

ЕТЕВК-2003



Збірка

Е ЕКОЛОГІЯ

Доповідей

Т ТЕХНОЛОГІЯ

Міжнародного

Е ЕКОНОМІКА

Конгресу

В ВОДОПОСТАЧАННЯ

“ЕТЕВК-2003”

К КАНАЛІЗАЦІЯ

2003

Україна, Крим, м.Ялта
27-31 травня 2003 року

State-of-the art competitive domestic composite nanofiltration, reverse osmotic membranes, elements & plants on their basis for water preparation

A.I. Bon, V.G. Dzioubenko, V.P. DUBYAGA, A.A. Povorov

ZAO STC «Vladipor», ZAO «Membranes», Vladimir, Russia

The production of high-quality drinking water from various sources, treatment of waste water & separation of organic substances from aqueous solutions with composite nanofiltration & reverse osmotic membranes & spiral-wound elements on their basis which claimed their long-term efficiency in relevant devices manufactured by ZAO «Membranes» is described. Domestic nanofiltration membranes are not inferior to, and in terms of certain parameters (chemical resistance, resistance to oxidizers) superior to similar foreign products.

Несомненно, что для всех специалистов, работающих в области мембранной технологии, понятие «наночелювление» является более чем знакомым. Отличительной особенностью этого процесса является возможность решать задачи разделения водных сред, которые не могут быть реализованы ни с помощью обратного осмоса, ни с помощью ультрачелювления. В первую очередь, это относится к возможности разделения солей с моновалентными анионами и органических веществ с молекулярной массой более 200 D. Наночелювление позволяет также производить частичное обессоливание воды из различных источников, разделять соли, у которых анионы имеют различную валентность, а также решать традиционные задачи очистки сточных вод в различных отраслях народного хозяйства и концентрирования целевых компонентов в пищевой и биотехнологической промышленности.

Наша организация занимается разработкой наночелювляционных мембран и элементов на их основе с конца 80-х годов. За это время были изучены возможности получения барьерных слоев на основе полимеров самого разнообразного строения, включая полиуретаны, полиамиды и полиэфиры.

В настоящее время нами выпускаются в промышленном масштабе два типа композитных наночелювляционных мембран на основе поливинилового спирта (мембрана ОПМН-К) и на основе пиперазина (мембрана ОПМН-П).

В таблице 1 приведены свойства этих двух мембран.

Следует отметить, что разработанные мембраны отличаются высокой химстойкостью и стойкостью к окислителям. Рабочий диапазон рН для мембраны ОПМН-П составляет 2–12, стойкость к активному хлору — не менее 1 мг/л, что позволяет проводить их эффективную регенерацию различными моющими средствами и использовать в установках по получению пить-

евой воды высокого качества без предварительного дехлорирования исходного потока.

Таблица 1

Тип мембраны	Условия испытания	Характеристики мембран	
		Селективность, %	Производительность, л/м ² ·ч
ОПМН-К	0,15% раствор хлорида натрия, 15 атм, 25°С	30	140
ОПМН-П	- « -	60–70	140

Разработка и освоение опытно-промышленного производства композитных наночелювляционных мембран, занимающих промежуточное положение между ультрачелювляционными и обратноосмотическими, и имеющих селективность по хлориду натрия в диапазоне 30–70% при достаточно высокой селективности (выше 90%) по солям жесткости, делает их весьма привлекательными для удаления органических веществ с молекулярной массой более 100 D и частичного обессоливания воды. Это особенно важно для регионов, где применение обратного осмоса может привести к практически полному обессоливанию, что крайне нежелательно, поскольку употребление в пищу воды с содержанием кальция менее 20 мг/л вызывает остеопороз (очень неприятное заболевание опорно-двигательной системы), а также оказывает негативное воздействие на сердечно-сосудистую систему.

Поскольку основное количество мембран используется для изготовления рулонных фильтрующих элементов, и в связи с тем, что плоскорамные установки для наночелювляции не приобрели широкого распространения, следующим этапом явилась разработка наночелювляционных рулонных фильтрующих элементов. Подбор конструкционных материалов и клеевых композиций должен был обеспечить высокую технологичность изготовления элементов

и, по возможности, более полную реализацию функциональных свойств мембран. Потребителем чистой воды может быть и отдельная семья, и целый завод. Поэтому для удобства комплектования установок нами были разработаны и в настоящее время выпускаются 15 типоразмеров нанофильтрационных рулонных фильтрующих элементов, отличающихся друг от друга габаритами, конструктивными материалами и, соответственно, характеристиками.

Таблица 2.

Характеристики нанофильтрационных рулонных фильтрующих элементов

Материал	Элементы серии ЭРН на основе мембраны ОПМН-П		
Применение	Для разделения органических веществ и солей водных растворов, умягчения воды и очистки сточных вод в биотехнологии, подготовке воды в пищевой, ликеро-водочной, химической и электронной промышленности		
Условия эксплуатации	Максимальное рабочее давление — 25 атм Рабочий интервал рН — 2–12 Максимальная температура — 45°C Стойкость к активному хлору — 1 мг/л		
Типоразмер	Б-45-340	КП-100-1016	КП-200-1016
Рабочие характеристики:			
Давление, атм	5	16	16
Производительность, л/ч	10	450	2000
Селективность, %:			
по 0,2% раствору MgSO ₄ , min	90	97	95
по 0,15% раствору NaCl, min		50	45

Следует отметить, что большинство типов элементов соответствуют по габаритам международным стандартам, что позволяет использовать их при замене в эксплуатируемых установках зарубежного производства.

В таблице 2 приведены характеристики трех, наиболее массово выпускаемых типоразмеров нанофильтрационных элементов.

Однако значительно больший интерес для производителей мембранных установок и их эксплуатационщиков представляют характеристики рулонных фильтрующих элементов на реальных, а не только на модельных средах. Поэтому в таблице 3 представлены среднестатистические данные, полученные обобщением показателей большого числа элементов, рабо-

тающих в составе различных нанофильтрационных установок.

Таблица 3

Характеристики нанофильтрационных элементов на реальных средах

Селективность, %:	Элемент №1	Элемент №2
по модельному раствору NaCl при P=15 атм, %	60	70
по катионам:		
Натрий	40–45	
Калий	40–45	
Магний	92–94	96
Кальций	93–95	97
Алюминий	95–98	
Железо	98–99	99
Никель	98–99	
Хром	98–99	
Медь	99	
Аммоний	30–35	
по анионам:		
Хлориды	40–50	65

Таблица 3 (продолжение)

Селективность, %:	Элемент №1	Элемент №2
по анионам:		
Бикарбонаты	50–60	75
Нитраты	40–50	
Фториды	40–50	
Силикаты	90–95	
Сульфаты	96–98	
Фосфаты	90–95	
ХПК	50–70	85
Ацетаты	90–95	
АПав	90–95	
Таннины	90–95	

Условия испытаний: P=15 атм, t=20–25°C, подача исходного раствора на ЭРН-КП-100-1016 не менее 1500 л/ч.

• — вода водопроводная различных источников;

•• — модельный раствор, концентрация ТМ 25–50 мг/л;

••• — раскисленный раствор производства х/б тканей, концентрация АПАВ 50 мг/л, ацетат-иона 2 г/л;

•••• — экстракт лужки гречихи, концентрация таннидов от 3 до 20 г/л.

В настоящее время ЗАО НТЦ «Владипор» обладает мощностями по производству рулонных фильтрующих элементов в количестве 10000 шт./год в расчете на элементы размерности 100–1016. Это позволило создать производство установок, предназначенных для получения высококачественной питьевой воды, водоподготовки в пище-

вой, ликеро-водочной промышленности, производстве пивобезалкогольных напитков и т.д.

Большая часть изготавливаемых нанофильтрационных элементов используется для комплектации установок по получению питьевой воды из различных источников, которые должны полностью удовлетворять требованиям заказчика. В первую очередь это относится к качеству очищенной воды и степени конверсии, т.е. доле полученной чистой воды от общего количества воды, поданной на очистку. При этом каждый потребитель заинтересован в минимальном сбросе в канализацию загрязненного концентрата. Однако стабильность работы установки и качество получаемой воды имеют обратную зависимость по отношению к степени конверсии, т.е. неоправданное завышение степени отбора фильтрата приводит к ухудшению качества получаемой воды и сокращению периода работы установки между циклами регенерации. В следующих трех таблицах (4, 5, 6) приведены характеристики работающих установок по получению высококачественной воды из трех различных водных источников.

Значительную роль в достижении высоких вкусовых качеств водок играет степень очистки используемой воды. По данным ВНИИПТБ, применяемая для этих целей вода должна удовлетворять следующим требованиям:

Достигнуть требуемых показателей воды в большинстве случаев можно, применяя лишь высокоселективные обратноосмотические элементы.

Таблица 4

Нанофильтрационная установка по получению питьевой воды из поверхностных источников

Характеристики установки	Данные анализа воды	Исходная вода	Очищенная вода
Производительность — 10 м ³ /день	общая жесткость, мгэкв/л SO ₄ ²⁻ , мг/л	3-5 20-30	1-2 5-10
Рабочее давление — 10-12 атм	щелочность, мгэкв/л цветность, град	3-4 до 30	1-2 0
Отбор фильтрата — 70%	мутность, мг/л железо общее, мг/л	до 15 до 1	0 0

Примечание. Установка находится в г. Альтметьевске.

Нанофильтрационная установка получения питьевой воды из артезианского источника

Характеристики установки	Данные анализа воды	Исходная вода	Очищенная вода
Производительность — 10 м ³ /день	общая жесткость, мгэкв/л	10-15	3-4
	SO ₄ ²⁻ , мг/л	100-200	20-30
Рабочее давление — 12-14 атм	щелочность, мгэкв/л	3-5	1-2
	цветность, град	30	0
	мутность, мг/л	15	0
Отбор фильтрата — 50%	железо общее, мг/л	до 2	<0,3
	сухой остаток, г/л	до 3	до 0,5

Примечание. Установка находится в г. Азнакаево.

Таблица 6

Нанофильтрационная установка по получению чистой воды на хлебокомбинате

Характеристики установки	Данные анализа воды	Исходная вода	Очищенная вода
Производительность — 2 м ³ /час	общая жесткость, мгэкв/л	2-5	0,5-1
	SO ₄ ²⁻ , мг/л	20-30	10-15
Рабочее давление — до 15 атм	щелочность, мгэкв/л	3-4	1-2
	цветность, град	до 40	0
	мутность, мг/л	до 20	0
Отбор фильтрата — 70%	железо общее, мг/л	до 0,5	0
	Cl, мг/л	до 25	10-15

Примечание. Установка находится в г. Владимире.

В ЗАО НТЦ «Владипор» наряду с элементами на основе ацетатцеллюлозных мембран (ЭРО-96-950), рассчитанных на давление 30-50 атм, были разработаны и выпускаются рулонные элементы с использованием отечественных энергосберегающих композитных мембран и на

основе низконапорной обратноосмотической мембраны фирмы «Hydranautics» (ЭРО-КНИ).

Нормируемые показатели	Для технологической воды с жесткостью			
	0-0,2	0,21-0,4	0,41-0,6	0,61-0,8
Щелочность, мгэкв/л	2	1,5	1	0,6
Массовая доля, мг/л				
Ca ²⁺	2,7	5	8	10,6
Mg ²⁺	0,8	1,6	2,4	3,2
Cl ⁻	30	25	20	15

В таблице 7 приведены характеристики наиболее широко применяемых обратноосмотических элементов, причем серия (ЭРО-КНИ) полностью соответствует стандартным международным типоразмерам, что позволяет использовать их вместо отработанных импортных.

Таблица 7

Наименование рабочих характеристик	ЭРО-КНИ			ЭРО-96-950
	100-1016	200-1016	100-508	
Рабочее давление, атм	10,5	10,5	10,5,0	50
Производительность, л/ч, при 25°С	400	1700-1800	160	180
Селективность по 0,15% раствору NaCl	98,5	98,5	98,5	94

В ЗАО «Мембраны» разработана серия установок для получения воды улучшенного качества для ликеро-водочной отрасли.

Принцип действия установки основан на применении обратного осмоса — прогрессивного, экономичного и универсального процесса водоподготовки, сущность которого заключается в фильтрации воды через полупроницаемые мембраны рулонных элементов под воздействием давления.

Технологическая схема обработки воды включает стадии:

- предварительная фильтрация исходной воды от механических примесей;
- глубокое обессоливание на обратноосмотических мембранных модулях;

- периодическая химическая мойка мембранных элементов (регенерация).

При наличии в воде активного хлора установка дополнительно комплектуется узлом дехлорирования.

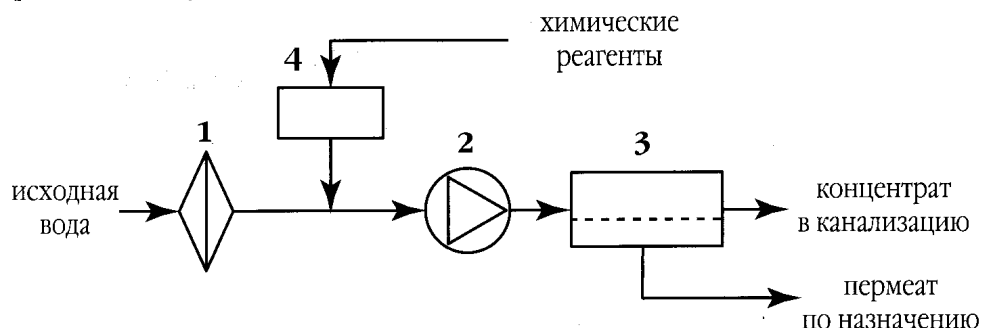
Исходная вода, водопроводная или артезианская, через фильтр предварительной очистки (1) подается на всасывающую линию высоконапорного насоса (2), входящего в состав обратноосмотического модуля (3). Под действием рабочего давления рабочий поток делится на две части: пермеат — прошедшая через мембрану обессоленная до требуемых показателей вода, которая направляется по назначению, и концентрат — поток, обогащенный солями и другими примесями, сливаемый в канализацию. Одновременно с обессоливанием в мембранном модуле происходит удаление из воды солей тяжелых металлов, растворимой органики и бактериальных загрязнений.

Наименование показателей	Тип установки			
	УМВВ-1	УМВВ-2	УМВВ-5	УМВВ-10
Производительность по обессоленной воде при 20°С, м ³ /ч	1	2	5	10
Селективность по 0,15% раствору NaCl, %, не менее	98			
Степень использования воды, %	60-80			
Рабочее давление, МПа, не более	1,6			
Потребляемая мощность, кВт, не более	3	5,5	8	19
Занимаемая площадь, м ²	2	3	6	8
Гарантийный срок службы мембранных элементов, мес.	12	12	12	12
Стоимость установки, тыс. руб.	178	230	480	930

Периодически, по мере необходимости, для восстановления характеристик мембранных элементов проводится их химическая регенерация моющим раствором из емкости (4).

Установка укомплектована необходимыми КИП. Контроль качества очищенной воды осуществляется с помощью датчика электропроводности.

Количество рулонных элементов (типа ЭРО-КНИ-100-1016 или ЭРО-КНИ-200-1016) произ-



1 — фильтр; 2 — насос; 3 — мембранный модуль; 4 — емкость для моющего раствора.

водства ЗАО НТЦ «Владипор», определяется заданной производительностью. Корпуса, трубопроводы, отводы и т.д. выполнены из нержавеющей стали. Рабочий режим установки может быть выполнен как в ручном, полуавтоматическом, так и полностью в автоматическом режимах. Режим мойки проводится в ручном

режиме. Предусмотрен визуальный контроль технологических параметров.

В настоящее время установки, изготовленные ЗАО «Мембраны» работают на следующих ликероводочных заводах: ЗАО «Смирнов ДВ», г. Хабаровск; ЗАО «Урожай», г. Серпухов; Александровский ЛВЗ; Магнитогорский ЛВЗ и др.