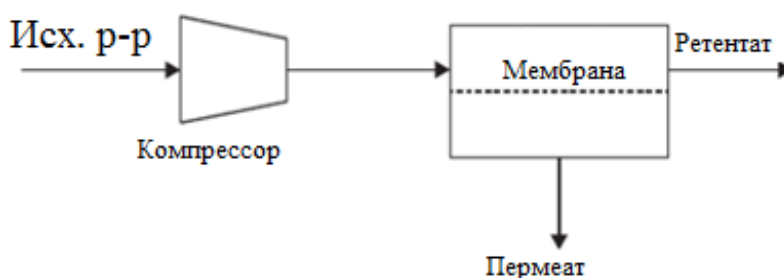


Рис. 2.14. Принципиальная схема одностадийного процесса мембранного разделения

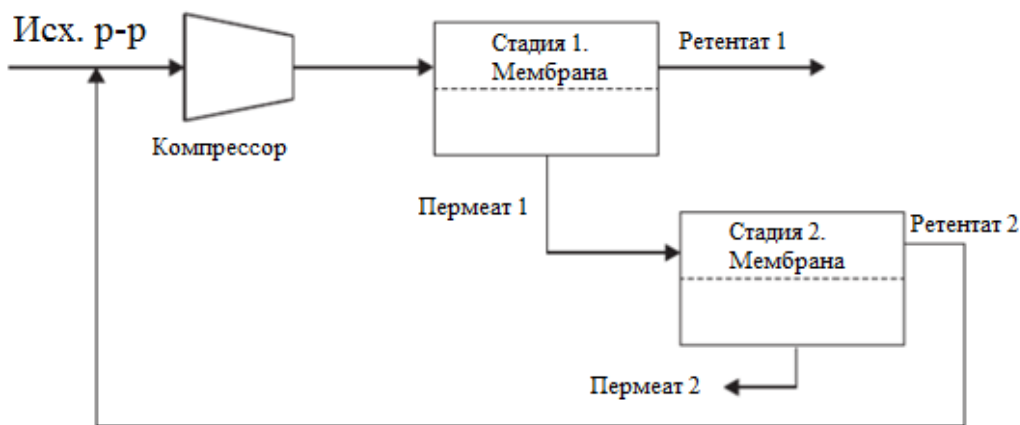


Рис. 2.15. Принципиальная схема двухстадийного процесса мембранного разделения

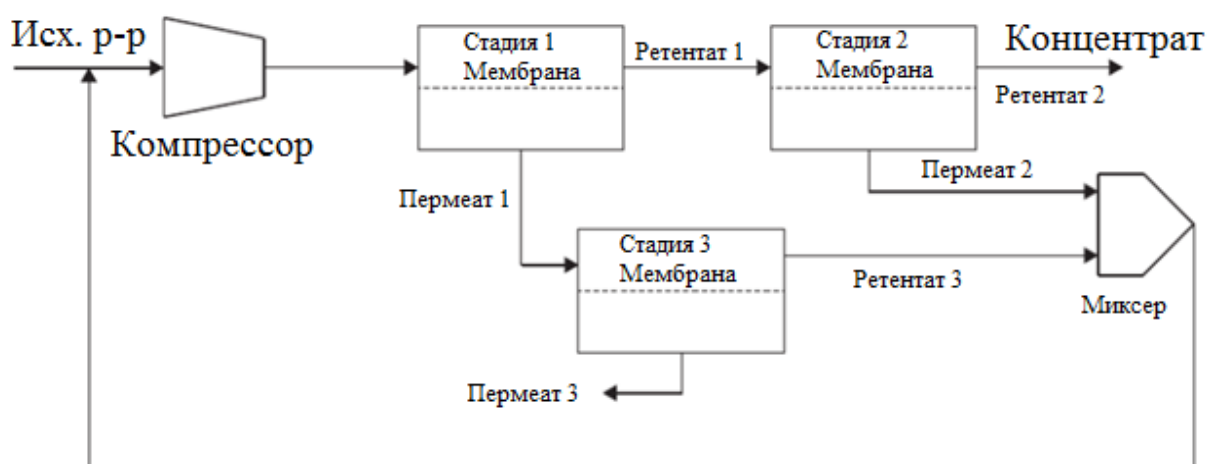


Рис. 2.16. Принципиальная схема трехстадийного процесса мембранного разделения с рециркуляцией

2.5.2. Режимы мембранных процессов

Процессы очистки воды на основе мембранной фильтрации, такие как ОО, НФ, УФ и МФ, чаще всего управляются давлением (другие методы включают диализ, дистилляцию и процессы, управляемые электропотенциалом).

Основными режимами мембранных процессов являются (А) тупиковая фильтрация и (В) операция с перекрестным потоком (рис. 2.17).

Режим тупиковой фильтрации является наиболее распространенным процессом очистки воды в исследовательской лаборатории. В этом режиме поток фильтруемой воды направляется перпендикулярно поверхности мембраны таким образом, что вода проталкивается через мембрану под действием приложенного давления.

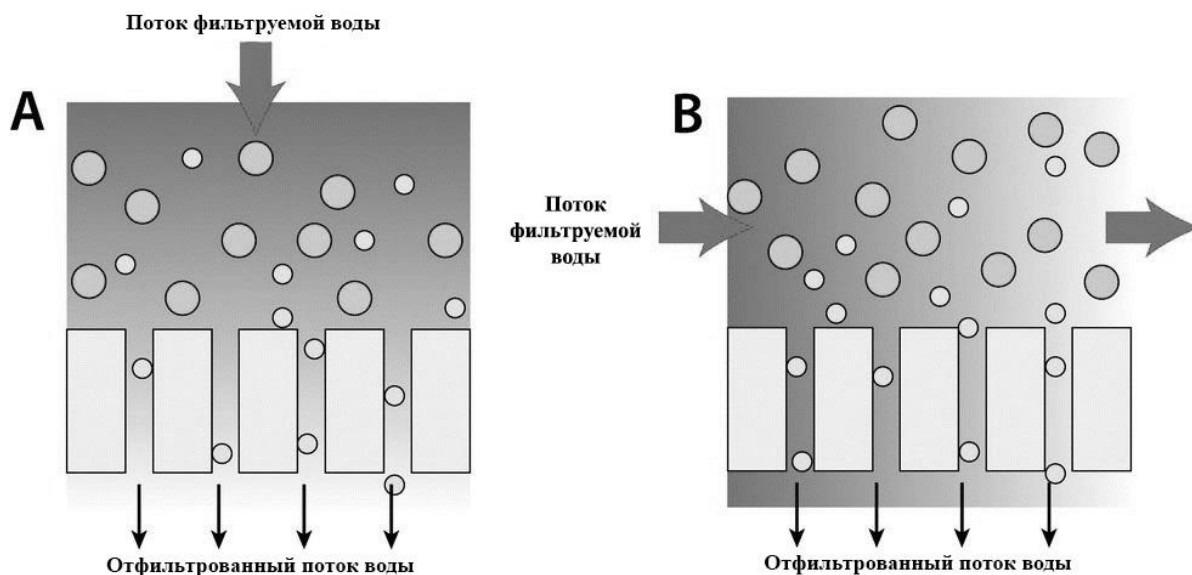


Рис. 2.17. (А) Схематическая иллюстрация тупиковой операции, (В) процессы работы с перекрестным потоком

Этот метод полезен, если концентрация частиц или целевого загрязнителя низкая. Обычно он используется для фильтрации воды в домашних условиях, а также для концентрирования соединений в отличие от промышленного применения, где количество фильтруемых материалов может достигать 30%. Если концентрация целевых частиц высока, отфильтрованные материалы могут накапливаться в виде слоя на поверхности мембраны. Образование этого слоя приводит к падению давления на мембране, что приводит к увеличению сопротивления и уменьшению потока проникающего вещества.

В случае процесса работы с поперечным потоком (или тангенциальным потоком) поток подачи параллелен поверхности мембраны таким образом, что поток питательной воды перпендикулярен потоку фильтрации. Непрерывный турбулентный поток вдоль поверхности мембраны (скорость поперечного потока обычно составляет $0,5 \dots 1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, что на четыре-пять порядков больше, чем скорость поверхностной воды по направлению к мембране) создает силу сдвига, которая уменьшает накопление частиц. Как таковой, режим работы с перекрестным потоком особенно полезен для фильтрации высоких концентраций материалов или макромолекул, таких как клетки и белки. Для муниципальных систем очистки воды входная (поверхностная) вода обычно имеет разбавленное

загрязнение (концентрация твердых частиц составляет около 0,01%). Следовательно, преимущество работы с поперечным потоком менее существенно. Кроме того, затраты на мембранную систему и эксплуатационные расходы, связанные с системой перекрестного потока, выше, чем при тупиковой эксплуатации. Некоторые системы управления перекрестным потоком также могут работать в тупиковом режиме.

2.5.3. Конфигурация мембран

Конфигурация мембраны, т.е. ее геометрия и способ ее установки и ориентации по отношению к потоку воды, имеет решающее значение при определении общей производительности процесса. Также немаловажным является способ размещения мембранных элементов, т.е. самих отдельных дискретных мембранных блоков, в контейнерах (или «оболочках») для получения модулей, целостных сосудов, через которые протекает вода.

В настоящее время в мембранных процессах используются шесть основных конфигураций, все они имеют различные практические преимущества и ограничения.

Конфигурации, основанные либо на плоской, либо на цилиндрической геометрии, представлены ниже:

1. Плита с рамой/плоский лист (ПЛ).
2. Полое волокно (ПВ).
3. (Мульти) трубчатый (МТ).
4. Капиллярная трубка (КТ).
5. Плиссированный фильтрующий картридж (ФК).
6. Спирально намотанный (СН).

Из вышеперечисленных конфигураций только первые три подходят для технологий мембранных биореакторов (МБР) (рис. 2.18 и 2.19), так как модули данных конфигураций могут обеспечивать повышение турбулентности и регулярную эффективную очистку.

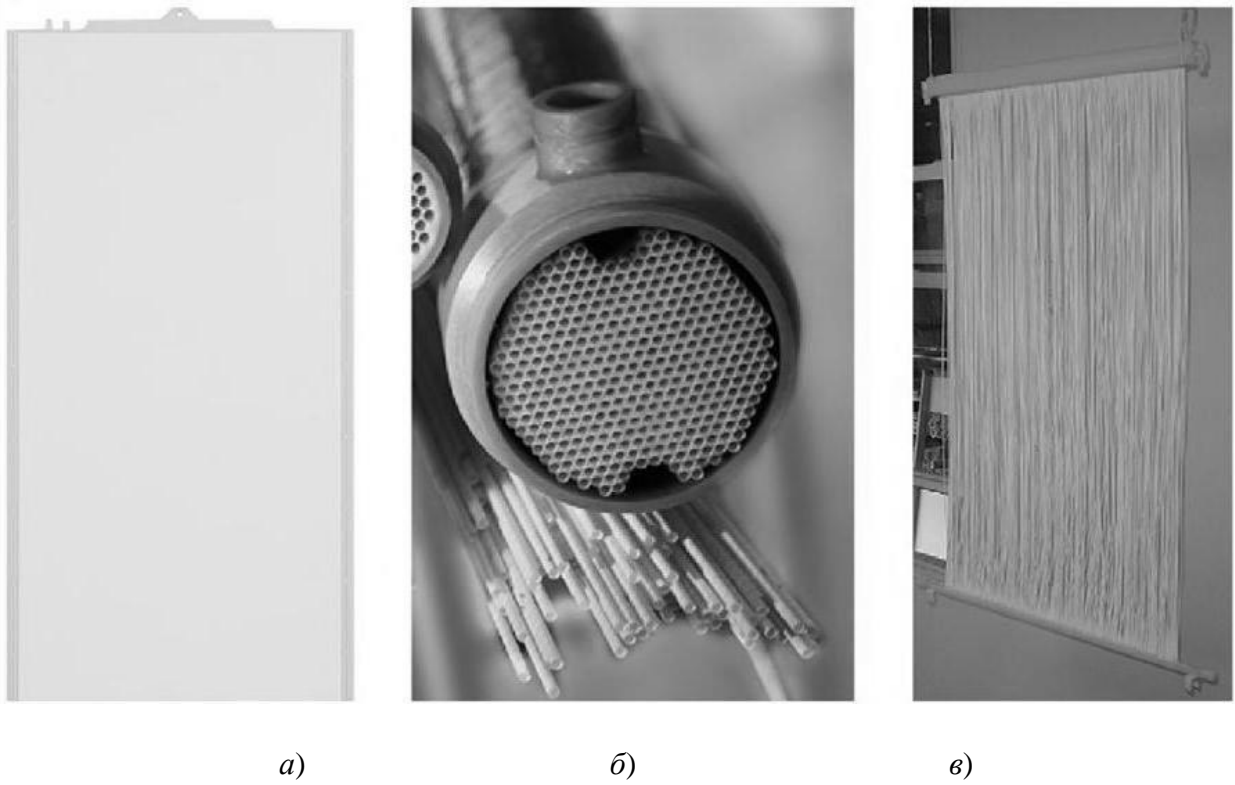


Рис. 2.18. Конфигурации мембраны:

a – модули ПЛ; *б* – МТ; *в* – ПВ

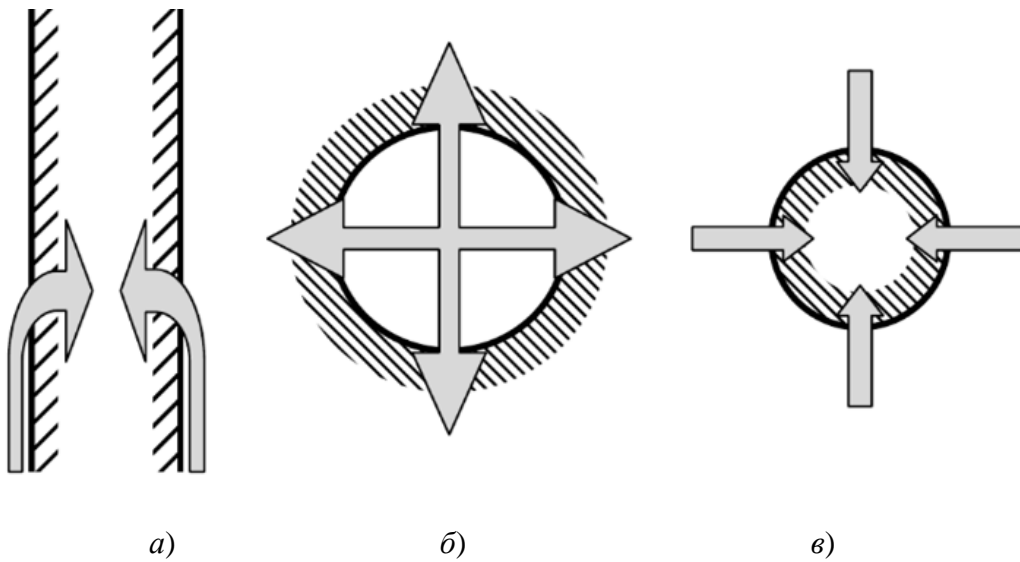


Рис. 2.19. Схемы, показывающие поток через мембрану, сконфигурированную как:

a – ПЛ; *б* – МТ; *в* – ПВ

Усиление турбулентности может возникнуть при пропускании либо питательной воды, либо водовоздушной смеси вдоль поверхности мембраны, что способствует прохождению через него пермеата. Эта операция поперечного

потока широко используется во многих мембранных технологиях, и его эффективность возрастает с увеличением межмембранного расстояния (т.е. мембранного разделения) [65].

Поскольку модуль МТ работает с потоком, проходящим изнутри трубки наружу («со стороны просвета» в «сторону корпуса»), в то время как модуль ПВ работает снаружи внутрь, расстояние между отверстиями определяется (рис. 2.18): диаметром трубки для МТ, расстоянием между нитями для ПВ и шириной канала для ПЛ. Таким образом, плотность уплотнения мембранных модулей ПВ и ПЛ имеет решающее значение, поскольку слишком высокая плотность уплотнения приведет к уменьшению межслойного зазора до такой степени, что возникнет опасность засорения.

Модули КТ, которые, по сути, являются высокочастотными модулями с обратным потоком (т.е. со стороны просвета на сторону корпуса), имеют слишком узкий диаметр для использования в мембранных процессах, поскольку они подвержены высокому риску засорения.

2.6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Существует много факторов, влияющих на процесс мембранного разделения растворов. Каждый фактор вносит вклад в качество разделения, и грамотно управляя ими, можно определить оптимальный режим, удовлетворяющий поставленным задачам.

2.6.1. Технологические факторы

Давление. Давление по-разному влияет на различные мембранные процессы (обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация) [71, 72, 75, 77, 88].

Давление ведет к мембранному уплотнению. Деформация, вызванная уплотнением мембраны, часто необратима. Уплотнение происходит чаще при

обратном осмосе, поскольку приложенные давления относительно высоки. Однако уплотнение также может происходить в процессах нанофильтрации и ультрафильтрации, в зависимости от используемого давления.

Температура. Температура влияет на поток пермеата и на задержание растворенного вещества. Поток пермеата увеличивается с увеличением температуры подаваемого исходного раствора. Это в основном связано с уменьшением вязкости исходного раствора. Более конкретно, поток пермеата обычно увеличивается при увеличении температуры в линейной зависимости от вязкости, как описано ниже:

$$J = J_0 \left(\frac{\mu_0}{\mu} \right), \quad (2.1)$$

где J – поток пермеата через мембрану; μ – вязкость сырья; J_0 – поток пермеата при контрольной температуре; μ_0 – вязкость при той же контрольной температуре. J_0 и μ_0 являются постоянными и обычно определяются изготовителем мембраны при типичной комнатной температуре. Поток пермеата J при любой температуре можно просто оценить, используя вязкость подачи μ при этой температуре в уравнении.

Рабочая температура также влияет на задержание растворенного вещества в мембранных сепарациях, включая диффузию молекул через плотную мембрану: например, при обратном осмосе, первапарации и проникновении газа. Повышение температуры исходного раствора приводит к более высокому прохождению растворенных веществ, например, солей, из-за более высоких скоростей диффузии согласно модели растворения-диффузии [53]:

$$J = D \left(\frac{\Delta C}{l} \right), \quad (2.2)$$

где D – коэффициент диффузии растворенных веществ; ΔC – концентрация растворенных веществ; l – толщина мембраны.

pH. Изучается влияние pH исходного раствора на образование отложений, потенциал загрязнения и фильтрационные свойства загрязненных мембран. Было обнаружено, что природа обрастающего слоя, образованного на поверх-

ности мембраны, различна при различных значениях pH исходного раствора. Относительно липкое отложение, которое трудно удалить, было получено из кислого исходного раствора, тогда как из исходного раствора с щелочным pH образовался рыхлый и легко удаляемый осадок.

Электрическое поле. При наложении электрического поля на баромембранное разделение можно отделять ионные частицы от водных растворов без химического потребления или образования отходов. В работах отмечалось, что применение внешних электрических полей с пульсацией может существенно улучшить производительность мембранных процессов, управляемых давлением, за счет снижения концентрационной поляризации, контроля загрязнения мембраны и повышения селективности мембраны.

2.6.2. Увеличение сопротивления мембраны

В процессе разделения растворов увеличивается сопротивление мембраны с течением времени. Так, сопротивление мембраны играет важную роль в процессе разделения. В литературе [79, 93, 95, 96] описываются математические модели, в которых учитываются несколько из следующих сопротивлений, которые обычно действуют согласованно.

1. Сопротивление мембраны (R_m) – это гидравлическое сопротивление, создаваемое мембраной как чистому растворителю, так и пермеату. Это сопротивление обычно является свойством мембраны, отражающим структуру пор и ее взаимодействие с растворителем, когда растворитель просачивается через мембрану. За исключением некоторого увеличения этого сопротивления из-за физического уплотнения во время первого использования мембраны, это гидравлическое сопротивление очень мало изменяется во время мембранного процесса разделения.

2. Сопротивление из-за слоя геля (R_c). Как и при традиционных процессах фильтрации, на мембране может образоваться осадок типа геля (особенно во время микрофильтрации или во время ультрафильтрации крупных макромолекул). Нарастание этого сопротивления со временем может быть причиной

снижения удельного потока. Гель представляет собой высококонцентрированный вязкий слой из длинноцепочечных полимерных или других макромолекулярных образований.

3. Накипь (R_f): загрязнение может происходить на поверхности мембраны из-за образования накипи, когда поверхность мембраны покрыта тонким несъемным слоем химикатов. Распространенным типом механизма образования накипи является осаждение неорганического материала, такого как сульфат кальция или диоксид кремния, когда их пределы растворимости превышены. Этот слой можно удалить с поверхности мембраны только химической очисткой.

4. Блокировка пор (R_p): блокировка пор является еще одной формой загрязнения мембраны, когда поры мембраны забиваются при захвате частиц. Частица, попадающая в пору, может попасть в извилистую пору и прекратить дальнейший поток растворенного вещества и растворителя через эту пору. Это приводит к дополнительному сопротивлению переноса пермеата.

5. Адсорбция (R_a): растворенные вещества и макромолекулы могут химически взаимодействовать со стенкой пор. Такие взаимодействия могут приводить к адсорбции растворенных веществ на стенке пор, таким образом, сужая поры. Хотя результат адсорбции аналогичен описанной выше физической блокировке пор, метод прикрепления является скорее химическим, чем физическим.

6. Концентрационная поляризация: в области мембранной науки и техники концентрационная поляризация относится к появлению градиентов концентрации на границе раздела мембрана/раствор в результате избирательного переноса некоторых частиц через мембрану под действием трансмембранных движущих сил. Сопротивление этого слоя обозначено R_{CP} .

Концентрационная поляризация вызывает снижение удельного выходного потока за счет увеличения осмотического давления раствора вблизи поверхности мембраны. Повышение осмотического давления приводит к потере движущей силы (приложенной разности давлений), что вызывает снижение удельного выходного потока.

Общее сопротивление будет равно:

$$R_{Tot} = R_m + R_c + R_f + R_p + R_f + R_{CP}. \quad (2.3)$$

2.7. ОРГАНИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ МЕМБРАН ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Для удаления загрязнений с мембран используют различные технологии.

Традиционные методы включают физическую очистку с помощью обратной промывки (процесс, при котором пермеат используется для обратной промывки мембраны), релаксацию (перед процессом фильтрации), химическую очистку мембраны с использованием кислоты, каустической соды и гипохлорита, химическую модификацию мембран, изменение режима потока (фильтрация поперечным потоком и работа с низким расходом) и ультразвуковое воздействие.

2.7.1. Предварительная обработка воды перед мембранной очисткой

Предварительная обработка – это начальная обработка воды перед применением процессов мембранного разделения. Предварительная обработка сходного раствора играет неотъемлемую роль в успехе мембранного разделения. Предварительная обработка не только уменьшает загрязнение мембраны, но и способствует рациональному использованию энергии. Технически предварительная обработка изменяет физические, химические или биологические свойства сточных вод, чтобы сделать мембранное разделение более эффективным.

В качестве предварительной обработки используются различные методы. Физико-химические методы, такие как коагуляция, адсорбция и умягчение, в нескольких случаях применялись для предварительной очистки сточных вод перед разделением мембраной [75]. При обработке пластовой воды авторами [76] применили электрокоагуляцию в качестве предварительной обработки.

Результаты показали 57 %-ное извлечение чистой воды из пластовой воды, содержащей 135 г/л растворенных твердых веществ.

Физико-химические методы предварительной обработки воды эффективны для удаления взвешенных твердых частиц и органических загрязнений, которые обладают высокой способностью к загрязнению мембран. Существует также комбинация коагуляции/флокуляции и адсорбции в качестве методов предварительной обработки для мембранных процессов. Это делается для дальнейшего улучшения удаления растворенных и коллоидных веществ из исходных сточных вод.

Предварительная фильтрация – это еще один метод, используемый в качестве предварительной обработки сточных вод перед мембранным разделением. Предварительная фильтрация может включать использование фильтров с насадкой, фильтровальных тканей или мембран низкого давления.

2.7.2. Химическая модификация поверхности мембран

Химическая модификация поверхности мембран производится путем добавления вспомогательных материалов (хитозан, крахмал, FeCl_3 , коагулянты и порошкообразный силикоксан с активированным углем, гидрофильные углеродсодержащие материалы, такие как оксид графена и углеродные нанотрубки, включение металлов и наноматериалов с оксидами металлов, таких как ZnO , диоксид кремния, TiO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , CaCO_3 , цеолит, серебро). При этом образуется гибридный материал, что приводит к повышению гидрофильности мембран, улучшаются механические свойства, селективность, проницаемость, увеличиваются химическая и термическая стабильность.

Модификация мембраны в основном применяется в мембранах ОО для устранения внутренней концентрационной поляризации. В своем исследовании Wang и соавт. [71] разработали мембрану с двойной оболочкой ОО с использованием ацетата целлюлозы (АЦ), которая оказалась очень многообещающей в снижении ВКП. Опять же, авторы [72] модифицировали поверх-

ность мембраны из триацетата целлюлозы (ТАЦ) наноматериалом магнетита, чтобы использовать взаимодействие между растворами для магнитного притяжения и магнетитом для снижения ВКП. Было обнаружено, что новый метод эффективно снижает ВКП в мембране ОО. Также в [73] модифицировали поверхность мембраны из тонкопленочного композита полиэфирсульфоном с покрытием CaCO_3 , который обладает высокой гидрофобностью. Это улучшило внутреннюю способность мембраны поглощать воду и противостоять ВКП.

2.7.3. Изменение конфигурации потока и его скорости в мембранных процессах

Изменение конфигурации потока и его скорости для предотвращения образования слоя осадка на поверхности мембраны из-за агрегации загрязняющих веществ. Двумя известными конфигурациями потока являются тупиковый и поперечный потоки.

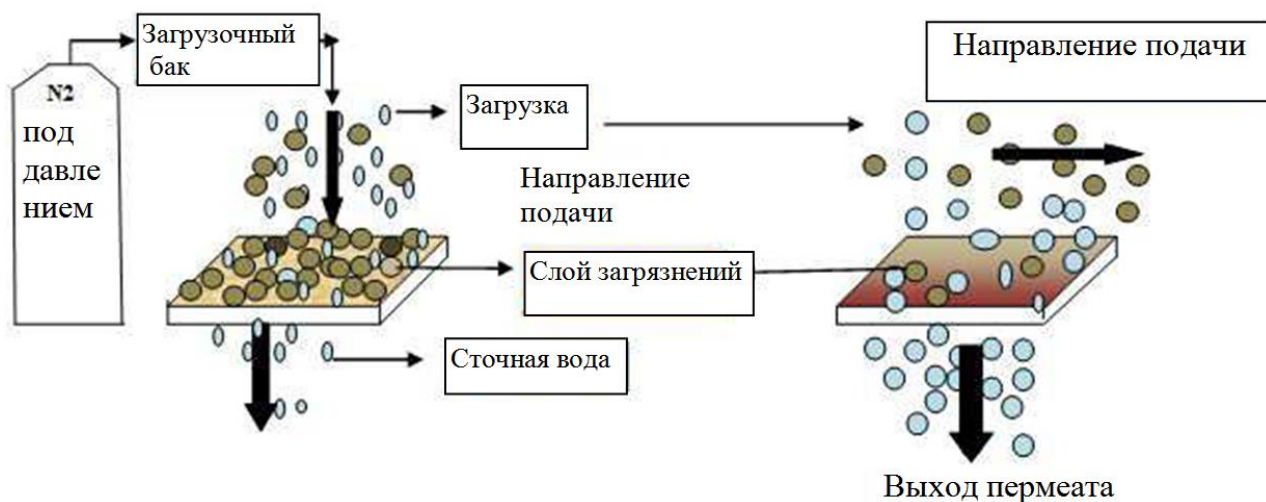


Рис. 2.20. Схематическое представление процесса фильтрации
в тупике и поперечном потоке

При фильтрации в тупиковом потоке направление стороны подачи совпадает с направлением мембраны, поэтому существует большая вероятность накопления загрязняющих веществ на поверхности мембраны с образованием слоя осадка и перекрытием прохода для воды. При поперечной

подаче вода течет в направлении, противоположном (или тангенциальном) плоскости мембраны, что приводит к меньшей вероятности образования слоя загрязнений и большему потоку воды (рис. 2.20).

В мембранных процессах, управляемых давлением, динамика потока сопоставима с турбулентным режимом. В исследовании, проведенном в [74], в мембранном модуле ОО во время опреснения были введены вибрации для контроля КП. Авторы обнаружили, что этот метод полезен для снижения КП и улучшения потока мембраны. Периодические процедуры очистки, такие как обратная промывка, химическая и физическая очистка, также играют важную роль в снижении КП.

2.7.4. Диафильтрация

Диафильтрация представляет собой процесс физического или химического удаления загрязнений с поверхности мембран.

В мембранных процессах **физическая очистка** обычно достигается либо обратной промывкой, т.е. обращением потока вспять, либо релаксацией, которая заключается в простом прекращении проникновения, и мембрана очищается пузырьками воздуха. Эти два метода могут использоваться в комбинации и обратная промывка может быть усилена за счет использования воздуха.

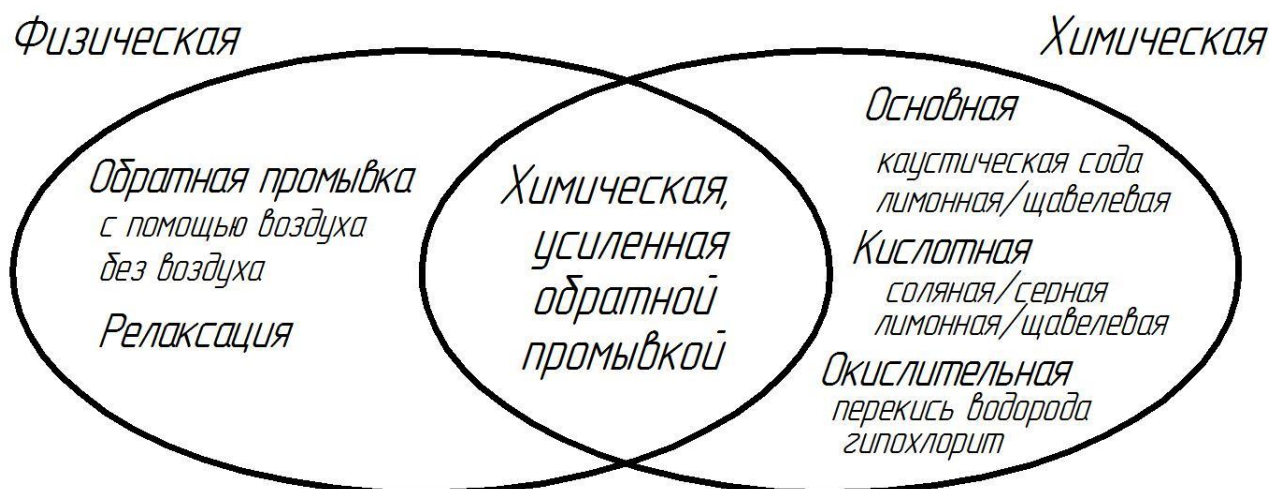


Рис. 2.21. Методы диафильтрации (очистки мембран)

Физическая очистка мембран путем обращения потока вспять (т.е. обратной промывки) проводится со скоростью, в 1 – 3 раза превышающей скорость прямого потока, обратно через мембрану для удаления части загрязняющего слоя со стороны ретентата. Мембрана должна обладать достаточной внутренней целостностью, чтобы выдерживать создаваемое гидравлическое напряжение, т.е. мембрана должна быть достаточно прочной, чтобы не порваться и не прогнуться при обратном направлении потока. Это требование обычно ограничивает применение полимерных мембран. Мембраны, выполненные в виде капиллярных трубок, обладают достаточной прочностью, чтобы выдерживать нагрузки, возникающие при обратном течении. Все керамические мембраны поддаются обратной промывке, поскольку они жесткие, и в настоящее время коммерчески доступны модули ПЛ с обратной промывкой.

Поскольку поток и движущая сила взаимосвязаны, любой из них может быть зафиксирован в целях проектирования. При стандартной фильтрации воды под давлением обычно фиксируют величину потока, а затем определяют соответствующее значение для движущей силы.

Химическая очистка проводится минеральными или органическими кислотами, каустической содой или, чаще всего, гипохлоритом натрия и может быть выполнена либо внутри установки или при извлечении мембраны из корпуса. В качестве альтернативы, более низкая концентрация химического чистящего средства может быть добавлена в воду при обратной промывке для получения «химически улучшенной обратной промывки», проводится периодически.

Физическая или химическая очистка проводится для борьбы с загрязнением, но есть ограничения для некоторых материалов мембран в отношении химических веществ, используемых для очистки, поскольку их воздействие может привести к повреждению материала мембраны. Основное влияние на рабочий поток оказывает период между очисткой, которая может осуществляться физическими или химическими средствами, а чаще всего и теми, и другими.

Физическая очистка по ряду причин менее трудоемка, чем химическая. Как правило, это более быстрый процесс, чем химическая очистка, и длится не более двух минут. Он не требует применения химических веществ, не образует химических отходов, с меньшей вероятностью подвергает мембраны разрушению. С другой стороны, физическая очистка менее эффективна, чем химическая очистка. Физическая очистка удаляет крупные твердые частицы, прилипшие к поверхности мембраны, обычно называемые «обратимыми» или «временными» загрязнениями, в то время как химическая очистка удаляет более стойкие загрязнения, которые называют «необратимыми» или «постоянными» загрязнениями. Термины, очевидно, являются несколько неверными. Поскольку первичная проницаемость мембраны никогда не восстанавливается после загрязнения, мембраны при нормальной эксплуатации характеризуются остаточным сопротивлением, которое можно назвать «необратимое загрязнение».

3. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ И ВОДОСНАБЖЕНИЯ

В современном мире потребность в чистой воде стремительно растет. Ограниченное количество источников пресной воды, загрязнение поверхностных источников водоснабжения, повышение стоимости технологических процессов подготовки питьевой воды неизбежно сводится к необходимости разработки и создания эффективных технологий водоподготовки, позволяющих в короткие сроки, эффективно и экономно получать качественную питьевую воду.

Процесс водоподготовки осуществляется на водоочистных сооружениях. Многие из них эксплуатируются продолжительное время, выработав свой рабочий потенциал, вследствие чего снижается эффективность работы очистных сооружений, требуется дорогостоящая модернизация.

В последнее время питьевое водоснабжение переориентируется на использование подземных источников вследствие повышенного загрязнения поверхностных вод тяжелыми металлами, нефтепродуктами и другими токсичными компонентами, поступающими с неочищенными или с недостаточно очищенными сточными водами. В свою очередь, подземные воды содержат естественные природные загрязнения, которые включают в себя гуминовые соединения, фульвокислоты, взвешенные вещества природного происхождения, обуславливающие высокую цветность и мутность воды. Перед использованием в питьевых целях такая вода проходит обязательную очистку с доведением ее показателей до нормативных значений.

Стандартная схема водоподготовки воды из поверхностного и подземного источника включает в себя механическую очистку, реагентную обработку, фильтрацию, обезжелезивание и обеззараживание. Эти способы составляют основу водоподготовки для питьевых целей многие десятилетия. При этом обработка сильными окислителями воды, содержащей остаточные количества веществ органической природы, приводит к образованию канцерогенов.

В настоящее время существует ряд технологий, который позволяют значительно упростить процесс, повысить качество очищаемой воды и снизить расходы на процесс водоподготовки. Поэтому современной альтернативой классическим методам водоподготовки стали мембранные методы [20]. Основным преимуществом этих методов является компактность и высокая производительность оборудования, а также их способность концентрировать вещества без использования химических коагулянтов. Поэтому в системе с мембранами для сгущения материалов и центрифугой для их обезвоживания можно получить высококачественный продукт без примесей.

Также к преимуществам мембранных технологий относится простота эксплуатации, низкое энергопотребление, высокая стабильность при различных условиях эксплуатации, высокая экологичность, масштабируемость, простота управления и отличная адаптивность, возможность комбинировать различные мембранные операции в одном процессе для повышения производительности с точки зрения качества питьевой воды, компактности установки, энергопотребления и воздействия на окружающую среду. Вклад мембранных технологий в экономику замкнутого цикла в основном зависит от минимизации отходов, повторного использования или рециркуляции.

Современные мембранные технологии, применяемые для водоснабжения, включают в себя ультрафильтрацию, микрофильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос.

3.1. УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ВОДОПОДГОТОВКИ

3.1.1. Применение технологий ультрафильтрации

для очистки природной воды

Разработка ультрафильтрационных методов очистки воды для питьевых целей проходит по нескольким направлениям, в соответствии с возможностями метода, и существующими проблемами при подготовке питьевой воды.

Ультрафильтрация может применяться в качестве предварительной очистки перед обратным осмосом в схемах умягчения, опреснения и обессоливания поверхностных вод для нужд питьевого водоснабжения.

Используя ультрафильтрацию вместо традиционной схемы водоподготовки можно получить воду с очень низким содержанием взвешенных и коллоидных веществ и в результате повысить производительность и продолжительность службы обратноосмотических мембран, сократить частоту их химических промывок.

Наибольший интерес представляет ультрафильтрация как использование высокотехнологичного процесса в схемах очистки и кондиционирования природной воды. Главное достоинство данной области применения мембранной технологии заключается в возможности получения высоких эффектов очистки без использования дополнительных стадий обработки воды и реагентов.

Ультрафильтрационные мембраны обеспечивают более тонкую очистку воды от взвешенных и коллоидных веществ, чем скорые фильтры, и вместе с тем позволяют обрабатывать воду с высокой мутностью без ухудшения качества фильтрата. Этот эффект достигается благодаря особой конструкции мембранных аппаратов и применению различных режимов их эксплуатации. Низкий расход промывных вод (обычно не более 5%) делает эту технологию более привлекательной.

Для работы ультрафильтрационной установки необходим перепад давления на мембране всего 5...15 м, поэтому энергопотребление таких систем (от 0,2 до 0,5 кВт·ч/м³) сопоставимо с энергопотреблением традиционных методов фильтрования [21].

На рисунке 3.1 представлена технологическая схема получения и доочистки питьевой воды с использованием ультрафильтрационных мембран.

Для ультрафильтрации используется рулонный элемент с ультрафильтрационными мембранами на основе ацетата целлюлозы, которые обладают более высокой удельной производительностью и гидрофильными свойствами. Они менее подвержены адсорбционному загрязнению органическими веществами и позволяют в полной мере осуществлять очистку воды (рис. 3.2).

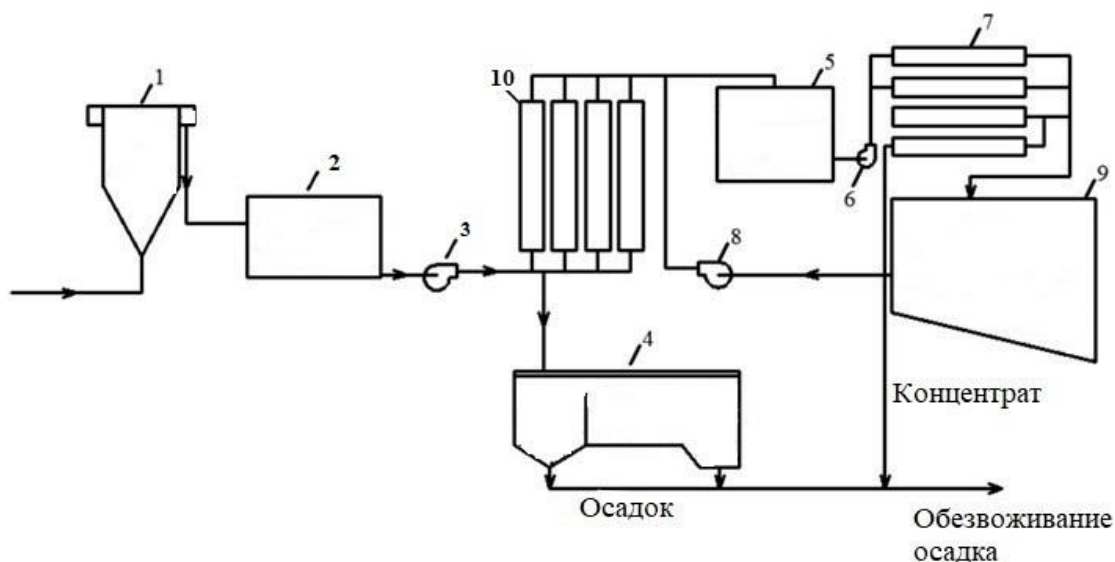


Рис. 3.1. Технологическая схема водоподготовки с применением ультрафильтрации:

1 – смеситель; 2 – камера флокуляции; 3 – рабочий насос модулей ультрафильтрационной мембраны; 4 – загуститель осадка; 5 – промежуточный резервуар; 6 – рабочий насос установки обратного осмоса; 7 – мембранные модули обратного осмоса; 8 – насосы обратной промывки; 9 – резервуар для осветленной воды; 10 – модули ультрафильтрационной мембраны



Рис. 3.2. Конструкция мембран модуля ультрафильтрации

Очистка воды проводится путем ультрафильтрации через трубчатый аппарат с мембранами, представляющий собой вертикальную колонну, состоящую из нескольких секций, затянутых во фланцы шпильками и гайками. Каждая секция представляет собой набор мембранных элементов, чередующихся с прокладками в цилиндрической оболочке. Прокладки обеспечивают герметичность секции и при нажатии за счет сил трения передают силу рабочего давления на дренажный материал, что позволяет обойтись без специального прочного корпуса в случае выбранной конструкции [22].

Поверхность мембраны очищается без использования реагентов с помощью автоматической гидравлической промывки. Установка предварительной обработки удерживает все ионы на 92...99%.

Установка ультрафильтрации может эффективно удерживать взвешенные твердые вещества и мельчайшие частицы коллоидного железа, благодаря размеру пор мембраны $d = 30...1000 \text{ \AA}$, при рабочем давлении 0,2...1,0 МПа удаляются частицы размером до 0,005 мкм.

На рисунке 3.3 представлена технологическая схема ультрафильтрационной установки обезжелезивания воды.

В питьевой воде растворенное железо находится в двухвалентном состоянии. Для перевода двухвалентного железа в трехвалентное перед подачей воды на ультрафильтрационные мембраны применяется предварительная аэрация воды. Высокая степень задержания коллоидных примесей позволяет упростить процесс аэрации и сократить его продолжительность, и, следовательно, уменьшить объем аэрационных сооружений. Отпадает необходимость и в мощных насосах для взрыхляющей промывки, так как мембранные модули промываются последовательно по отдельным небольшим блокам [23].

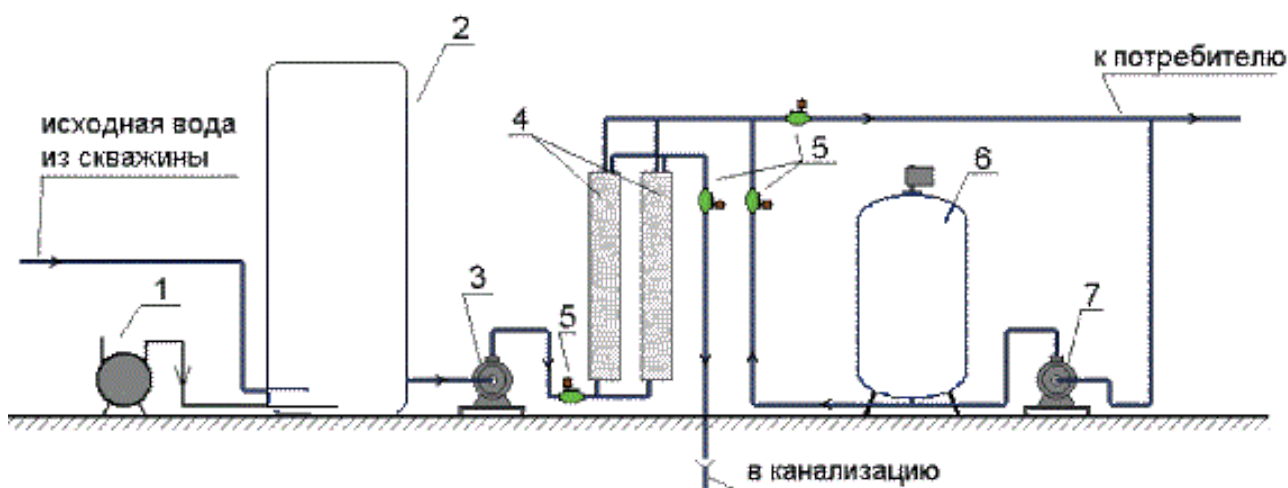


Рис. 3.3. Технологическая схема ультрафильтрационной установки обезжелезивания воды:

- 1 – компрессор; 2 – аэрационная колонна; 3 – насос подачи воды на ультрафильтрационную установку; 4 – УФ-мембранные модули;
- 5 – клапаны; 6 – напорный бак для промывки; 7 – промывной насос

Мембраны выполнены из поливинилденфторида. Промывка мембран осуществляется пульсирующей аэрацией и обратной промывкой пермеатом. По мере необходимости применяется промывка реагентами (гипохлорит натрия, лимонная кислота).

Станция очистки воды включает в себя напорные аэрационные колонны с компрессорами, мембранные блоки, к которым подходят магистрали подачи исходной воды, отвода фильтрата и промывной воды, систему обратной промывки, состоящую из напорных баков и насосов обратной промывки, при необходимости – установку обеззараживания воды. Ультрафильтрационная установка может работать под напором скважинных насосов или с дополнительными насосами повышения давления.

3.1.2. Ультрафильтрация для обеззараживания (дезинфекции) воды

С помощью модулей ультрафильтрации можно проводить удаление вирусов и бактерий на уровне не менее 99,99%, в том числе общих форм кишечной палочки и термотолерантных форм кишечной палочки. В отличие от традиционных методов дезинфекции воды (хлорирование, ультрафиолетовое обеззараживание, озонирование и др.), при ультрафильтрации микроорганизмы физически устраняются из воды [24]. Это достигается за счет того, что в ультрафильтрационной мембране диаметр пор значительно меньше размеров вирусов или бактерий (пора – 0,01...0,05 мкм, бактерия – 0,4...1,0 мкм, вирус – 0,02...0,4 мкм) (рис. 3.4).

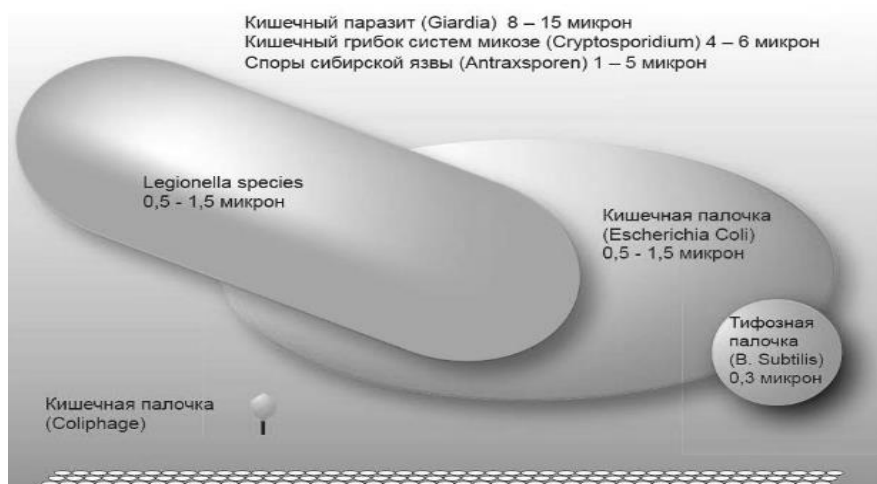


Рис. 3.4. Приблизительные размеры бактерий

Таким образом, микроорганизмы, находящиеся в воде, не могут проникнуть через такой барьер, а обеззараживание осуществляется уже непосредственно перед подачей воды потребителю. В результате устраняется необходимость первичного хлорирования воды, которое приводит к появлению в воде побочных продуктов дезинфекции, которые оказывают неблагоприятное воздействие на здоровье человека. Распространенность различных устойчивых к хлору бактериальных и вирусных штаммов в поверхностных водах также делает использование хлора в качестве дезинфицирующего средства проблематичным [25].

Такие системы ультрафильтрационной очистки главным образом служат для обработки воды из подземных источников неглубокого залегания, их задачей является безреагентное обеззараживание и осветление воды при периодических повышениях мутности и микробиологической загрязненности воды, происходящих после дождей и весеннего снеготаяния.

Ультрафильтрационная установка (рис. 3.5) для обеззараживания воды состоит из фильтра предварительной очистки, мембранного модуля с полым волокном с мембраной из полиэфирсульфона с отсечкой 150 кДа или мембранного модуля со спирально намотанной мембраной из полисульфона с отсечкой 100 кДа и насосного агрегата.

Схема работы мембраны изображена на рис. 3.6.

Помимо полимерных мембран из полиэфирсульфона и полисульфона в данном методе могут применять мембранные элементы из смеси полиакрилонитрила и полиэфирсульфона с концентрацией полимера в пленкообразующем растворе 15% и соотношением полимеров в пленкообразующем растворе 10:1, поливинилэтиленфторида [26].

Также используют неорганические (керамические) материалы на основе оксидов Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO_2 . Керамические мембраны характеризуются долговечностью, высокой физической, химической и бактериальной стойкостью, что позволяет им работать в самых жестких условиях. Их применение ограничено нижним пределом размеров пор – около 0,05...0,1 мкм и невысокой плотностью упаковки в мембранных модулях.

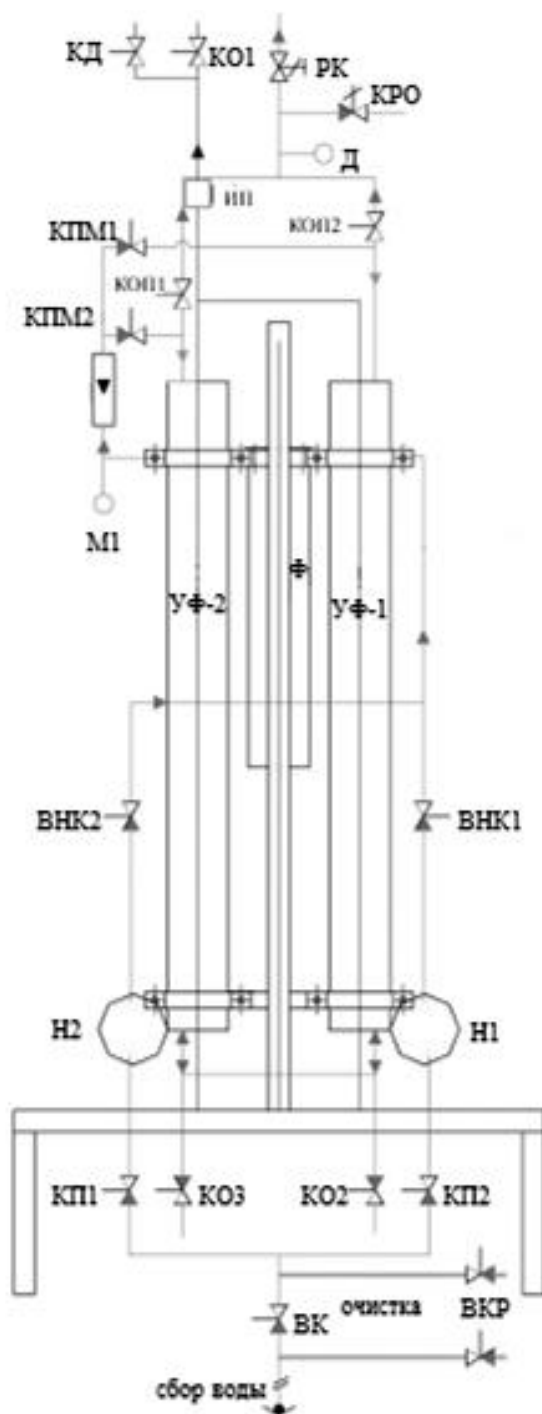


Рис. 3.5. Схема ультрафильтрационной установки для обеззараживания воды:

Н1 и Н2 – насосы; УФ-1 и УФ-2 – спирально намотанные УФ-модули; Ф – микрофильтр 50 мм; ВК – входной клапан; КП1 и КП2 – клапан подачи насоса; ВНК1 и ВНК2 – выпускной насос с клапаном; М1 – манометр входной мембраны; OF – манометр входного микрофильтра; КПМ1 и КПМ2 – клапан подачи в модуль; КОП1 и КОП2 – клапан обратного потока; GAS – расходомер входной мембраны; ИП – измеритель проницаемости; Д – давление на выходной мембране; РК – регулирование клапанов; КО1, КО2 и КО3 – клапан очистки; ВКР – входной клапан в резервуар для очистки; КРО – клапан регулирования очистки; КД – клапан давления

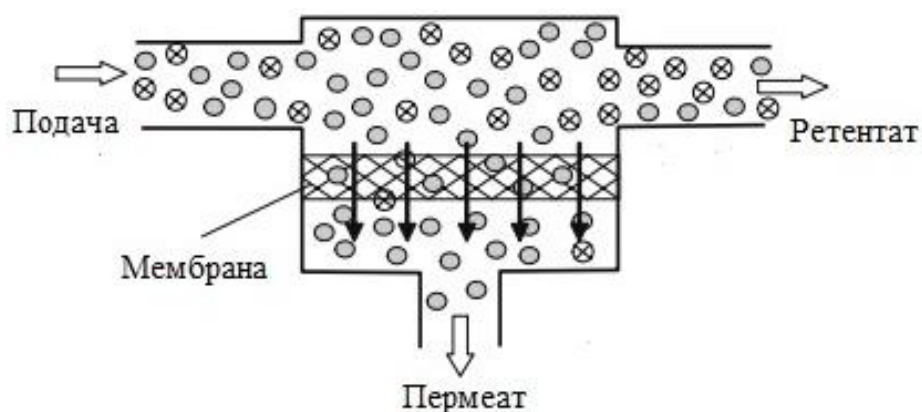


Рис. 3.6. Схематическое изображение процесса с УФ-мембраной

Присутствие мутности или кишечной палочки улучшает удерживающие свойства мембран, либо блокируя более крупные поры, либо образуя корковый слой на поверхности мембраны. Однако наличие незначительного количества вируса в пермеате становится следствием наличия незначительного количества больших пор в мембранной матрице по сравнению с размерами микроорганизмов. Устранить данную проблему возможно путем предварительной обработки поверхности мембраны частицами латекса, которые как правило, увеличивает задержку вируса мембраной. Латексные шарики блокируют эти более крупные поры мембран, оседая на их устье или проникая в них, и предотвращают проникновение вирусов через поры. Более того, избыточное количество латексных шариков вызывает образование корки на поверхности мембраны, действуя как еще одно препятствие распространению вируса через поры мембраны. Эта стадия предварительной обработки позволила добиться на порядок более эффективного удаления вирусов [27].

3.2. МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ

При микрофильтрации диапазон размеров загрязняющих веществ варьируется от 0,05 мкм, до 5 мкм. Данный мембранный метод эффективен для удаления из воды микрочастиц, некоторых макромолекул, взвешенных примесей, бактерий, частично вирусов. Другими словами, микрофильтрация – тонкая механическая фильтрация.

Чаще всего ее используют на водозаборных сооружениях в качестве ступени механической очистки. Также микрофильтрация эффективна в качестве дополнительной ступени очистки после угольных фильтров.

Микрофильтрационные мембраны, наряду с ультрафильтрационными, относятся к пористым, задержка загрязняющих частиц определяется их размером и формой в соответствии с размерами пор мембраны, движение растворителя прямо пропорционально приложенному давлению.

Отличие микрофильтрации от ультрафильтрации заключается в архитектуре мембран: ультрафильтрационные мембраны имеют асимметричное строение, гидравлическое сопротивление в основном определяется малой долей общей толщины мембраны, у микрофильтрационных мембран полная толщина мембраны дает существенный вклад в гидравлическое сопротивление.

В последнее время микрофильтрация играет все более важную роль в очистке поверхностных вод для питьевых целей [28]. Их широкое использование может быть обусловлено несколькими факторами, включая увеличение числа и ужесточение требований к качеству воды, которые не могут эффективно соблюдаться традиционными процессами очистки, или улучшением характеристик мембран и снижением затрат благодаря технологическому прогрессу как в материалах мембран, так и в конфигурациях.

На рисунке 3.7 показана принципиальная схема процесса микрофильтрации, используемой для очистки поверхностных вод.

Для подачи и рециркуляции используются два насоса. Конструкция установки позволяет осуществлять периодические или непрерывные операции с полной или частичной рециркуляцией ретентата, а также осуществлять циклы постоянной концентрации сырья при полной рециркуляции как ретентата, так и пермеата в загрузочный резервуар. Расход различных потоков измеряется с помощью ротаметров или дисковых счетчиков, манометры используются для измерения давления на входе и выходе мембранного модуля, а температура контролируется с помощью охлаждающее устройство, вставленное в загрузочный бак.

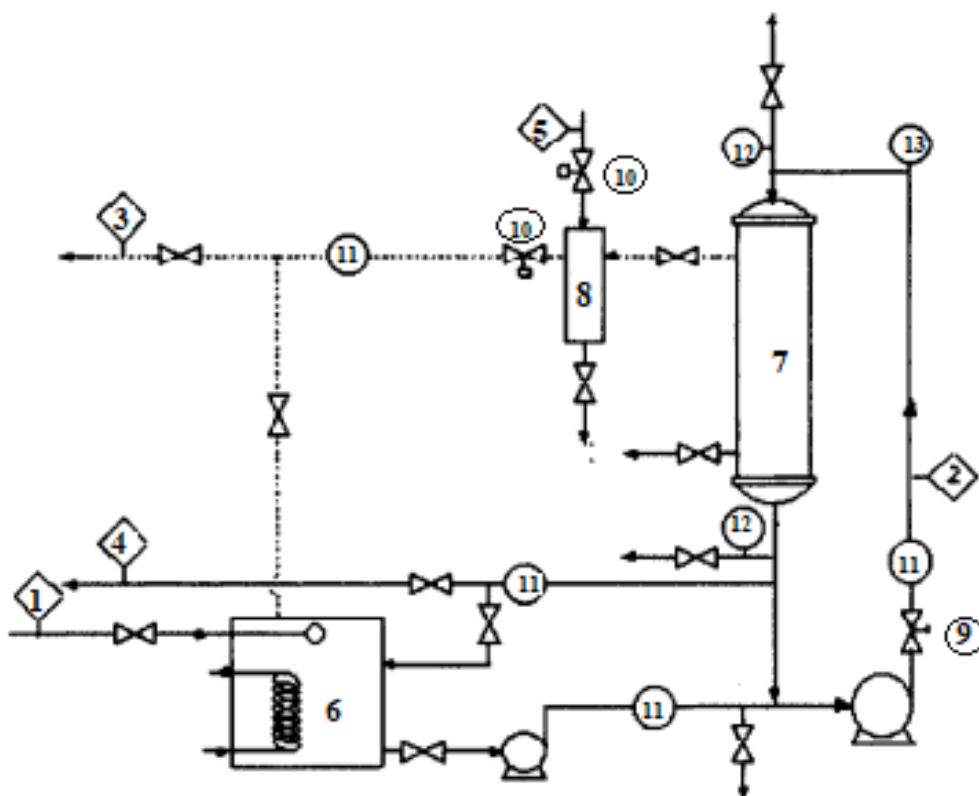


Рис. 3.7. Принципиальная схема процесса микрофльтрации, используемой для очистки поверхностных вод:

- 1 – впуск сырой воды; 2 – контур рециркуляции ретентата; 3 – выпуск пермеата;
 4 – выпуск ретентата; 5 – сжатый воздух; 6 – загрузочный резервуар;
 7 – мембранный модуль; 8 – сосуд высокого давления; 9 – регулирующий клапан;
 10 – электромагнитный клапан; 11 – расходомер; 12 – манометр; 13 – термометр

Мембранный модуль состоит из корпуса высокого давления из нержавеющей стали, содержащего семь керамических мембран, расположенных параллельно. Мембраны представляют собой многоканальные элементы (19 каналов диаметром 4 мм и шириной 850 мм), состоящие из оксида алюминия Al_2O_3 , со средним размером пор 0,2 мкм.

В процессе микрофльтрации возможна система обратной промывки, состоящая из сосуда высокого давления и двух электромагнитных клапанов, которые генерируют импульсы обратного давления воздуха [29].

Для очистки мембран используют кислотные (азотная кислота, $pH = 1...2$), щелочные ($NaOH$, $pH = 12$) растворы и хлорную известь. Химическая очистка необходима для удаления отложения загрязнений на мембране и позволяет полностью восстановить исходный поток пермеата.

3.3. КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД, СОЧЕТАЮЩИЙ ОЗОНИРОВАНИЕ И МИКРОФИЛЬТРАЦИЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Современная технология сочетает в себе множество процессов очистки для получения питьевой воды из поверхностных вод. Применяемая очистка зависит, главным образом, от типа поверхностных вод и уровня их загрязнения, следовательно, для получения воды из таких источников обычно требуется более тщательная очистка, чем из артезианских скважин.

Одним из недостатков традиционных способов очистки природных вод является то, что общий выход слишком низок, т.е. велико количество сточных вод, образующихся в результате периодической обратной промывки фильтров, которые, в конечном счете, должны быть утилизированы. Кроме того, для обеспечения безопасной и надежной обработки требуется сложная и дорогостоящая технология. Эти расходы могут быть частично сокращены за счет применения мембранных процессов, хотя способность мембран к загрязнению имеет решающее значение для экономической эффективности мембранной установки.

Согласно нормативным документам, вода из поверхностного источника должна быть не только продезинфицирована, но и подвергнута дополнительной обработке при обнаружении микробного загрязнения, которое увеличивает вероятность инфекционных заболеваний. Эти требования к обработке подразумевают, что микробное загрязнение должно быть устранено перед дезинфекцией. С этой целью разработан гибридный метод обеззараживания воды озонированием в сочетании с микрофильтрацией (рис. 3.8).

Насосом природная вода подается в резервуар. Для предотвращения попадания грубых частиц на очистную установку, сырая вода пропускается через картриджный фильтр. В озоновом реакторе газообразный озон, вырабатываемый генератором, непрерывно добавляется к очищаемой воде, которая затем пропускается через статический смеситель для обеспечения перехода озона в жидкую фазу перед микрофильтрацией.

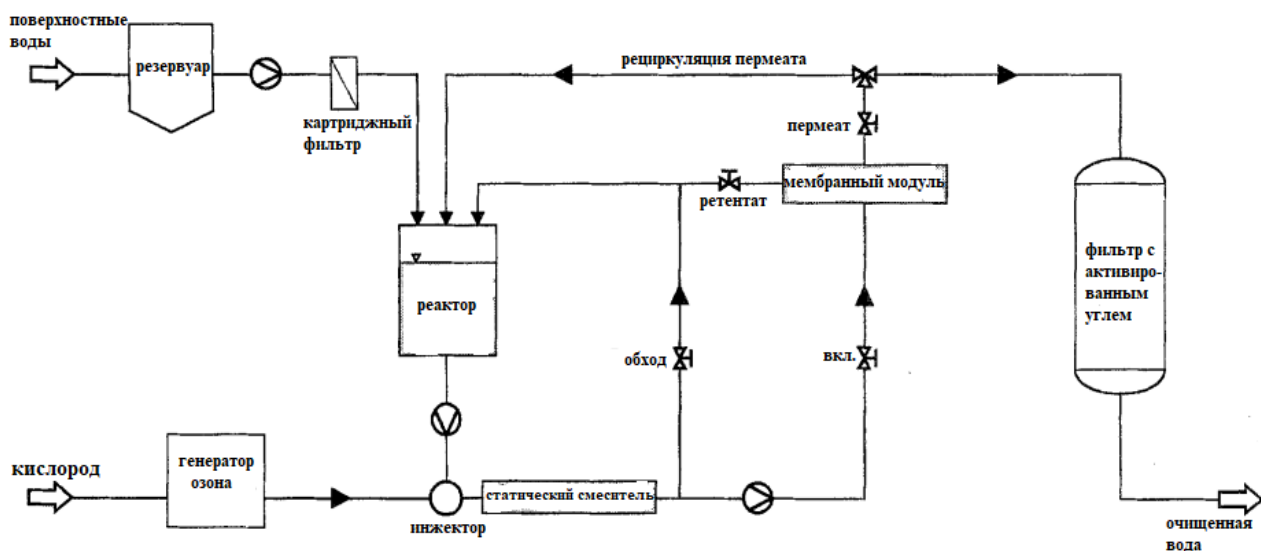


Рис. 3.8. Концепция гибридного процесса получения питьевой воды из поверхностных источников

Пермеат мембранной фильтрации собирается в резервуаре-приемнике и затем пропускается через фильтр с активированным углем со скоростью 10 м/ч. Температуру жидкости поддерживают постоянной на уровне 20 °С. Озон генерируется электрическим разрядом в потоке кислородного газа производительностью 300 л/ч и вводится в поток подаваемой сырой воды объемом 1 м³/ч. Таким образом, в зависимости от качества сырой воды удельные дозы озона составляют 1,7, 2,8 и 4,5 мг/кг [30].

Для комбинированного процесса после предварительных испытаний выбрана керамическая многоканальная микрофильтрационная мембрана. Она показала себя как наиболее подходящая из-за ее низкой склонности к загрязнению и возможности непрерывной работы без обратной промывки. Площадь фильтрации каждой мембраны составляет 0,2 м². Перепад трансмембранного давления составляет 0,5 бар, в то время как фильтрация проводится в режиме поперечного потока при скорости потока 0,7 м/с.

Одновременно с процессом проводится наблюдение за динамикой проницаемости мембраны. Высокие и устойчивые показатели проницаемости могут быть достигнуты путем микрофильтрационной обработки поверхностной воды без прерывания работы обратной промывкой или очисткой мембран при условии добавления озона. Фильтрация без дозирования озона, но в остальном при

идентичных условиях может привести к падению проницаемости мембраны до неустойчивых значений всего через несколько часов.

Как показано на рис. 3.9 удельной дозы озона в концентрации 4,5 мг/л достаточно для увеличения потока проникающего вещества при обработке поверхностных вод почти до чистой водопроницаемости этой микрофильтрационной мембраны. Причина этого заключается в том, что уровень проницаемости мембраны определяется количеством добавляемого озона.

При повторном добавлении озона, несмотря на засорение мембраны и без предварительной очистки или обратной промывки первоначальные устойчивые показатели проницаемости восстанавливаются через 2–3 часа. Это означает, что засорение мембраны при таких условиях фильтрации можно рассматривать как обратимое.

Целью последующей фильтрации активированным углем является дополнительное удаление остаточного озона, полное отделение органических компонентов в воде путем адсорбции. В отличие от многих аналогичных случаев очистки поверхностных вод, активированный уголь в данном случае используется только в качестве барьерного адсорбента, а не в качестве гранулированного фильтрующего материала, что устраняет необходимость периодической обратной промывки для удаления твердых частиц.

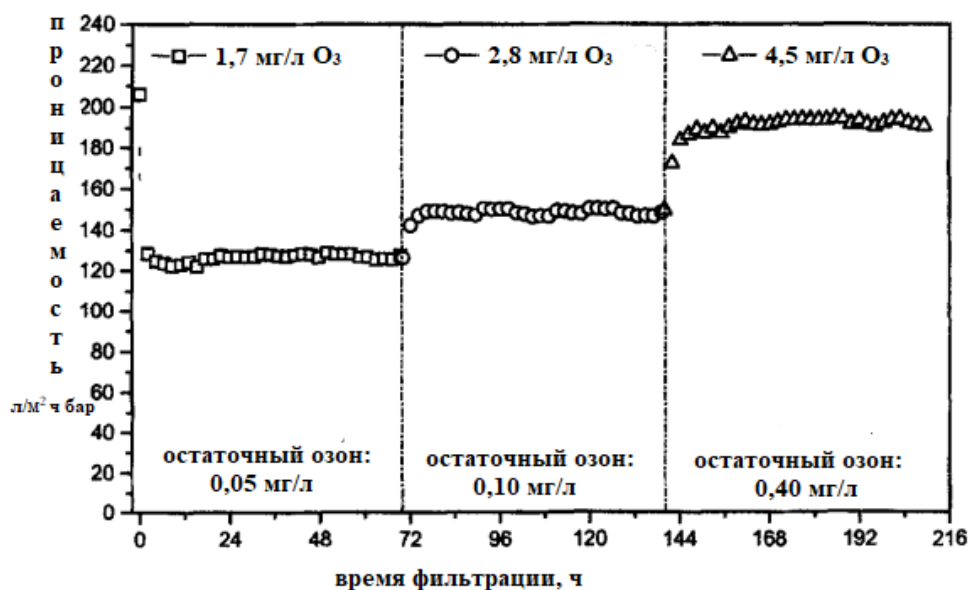


Рис. 3.9. Проницаемость микрофильтрационной мембраны для озона в дозах 1,7, 2,8 и 4,5 мг/л О₃

3.4. НАНОФИЛЬТРАЦИЯ

В целях водоподготовки метод нанофильтрации эффективен для удаления цветности, мутности и общего органического углерода из поверхностных вод, удаления жесткости, металлов из артезианской воды, общего снижения содержания минеральных солей. Нанофильтрационные мембраны эффективно снижают цветность очищаемой воды в интервале от 70 до 95% и окисляемость на 50...80%. Нанофильтрация считается идеальной технологией для получения питьевой воды практически из любых источников за исключением морей и океанов [31].

Нанофильтрация – это безреагентное умягчение воды, т.е. в зависимости от размера пор мембраны вода умягчается и соответственно удаляются соли кальция и магния на 30...99%, поэтому может быть использован как самостоятельный метод водоподготовки для производства умягченной воды.

В случае очистки подземных вод метод нанофильтрации доказал свои преимущества перед коагуляционными и окислительными методами, и может использоваться в качестве предочистки перед ионообменными обессоливающими установками.

Рассмотрим применение нанофильтрации как дополнительную систему к существующей установке очистки воды из глубоководных скважин (рис. 3.10). Один из вариантов системы состоит из картриджного фильтра, насоса высокого давления (циркуляционного насоса), бустерного насоса, трехкомпонентного мембранного модуля, резервуара для очищенной воды. Циркуляционный насос имеет давление 0,6...0,8 МПа. Бустерный насос подачи воды в систему нанофильтрации имеет рабочее давление 0,1 МПа. Перед подачей на нанофильтр вода должна быть отфильтрована с помощью картриджного фильтра с размером фильтра 5...10 микрон, чтобы удалить взвешенные вещества в воде для предотвращения засорения мембраны. Мембрана представляет собой тонкопленочную композитную полиамидную мембрану со спиральной структурой.

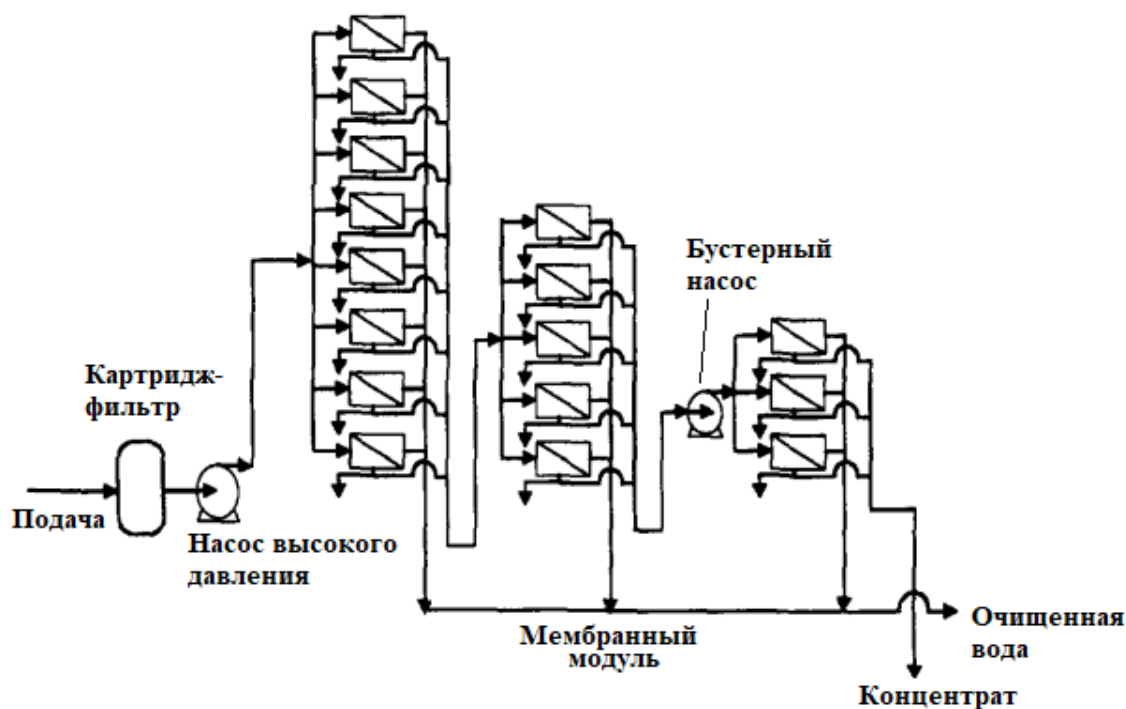


Рис. 3.10. Схема системы мембранной нанофильтрации на установке очистки воды из скважин

Мембранный модуль состоит из трех массивов: массив 1 имеет 39 сосудов; массив 2 – 20 сосудов; массив 3 – 11 сосудов. Каждый сосуд содержит шесть мембранных элементов, таким образом, общее количество необходимых мембранных элементов составляет 420.

На рисунке 3.11 представлена схема двухступенчатой нанофильтрационной установки производительностью 151 тыс. м³/сут. Очищаемая вода поступает в фильтр зернистой загрузки для удаления механических примесей, затем в картриджный фильтр для удаления взвешенных веществ и затем в модуль нанофильтров, где происходит двухступенчатая очистка. В этих модулях применяют полиамидные тонкопленочные мембраны, покрытые слоем пористого полиэфирсульфона или полисульфона, которые обеспечивают высокую производительность и чистоту благодаря большой активной площади и широкому диапазону рН очистки [32].

Для обезжелезивания воды методом нанофильтрации эффективность удаления составляет 97...99%, что может стать альтернативой классическим реагентным методам обезжелезивания.

Рабочая схема станции очистки подземных вод для получения питьевой воды для населения представлена на рис. 3.12. Номинальная производительность станции – 12 тыс. м³ /сут. На установке можно получить 125 м³/ч очищенной воды при 75 %-ном выходе фильтрата [33].

Артезианскую воду после обезжелезивания и умягчения подают на обработку в мембранный аппарат, оснащенный рулонными элементами с полиамидными мембранами. Очистку проводят при рабочем давлении 1 МПа. Полученный фильтрат для питьевого водоснабжения соответствует нормам СанПиН по различным показателям.

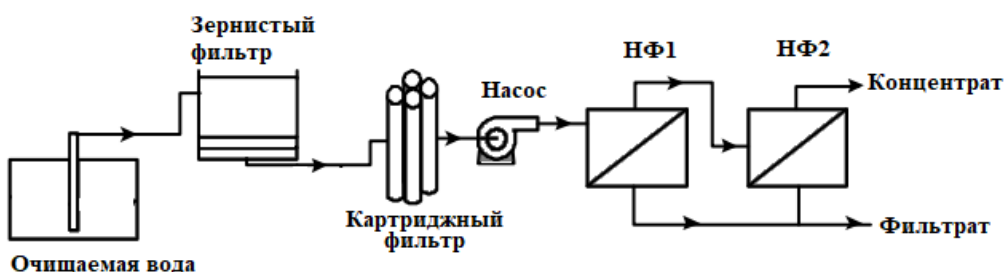


Рис. 3.11. Схема двухступенчатой нанофильтрационной установки

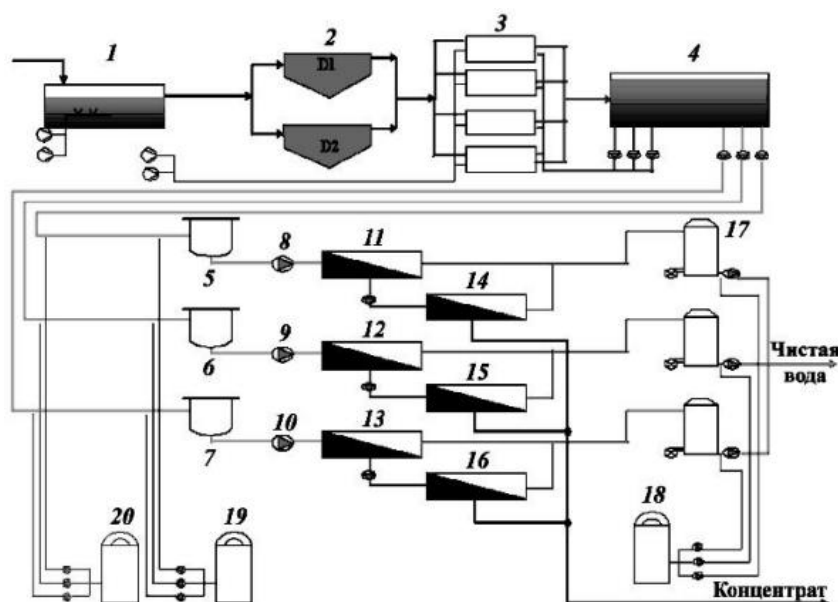


Рис. 3.12. Схема мембранной установки для получения питьевой воды:

- 1 – бак-окислитель; 2 – деkantаторы (D1, D2); 3 – песчаные фильтры;
- 4 – резервуар отфильтрованной воды; 5 – 7 – картриджные фильтры;
- 8 – 10 – насосы; 11 – 13 – блок НФ-мембран; 14 – 16 – блок ОО-мембран;
- 17 – дегазатор; 18 – 20 – емкости для реагентов

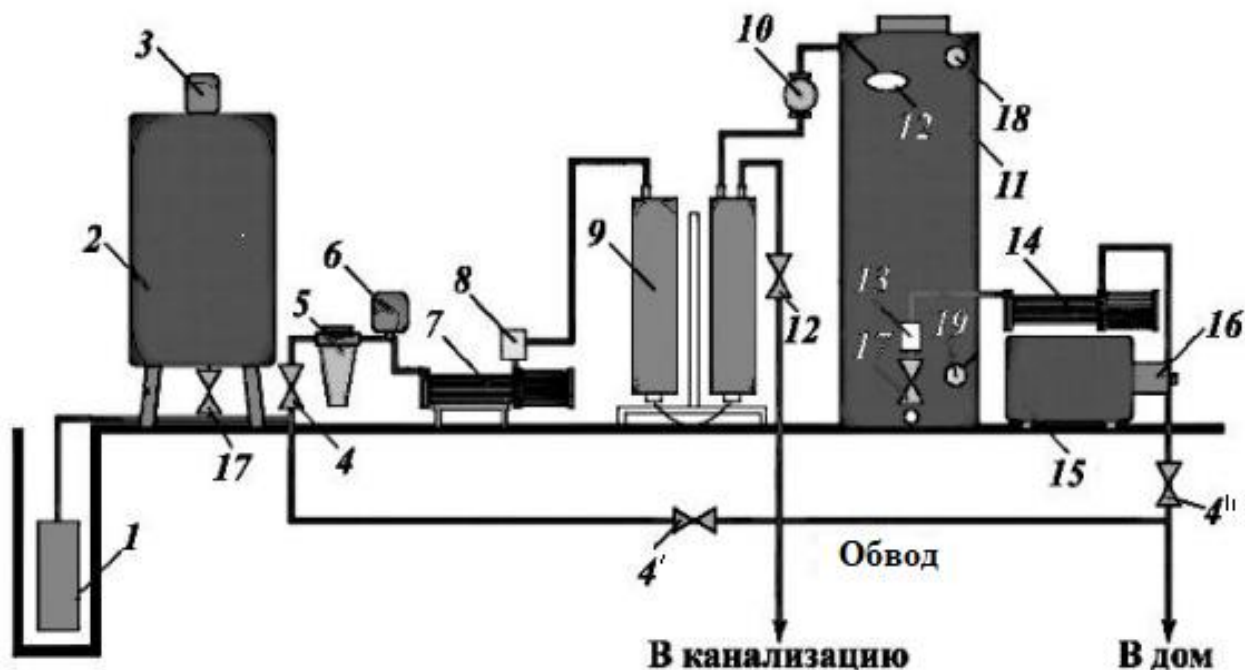


Рис. 3.13. Технологическая схема НФ-системы

для подготовки питьевой воды малой производительности:

- 1 – погружной насос; 2 – резервуар с исходной водой; 3 – датчик давления исходной воды;
 4, 4', 4'' – краны обвода; 5 – ингибиторный патрон; 6 – реле холостого хода;
 7 – рабочий насос; 8 – предохранительный клапан; 9 – НФ-мембранный блок;
 10 – водомер фильтрата; 11 – резервуар фильтрата; 12 – поплавковый запорный кран;
 13 – обратный клапан; 14 – сетевой насос; 15 – напорный бак-аккумулятор чистой воды;
 16 – реле давления чистой воды; 17 – шаровые краны;
 18 – реле выключения рабочего насоса; 19 – реле выключения сетевого насоса

В последние годы в России широко используются мембранные НФ-системы малой производительности (от 20 до 1000 дм³/сут) для получения водопроводной воды более высокого качества, которые устанавливают в квартирах, загородных домах и др.

Они состоят из мембранного фильтра, напорного бака-накопителя чистой воды, содержащего запас чистой воды на 5...8 дм³, а также крана чистой воды (рис. 3.13). В зависимости от желаемого качества очищенной воды такие системы комплектуются различным оборудованием. Например, при очистке воды из централизованного водопровода они комплектуются ингибиторным патроном, элементом с НФ-мембраной, бактерицидной лампой. Очистку воды

из артезианской скважины в загородном доме проводят при оснащении этих систем ингибиторным патроном, бактерицидной лампой и помимо УФ-мембраны добавляют обратноосмотическую мембрану и фильтр для удаления сероводорода.

Преимущество нанофильтрации заключается в низких значениях эксплуатационных затрат. При невысоких значениях рабочего давления (до 0,25...0,6 МПа) нанофильтрационные аппараты мало подвержены загрязнению осадками малорастворимых в воде солей и не требуют частых химических промывок. Это выгодно отличает нанофильтрационную технологию от обратного осмоса и делает ее более перспективной в водоподготовке.

3.5. ОБРАТНЫЙ ОСМОС

Технология обратного осмоса первоначально применялась для опреснения морской воды в целях питьевого водоснабжения, в основном для снижения ее солесодержания. Однако появление мембран нового поколения, которые способны работать при низком давлении, сделало мембраны обратного осмоса незаменимым методом доочистки воды. Скорость обессоливания достигла более 95% за один цикл очистки.

Мембранная технология обратного осмоса первоначально была разработана как для солоноватой, так и для морской воды. Мембраны для очистки воды от солей солоноватой воды обычно имеют более высокий выход продукта (пермеата), меньшее содержание солей в очищенной воде и требуют меньшего рабочего давления (из-за более низкого осмотического давления менее соленой воды), в то время как мембраны для очистки морской воды требуют максимального удаления солей. Мембраны, предназначенные для более высокого удаления солей, имеют более низкие потоки пермеата из-за компромисса между селективностью и проницаемостью мембраны. Кроме того, при очистке морской воды мембраны должны работать при более высоких давлениях, чтобы компенсировать более высокое осмотическое давление морской воды.

Установки для очистки морской воды имеют два варианта источника исходной воды: скважины с морской водой (пляжные колодцы) или поверхностные воды (открытый забор морской воды).

Источниками солоноватой воды часто являются грунтовые воды – естественно засоленные водоносные горизонты или грунтовые воды, загрязненные антропогенным воздействием.

На рисунке 3.14 представлена технологическая схема установки по очистке морской воды обратным осмосом. Самая простая конструкция состоит из двухступенчатой системы, где первая ступень представляет собой очистку морской воды под высоким давлением. Блок мембран обратного осмоса второй ступени представляют собой стадию «полировки» солоноватой воды под действием низкого давления. Степень извлечения на первой ступени обычно составляет 43%, в то время как на следующей ступени – 90%. Вторая ступень очистки воды обратным осмосом разделена на две стадии.

Концентрат после всех ступеней и стадий рециркулируется обратно в поток подачи обратного осмоса. Как правило, многоступенчатая система позволяет получать пермеат с более низкой концентрацией загрязняющих веществ.

Другой тип двухступенчатой системы обратного осмоса для морской воды использует преимущества изменения солесодержания пермеата вдоль мембранного элемента. По мере прохождения очищаемой воды через мембранный элемент пермеат проходит через мембраны, а оставшаяся вода, или концентрат, становится все более концентрированным.

По мере увеличения солесодержания концентрата увеличивается прохождение соли через мембрану, тем самым увеличивая соленость пермеата. Следовательно, пермеат, образующийся в начале мембранного элемента, имеет более низкую минерализацию, чем пермеат, образующийся в конце мембранного элемента. Альтернативная двухступенчатая конструкция использует часть пермеата с более высокой минерализацией в качестве подачи во вторую ступень, в то время как пермеат с более низкой минерализацией собирается непосредственно в виде очищенной воды [34].

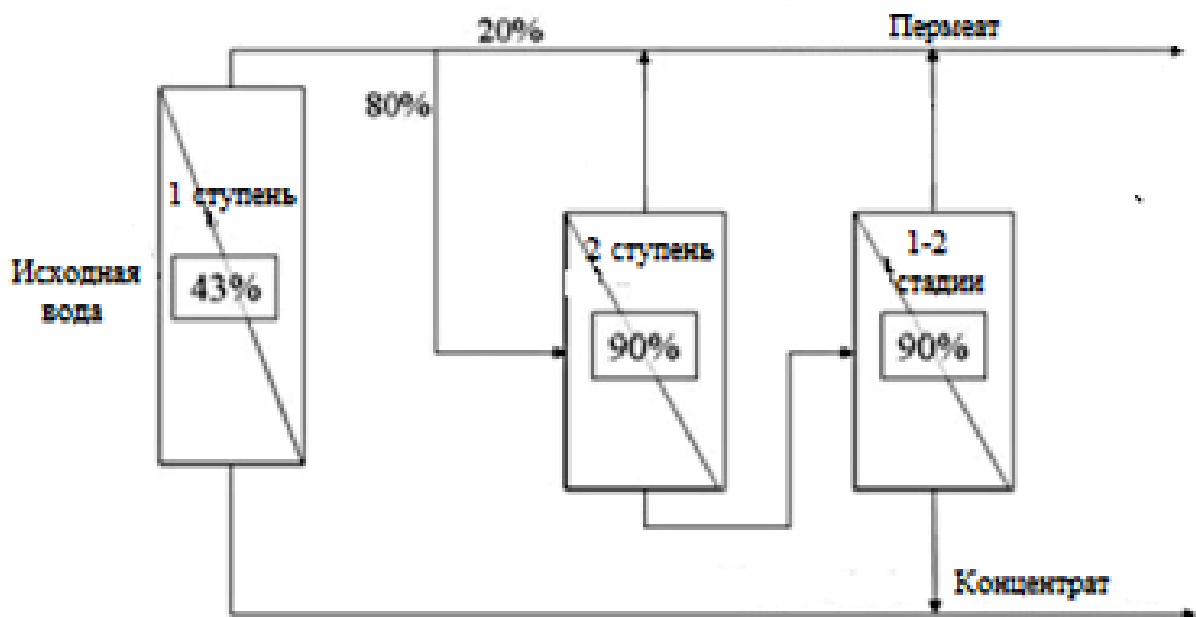


Рис. 3.14. Технологическая схема установки для очистки морской воды обратным осмосом

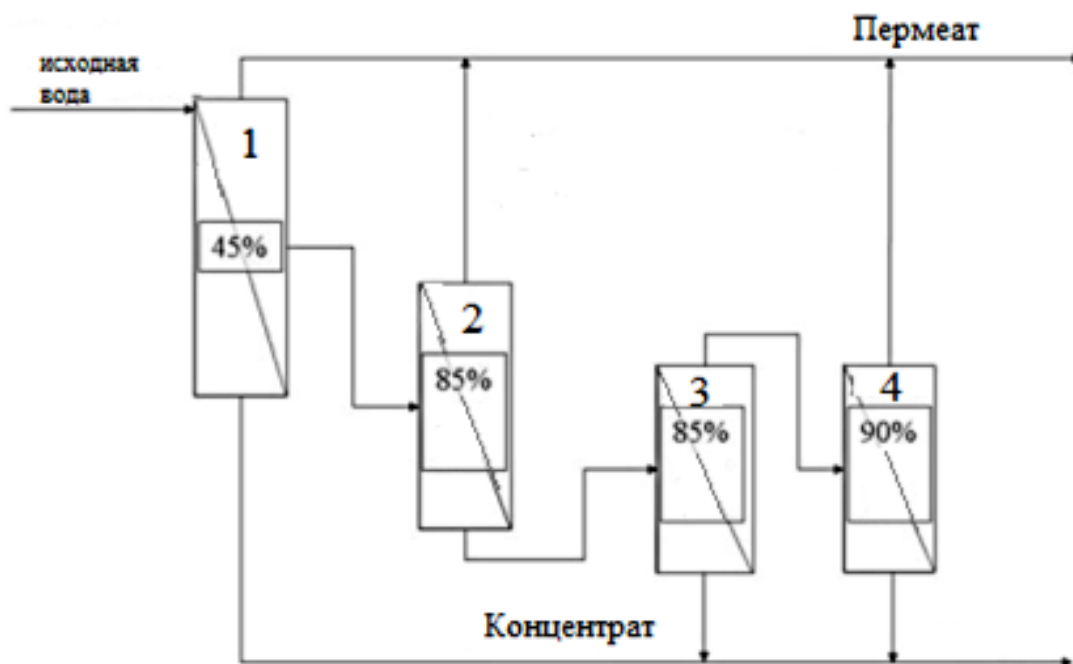


Рис. 3.15. Многоступенчатая технологическая схема установки для очистки морской воды методом обратного осмоса

Существуют более сложные многоступенчатые системы очистки морской воды. Один из вариантов предусматривает четыре последовательных стадии обратного осмоса для очистки морской воды из открытого водозабора (рис. 3.15).

На первой стадии очистка достигает 45% и процесс проходит при нейтральном рН. Пермеат с конца подачи собирается в виде продукта, в то время как пермеат с конца концентрата собирается и направляется на вторую стадию.

Очистка на второй стадии достигает 85%, при этом происходит удаление бора в диапазоне рН > 7. Концентрат со второй стадии переходит на третью, также работающую при 85 %-ном извлечении, но при более низком рН. Целью третьей ступени является достижение более высокой степени извлечения без осаждения соли.

Однако удаление бора при третьей стадии минимально, так как низкий уровень рН. На четвертой стадии создается рН > 7, степень очистки достигает 90%, бор удаляется полностью.

Технология обратного осмоса позволяет удалять не только соли и другие вещества в ионном состоянии, но и также взвешенные твердые частицы, органические вещества (с молекулярной массой более 150), коллоиды, бактерии и вирусы, в том числе побочные продукты дезинфекции.

Ключевое различие в распределении затрат между установками для обессоливания морской воды и установок для обессоливания солоноватой воды заключается в требуемой электроэнергии. Установкам для очистки солоноватой воды требуется гораздо более низкое гидростатическое давление для получения пермеата из-за более низкого содержания соли в очищаемой воде. Кроме того, обратноосмотические мембраны для солоноватой воды более проницаемы, чем мембраны для морской воды.

Система управления обеспечивает непрерывное и надежное производство. Установки обратного осмоса широко используются для очистки подземных вод от фторид-, нитрат- и нитрит-ионов. Исследования показывают, что степень удаления этих ионов в большинстве коммерческих мембран обратного осмоса в воде может достигать более 95% [35]. Также обратноосмотические установки применяют для очистки воды от гуминовых веществ. Степень очистки составляет около 75% и может быть увеличена до 90% путем регулирования

уровня рН воды. Но применение ограничено быстрым загрязнением поверхности мембран, что приводит к значительной потере производительности и дополнительным эксплуатационным расходам. На практике действенной мерой в отношении этой проблемы является очистка гуминовых загрязнений с поверхности мембраны с помощью едких растворов [36].

Мышьяк в поверхностных и подземных водах существует, главным образом, в виде арсенита и арсената. Арсенит часто является преобладающим видом мышьяка в анаэробных подземных водах. Эффективность удаления обратным осмосом арсената существенно выше, чем для арсенита. Традиционная предварительная дезинфекция воды хлорированием способна окислять арсенит до арсената. Но как показали исследования, обратный осмос эффективен в снижении следовых концентраций этих загрязняющих веществ. Для очистки воды используют спирально намотанные мембраны из ацетата целлюлозы при давлении ~2,5 МПа.

В последние годы, благодаря своей компактности, простоте применения обратного осмоса считается оптимальным для станций очистки воды малого и среднего размера (50...1000 м³/сут) при выборе методов очистки поверхностных вод от токсичных загрязнений и подземных жестких вод с более высоким содержанием железа.

Обратный осмос считается одним из наиболее эффективных методов удаления радиоактивных веществ естественного происхождения, которые могут содержаться в питьевой воде, по сравнению с ультрафильтрацией и электродиализом. Результаты показали, что обратный осмос обладает наилучшей эффективностью удаления 95% общей альфа-активности и 93% общей бета-активности.

Технологический процесс выглядит следующим образом:

Водопроводная вода → резервуар обеззараживания → резервуар для сырой воды → насос для сырой воды → механический фильтр → фильтр с активированным углем → умягчитель → промежуточный резервуар для воды →

насос высокого давления → система обратного осмоса → резервуар для чистой воды → насос для чистой воды → фильтр тонкой очистки 0,2 мкм → выпускное отверстие.

На рисунке 3.16 показана технологическая схема очистки поверхностных вод с целью снижения мутности, цветности и окисляемости. Мембранная установка работает в циркуляционном режиме, благодаря чему выход фильтрата может составлять до 95%. Вода, содержащая осадок взвешенных веществ, после гидравлической промывки мембранных аппаратов собирается в специальный отстойник. Промывная вода после отстаивания смешивается с исходной водой. Осадок удаляется на обезвоживание, образуемая при этом осветленная вода также может смешиваться с исходной водой. Очищенная вода в случае необходимости кондиционируется по отдельным технологическим показателям.

Современные системы рекуперации энергии, такие как рабочие теплообменники, работают с эффективностью до 96%.

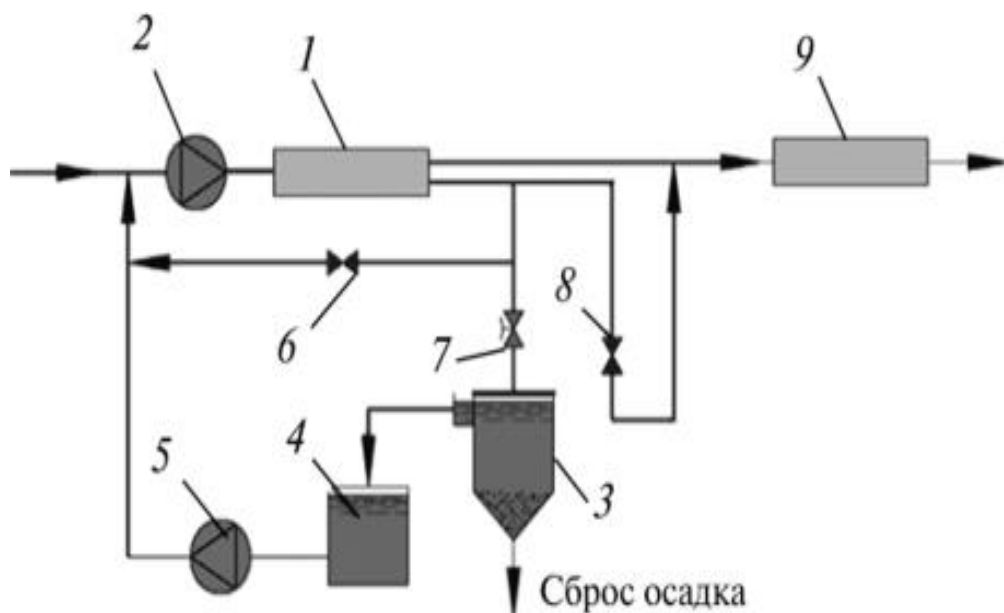


Рис. 3.16. Технологическая схема подготовки питьевой воды из поверхностных источников с применением метода обратного осмоса:

- 1 – мембранный аппарат; 2 – насос высокого давления;
- 3 – отстойник для сбора промывной воды; 4 – бак сбора воды;
- 5 – насос; 6 – вентиль; 7 – магнитный клапан;
- 8 – вентиль регулировки давления; 9 – камера кондиционирования

Обратноосмотическое опреснение воды имеет ряд недостатков. Загрязнение мембран является основным фактором, ограничивающим применение обратного осмоса. Это вызвано закупоркой пор или адсорбцией растворенных веществ на поверхности мембраны, что приводит к частой замене дорогих расходников и, следовательно, к увеличению эксплуатационных затрат. Вода перед мембраной обратного осмоса обязательно должна подвергаться тщательной предварительной обработке с использованием традиционной технологии очистки воды (флокляция, коагуляция). Это приводит к увеличению экономических затрат на очистку питьевой воды [37].

Еще одна ключевая проблема, связанная с использованием мембран для обратного осмоса (особенно полиамидных), – это быстрое разрушение мембран в присутствии хлора (одного из наиболее распространенных дезинфицирующих средств в системе очистки воды).

К сожалению, обратный осмос удаляет из воды такие полезные вещества, как соли кальция, магния, натрия, фтора и т.д., которые необходимы для организма человека. Поэтому вода, очищенная обратным осмосом, не несет пользы для здоровья человека.

Несмотря на недостатки, востребованность данной технологии растет и имеет большие перспективы на будущее в решении проблем несовершенной системы управления водными ресурсами, низкого качества питьевой воды, улучшения экологической обстановки. Развитие технологии мембранной обработки обратным осмосом имеет широкую перспективу применения в области повторного водопользования.

4. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

4.1. ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

4.1.1. Особенности образования сточных вод

С ростом мирового населения и постоянно растущей экономики водный кризис, вызванный увеличивающимся спросом на водные ресурсы и усугубившийся загрязнением воды, стал одной из самых серьезных проблем в XXI веке. Постоянные изменения в промышленности, сельском хозяйстве, потреблении и рынках привели к увеличению спроса на пресную воду. Прогнозы на период до 2030 года указывают на увеличение глобального потребления воды примерно на 40% от нынешнего, что означает интенсификацию потребления воды [38].

Из-за быстрой индустриализации и урбанизации происходит неконтролируемый сброс сточных вод. Люди вынуждены пить загрязненную или зараженную воду вследствие нехватки питьевой воды, что отрицательно сказывается на здоровье и качестве жизни. Одновременно окружающая природная среда также подвергается негативному воздействию токсичных компонентов, содержащихся в сточной воде [39].

Чтобы преодолеть проблему нехватки воды и спроса на чистую питьевую воду, необходимо защищать существующие природные источники воды, проводить глубокую очистку сточных вод и их вторичное использование.

Главная цель очистки сточных вод – сделать ее пригодной для повторного использования, что определяется как любой вид полезного использования очищенной воды.

Повторное использование сточных вод представляет собой перспективное решение растущей нехватки водных ресурсов. Однако внедрение повторно-

го использования сточных вод сталкивается с препятствиями, которые включают технические, экономические и гигиенические риски, недостаточное доверие и осведомленность населения принятыми стандартами, единообразными руководящими принципами и законодательством [40 – 42]. До сих пор не существует наднациональных правил повторного использования воды, и дальнейшее развитие тормозится отсутствием общепринятых стандартов, например, в отношении требуемого качества воды, технологии очистки, проектирования и эксплуатации систем.

Очистка и повторное использование сточных вод является очень распространенной практикой во всем мире. За счет очистки сточных вод циркуляция воды в естественном водном цикле может быть сокращена, при этом будет обеспечено удовлетворение потребностей человека в воде и ограничится воздействие сточных вод на окружающую среду. Основной характеристикой очищенных сточных вод является то, что их «производство» относительно постоянно в течение года, поскольку их источник зависит не от количества осадков, а от образования сточных вод. Таким образом, очищенная вода может повысить надежность водоснабжения, поскольку она является дополнительным источником воды [43 – 45].

В таблице 4.1 перечислены основные категории повторного использования сточных вод (перечислены в порядке уменьшения объема использования).

При выборе подходящей технологии очистки необходимо в каждом конкретном случае руководствоваться не только наилучшим качеством очистки воды, но и экономической эффективностью производства, техническими и экологическими аспектами.

Перед выбором технологии очистки сточных вод следует учитывать несколько факторов: качество сточных вод, количество сточных вод, строительные и эксплуатационные расходы, степень сложности инженерного строительства, местные природные и социальные условия.

4.1. Категории повторного использования сточных вод и области применения

Категория повторного использования сточных вод	
<p>Сельскохозяйственное орошение:</p> <ul style="list-style-type: none"> – орошение сельскохозяйственных культур; – коммерческие питомники. <p>ландшафтное орошение:</p> <ul style="list-style-type: none"> – парк; – поле для гольфа. <p>Промышленная водоподготовка и повторное использование:</p> <ul style="list-style-type: none"> – охлаждение; – подача в котел; – технологическая вода. <p>Подпитка грунтовых вод:</p> <ul style="list-style-type: none"> – пополнение запасов подземных вод; – контроль проникновения соленой воды 	<p>Экологическое применение:</p> <ul style="list-style-type: none"> – озера и пруды; – увеличение потока воды в реках; – рыболовство. <p>Непитьевое городское водоснабжение:</p> <ul style="list-style-type: none"> – противопожарная защита; – кондиционер; – смыв в туалете. <p>Повторное использование питьевой воды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – смешивание в резервуаре для подачи воды; – подача воды от трубы к трубе

Уровень очистки, необходимый для достижения качества, требуемого при повторном применении, является наиболее важным фактором. Определение состава сточных вод в пределах предполагаемого повторного использования для соответствия критериям качества в каждом конкретном случае также имеет первостепенное значение. Различные способы повторного использования устанавливают различные критерии к качеству воды, поэтому технология очистки будет индивидуальна для каждого конкретного направления применения. Система очистки включает в себя огромное количество вариантов, а мембранные процессы рассматриваются как ключевые элементы передовых схем очистки и повторного применения сточных вод и используются по всему миру [46].

4.1.2. Возможности мембранных технологий при очистке сточных вод

Мембранная технология применяется примерно в 53% от общего объема мировых процессов производства чистой воды и является эффективным способом очистки воды благодаря простоте в эксплуатации, отсутствию химических добавок (или меньшему количеству) и смены фаз, экономичности, высокой производительности, простоте масштабирования и высокой способности к извлечению загрязнителей. Благодаря вышеупомянутым особенностям мембранная технология играет важную роль в очистке солоноватых и сточных вод, опреснении морской воды (ее повторное использование в потребительских целях), молочной промышленности для снятия обезжиренного молока и т.д.

Мембрану в системах очистки сточных вод можно определить как физический барьер, который избирательно пропускает нужные материалы (пермеат), а нежелательные концентрированные отходы (ретентат) удерживает (рис. 4.1).

Мембраны широко используются для очистки сточных вод благодаря их многочисленным преимуществам, таким как: непрерывная и автоматическая работа, простота реализации процесса, компактная установка, селективное разделение и высокая эффективность удаления загрязняющих веществ. Более того, с течением времени происходили непрерывные усовершенствования, касающиеся, среди прочего, использования улучшенных мембранных материалов, композитных и многослойных мембран, а также процессов изготовления новых покрытий и их модификаций [47].

Мембраны для очистки сточных вод обычно классифицируются в порядке уменьшения размера пор как микрофльтрационные (МФ), ультрафльтрационные (УФ), нанофльтрационные (НФ) и обратноосмотические (ОО).

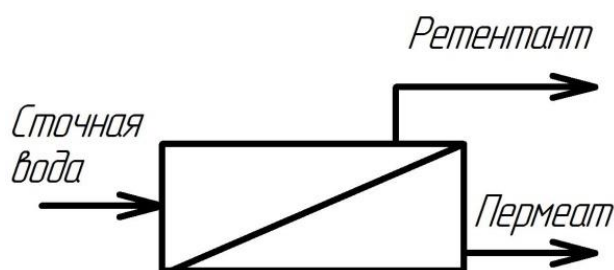


Рис. 4.1. Схема мембраны

Как правило, МФ подходит для удаления взвешенных твердых частиц, включая более крупные микроорганизмы, такие как простейшие и бактерии. УФ необходим для удаления вирусов и органических макромолекул размером около 20 нм. Более мелкие органические соединения и многовалентные ионы могут быть удалены с помощью НФ, в то время как ОО подходит для удаления всех растворенных частиц.

Среди ненапряженных (диффузионных) процессов можно выделить следующие мембранные технологии, применяемые при очистке сточных вод: прямой осмос (ПО), мембранная дистилляция (МД) и мембранная кристаллизация (МК). В настоящее время обратный осмос стала наиболее отработанной мембранной технологией для опреснения морской воды и очистки сточных вод для повторного использования в промышленности. Однако загрязнение мембран отрицательно влияет на общую эффективность процесса, становясь одним из главных недостатков этой технологии.

Интегрированные мембранные процессы могут предложить наилучшее решение с точки зрения эффективности разделения загрязняющих веществ, производительности, контроля загрязнения и стоимости.

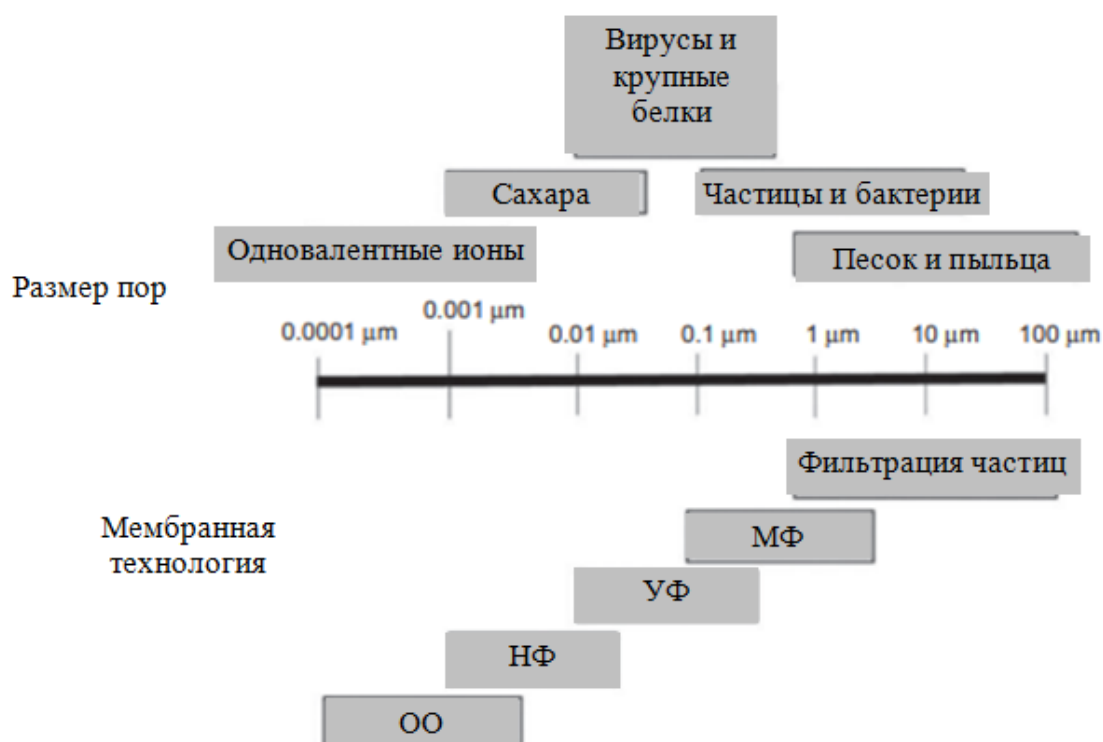


Рис. 4.2. Спектр извлекаемых веществ, в зависимости от размера пор

Многоступенчатые процессы или интегрированные процессы, сочетающие биологические, электрохимические и мембранные технологии, необходимы для улучшения характеристик и чистоты водного продукта. Биологические процессы объединяются с мембранами в виде мембранных биореакторов, представляющих собой комбинацию процесса очистки с использованием активного ила и погружной или внешней мембранной фильтрации.

4.2. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ, УПРАВЛЯЕМЫЕ ДАВЛЕНИЕМ, В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Среди мембранных процессов, управляемых давлением, можем выделить процессы низкого давления, микрофильтрацию (МФ) и ультрафильтрацию (УФ), а также процессы средне высокого давления, нанофильтрацию (НФ) и обратный осмос (ОО).

Технологии МФ и УФ для фильтрации сточных вод подходят в качестве предварительной обработки до НФ или ОО. Такие физические барьерные процессы выгодны при очистке сточных вод, поскольку любая используемая технология должна быть способна производить пригодную для повторного использования воду постоянного качества, независимо от обычно больших различий в концентрациях или физико-химических свойствах поступающих сточных вод. Микробное загрязнение полностью устраняется с помощью МФ и УФ, это объясняется тем, что размеры бактерий превышают размеры пор. Однако, поскольку УФ обычно разрабатывается и эксплуатируется в области очистки сточных вод, его нельзя считать полным барьером для бактерий. Проникновение бактерий через мембраны может быть связано с дефектами поверхности мембраны; разрушением мембраны бактериальными ферментами или другими материалами; некачественной упаковкой мембранных модулей или элементов. Другой возможной причиной обнаружения бактерий в мембранном фильтрате является занесение бактерий из внешних источников, таких как загрязнение резервуара для пермеата. Кроме того, поскольку питательные

вещества не выводятся из воды, повторного появления колоний бактерий лучше избегать с помощью процесса дезинфекции.

МФ и УФ эффективны при удалении многих загрязняющих веществ из сточных вод, относящихся к взвешенным веществам. Уничтожение вирусов и нематод в некоторой степени сопровождается удалением взвешенных веществ. Вирусы (28 нм) могут эффективно удерживаться мембраной МФ (номинальный размер пор 0,2 мкм). Удерживание вирусов усиливается при более низких (трансмембранных) давлениях, в присутствии сдвига и в присутствии биомассы/мутности. Последний одновременно обеспечивает дополнительную площадь поверхности для адсорбционного удаления и образует на мембране вторичный слой фильтровальной корки.

В сочетании с порошкообразным активированным углем УФ может использоваться для очистки воды, загрязненной растворенными органическими веществами и микрозагрязнителями. Загрязняющие вещества адсорбируются на частицах активированного угля, которые затем отделяются от воды либо УФ, либо МФ.

Сточные воды после очистки в процессы МФ и УФ могут быть пригодны для неограниченного орошения, поскольку в них много питательных веществ (N и P практически нечувствительны к фильтрации), низкое содержание микрозагрязнителей и микроорганизмов и они обладают полезным для растений соотношением неорганических веществ. Применение УФ для очистки отфильтрованных вторичных сточных вод может (при необходимости) рассматриваться как эквивалент окисленных, коагулированных, осветленных и отфильтрованных сточных вод.

Процессы с микропористой мембраной (НФ/ОО) способны отделять ионы (и растворенные твердые вещества) от воды. Разделение в некоторой степени зависит от физико-химических взаимодействий между проникающими компонентами и материалом мембраны. В еще большей степени, чем в случае МФ и УФ, эффективная работа систем НФ и ОО зависит от исключения условий, приводящих к загрязнению, образованию накипи или химическому взаимодей-

ствию, поэтому необходимо проводить тщательную предварительную обработку. При очистке сточных вод системы ОО обычно используются в качестве процессов очистки, оказывающих значительное влияние на объемные параметры, такие как удаление 65...80 и 85...99% общего органического углерода с помощью НФ и ОО соответственно. Системы ОО эффективны при удалении различных токсичных загрязняющих веществ, включая нейтральные к щелочам соединения, растворенные металлы и патогенные микроорганизмы.

Предварительная обработка сточных вод перед установкой обратного осмоса может включать комбинации следующих процессов:

- флокуляция/коагуляция;
- осветление известью;
- фильтрация через слой песка;
- МФ/МКФ;
- дезинфекция ультрафиолетом или гипохлоритом натрия;
- введение ингибитора образования осадка (антискаланта);
- регулировка pH.

МФ может уменьшить микробное загрязнение и тем самым снизить скорость обрастания и образования биопленки при последующем ОО. Хотя маловероятно, что вирусы пройдут через мембрану ОО, возможна утечка (через клеевые полоски или проникающие уплотнения) в спирально намотанных элементах. Использование капиллярных мембран в качестве предварительной обработки исходного сырья позволило использовать мембраны из ацетата целлюлозы при более низком давлении подачи и получать воду с меньшей минерализацией. Добавка против образования отложений предназначена для минимизации химического осаждения на поверхности мембраны ОО. При МФ дозируют сточные воды серной кислотой для регулирования pH, чтобы свести к минимуму гидролиз мембран ОО из ацетата целлюлозы. Нередко для мембран ОО, используемых для рекультивации воды, наблюдается среднегодовое снижение потока на 25...30%, даже при частой очистке мембран.

Обратный осмос все чаще используется в качестве метода разделения в химической и экологической инженерии для удаления органики и органических загрязнителей, присутствующих в сточных водах. Процессы обратного осмоса широко используются для разделения и концентрирования (извлечения) растворенных веществ во многих областях. Использование ОО при очистке различных химических стоков, нефтехимической, электрохимической, пищевой, бумажной и кожевенной промышленности, а также при очистке городских сточных вод.

Мембранная технология обратного осмоса для очистки промышленных сточных вод быстро развивалась на протяжении многих лет. Усовершенствована мембранная технология, позволяющая значительно увеличить производство очищенной воды при экономии затрат на применение и монтаж. Хотя основной принцип работы остается неизменным для всех систем обратного осмоса, на основе характеристик сточных вод были разработаны индивидуальные решения. Методы предварительной обработки являются неотъемлемой частью установок ОО. Они снижают склонность мембран к загрязнению, что, в свою очередь, снижает частоту очистки мембран. В конкретных операциях методы предварительной обработки могут быть различны, оптимизированы и упорядочены в зависимости от методов предварительной обработки и свойств сточных вод.

4.3. ДИФФУЗИОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

4.3.1. Мембранная дистилляция

Мембранная дистилляция – это термически управляемый процесс, в котором используется микропористая гидрофобная мембрана для отделения паровой фазы от жидкой. В мембранной дистилляции нелетучие компоненты водного исходного раствора удерживаются в исходном растворе гидрофобной поверхностью, в то время как летучие части (водяной пар) транспортируются

через пористую структуру и собираются в виде дистиллята в чистом виде (рис. 4.3). Движущей силой для переноса пара является разность давлений пара (ΔP), вызванная разницей температур (ΔT) на мембране. Это позволяет отделять нелетучие растворенные вещества от воды при более низких рабочих температурах и позволяет использовать низкосортное отходящее тепло и(или) устойчивую солнечную энергию в качестве широкодоступных источников тепла. Мембранная дистилляция работает при атмосферном давлении, но обеспечивает высокую степень извлечения из раствора ионов и нелетучих веществ до 99,9%, даже при концентрации, близкой к насыщению. Благодаря таким преимуществам мембранная дистилляция представляется экономичным и энергоэффективным средством для широкого применения в опреснении воды и очистке промышленных сточных вод [48].

Мембранная дистилляция используется для удаления солей из солевого раствора, отделения тяжелых металлов от загрязненной воды или для удаления следов летучих органических соединений, а также для концентрирования различных видов водных растворов, таких как апельсиновый сок, раствор сывороточного протеина и раствор кислоты.

Как и все другие мембранные процессы, основным недостатком мембранной дистилляции является загрязнение, которое вызывает снижение проницаемости мембраны из-за накопления отложений на поверхности мембраны и внутри пор мембраны.

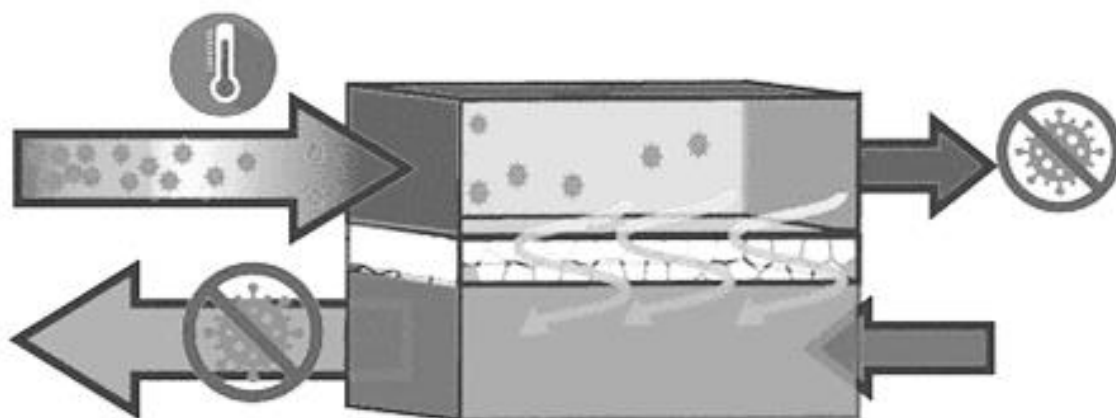


Рис. 4.3. Принципы мембранной дистилляции

К отложению загрязнений и смачиванию пор могут привести следующие факторы: низкая долговременная гидрофобность материала, повреждение и деградация мембраны, очень тонкая толщина мембраны и присутствие неорганических, коллоидных и твердых частиц, органических макромолекул и микроорганизмов в питательной воде. Если не принять надлежащих мер, это может привести к повреждению мембраны, преждевременной замене мембраны или даже остановке работы. Как и в случае с другими процессами мембранного разделения, загрязнение при мембранной дистилляции все еще остается нерешенной проблемой. Эффективные методы борьбы с загрязнением при мембранной дистилляции по-прежнему отсутствуют. Современными методами борьбы с загрязнением являются предварительная обработка сырья и очистка мембран, создание мембран с новой формой и материалами, изменение режимов потока, разработка противообрастающих мембран, включая модификацию поверхности мембран.

Загрязнение мембран при мембранной дистилляции является основным сдерживающим фактором применения данной технологии при очистке сточных вод, поскольку оно приводит к более высокому потреблению энергии, более длительным простоям, более частой очистке и замене мембран, а также ухудшает качество воды в продукте из-за смачивания пор.

4.3.2. Мембранная кристаллизация

Кристаллизация является классической и фундаментальной технологией разделения как в области химических процессов, так и в области разработки продуктов, она нашла широкое применение в химической технологии, фармацевтике, биохимической инженерии и пищевой промышленности.

Мембранная кристаллизация – процесс, при котором раствор становится перенасыщенным для одновременного выделения из раствора и отверждения компонентов, при этом происходит стимулирование образования зародышей.

По сравнению с другими методами технология мембранной кристаллизации обладает многими преимуществами, такими как высокая скорость извлече-

ния, возможность одновременного получения как высококачественной воды, так и ценных солей, отсутствие расхода других дополнительных материалов (катализатора, адсорбента, ионообменной смолы, окислителя или восстановителя и т.д.). Мембранная кристаллизация позволяет извлекать соли наряду с извлечением чистой воды, поскольку кристаллизация позволяет получать продукты высокой чистоты из загрязненных растворов. Более того, помимо хорошей работоспособности и стабильности, благодаря широкому спектру схем для достижения экономии энергии и обеспечения высокой эффективности рециркуляции, кристаллизация может быть высокоэффективной и легко масштабируемой при соответствующем проектировании. Обладая таким количеством преимуществ, кристаллизация рассматривается как многообещающий метод очистки сточных вод, особенно для извлечения ценного ресурса [46, 49].

Загрязнение мембраны при мембранной кристаллизации связано с отложением загрязняющих неорганических и органических веществ, которые способствуют возникновению смачивания мембраны. Кроме того, органическое вещество в объемном растворе легко вызывает смачивание мембраны. Таким образом, при практическом применении необходимо уменьшать количество органических веществ с помощью процесса предварительной обработки. Для долгосрочной эксплуатации мембранной кристаллизации требуется новая комбинированная химическая и физическая технология противообратания.

Основным недостатком мембранной кристаллизации при очистке сточных вод, с экономической и экологической точек зрения, является большое количество необходимой энергии. Эта операция традиционно выполняется с использованием испарителей или кристаллизаторов, где осаждение растворенных веществ происходит соответственно благодаря нагреванию или охлаждению. Хотя прогресс в этой области делает кристаллизацию менее энергозатратной, ей все еще далеко до того, чтобы стать устойчивой технологией, учитывая, что небольшое повышение применяемой температуры или времени выдержки приводит к значительному увеличению энергопотребления. На сегодняшний день использование мембранной кристаллизации при очистке сточных вод применимо только при извлечении ценных компонентов из сточной воды.

4.3.3. Прямой осмос

В качестве альтернативы традиционным мембранным процессам прямой осмос (ПО) для очистки сточной воды стал применяться с середины 1960-х годов. В последнее десятилетие достигнут реальный прогресс в области современных исследований и разработок ПО для очистки сточных вод. ПО – это мембранный процесс, приводимый в действие естественным осмотическим давлением, создаваемым при отборе раствора и подаче растворов с разной концентрацией, разделенных полупроницаемой мембраной, как показано на рис. 4.4. Не требуя внешнего гидравлического давления, ПО может быть установлен с помощью простого и недорогого устройства низкого давления, что снижает капитальные затраты, связанные с перекачкой и строительством. Важными преимуществами процесса ПО являются возможность удаления практически всех растворенных веществ и взвешенных частиц и работа при температуре окружающей среды. По этим причинам процесс ПО успешно применяется для опреснения, очистки сточных вод пищевой промышленности и выработки электроэнергии [49].

Для целей очистки сточных вод было разработано несколько основных конфигураций систем, которые варьируются в зависимости от типа потока стоков. ПО был интегрирован в мембранный биореактор в качестве осмотического мембранного биореактора для очистки городских сточных вод. Вместо использования пористой УФ- или МФ-мембраны в мембранном биофильтре используется плотная ПО-мембрана, и для извлечения очищенных сточных вод циркулирует вытяжной раствор. В биореакторе с аэробно-осмотической мембраной сточные воды подаются в реактор с активным илом, установленный с погружным модулем ПО. В целом, техническая осуществимость процесса ПО в данном случае определяется требуемым качеством сточной воды и чистотой воды в продукте, выбором осмотического агента и эксплуатационными характеристиками мембран ПО.

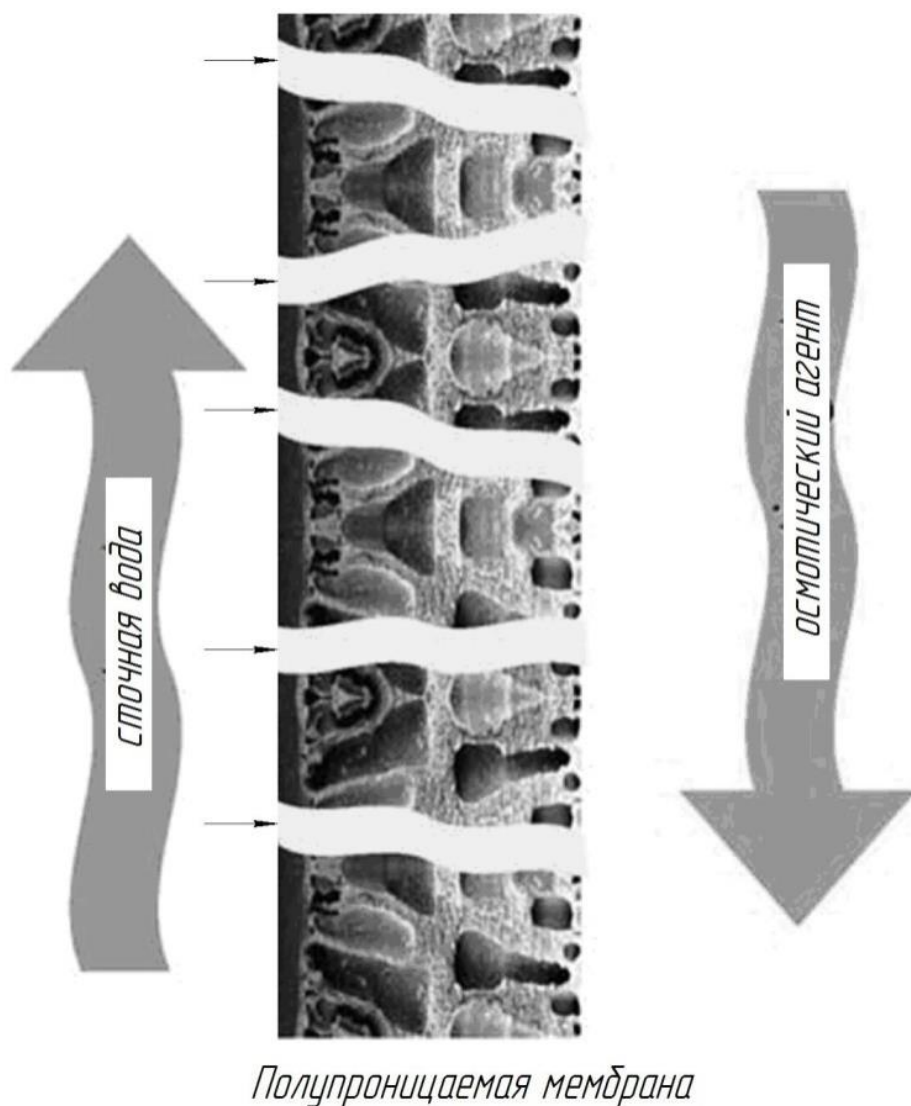


Рис. 4.4. Принцип прямого осмоса через мембрану

Поскольку ПО использует движущую силу, вызванную разницей осмотического давления в активном слое мембраны, для отвода потока воды со стороны подаваемого раствора низкой концентрации на сторону отводимого раствора высокой концентрации, разница гидравлического давления на мембране почти равна нулю.

Важным преимуществом процесса ПО при применении для очистки сточных вод является легко обратимое загрязнение мембраны по сравнению с другими мембранными процессами, приводимыми в действие давлением. Снижение потока воды из-за загрязнения мембран ПО является менее значительным по сравнению с системой ОО, поскольку сам процесс не вызывает накопления загрязняющих веществ в мембранах. При идентичных гидродина-

мических условиях и химическом составе сточной воды было замечено, что толщина и компактность слоя загрязнения, образовавшегося на мембране ПО, значительно ниже толщины и компактности мембраны ОО, загрязненной теми же органическими загрязнителями. При этом основной механизм снижения потока ПО связан с ускоренным повышением осмотического давления осадка в результате обратного растворения соли, а не с увеличением сопротивления засоряющему слою, как это наблюдается в мембранных процессах, управляемых давлением. Это говорит о том, что свойства мембраны и характеристики вытяжного раствора одинаково важны для борьбы с загрязнениями в ПО. Контроль загрязнения и очистка мембраны в ПО гораздо более эффективны, чем в ОО, поскольку загрязнение фильтра обратимо при простой физической очистке. Во многих случаях два или более механизма загрязнения действуют одновременно и оказывают синергетическое негативное воздействие на эксплуатационные характеристики мембраны ПО. Поскольку многие окисляющие чистящие средства оказывают разрушительное действие на мембраны ПО, наиболее приемлемым способом очистки загрязненной мембраны ПО является промывка ее деионизированной водой при высокой скорости поперечного потока. При более интенсивном загрязнении, особенно при биообрастании, увеличение скорости поперечного потока практически не приводит к уменьшению загрязнения мембраны, поэтому требуется химическая очистка.

4.4. ГИБРИДНЫЕ (ИНТЕГРИРОВАННЫЕ) МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Промышленные и городские сточные воды представляют собой сложную смесь органических и неорганических веществ, включающую питательные вещества, тяжелые металлы, соли, ионные компоненты и т.д. Эффективное удаление этих соединений, наряду с достижением нулевого расхода жидкости, является одной из самых больших проблем, с которыми сталкиваются предприятия. Для ее решения зачастую оказывается недостаточным применение единичной технологии очистки. Необходимо использовать системы очистки,

включающие в себя несколько различных технологий, примером таких систем являются гибридные (интегрированные) мембранные процессы.

Гибридный мембранный процесс – это процесс, который сочетает установку мембранной фильтрации с другими процессами/техниками, такими как ионный обмен, адсорбция, каталитическое озонирование, фотокатализ, коагуляция и электрокоагуляция, а также процессы увлажнения/осушения. Комбинация различных мембранных операций (например, МФ/УФ-НФ, УФ-ОО и т.д.) в одной и той же системе с использованием обычного физического процесса также относится к гибридным мембранным процессам. В первом случае получают гибридные мембранные процессы, сочетающие разделение и конверсию (биологическую или химическую), в то время как во втором случае получают гибридные мембранные процессы, сочетающие разделение и физическую обработку. Гибридные мембранные процессы улучшают возможности классических методов обработки и мембранных процессов (разделение на молекулярном уровне), обеспечивая синергию для обеих технологий и сводя к минимуму воздействие на окружающую среду и экономику. Мембрана обеспечивает непрерывную работу в системах, в которых одновременно происходит удаление загрязняющих веществ и получение высококачественной фильтрованной воды. Более высокая энергоэффективность, модульность и простота масштабирования также относятся к преимуществам гибридных мембранных процессов. Перечисленные преимущества мембранных процессов полезны для широкого спектра применений, включая очистку воды и сточных вод, производство продуктов питания и напитков, фармацевтику, переработку полезных ископаемых, химикаты, мелкодисперсные химикаты и биопродукты [50].

Для очистки сточных вод наиболее перспективными являются следующие гибридные мембранные процессы:

- гибридные мембранные процессы, полученные путем сочетания мембранных процессов с фотокатализом (РС);
- гибридные мембранные процессы, полученные путем сочетания мембранных процессов с экстракцией растворителем;

– гибридные мембранные процессы, полученные путем соединения УФ-мембран с водорастворимыми комплексообразователями.

1. Гибридные мембранные процессы, полученные путем сочетания мембранных процессов с фотокатализом.

Гетерогенный фотокатализ – это усовершенствованный процесс окисления, основанный на использовании фотокатализатора, который возбуждается светом для образования окисляющих/восстанавливающих веществ. Затем фотокатализатор активируется фотонным режимом, который заменяет режим термической активации классического катализа. Применение гетерогенного фотокатализа при очистке сточных вод приводит к полному разложению органических и неорганических загрязнителей до безвредных веществ и удалению токсичных металлов. Этот процесс позволяет осуществлять очистку в мягких условиях эксплуатации (температура окружающей среды и атмосферное давление), требует небольшого количества вспомогательных добавок и дает возможность минерализовать тугоплавкие, очень токсичные и не поддающиеся биологическому разложению молекулы [46].

Сочетание фотокатализа с мембранным разделением представляет собой очень многообещающий процесс при очистке сточных вод. Фотокаталитические мембранные реакторы можно определить как устройства, в которых фотокатализ и мембранное разделение объединены для получения химического превращения. Это соединение дает синергетический эффект, улучшая возможности классических фотореакторов и мембранных процессов. Мембрана позволяет проводить непрерывный процесс в системе, в которой одновременно происходят фотокаталитическая реакция, извлечение фотокатализатора и отделение продуктов из очищенных сточных вод.

В фотокаталитических мембранных реакторах мембрана может играть множество ролей. Мембрана отвечает за поддержание фотокатализатора в реакционной среде, выполняет функцию по удалению субстратов и их промежуточных продуктов в реакционную среду, тем самым предотвращая их попадание в очищенный пермеатный сток и контролируя время пребывания

молекул, подлежащих разложению. Последний аспект важен для достижения полной деградации (т.е. минерализации) загрязняющих веществ.

2. Гибридные мембранные процессы, полученные путем сочетания мембранных процессов с экстракцией растворителем.

Селективное разделение органических и неорганических соединений из различных матриц является важнейшей проблемой в химической промышленности. Для этой цели обычно используется несколько традиционных методов, включая экстракцию растворителем, химическое осаждение, ионный обмен, адсорбцию, коагуляцию – флокуляцию, флотацию, электрохимические технологии, кристаллизацию и фракционную дистилляцию. Экстракция растворителем имеет основной недостаток, заключающийся в использовании больших количеств органической фазы, особенно при обработке разбавленных растворов, что приводит к образованию большого количества отработанных растворителей. Кроме того, существует также риск, связанный с использованием легковоспламеняющихся и вредных растворителей. Осаждение – очень простой метод, но он является неселективным и приводит к образованию большого количества осадка, содержащего загрязняющие вещества и остатки осаждающих агентов. Адсорбция и ионный обмен происходят периодически из-за необходимости регенерации, что приводит к увеличению стоимости процесса.

Использование процессов разделения на основе мембран представляет собой многообещающую альтернативу традиционным процессам, поскольку они не требуют высокого расхода энергии и химических веществ. Данный метод основан на облегченном переносе органических и неорганических соединений через жидкую мембрану, включает экстракцию растворителем и отгонку в одноступенчатой непрерывно работающей системе. Применение технологии приводит к значительному сокращению потребности в запасах растворителя, объема контактирующего оборудования и стоимости, что позволяет избежать образования побочных продуктов, которые трудно утилизировать.

Жидкая мембрана представляет собой тонкий слой органической фазы, разделяющий два водных раствора. Эта пленочная фаза может также содержать

экстрагирующее соединение, являющееся носителем, связывающим один или более компонентов в фазе подачи донора и транспортирующим его (или их) из донорной фазы (сырья) в акцепторную фазу. Такой подход приводит к интенсификации процесса благодаря преимуществу, возникающему в результате сочетания химической реакции и явления массообмена.

Процессы на основе пленок обладают многочисленными потенциальными преимуществами по сравнению с традиционными методами разделения, такими как:

- возможность использования дорогостоящих и высокоселективных экстрагентов, благодаря их циклическому использованию;
- высокий коэффициент разделения;
- минимизация использования химических добавок;
- способность отделять вещества низкой концентрации из очень разбавленных растворов, благодаря эффективному связыванию.

3. Гибридные мембранные процессы, полученные путем соединения мембранных процессов с водорастворимыми комплексообразователями [47].

Многие виды промышленных сточных вод, например, поступающие от горнодобывающей промышленности, переработки полезных ископаемых, металлообработки, нанесения гальванических покрытий и производства аккумуляторных батарей, содержат высокие концентрации тяжелых металлов в виде многокомпонентных смесей. Для очистки таких сточных вод от тяжелых металлов перспективным является применение технологии комплексообразование – ультрафильтрация. Учитывая малый молекулярный размер тяжелых металлов, для их удаления должны использоваться мембраны обратного осмоса, что приводит к высоким эксплуатационным затратам, низкой скорости потока пермеата и низкой селективности. Эти ограничения могут быть преодолены, если сделать так, чтобы ионы тяжелых металлов могли удерживаться ультрафильтрационной мембраной, при этом они должны быть предварительно соединены с водорастворимым комплексообразователем. За стадией комплексообразования следует стадия ультрафильтрации, на которой комплексообразова-

тель и его комплексы удерживаются мембраной, в то время как пермеатом является очищенная вода, которую можно повторно использовать или безопасно сбрасывать (рис. 4.5). Для того чтобы сделать этот метод экономически выгодным, требуется извлечение и повторное использование комплексообразователя. Учитывая, что на процесс комплексообразования влияют химические параметры (например, рН), комплексообразователь извлекают путем высвобождения металла, например, путем снижения рН ретентата (этап декомплексирования), получаемого на первой стадии ультрафильтрации, за которым следует еще один шаг ультрафильтрации. Ретентат, полученный на этой стадии фильтрации, представляет собой фазу, богатую комплексообразователем, которая может быть переработана на стадии декомплексирования, в то время как пермеат представляет собой концентрированный раствор солей металлов, который может быть повторно использован в промышленном процессе. Общий процесс можно схематизировать, как показано на рис. 34.

Одним из важных преимуществ метода данной технологии является возможность достижения высокой селективности за счет использования надлежащего селективного связующего агента. Такая селективность может быть обусловлена химическими свойствами комплексообразователя, позволяющими ему образовывать комплексы с одним конкретным ионом металла, и(или) удачным выбором условий эксплуатации. Массовое соотношение комплексообразователь/металл и рабочая рН – это основные эксплуатационные параметры, влияющие на стадию комплексообразования [48].

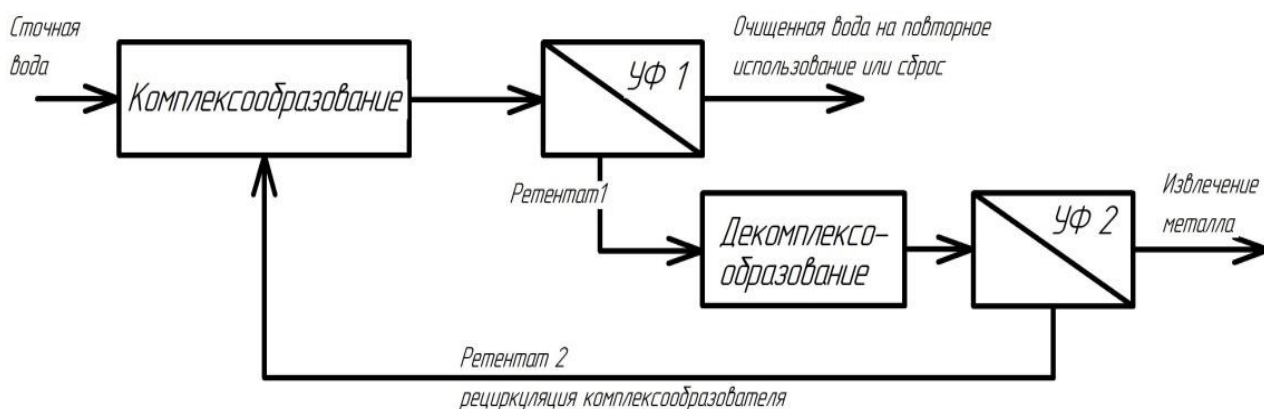


Рис. 4.5. Схематизация общего процесса комплексообразования–ультрафильтрации

Давно известно, что загрязнение мембран является основным препятствием при эксплуатации мембран. Например, объединив процесс коагуляции с мембранной установкой при очистке воды во внутренних водных ресурсах, можно значительно снизить проблему загрязнения. Однако производительность по-прежнему зависит от качества очищаемой воды. Обычные методы предварительной обработки неэффективны для предотвращения загрязнения мембран ОО и не способны обеспечить равномерную подачу в систему ОО. Благодаря использованию гибридной мембранной системы в качестве процесса предварительной обработки, эти проблемы могут быть сведены к минимуму.

В гибридном процессе предварительная обработка будет проводиться перед установкой мембранной фильтрации. Этот процесс предварительной обработки может состоять из обычных методов (таких как коагуляция, флокуляция, осаждение и др.) или мембранного метода предварительной обработки. В настоящее время для очистки сточных вод создан ряд гибридных мембранных систем очистки воды. Причина такой тенденции развития заключается в том, что загрязнение мембран является основным препятствием для процессов мембранной фильтрации. При высоком содержании органики в сточной воде ни одна из мембран не может гарантировать высокое качество воды, и в то же время риск загрязнения значительно возрастает. Следовательно, для обеспечения хорошего качества воды и эксплуатационных характеристик мембраны ее необходимо комбинировать с другими процессами, такими как коагуляция, адсорбция или даже соединять с другой мембраной. При наличии гибридной системы предварительная обработка перед установкой мембранной фильтрации может обеспечить еще один барьер для загрязняющих веществ в воде и, таким образом, снизить вероятность загрязнения мембраны.

4.5. ТЕХНОЛОГИИ МЕМБРАННЫХ БИОРЕАКТОРОВ

4.5.1. Мембранные биореакторы

Термин «мембранный биореактор» (МБР) применим ко всем процессам очистки сточных вод, объединяющим проницаемую мембрану с биологическим процессом. Во всех доступных в настоящее время коммерческих процессах

МБР мембрана используется в качестве фильтра, отбрасывающего материалы, образующиеся в результате биологического процесса, для получения осветленного и обеззараженного продукта [53].

Технология аэробного мембранного биореактора стала широко внедряться в промышленное применение в начале 1990-х годов. Она характеризуется многочисленными преимуществами по сравнению с обычными процессами обработки активного ила: быстрый запуск реакторов, малые габариты, высокая эффективность (высокая химическая потребность в кислороде и полное удаление взвешенных веществ), высокие скорости загрузки органики без каких-либо потерь биомассы, контроль времени удержания твердых частиц и гидравлического сопротивления, поддержание высоких концентраций взвешенных веществ в смешанном растворе. Кроме того, по сравнению с биофильтрами, которые являются самой старой и простой технологией биофильтрации, МБР более эффективны, они могут справляться с накоплением биомассы и работать при более высоких концентрациях на входе.

Основным недостатком обоих типов МБР, аэробных и анаэробных, является загрязнение мембран, что приводит к уменьшению потока проникающего через мембраны вещества и, следовательно, к увеличению затрат и препятствует ускорению коммерциализации МБР. Несмотря на то, что стоимость мембран значительно снизилась за последние годы, она по-прежнему является сдерживающей при полномасштабном применении анаэробных мембранных биореакторов.

Первые мембранные биореакторы были разработаны для коммерческого применения компанией Дорр-Оливер в конце 1960-х годов, объединившие УФ с традиционным процессом использования активного ила при очистке сточных вод на бортах судов.

Примерно в то же время были опубликованы работы о разработке стендовых систем мембранного разделения, связанных с биологической очисткой (Hardt, Clesceri, Nemerow, & Washington, 1970; Smith, Gregorio, & Talcott, 1969). Все эти системы имели конфигурацию «бокового потока» (бМБР, рис. 4.6, а), в отличие от наиболее распространенной сейчас «погруженной» конфигурации

(пМБР, рис. 4.6, б). Мембранная система очистки сточных вод бокового потока основана на использовании плоских листовых УФ-мембран, работающих при давлении на входе 0,35МПа, что сейчас считается избыточным давлением и низкой производительности – около 17 л/(м²ч), что обеспечивает среднюю проницаемость менее 100 л/(м²ч·МПа). Система была представлена на рынке в Японии вплоть до начала 1990-х годов.

С конца 1980-х до начала 1990-х годов в Японии инициированная правительством программа рециркуляции воды привела к новаторской работе Ямамото, Хиасы, Махмуда и Мацуо (1989) по разработке процесса погружной фильтрации МБР. Первая полупромышленная установка производительностью 25 м³/сут начала эксплуатироваться в Хиросиме в 1990 году, а затем на собственном объекте компании в Сакаи-Ринкай в 1992 году, производительностью 110 м³/сут. К концу 1996 года подобных установок насчитывалось уже 60.

Погружные системы фильтрации МБР вытеснили некоторые из старых систем, хотя МБР с боковым потоком продолжают использоваться в Японии и других странах. Системы с перекачиваемым боковым потоком, как правило, используются для промышленной очистки сточных вод с относительно низкими расходами.

Идеальная конфигурация МБР для обработки органических или неорганических загрязнителей, присутствующих в промышленных сточных водах или других водных потоках, будет работать эффективно при достижении проектных показателей. Другие важные факторы, которые важно учитывать помимо эффективности и производительности при выборе конфигурации биореактора для обработки конкретного водного потока, включают следующее.

1) Характеристики рассматриваемых загрязнителей в отношении таких факторов, как способность к биологической обработке (например, легко поддаются биологическому разложению большим консорциумом бактерий, медленно поддаются биологическому разложению некоторыми бактериями), растворимые и коллоидные загрязнители, наличие твердых частиц, летучесть загрязняющих веществ и сорбируемые характеристики загрязнения (например, адсорбируемые на гранулированном активированном угле).

2) Способность проектировать и эксплуатировать МБР в необходимых и(или) оптимальных условиях биологического процесса для очистки от загрязняющих веществ (например, в аэробных, бескислородных или анаэробных условиях, определяемых требуемым или идеальным акцептором электронов, мезофильных или термофильных температурных условиях, полных – гидравлические условия смешанного или поршневого типа, определяемые соотношением между концентрацией загрязняющих веществ и скоростью биоочистки).

3) Возможность контролировать и регулировать запасы биомассы в МБР, максимизируя активную фракцию и предотвращая потери из-за переменных или ингибирующих условий подачи или неблагоприятного изменения рабочих условий процесса.

4) механическая простота конфигурации МБР, а также простота эксплуатации и требования к обслуживанию системы. Эти факторы играют важную роль в определении капитальных и эксплуатационных затрат биореакторной системы.

Все мембранные материалы, используемые для МБР, обладают термостойкостью. Номинальный модуль обычно выбирают исходя из используемого герметизирующего состава, номинального давления защитной оболочки или пределов теплового расширения на границе раздела герметизация/емкость.

При борьбе с загрязнением мембран в МБР, как и во многих других процессах мембранной фильтрации, именно баланс между потоком, протоколом физической и химической очистки и, при необходимости, контролем накопления растворенного вещества на границе раздела мембрана–раствор (концентрационной поляризации), в конечном счете определяет степень успешного подавления загрязнения. Загрязнение, связанное с концентрационной поляризацией, может быть уменьшено в два раза методами усиления турбулентности (которая затем уменьшает толщину пограничного слоя) и уменьшения потока. Для МБР с боковым потоком (рис. 4.7, *а*), турбулентность может быть усилена простым увеличением скорости поперечного потока, тогда как для погруженной системы (рис. 4.7, *б*) может быть достигнута только за счет увеличения аэрации мембраны [51].

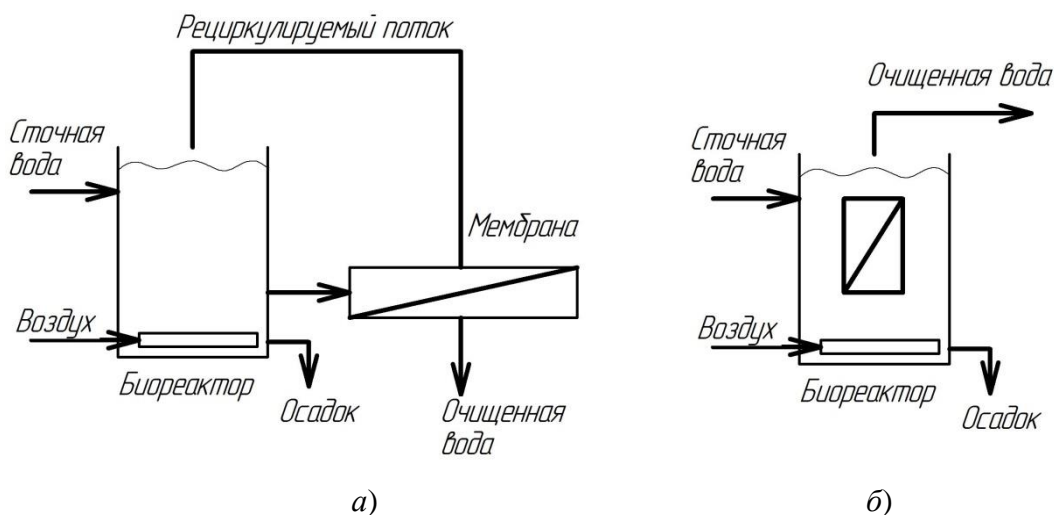


Рис. 4.7. Конфигурация мембранного биореактора:

а – с боковым потоком; *б* – погружной

4.5.2. Перспективы использования мембранных биореакторов

Мембранам МБР отводится ключевая роль в схемах очистки воды, направленных на повторное использование воды более высокого качества. Как правило, эти области применения включают подпитку водоносного горизонта, не прямое повторное использование питьевой воды, двойные системы водоснабжения в домашних хозяйствах и промышленную технологическую воду.

Ожидается, что в будущем мембраны будут чаще интегрироваться во вторичную очистку, как это обычно делается в децентрализованных системах в зданиях (Япония) и на судах с использованием мембранных биореакторов.

Системы МБР внедрены более чем в 200 странах, темпы роста и масштабы внедрения варьируются в зависимости от региона, в зависимости от уровня экономического развития и инфраструктуры. Общим для всех регионов является тот факт, что продажи технологий росли быстрее, чем ВВП стран, их внедряющих, особенно в Китае, а также быстрее, чем отрасли, которые их используют. Глобальные темпы роста составляют 9,5 и 12% [52].

В большинстве стран прогнозируется дальнейший рост рынка МБР, хотя темпы роста заметно различаются в разных странах и(или) регионах. Наиболее быстрый рост наблюдается в Китае.

Для любого региона ряд факторов – законодательство, дефицит водных ресурсов, предполагаемая отдача от инвестиций, экологические требования, общественное и политическое восприятие и вовлеченность – влияют на темпы внедрения технологии МБР для очистки сточных вод.

Коммерческая значимость технологии проявляется:

- в экспоненциальном росте мирового рынка на 11,5...12,7% или, возможно, выше;
- в темпах роста внедрения, которые составляют более 50% в год, особенно в Китае, и более 20% в некоторых европейских странах;
- в неуклонном росте количества коммерческих мембранных продуктов МБР на 4–5 в год с начала тысячелетия;
- в сокращении времени между коммерциализацией мембранного продукта МБР и его крупномасштабным внедрением;
- в незначительном снижении капитальных затрат, отчасти из-за возросшей конкуренции;
- в незначительном снижении эксплуатационных расходов, в первую очередь за счет внесенных улучшений в эффективность мембранной аэрации;
- в повышении заинтересованности общества в повторном использовании воды [68].

Ожидается, что стремительный рост мембранных технологий в области повторного использования сточных вод продолжится, что приведет к значительному снижению инфраструктурных и эксплуатационных затрат на такие системы очистки. Будущие разработки также должны включать оперативный контроль качества мембранных процессов, поскольку нарушения целостности могут оставаться незамеченными в течение длительного времени. Для всех направлений использования, где требуется постоянное гарантированное качество питьевой воды, потребуются относительно дорогие системы с двойными или множественными барьерами.

Более широкое внедрение технологии МБР по сравнению с конкурирующими технологиями очистки городских сточных вод ограничено капитальными

и эксплуатационными затратами, которые остаются выше, чем у широко применяемых на сегодняшний день технологий, а также относительной сложностью процесса [54].

4.6. ПЕРВАПОРАЦИЯ

Первапорация – эта технология, который применяется в основном для разделения этанола и воды [55], однако он изучает как возможные варианты для очистки сточных вод во многих областях производства.

В пилотном эксперименте по удалению органических растворителей (бензола, толуола, нефти, бутана, этилового эфира и т.д.) из разбавленных водных потоков [56] использовали 100 органофильных мембран для удаления и концентрирования этих растворителей из водного потока. Было отмечено, что можно концентрировать органические растворители по меньшей мере в 50 – 100 раз, тем самым делая доступным более чистый поток сточных вод для повторного использования или сброса. В аналогичной работе Кондо и Сато [57] использовали мембрану из полиэфирного блок-амида, которая является ароматическим углеводородом, селективным для удаления фенола из промышленных сточных вод, сбрасываемых в процессе производства фенольных смол. В сточных водах содержалось до 10% фенола и других загрязняющих веществ. После экспериментов обнаруженные концентрации фенола были ниже 300 мг/л. Характерная природа первапорации делает ее применимой для конкретных загрязняющих веществ.

Из-за особенностей применения мембраны для первапорации специально разработаны для обеспечения более высокого сродства к отделяемому компоненту. Это подразумевает, что химическая природа и структура мембраны играют значительную роль в достижении предполагаемого разделения [58]. Другие факторы, влияющие на процессы первапорации, включают концентрацию сырья, парциальное давление, температуру и скорость потока сырья [59].

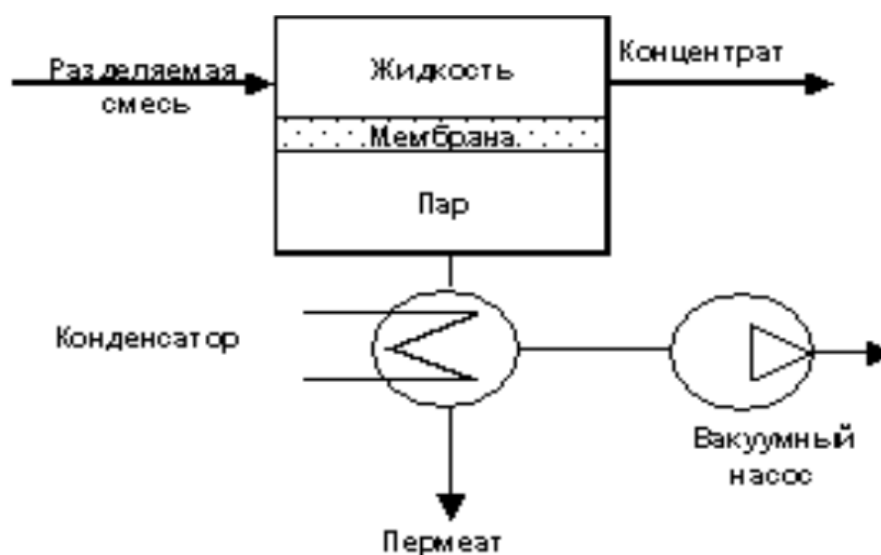


Рис. 4.8. Принципиальная схема первапарации:

a – вакуумная первапарация; *б* – термопервапарация; *в* – первапарация с газом-носителем

В дополнение к способности разделять жидкие смеси там, где традиционные способы разделения ограничены, известно, что первапарация является энергосберегающей и экологически чистой технологией [60]. Однако у этой технологии есть некоторые недостатки. Широкое промышленное применение все еще не достигнуто из-за его очень чувствительных условий эксплуатации. Опять же, применение первапарации после обезвоживания находится на низком уровне из-за отсутствия специализированных мембран и стоимости этих мембран.

4.7. ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ

Электромембранные методы – это методы, в которых электрический потенциал действует как движущая сила разделительного процесса. Эти методы нашли свое применение в различных отраслях промышленности для очистки стоков, технологических растворов и концентрирования ценных компонентов. Главное достоинство электромембранных методов состоит в том, что путем использования электрического потенциала можно отделить необходимое соединение от многокомпонентного раствора. У авторов [69, 70, 77] отмечается, что электромембранные аппараты можно устанавливать как вначале произ-

водственных линий, так и на конечном этапе. Примерами являются использование электромембранного разделения в производстве рекомбинантных белков, терапевтических белков, ферментов, пробиотиков и других вторичных метаболитов [79]. Новые изобретения и новые типы полимеров открыли ряд новых технологий разделения, которые нельзя было предвидеть всего 20 лет назад. Разработки, сделанные с использованием электромембранных методов, приносят пользу разным отраслям промышленности.

Для осуществления разделения растворов электромембранными методами используются принципиальные схемы, показанные на рис. 4.9.

Стоит отметить, что *тупиковая фильтрация* чаще всего используется для лабораторной и медицинской фильтрации. Преимущество тупиковой фильтрации – высокая степень извлечения продукта и простота в эксплуатации. Однако фильтрующие элементы нельзя промывать или очищать из-за внутренней закупорки пор.

Фильтрация с поперечным потоком, также известная как *фильтрация с тангенциальным потоком*. Ее изучение и применение началось с развития обратного осмоса более трех десятилетий назад. Промышленные процессы ОО служат для опреснения морской и солоноватой воды [80]. Метод мембранной фильтрации с поперечным потоком был затем применен к концентрации и фракционированию макромолекул. Основные приложения УФ включают восстановление красителей с помощью электроосаждения, восстановление ферментов и белков и удаление пирогенов [81].

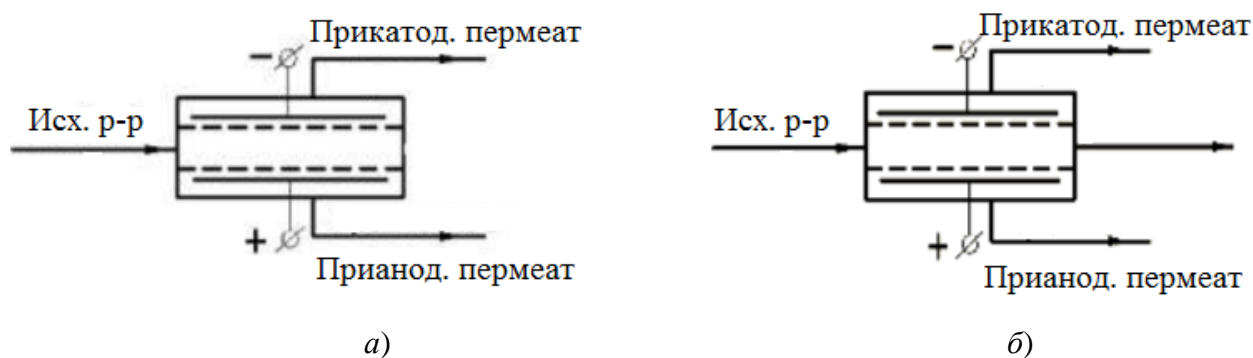


Рис. 4.9. Схемы организации электромембранных процессов:

а – тупиковая; *б* – тангенциальная

4.8. ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

С быстрым ростом промышленного производства загрязнение окружающей среды промышленными отходами значительно увеличилось. Сброс сточных вод из таких отраслей, как производство нефти и поверхностно-активных веществ, целлюлозно-бумажной, текстильной, химической промышленности и других, загрязняет водоемы.

Природа обладает способностью справляться с небольшим количеством сточных вод и загрязнением, но было бы опасно или вредно, если бы миллиарды тонн сточных вод, производимых каждый день, не подвергались очистке, прежде чем они снова попадают в окружающую среду. Количество и характеристики сбрасываемых сточных вод варьируются от отрасли к отрасли в зависимости от потребления воды и среднесуточного продукта. Таким образом, физико-химическая обработка этих сточных вод необходима для их попадания в биоразлагаемую зону и обеспечения соответствия местным канализационным стандартам.

В современном мире мембранные технологии стали достойной альтернативой традиционным методам разделения технологических растворов и стоков за счет того, что они работают без добавления химикатов, с относительно низким энергопотреблением. За счет наложения электрического поля и варьирования трансмембранного давления можно значительно интенсифицировать процесс разделения, поэтому мембранные технологии нашли свое активное применение в разделении и концентрировании технологических растворов и сточных вод химических, нефтехимических и металлообрабатывающих производств.

4.8.1. Мембранные технологии очистки сточных вод в химической промышленности

Мембранные методы считаются передовыми в химическом производстве и широко используются для очистки, изменения концентрации и разделения жидких смесей. В промышленности мембранные технологии используются

в качестве составляющих как в простых, так и в многостадийных процессах [82 – 84]. Активно развивается такой мембранный метод очистки технологических растворов химических производств как первапорация. В работе [85] описывается экспериментальная установка для исследования процесса первапорации на трубчатых керамических мембранах, предназначенных для дегидратации различных органических растворителей. Авторами описывается межмолекулярное взаимодействие компонентов разделяемого технологического раствора с веществом активного слоя мембраны. В работе [86] описано молекулярное моделирование процесса первапорации многокомпонентной смеси.

Мембранные методы заменяют химическую очистку сточных вод, чтобы снизить химические, аналитические и трудовые затраты, а также производить более чистые и более стабильные стоки для сброса или рециркуляции. В [87 – 89] отмечается, что типичные сточные воды химических производств могут быть очищены с помощью мембран для ультрафильтрации и обратного осмоса и отправлены обратно на объект в виде чистой воды.

Мембранные системы часто предназначены для использования с существующим оборудованием, чтобы минимизировать затраты на внедрение.

Также в литературе говорится, что химическая промышленность демонстрирует множество примеров того, как мембранная технология быстро заменяет традиционные методы для концентрирования и извлечения материалов из технологических потоков. Многие операции химической обработки требуют удаления воды для достижения большей степени извлечения продукта, снижения затрат на утилизацию отработанного материала и повышения эффективности установки.

Основной задачей при разработке и эксплуатации технологических схем с применением мембранных обратноосмотических модулей для очистки сточных вод химического производства является прогнозирование снижения производительности мембран с течением времени и выбор оптимальных параметров работы для достижения максимальной полезной производительности.

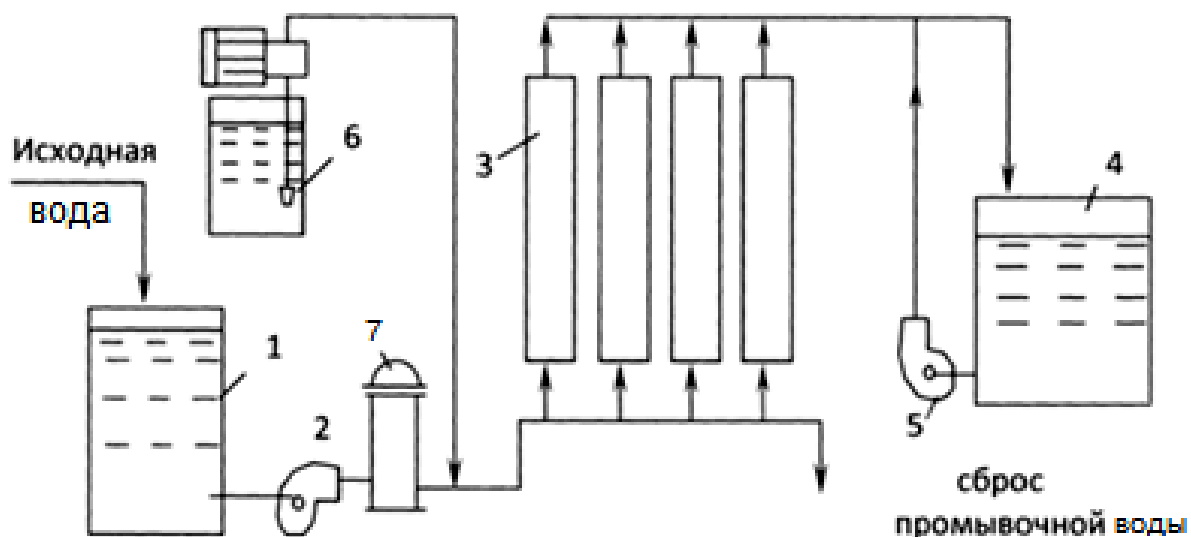


Рис. 4.10. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод химических производств с применением мембранного обратноосмотического модуля:

- 1 – приемный бак исходной воды; 2 – насос подачи на мембранную установку;
 3 – обратноосмотические аппараты; 4 – бак очищенной воды;
 5 – насос обратной промывки; 6 – дозатор коагулянта; 7 – фильтр

В процессе обработки сточных вод химического производства хорошо зарекомендовали себя обратноосмотические модули, которые помогают сконцентрировать данные стоки. На рисунке 4.10 представлена принципиальная технологическая схема для очистки сточных вод химических производств с применением мембранного модуля и системой обратной промывки мембран.

Из емкости 1 исходный раствор насосом 2 подается на мембранный модуль 3. Очищенная вода отводится в бак 4. Так как мембраны во время эксплуатации засоряются, из-за чего производительность мембранного аппарата падает, мембрану необходимо периодически регенерировать. Для этого существуют такие способы, как помывка обратным током фильтрата, при помощи насоса обратной промывки 5. Иногда мембране требуется более серьезная регенерация, для этого используют химическую промывку.

Мембраны являются чрезвычайно эффективным средством для фильтрации и разделения и предлагают дополнительные преимущества снижения энергопотребления и эксплуатационных расходов по сравнению с традиционными методами обработки.

Мембранная фильтрация может использоваться для концентрирования отработанных материалов для утилизации или переработки в химической промышленности. Например, в применениях химико-механической полировки отработанный раствор кремнезема, используемый для полировки и удаления загрязнений, может быть сконцентрирован с использованием мембран для ультрафильтрации и обратного осмоса, чтобы уменьшить объем и затраты на утилизацию. Повышение эффективности также может быть достигнуто за счет сбора ценного сырья и других продуктов из промывной воды для повторного использования; кремнезем может быть извлечен и повторно использован, как и краски, красители, чернила, катализаторы, поверхностно-активные вещества и драгоценные металлы. Обеззараженный фильтрат также восстанавливается для повторного использования для этих производств (рис. 4.11).

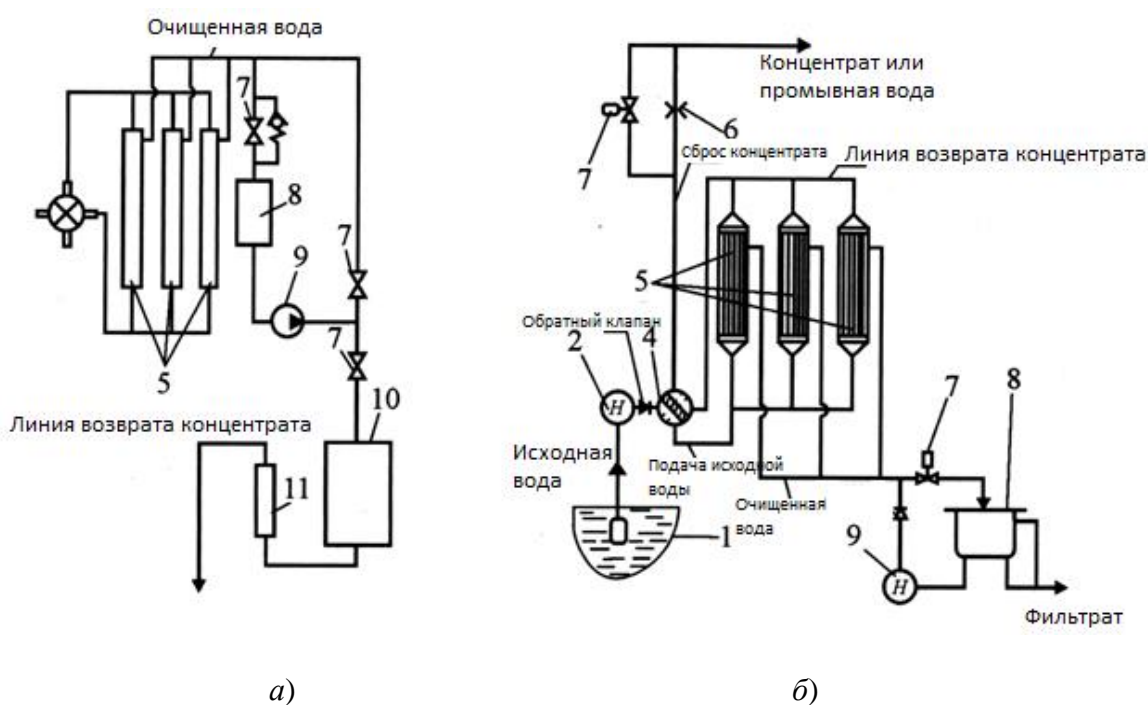


Рис. 4.11. Технологические схемы концентрирования фильтрата:

- а* – с поперечноточным режимом работы с рециркуляцией концентрата;
- б* – с поперечноточным режимом работы с пониженным сбросом концентрата;
- 1 – фильтр грубой очистки; 2 – насос исходной воды; 3 – циркуляционный насос;
- 4 – четырехходовой кран; 5 – мембранные аппараты; 6 – регулирующий клапан;
- 7 – запорные клапаны; 8 – бак очищенной воды; 9 – насос чистой воды;
- 10 – адсорбционный фильтр; 11 – стерилизующее устройство

Мембранная фильтрация является экономически выгодной альтернативой в химических производствах, где испарение или обезвоживание используется для концентрирования технологического потока. В латексных, минеральных и других применениях обезвоживание мембранными системами перед распылительной сушкой значительно снижает стоимость сушки и увеличивает эффективность и производительность установки. Технология мембранного разделения может значительно снизить эксплуатационные расходы по сравнению с традиционным методом использования испарителя для извлечения или удаления воды, который требует очень высокого энергопотребления.

Диалитерация, процесс промывки, является еще одним ключевым применением мембран в химической промышленности. Полуволоконные ультрафильтрационные мембраны можно использовать для вытеснения материалов, таких как соли, из оставшихся твердых частиц. Хороший пример этого можно увидеть в производстве чернил, красителей и пигментов. Процессы производства чернил могут иметь высокие концентрации соли; соли легко отделяются от чернил с помощью мембраны правильного размера. Трубочатые мембраны можно использовать для вымывания нежелательных растворенных загрязнений из пигментов, изготовленных для текстильной промышленности, для повышения качества конечного продукта и его относительной стоимости.

4.8.2. Мембранные технологии очистки сточных вод в нефтехимии

Нефтехимические загрязнители – это химические вещества, получаемые из нефти, и вещества, добавляемые в процессе ее добычи и переработки. Эти продукты включают как органические, так и неорганические химические вещества: нефтепродукты, тяжелые металлы, поверхностно-активные вещества, кислоты, щелочи, фенолы. В нефтехимической промышленности сточные воды могут содержать большое количество масла, свободного и эмульгированного, которое выделяется в сточные воды в ходе нескольких процессов.

Текущий метод очистки сточных вод нефтехимических производств включает схемы, позволяющие собирать различные потоки отдельно, маршрутизацию и очистку. В зависимости от степени (требуемого) очищения различают следующие этапы:

- первичная очистка (буферные резервуары);
- вторичная обработка (коагуляция, флокуляция-флотация, биологическая очистка);
- третичная обработка (песочная фильтрация, мембранная фильтрация, химическое окисление).

Принципиальная схема очистки сточных вод масляных эмульсий показана на рис. 4.12.

Сточные воды на первой стадии попадают в отстойник, где отделяются от взвешенных частиц, которые оседают на дно. Далее раствор подается в исходную емкость 1, и насосом 2 подается на мембранный модуль 3, который окончательно разделяет раствор на очищенную воду 4 и ретентат. Для промывки мембран также используется насос обратной промывки 5.

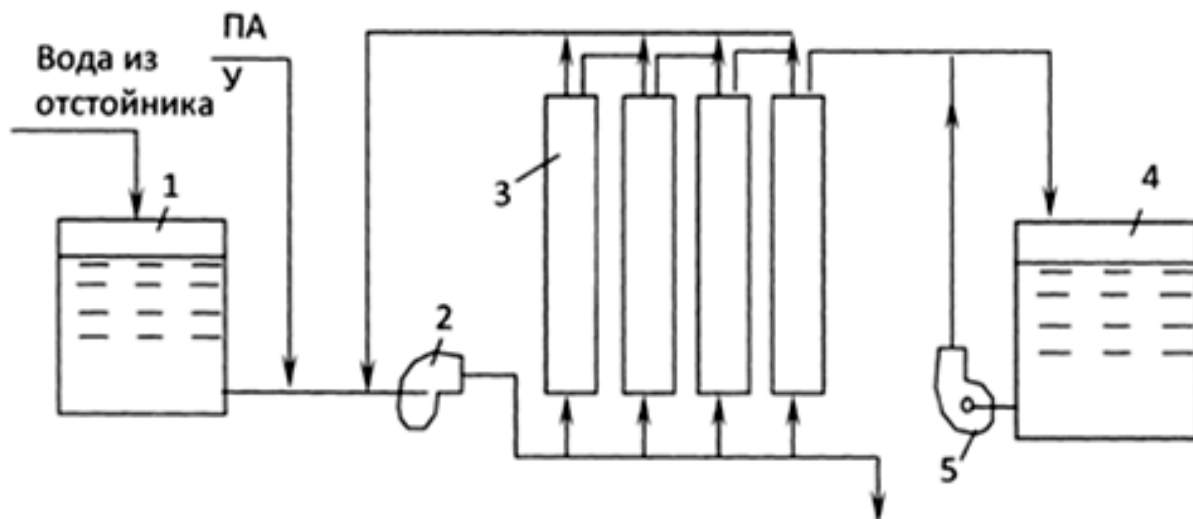


Рис. 4.12. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод нефтехимических производств с применением мембранного обратноосмотического модуля:

- 1 – приемный бак исходной воды; 2 – насос подачи на мембранную установку;
 3 – обратноосмотические аппараты; 4 – бак очищенной воды;
 5 – насос обратной промывки

Применение ПАВ в нефтехимии играет важную роль. ПАВ способствуют увеличению коэффициента вытеснения, а также обеспечивают снижение поверхностного натяжения на границе нефти и вытесняющей жидкости. При низком межфазном натяжении капли нефти легко деформируются, благодаря чему уменьшается работа, необходимая для проталкивания их через сужения пор, что увеличивает скорость их перемещения в пласте. Адсорбируясь на поверхности раздела фаз с водой и вытесняя активные компоненты нефти, создающие на поверхности раздела адсорбционные слои с высокой прочностью, ПАВ облегчают деформацию менисков в порах – капиллярах пласта. Все это увеличивает глубину и скорость капиллярного впитывания воды в нефтенасыщенную породу. Применение ПАВ способствует отмыву пленочной нефти, гидрофилизации поверхности горной породы, снижению набухаемости глинистых пород. Поэтому сточные воды и технологические растворы НПЗ в больших количествах содержат ПАВ. На рисунке 4.13 показана принципиальная технологическая схема очистки сточных вод НПЗ от ПАВ.

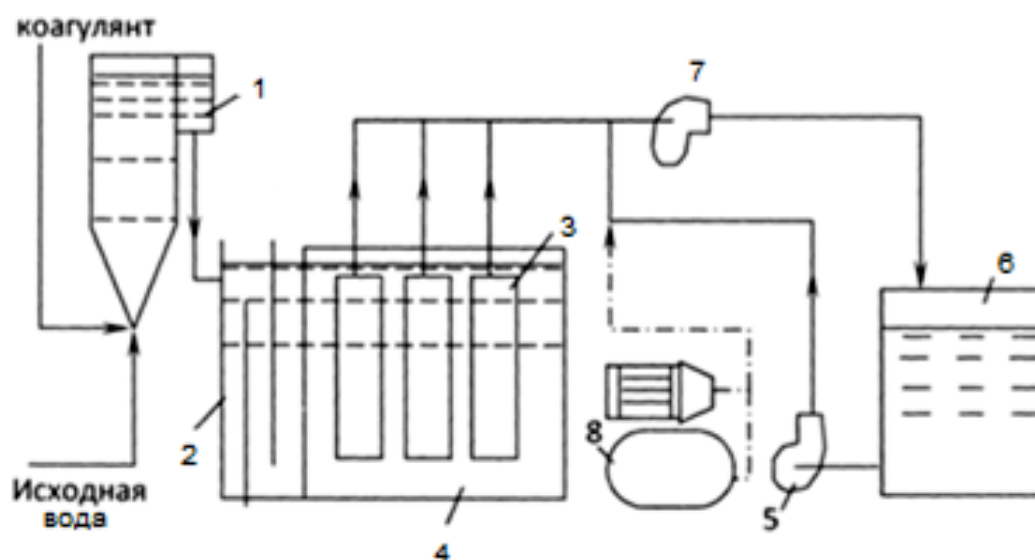


Рис. 4.13. Принципиальная технологическая схема очистки сточных вод нефтехимических производств, содержащих поверхностно-активные вещества, с применением мембранного ультрафильтрационного модуля:

- 1 – смеситель; 2 – камера хлопьеобразования; 3 – погружные ультрафильтрационные модули; 4 – отстойник; 5 – насос обратной промывки;
6 – бак очищенной воды; 7 – вакуум-насос; 8 – компрессор

Исходная вода смешивается с коагулянтom в емкости 1 и перетекает в камеру хлопьеобразования 2, далее очищаемый сток попадает в отстойник 4, в который помещены погружные ультрафильтрационные модули 3. Очищенная вода вакуум-насосом 7 направляется в бак очищенной воды 6. В схеме также предусмотрен насос обратной промывки 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мембранные технологии постепенно осуществляют революцию в процессах очистки природной и сточных вод. За последние годы в этой области была проделана большая работа. Быстрый рост популярности мембран объясняется их великолепными технологическими и пользовательскими качествами: полимерные мембраны исключительно долговечны, просты в эксплуатации, не требовательны к погодным и температурным условиям, что позволяет работать с ними круглый год.

Мембраны классифицируют по назначению (силовые мембраны, мембранные чувствительные элементы, разделительные мембраны и пр.), по материалу (резиновые, резиново-тканевые, мембраны из полимерных материалов, комбинированные многослойные и пр.), по конструктивным признакам (плоские мембраны, гофрированные мембраны, манжетные мембраны, цилиндрические мембраны и пр.).

Одной из причин интенсивного развития мембранной технологии являются сравнительно низкие энергетические затраты на процессы разделения в ненапряженных мембранных процессах, они важны не только и даже не столько для опреснения воды. Они особенно эффективны в ряде процессов, связанных с концентрированием, очисткой и фракционированием технологических растворов, жидких пищевых продуктов и др. Использование мембранных процессов позволяет создать экономически высокоэффективные и малоотходные технологии переработки растворов неорганических и органических соединений.

Мембраны могут найти применение в микроэлектронике, биотехнологии, медицине, фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности, экологии.

Однако во многих направлениях мембранного разделения все еще присутствуют нерешенные проблемы. Загрязнение мембран и высокая потребность

в энергии остаются основной проблемой в процессах, управляемых неравновесным давлением, необходимы непрерывные исследования для их решения, либо путем внедрения строгих, но дешевых процессов предварительной очистки, либо путем разработки устойчивых к загрязнению мембран.

В итоге, в тесной взаимосвязи наук, исследующих транспортные процессы и процессы переноса в искусственных мембранах, видится залог их будущих успехов – понимание принципов функционирования живых систем и новые практические достижения мембранной технологии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. **Сизенева, М. Е.** Очистка воды как проблема экологии человека / М. Е. Сизенева, Г. И. Могилевская // Журнал Modern Science. – 2020. – № 11-1. – С. 419 – 422.
2. **Шуленина, З. М.** Вода техногенная. Проблемы, технологии, ресурсная ценность / З. М. Шуленина, В. В. Багров. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. – 401 с.
3. **Критические технологии** / А. Г. Первов и др. // Мембраны. – 2005. – Т. 1, № 25. С. 18 – 34.
4. **Спицов, Д. В.** Использование мембранных установок для улучшения качества водопроводной воды в городских зданиях / Д. В. Спицов // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер. Политематическая. – 2011. – Вып. 4(19).
5. **Transition** in particle capture in deep bed filtration / C. Ghidaglia, L. de Arcangelis, J. Hinch, Ё. Guazzelli // Phys. Rev. E 53. – 1996. – P.76 – 83.
6. **Iritani, E.** Properties of Filter Cake in Cake Filtration and Membrane Filtration / Eiji Iritani // KONA Powder and Particle Journal. – 2003. – V. 21. – P. 19 – 39.
7. **Федоров, Ю. А.** Экология и охрана природных вод / Редакционная коллегия: доц. Ю. А. Федоров, проф. А. М. Владимиров, ст. научн. сотр. В. Н. Ворбьев // Сборник научных трудов. – СПб. : Изд-во РГГМУ, 2000. – Вып. 12. – 284 с.
8. **Svitcov, A. A.** Membrannye tehnologii v Rossii / A. A. Svitcov // The Chemical Journal / Himicheskij zhurnal. – 2010. – № 10. – P. 22 – 26.
9. **Palladium** coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation / M. Kilgus, V. Gepert, N. Dinges, C. Merten, G. Eigenberger, T. Schiestel // Desalination. – 2006. – P. 95–96.
10. **Timashev, S. F.** Fizikohimija membrannyh processov / S.F. Timashev // М. : Himija. – 1980. – 232 p.

11. **Баранов, Е. А.** Комплексные технологические схемы очистки сточных вод с возвратом воды в производство / Е. А. Баранов, Д. Н. Смирнов. – М. : Мир, 1978. – 32 с.
12. **Охрана** окружающей среды: ресурсосберегающие методы очистки сточных вод от нефтепродуктов / И. И. Потапов, М. М. Захарова, М. К. Рафикова, Т. И. Шоркина // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2009. – № 6. – С. 116 – 120.
13. **Чернов, В. А.** Проблемы экологии водных ресурсов и перспективы устойчивого развития / В. А. Чернов // Научный журнал НИУ ИТМО. Сер. Экономика и экологический менеджмент. – 2020. – № 3 – С. 98 – 113.
14. **Хорохорина, И. В.** Мембранные технологии – экологические способы очистки сточных вод / И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, С. М. Бидуля // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2021 – № 3(81). – С. 37 – 43.
15. **Lee, A.** Membrane materials for water purification: design, development, and application / Anna Lee, A Jeffrey W. Elam and Seth B. Darling // Royal society of chemistry. – DOI: 10.1039/C5EW00159E (Tutorial Review) Environ. Sci.: Water Res. Technol., 2016, 2, 17 – 42.
16. **Baker, R. W.** Membrane technology and applications / R. W. Baker // John Wiley & Sons, Ltd., Chichester. – 2004. – P. 211.
17. **Lalia, B. S.** Desalination / Lalia, B. S. V. Kochkodan, R. Hashaïkeh and N. Hilal // Desalination. – 2013. – P. 326.
18. **Loeb, S.** In Advances in Chemistry/ S. Loeb, and S. Sourirajan Series // American Chemical Society N. 28, – Washington, DC, 1963. – P. 117 – 132.
19. **Хотунцев, Ю. Л.** Экология и экологическая безопасность : учебное пособие / Ю. Л. Хотунцев. – М. : Академия, 2012. – 233 с.
20. **Первов, А. Г.** Ультрафильтрация – технология будущего / А. Г. Первов, Н. Б. Мотовилова, А. П. Андрианов // Водоснабжение и сантехника. – 2001. – № 9. – С. 9 – 12.
21. **Андрианов, А. П.** Методика определения параметров эксплуатации ультрафильтрационных систем очистки природных вод / А. П. Андрианов,

А. Г. Первов // Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 2(18). – С. 3 – 22.

22. **Опыт** исследования мембранных технологий для очистки и опреснения воды / А. В. Десятов, А. Е. Баранов, Е. А. Баранов и др. – М. : Химия, 2008. – 240 с.

23. **Первов, А. Г.** Метод ультрафильтрации в современном водоснабжении: проблемы и перспективы / А. Г. Первов, А. П. Андрианов // Сантехника. – 2006. – № 5. – С. 12 – 20.

24. **Водоподготовка** : справочник / под ред. С. Е. Беликова. – М. : Акватерм, 2007. – 240 с.

25. **Брык, М. Т.** Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк ; АН УССР, Ин-т коллоид. химии и химии воды им. А. В. Думанского. – Киев : Наукова думка, 1989. – 287 с.

26. **Черкасов, А. Н.** Экспресс-анализ структуры ультрафильтрационных мембран в ходе их разработки / А. Н. Черкасов // Мембраны. – 2002. – № 14. – С. 3 – 17.

27. **Рейдерман, И. Б.** Регенерация ультрафильтрационных мембран, используемых в процессах водоподготовки / И. Б. Рейдерман, В. А. Константинов, О. М. Флисюк // Экология и промышленность России. – 2010. – № 11. – С. 29 – 32.

28. **Орлов, Н. С.** Ультра- и микрофильтрация : учебное пособие / Н. С. Орлов. – М. : РХТУ им. Менделеева, 2014. – 117 с.

29. **Антипов, С. Т.** Математическое моделирование процесса микрофильтрации в канале прямоугольного сечения / С. Т. Антипов, А. И. Ключников // Теоретические основы химической технологии. – 2019. – Т. 53, № 1. – С. 87 – 101.

30. **Schlichter, В.** Study of a hybrid process combining ozonation and membrane filtration-- filtration of model solutions / В. Schlichter, V. Mavrov, H. Chmiel // Desalination. – 2003. – № 156. – С. 257 – 265.

31. **Ильина, С. И.** Электромембранные процессы : учебное пособие / С. И. Ильина. – М. : РХТУ им. Менделеева, 2013. – 57 с.

32. **Wilf, М.** Optimization of seawater RO systems design / М. Wilf, К. Klink // Desalination. – 2001. – № 138. – С. 299 – 306.

33. **Гончарук В. В.** Нанофильтрация в питьевом водоснабжении / В. В. Гончарук, А. А. Кавицкая, М. Д. Скильская // Химия и технология воды. – 2011. – Т. 33, № 1. – С. 63 – 94.
34. **Голованчиков, А. Б.** Моделирование процесса обратного осмоса в фильтрующих центрифугах / А. Б. Голованчиков, М. И. Филимонов, Минь Кьонг Доан // Изв. ВолгГТУ. Сер. Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах. – Волгоград, 2018. – № 8(218). – С. 14 – 19.
35. **Карелин, Ф. Н.** Обессоливание воды обратным осмосом / Ф. Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.
36. **Очистка** питьевой воды от фторидов методом обратного осмоса / А. А. Шабарин, В. Н. Водяков, А. В. Котин и др. // Вестник Мордовского университета. – 2018. – Т. 28, № 1. – С. 36 – 47.
37. **Володин, С. Л.** Современные проблемы очистки водных растворов обратным осмосом / С. Л. Володин, С. Л. Захаров // Ползуновский вестник. – 2015. – № 1. – С. 15 – 17.
38. **Макарчук, Г. В.** Вода, как важнейший природный ресурс: проблема загрязнения водных ресурсов / Г. В. Макарчук, Т. П. Лазарева // Актуальные проблемы военно-научных исследований. – 2021. – № 54(16). – С. 238 – 247.
39. **The utilization** of reclaimed water: Possible risks arising from waterborne contaminants / S. Deng, X. Yan, Q. Zhu, C. Liao // Environ Pollutant. – 2019. – № 5. – P. 254 – 262.
40. **Челноков, В. В.** Всемирный рынок мембранных технологий / В. В. Челноков, А. В. Михайлов, Е. А. Заболотная // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 3. – С. 59 – 65.
41. **Membrane** fouling in osmotically driven membrane processes: A review. / Q. She, R. Wang, A. G. Fane, C. Y. Tang // J. Membrane Sci. – 2016. – № 499. – P. 201 – 233.
42. **Elorm, O. E.** Membrane technologies in wastewater treatment: a review. / O.E. Elorm, R. Sudesh // Membranes. – 2020. – № 10(5). – P. 89 – 102.
43. **The sweet** spot of forward osmosis: Treatment of produced water, drilling wastewater, and other complex and difficult liquid streams / B. D. Coday, P. Xu, E. G. Beaudry et al. // Desalination. – 2014. – № 333. – P. 23 – 35.

44. **Water** harvesting from municipal wastewater via osmotic gradient: An evaluation of process performance / R. Valladares Linares, Z. Li, M. Abu-Ghdaib, C.-H. Wei, G. Amy // *J. Membr. Sci.* – 2013. – № 447. – P. 50 – 56.

45. **Чигаев, И. Г.** Методы ультра- и нанофильтрации для очистки хром-содержащих сточных вод гальванических производств / И. Г. Чигаев // *Ползуновский вестник.* – 2021. – № 1. – С. 125 – 130.

46. **Pangarkar, B. L.** Status of membrane distillation for water and wastewater treatment – A review / B. L. Pangarkar, M. G. Sane, S. B. Parjane // *Water Treat.* – 2014. – № 52. – P. 5199 – 5218.

47. **Alkhudhiri, A.** Membrane distillation: A comprehensive review / A. Alkhudhiri, N. Darwish, N. Hilal // *Desalination.* – 2012. – № 287. – P. 2 – 18.

48. **Crystallization** techniques in wastewater treatment: An overview of applications / L. Haijiao, W. Jingkang, W. Ting et al. // *Chemosphere.* – 2017. – № 173. – P. 474 – 484.

49. **Прямой осмос** / Г. В. Терпугов, В. Н. Мынин, В. В. Петров и др. // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.* – 2008. – № 8(8). – С. 74 – 80.

50. **Priyanka, M. S.** Hybrid membrane technology: an alternative to industrial wastewater treatment / M. S. Priyanka, M. Sanjeeb, M. Gayathri // *Membrane-Based Hybrid Processes for Wastewater Treatment.* – 2021. – № 4. – P. 481 – 501.

51. **Hybrid Membrane Processes** using activated carbon treatment for drinking water: A review / C. Stoquart, P. Servais, P.R. Bérubé, B. Barbeau // *J. Membr. Sci.* – 2012. – № 411-412. – P. 1 – 12.

52. **Трухина, М. Г.** Мембранные биореакторы: опыт применения в зарубежных странах / М. Г. Трухина, Н. Д. Пельменева // *Технические науки. Строительство.* – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 224 – 231.

53. **Retrofitting** membrane bioreactor (MBR) into osmotic membrane bioreactor (OMBR): A pilot scale study / G. Blandin, C. Gautier, M. Sauchelli Toran et al. // *Chem. Eng. J.* – 2018. – № 339. – P. 268 – 277.

54. **Мамедова, Ф. М.** Использование мембранного биореактора при очистке сточных вод / Ф. М. Мамедова, М. А. Гусейнова. – 2019. – № 6-1. – С. 198 – 204.

55. **Клинов, А. В.** Моделирование первапарации смеси этанол-вода на мембране из гибридного оксида кремния методом молекулярной динамики / А. В. Клинов, И. П. Анашкин, Р. Р. Акберов // *Теплофизика высоких температур.* – 2018. – Т. 56, № 1. – С. 71 – 78.

56. **Разделение** смесей полярных и неполярных органических жидкостей методами первапорации и нанофильтрации (обзор) / А. А. Юшкин, Г. С. Голубев, И. А. Подтынников и др. // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, № 6. – С. 863 – 874.

57. **Kondo, M.** Treatment of wastewater from phenolic resin process by pervaporation / M. Kondo, H. Sato Desalination. – 1994. – V. 98, Is. 1 – 3. – P. 147 – 154.

58. **Первапорационные характеристики** элементоорганических полиуретанов / О. О. Сазонов, Н. М. Панов, С. Э. Дулмаев и др. // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 2. – С. 73 – 78.

59. Анализ морфологии поверхности, структуры и транспортных свойств полиамидоимидных нанокомпозитов с тубулярными гидросиликатами / Г. Н. Губанова, Т. Е. Суханова, М. Э. Вылегжанина и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 10. – С. 26 – 37.

60. **Агеев, Е. П.** Сорбционная предыстория массопереноса и первапорация / Е. П. Агеев, Н. Л. Струсовская, Н. Н. Матушкина // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4, № 2. – С. 95.

61. **Возможности** применения мембранных методов в процессе очистки промышленных сточных вод производства печатных плат / К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина, Д. С. Лазарев // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2016. – Т. 21, № 1. – С. 290 – 296.

62. **Методика** расчета геометрических и конструктивных параметров электроультрафильтрационного аппарата / И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, К. К. Полянский и др. // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 20, № 2. – С. 494 – 497.

63. **Анализ** конструкции электромембранного аппарата трубчатого типа с фильтрующими элементами различной площади и методика его расчета / С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина, О. А. Абоносимов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2022. – № 9. – С. 28 – 30.

64. **Электробаромембранный аппарат** рулонного типа с увеличенной эффективностью разделения промышленных растворов и методика его расчета / С. И. Лазарев, О. А. Абоносимов, И. В. Хорохорина, и др. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2022. – № 3. – С. 14 – 16.

65. **Половолоконная мембрана** из поливинилиденфторида и ее применение для очистки природных вод / А. Б. Майборода, Д. В. Петров, В. А. Кичик, Е. Н. Стариков // Мембраны и мембранные технологии. – 2014. – Т. 4, № 1. – С. 73.

66. **Напряженно-деформируемое состояние** торообразного баромембранного аппарата комбинированного типа / С. И. Лазарев, О. В. Ломакина, В. Е. Буланов, И. В. Хорохорина // Advanced Engineering Research 2021. – Т. 21, № 2. – С. 123 – 132.

67. **Хорохорина, И. В.** Моделирование ультрафильтрационного процесса очистки промышленных растворов от поверхностно-активных веществ / И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, В. И. Кочетов // Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн. Тамбов, 14 – 16 ноября 2018 года. Т. 1, Вып. 5. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2018. – С. 405 – 408.

68. **Концентрационная поляризация** в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран / Э. М. Балавадзе, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов // Усп. хим. – 1988. – Т. 57. – С. 1031 – 1041.

69. **Дытнерский, Ю. И.** Баромембранные процессы: Теория и расчет / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. – 272 с.

70. **Дытнерский, Ю. И.** Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.

71. **Evaluation** of Pore Structure and Electrical Properties of Nanofiltration Membranes / X.-L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, Sh. Nakao, Sh. Kimura // Journal of chemical engineering of Japan. – 1995. – V. 2. – P. 186 – 192.

72. **Капарова, К. К.** Экстракция ионов галлия от ионов цинка металлов с помощью полимерных мембран / К. К. Капарова, З. Б. Исмоилова // Изв. ВУЗов Кыргызстана. – 2019. – № 2. – С. 74 – 79.

73. **Модификация** мембран из полиэфирсульфона с использованием блоксополимера Synperonic F108 и их применение для очистки технологических вод целлюлозно-бумажной промышленности / А. Ю. Алентьев, Л. Э. Старанникова, Р. Ю. Никифоров и др. // Мембраны и мембранные технологии. – 2020. – Т. 10, № 4. – С. 224 – 231.

74. **Дмитриев, Е. А.** Развитие концентрационной поляризации по длине щелевого напорного канала в процессе обратного осмоса / Е. А. Дмитриев, М. В. Тарарышкин, А. В. Тарарышкин // Химическая промышленность. – 1994. – Т. 71, № 11. – С. 767 – 770.

75. **Мембранные методы** разделения веществ и новые мембраны для этих процессов / Л. Г. Колзунова, В. П. Гребень, М. А. Карпенко, И. Г. Родзик // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2009. – Вып. № 2. – С. 13 – 17.

76. **Осадкообразование** на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электродиализатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод / Д. Ю. Бутыльский, В. А. Троицкий, А. С. Скударнова, М. В. Шарафан // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12, № 5. – С. 384 – 395.

77. **Свитцов, А. А.** Введение в мембранную технологию / А. А. Свитцов. – М. : ДеЛи принт, 2007 – 208 с.

78. **Хараев, Г. И.** Баромембранные процессы : учебное пособие / Г. И. Хараев, С. С. Ямпилов, А. Г. Хантургаев. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГТУ, 2005. – 126 с.

79. **Pierce, J. G.** The characterization of proteins by electrodialysis in starch gels / John G. Pierce, Charles A. Free // Biochimica et biophysica acta. – 1961. – V. 48. – P. 436 – 441.

80. **Ковалев, С. В.** Технологический подход в совершенствовании принципиальных схем электробаромембранного разделения промышленных растворов / С. В. Ковалев, С. И. Лазарев // Вестник ТГУ. – 2013. – Т. 18, Вып. 6. – С. 3170 – 3174.

81. **Мулдер, М.** Введение в мембранную технологию : пер. с англ. / М. Мулдер. – М. : Мир, 1999. – 513 с.

82. **Лазарев, С. И.** Методы электробаромембранного разделения растворов : учебное пособие / С. И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 84 с.

83. **Возможности** применения мембранных методов в процессе очистки промышленных сточных вод производства печатных плат / К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, И. В. Хорохорина, Д. С. Лазарев // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2016. – № 1, Т. 21. – С. 290 – 295.

84. **Лазарев, С. И.** Теоретические и прикладные основы электробаромембранных методов разделения многокомпонентных растворов : учебное пособие / С. И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – 104 с.

85. **Экспериментальная установка** для изучения процесса перапарации на керамических мембранах NYBSI / М. И. Фарахов, А. В. Клинов, Ф. М. Велтероп, и др. // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 11. – С. 166 – 168.

86. **Анашкин, И. П.** Влияние межмолекулярного взаимодействия компонентов разделяемой смеси с мембраной на процесс первапорации / И. П. Анашкин, А. В. Клинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 11. – С. 166 – 168.

87. **Фам-Тхи, Л. Н.** Разделение катионов натрия и кальция электродиализом с ионообменными мембранами / Л. Н. Фам-Тхи, В. А. Шапошник, М. А. Макарова // Собционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, Вып. 2. – С. 246 – 252.

88. **Буренин, В. В.** Новые конструкции фильтров для очистки сточных вод химических и нефтехимических предприятий / В. В. Буренин // Химическая техника. – 2012. – № 7. – С. 39 – 45.

89. **Оганнисян, В. Г.** Мембранные методы деалкоголизации пива / В. Г. Оганнисян, Н. А. Петрова, Г. А. Тамазян // Научный журнал НИУ ИТМО. Сер. Процессы и аппараты пищевых производств. – 2010. – Вып. 2. – С. 1 – 8.

90. **Козачек, А. В.** Теоретические основы защиты окружающей среды: Программа спецкурса / А. В. Козачек. – Тамбов : Издательство ТГТУ, 2005. – 20 с.

91. **Козачек, А. В.** Теоретические основы защиты окружающей среды. Ч. I. Седиментация и фильтрация : учебное пособие / А. В. Козачек. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – 88 с.

92. **Козачек, А. В.** Теоретические основы защиты окружающей среды : практикум / А. В. Козачек. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2019. – 120 с. – Ч. I.

93. **Хорохорина, И. В.** Развитие научно-практических основ процессов электробаромембранной очистки и концентрирования промышленных растворов химических, нефтеперерабатывающих и металлообрабатывающих производств : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.03 / И. В. Хорохорина ; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»]. – Тамбов, 2020. – 407 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	6
1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ	6
1.1.1. Возможности мембранных технологий для решения задач получения чистой воды	6
1.1.2. Сущность процесса мембранного разделения	8
1.1.3. Механизм и кинетика процесса мембранного разделения	10
1.2. ТЕОРИЯ МЕМБРАННОГО ТРАНСПОРТА	12
1.2.1. Модели мембранного транспорта	12
1.2.2. Транспортные механизмы для мембран	15
1.3. ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕМБРАН	17
1.3.1. Методы исследования структурных, физических и химических характеристик мембран	17
1.3.2. Мембранное моделирование	22
1.4. ПАРАМЕТРЫ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ	27
1.5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ (ОБРАСТАНИЕ) В МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ И МЕТОДЫ ЕГО СНИЖЕНИЯ	30
1.5.1. Особенности и виды загрязнения (обрастания) в мембранных процессах	30
1.5.2. Механизмы загрязнения в мембранных процессах	32
1.5.3. Концентрационная поляризация при загрязнении (обрастании) в мембранных процессах	33
2. МЕМБРАНЫ: КОНСТРУКТИВНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ	35
2.1. ВИДЫ МЕМБРАН	35
2.1.1. Классификация мембран по их внутренней структуре	35
2.1.2. Типы мембран в зависимости от размеров пор	38
2.2. МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	41
2.2.1. Неорганические мембраны	42
2.2.2. Органические мембраны	46
2.2.3. Неорганико-органические гибридные мембранные материалы	46
2.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН	49

2.4. МЕМБРАННЫЕ МОДУЛИ	49
2.4.1. Мембранные модули и их выбор	49
2.4.2. Плоскокамерный мембранный модуль	50
2.4.3. Трубчатый мембранный модуль	50
2.4.4. Рулонный мембранный модуль	51
2.4.5. Модуль из полого волокна	52
2.5. ОРГАНИЗАЦИЯ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ	53
2.5.1. Стадийность мембранных процессов	53
2.5.2. Режимы мембранных процессов	54
2.5.3. Конфигурация мембран	56
2.6. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КАЧЕСТВО МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ	58
2.6.1. Технологические факторы	58
2.6.2. Увеличение сопротивления мембраны	60
2.7. ОРГАНИЗАЦИЯ ОЧИСТКИ МЕМБРАН ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЙ	62
2.7.1. Предварительная обработка воды перед мембранной очисткой	62
2.7.2. Химическая модификация поверхности мембран	63
2.7.3. Изменение конфигурации потока и его скорости в мембранных процессах	64
2.7.4. Диафильтрация	65
3. МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ И ВОДОСНАБЖЕНИЯ	68
3.1. УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ В ПРОЦЕССЕ ВОДОПОДГОТОВКИ	69
3.1.1. Применение технологий ультрафильтрации для очистки природной воды	69
3.1.2. Ультрафильтрация для обеззараживания (дезинфекции) воды	73
3.2. МИКРОФИЛЬТРАЦИЯ	76
3.3. КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД, СОЧЕТАЮЩИЙ ОЗОНИРОВАНИЕ И МИКРОФИЛЬТРАЦИЮ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ	79
3.4. НАНОФИЛЬТРАЦИЯ	82
3.5. ОБРАТНЫЙ ОСМОС	86
4. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД	93
4.1. ПРОБЛЕМЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ	93
4.1.1. Особенности образования сточных вод	93

4.1.2. Возможности мембранных технологий при очистке сточных вод	96
4.2. МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ, УПРАВЛЯЕМЫЕ ДАВЛЕНИЕМ, В СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД	98
4.3. ДИФФУЗИОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД	101
4.3.1. Мембранная дистилляция	101
4.3.2. Мембранная кристаллизация	103
4.3.3. Прямой осмос	105
4.4. ГИБРИДНЫЕ (ИНТЕГРИРОВАННЫЕ) МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ	107
4.5. ТЕХНОЛОГИИ МЕМБРАННЫХ БИОРЕАКТОРОВ	113
4.5.1. Мембранные биореакторы	113
4.5.2. Перспективы использования мембранных биореакторов	117
4.6. ПЕРВАПОРАЦИЯ	119
4.7. ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ	120
4.8. ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ	122
4.8.1. Мембранные технологии очистки сточных вод в химической промышленности	122
4.8.2. Мембранные технологии очистки сточных вод в нефтехимии	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	130
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	132

Учебное электронное издание

ХОРОХОРИНА Ирина Владимировна
КОЗАЧЕК Артемий Владимирович
СУХОВА Анна Олеговна
ФИЛИМОНОВА Ольга Сергеевна
ДОЛГОВА Ольга Валерьевна
ЛАЗАРЕВ Сергей Иванович

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ВОДООЧИСТКЕ И ВОДОПОДГОТОВКЕ

Учебное пособие

Редактирование Е. С. Мордасовой
Графический и мультимедийный дизайнер Н. И. Кужильная
Обложка, упаковка, тиражирование Е. С. Мордасовой

ISBN 978-5-8265-2697-2



Подписано к использованию 22.11.2023.
Тираж 50 шт. Заказ № 160

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14
Телефон 8(4752) 63-81-08
E-mail: izdatelstvo@tstu.ru