

УДК 628

Ф.М. Талхі, Н.В. Макарова,
І.М. Астрелін, Н.М. Толстопалова

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ПІДГОТОВКИ ВОДИ З ВИСОКОЮ ЖОРСТКІСТЮ ДЛЯ МЕМБРАННОГО КОНДИЦІОНУВАННЯ

Вступ

Одним з основних джерел питного водопостачання територій без достатніх запасів поверхневих водних ресурсів є артезіанські свердловини. Склад води цих свердловин різний і залежить від їх місцезнаходження, глибини, віддаленості від морських акваторій тощо. Як правило, свердловинна вода на відміну від поверхневої характеризується меншою кольоровістю, каламутністю, значно кращими мікробіологічними показниками. В той же час, вона може бути достатньо жорсткою (до 10–50 мг-екв/дм³ іонів жорсткості) і мати високий солевміст (до 10–15 г/дм³) [1, 2]. Для демінералізації та одержання питної води останнім часом широко застосовуються зворотноосмотичні або нанофільтраційні мембрани [3–5].

Головними вимогами до задіяних в експлуатації мембран є їх висока питома продуктивність (проникність), селективність, хімічна стійкість, механічна міцність та низька вартість [6]. Ефективність роботи мембран залежить від складу води, що піддається обробці, і наявності в ній малорозчинних сполук та інших небажаних домішок, які є потенційними джерелами їх забруднення. У процесі експлуатації концентрація таких речовин у розчині над мембранами зростає. Якщо при цьому перевищується межа розчинності наявних сполук, то вони осідають на поверхні мембран і засмічують їх пори, що призводить до зниження проникності мембран, і, як наслідок, – зниження продуктивності за перміатом і значного скорочення строку їх служби [6].

Забруднювачами мембран є малорозчинні неорганічні речовини, колоїдні частки та розчинні органічні сполуки [7, 8]. Виключення або зменшення можливості осідання потенціальних забруднювачів у порах мембран при зворотноосмотичній обробці води є нагальною проблемою при розробці та проектуванні технологічних схем її демінералізації. Введення стадії попередньої очистки води і своєчасне промивання мембран дають можливість забезпечити їх гарантований термін експлуатації.

Постановка задачі

Аналіз існуючої інформації свідчить про те, що ефективність роботи мембранних установок визначається не тільки технічними характеристиками мембран, які застосовуються, і схемою організації процесу мембранної обробки води, але й вибором оптимальної технологічної схеми попередньої підготовки води, яка подається на мембрани.

Домішками, які можуть істотно впливати на ефективність роботи мембран при демінералізації артезіанської води, насамперед є неорганічні сполуки, що утворюються при наявності іонів жорсткості (кальцій, магній), сульфат-іонів, різних форм силікатів та заліза.

Одним із методів, найбільш часто використовуваних для зниження жорсткості води, що подається на мембрани, є дозування кислоти, яке дозволяє усувати її карбонатну жорсткість. Однак цей метод не ефективний тоді, коли більша частина жорсткості є некарбонатною.

Для попередньої підготовки води з некарбонатною жорсткістю може застосовуватись іонообмінне пом'якшення її з використанням сильнокислотного катіоніту, а також метод, що передбачає дозування у вхідній воді інгібіторів осадоутворення (антискалантів) [9]. Доцільність застосування того чи іншого методу попередньої підготовки залежить від складу води, яка піддається обробці.

Метою даної статті є порівняльне дослідження методів попередньої підготовки артезіанської води, яка характеризується високою жорсткістю та мінералізацією, для її подальшого кондиціонування до якості питної мембранним методом.

Об'єкти і методики досліджень

Підготовка води методом іонообмінного пом'якшення. Подача на мембрани пом'якшеної води є найефективнішим способом запобігання утворенню осаду солей жорсткості на мембранах. Однак існують не тільки економічні, але й технологічні межі придатності цього методу. Для іонообмінного пом'якшення води з високою жорсткістю доцільно застосовувати сильнокислотні катіоніти з однорідним гранулометричним складом, які характеризуються високою обмінною ємністю та позитивними кінетичними характеристиками.

У дослідженнях використовувались сильнокислотний гелевий катіоніт Dowex UPCORE Мо-

по С-600 виробництва компанії Dow Chemical (США), реальні фізико-хімічні характеристики якого порівняно з заявленими виробником подані в табл. 1. Катіоніт виробляється для експлуатації в апаратах протитічного типу, що дає змогу максимально використовувати його ємнісні властивості та значно знижувати витрати реагентів на його регенерацію [10].

Дослідження процесу іонообмінного пом'якшення води проводилось на модельній воді, підданій попередній обробці з метою її знехлорвання та видалення органічних домішок.

Таблиця 1. Фізико-хімічні характеристики катіоніту Dowex UPCORE Mono С-600 в Na^+ -формі

Показник	Значення показника		Метод випробувань
	за товарною специфікацією	фактичне	
Гранулометричний склад:			За ГОСТ 10900–84
розмір зерен, мм	0,585±0,05	0,315–1,0	
об'ємна частка робочої фракції (%), не менше	95,0	99,9	
ефективний розмір зерен, мм	–	0,55	
коефіцієнт однорідності, не більше	1,1	1,06	
Масова частка вологи, %	42–48	46,2	За ГОСТ 10898.1–84
Питомий об'єм (cm^3/g), не більше	–	2,57	За ГОСТ 10898.4–84
Повна статична обмінна ємність (mg-ekv/cm^3), не менше	2,0	2,21	За ГОСТ 20255.1–89
Окиснюваність фільтрату в перерахунку на кисень (mg/g), не більше	–	0,034	За ГОСТ 20298–74
Осмотична стабільність (%), не менше	–	99,8	За ГОСТ 17338–88

Вміст основних компонентів у модельній воді становив (mg-ekv/dm^3): Ca^{2+} – 10; Mg^{2+} – 0,1; Na^+ – 3,7; K^+ – 0,1; HCO_3^- – 2,1; Cl^- – 10,7; SO_4^{2-} – 1,1; pH – 7,0, а концентрація Fe(II) – 2,5 mg/dm^3 . Розчин пропускався через скляну іонообмінну колонку діаметром 1,8 см, заповнену 100 cm^3 катіоніту Dowex Mono С-600 в Na^+ -формі.

Попередня підготовка води із застосуванням інгібіторів осадоутворення. Вивчення ефективності методу, оснований на використанні для попередньої підготовки води антискалантів, проводилось за розрахунками із застосуванням програмного пакета, розробленого компанією Avista Technologies Inc, яка є світовим лідером у виробництві антискалантів під маркою Vitec [11].

Вибір типу необхідного антискаланту залежить від вмісту у воді компонентів, потенціально спроможних утворювати осад або впливати на його утворення, а також від температури, pH води, що піддається обробці, та технологічних параметрів системи водопідготовки (виходу за перміатом, відношення потоку перміату до потоку вхідної води, типу мембрани тощо). Підбір антискаланту і розрахунок його необхідного дозування проводились для наведеного вище складу модельної води із вмістом іонів жорсткості від 10 mg-ekv/dm^3 з подальшим його підвищенням до 50 mg-ekv/dm^3 (за рахунок CaCl_2). В розрахунках варіювались співвідношення в розчині хлорид- і сульфат-іонів, зв'язаних з іонами жорсткості, а також концентрація силікатів.

Результати досліджень і обговорення

Вихідні криві іонообмінного пом'якшення води сильноокислотним катіонітом, одержані під час пропускання модельної води через колонку із швидкістю 10, 20 і 30 об'ємів розчину на один об'єм катіоніту за годину, наведено на рис. 1.

Повна динамічна обмінна ємність катіоніту Dowex Mono С-600 в Na^+ -формі, розрахована за результатами експериментів, становить 2,18 mg-ekv/cm^3 сорбенту. Робоча динамічна

обмінна ємність до досягнення заданої проскокової концентрації кальцію в розчині на виході з колонки 5 мг-екв/дм^3 становить 1,11, 0,87 і $0,48 \text{ мг-екв/см}^3$ при швидкостях пропускання розчину 10, 20 і 30 об/(об-год), відповідно.

Результати експериментів, показані на рис. 2, засвідчили, що при іонообмінній обробці води сильнокислотним катіонітом відбувається одночасна сорбція іонів кальцію і заліза(II). Так, при швидкості 20 об/(об-год) питомий об'єм розчину, в якому одночасно знижується жорсткість з 10 до $0,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ і заліза з $2,5$ до $0,3 \text{ мг/дм}^3$ (допустиме значення вмісту загального заліза для води, що надходить на мембранну обробку), становив 100 об'ємів на один об'єм катіоніту. В той же час, дослідження показали, що при підвищенні концентрації іонів жорсткості у вхідній воді (за рахунок додавання концентрованого розчину CaCl_2) відбувається різке зниження питомого об'єму пом'якшеної води (рис. 3): при вмісті іонів кальцію в розчині більше 20 мг-екв/дм^3 питомий об'єм води, пом'якшеної до концентрації іонів жорсткості 5 мг-екв/дм^3 , знижується до величини менше, ніж 70 об/об, що призводить до технологічної недоцільності процесу пом'якшення води такого складу.

Результати розрахунків технологічних показників процесу застосування інгібіторів осадотворення (ступінь осадотворення сульфату кальцію, індекс насичення Ланжелє (LSI) [12], тип антискалтанту і його дозування) для різних вихідних умов (вміст у вхідній воді іонів жорсткості, силікатів, відношення сульфат-іонів до суми сульфат- і хлорид-іонів) показано в табл. 2.

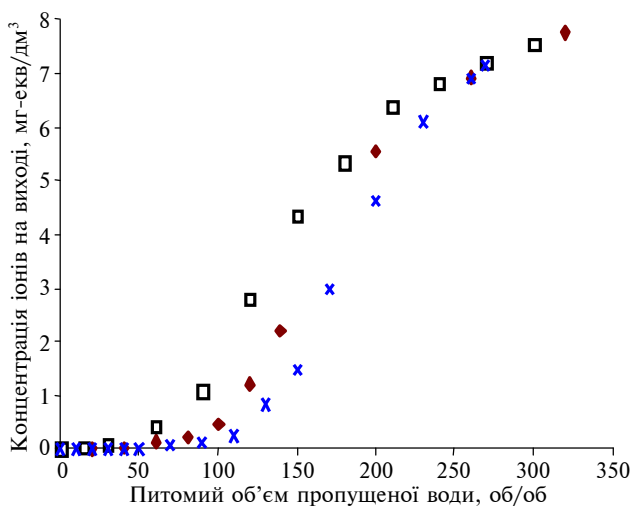


Рис. 1. Вихідні криві сорбції іонів жорсткості на катіоніті Dowex Mono C-600 ($C_{\text{Ca}^{2+}_{\text{вх}}} = 10 \text{ мг-екв/дм}^3$) при різних швидкостях вхідного потоку води (об/(об-год)): \blacklozenge – $v = 20$; \blacksquare – $v = 30$; \times – $v = 10$

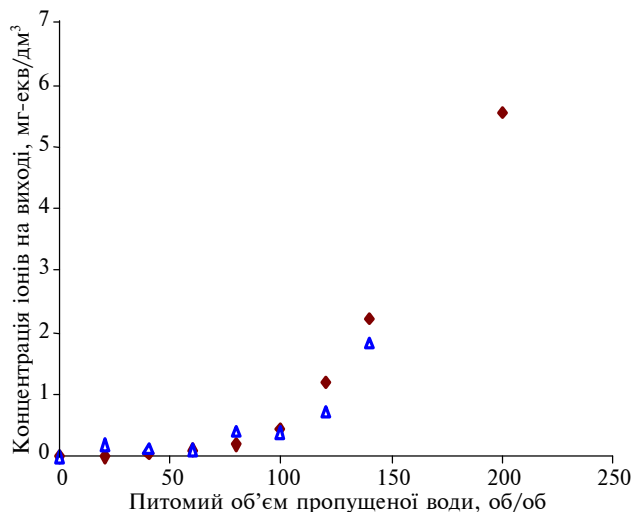


Рис. 2. Вихідні криві сорбції іонів жорсткості та заліза на катіоніті Dowex Mono C-600 ($C_{\text{Ca}^{2+}_{\text{вх}}} = 10 \text{ мг-екв/дм}^3$; $C_{\text{Fe}^{2+}_{\text{вх}}} = 2,5 \text{ мг-екв/дм}^3$) при швидкості вхідного потоку води $v = 20 \text{ об/(об-год)}$: \blacklozenge – концентрація іонів жорсткості, мг-екв/дм³; \blacktriangle – концентрація заліза, мг/дм³

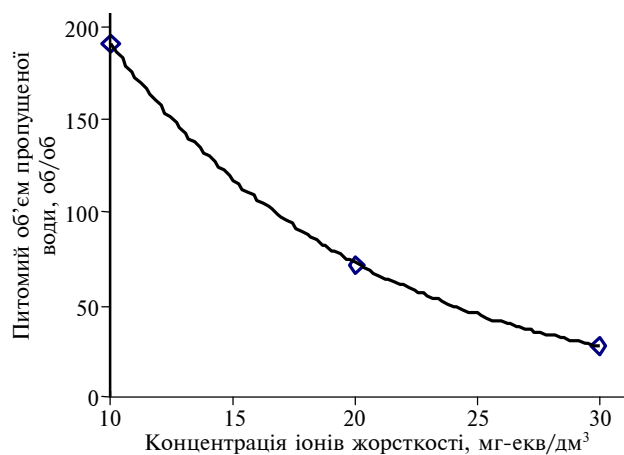


Рис. 3. Залежність об'єму пом'якшеної води від вмісту іонів жорсткості у вхідній воді

Як свідчать дані табл. 2, зростання в розчині вмісту іонів жорсткості, пов'язаних з хлорид-іонами, не потребує збільшення дози антискалтанту, незважаючи на зростання LSI-індексу концентрату, який характеризує тенденцію осадотворення на поверхні мембрани. В той же час, вміст у розчині сульфат-іонів, з якими зв'язані понад 60% іонів жорсткості при загальній їх концентрації в розчині понад 40 мг-екв/дм^3 , потребує підвищення дози антискалтанту. Наявність у воді, підданій обробці, силікатів у концентрації більше 65 мг/дм^3 потребує заміни стандартного антискалтанту Vites 3000 на спеціальний Vites 4000, який запобігає утворенню нерозчинних колоїдних та гелевих форм силікатів на поверхні мембрани.

Таблиця 2. Характеристика води і розрахункові параметри дозування антискалантів

Характеристики води, підданій обробці			Розрахункові параметри			
Жорсткість, мг-екв/дм ³	Силікати, мг/дм ³	$\frac{SO_4^{2-}}{Cl^- + SO_4^{2-}}$	% осадоутворення CaSO ₄	LSI-індекс концентрату	Тип антискаланту	Дозування антискаланту, мг/дм ³
10	< 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{15,83}{18,2}$	-0,10	Vitec 3000	2
	> 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{15,53}{17,86}$		Vitec 4000	9,45
20	< 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{37,4}{43,5}$	0,18	Vitec 3000	2
	> 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{37,0}{43,0}$		Vitec 4000	9,45
30	< 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{61,87}{72,1}$	0,34	Vitec 3000	2
	> 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{61,41}{71,57}$		Vitec 4000	9,45
40	< 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{88,4}{125,0}$	0,46	Vitec 3000	$\frac{2}{2,23}$
	> 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{87,89}{102,63}$		Vitec 4000	9,45
50	< 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{116,57}{137,0}$	0,55	Vitec 3000	$\frac{2}{2,81}$
	> 65	$\frac{0,5}{0,6}$	$\frac{116,02}{136,4}$		Vitec 4000	9,45

Примітка. Максимальне відношення потоку перміату до вхідного потоку розчину при мембранній обробці води після дозування антискаланту не перевищує 37%.

Висновки

Проведені дослідження показали, що застосування на стадії попередньої підготовки методу іонообмінної обробки води дозволяє не тільки її пом'якшити, але й зменшити одночасно в ній вміст заліза(II). Однак іонообмінне пом'якшення стає недоцільним при вмісті у воді іонів жорсткості понад 20 мг-екв/дм³. В той же час, результати розрахунків засвідчили, що для попередньої підготовки води з високим вмістом некарбонатної жорсткості раціональним є застосування антискалантів. У цьому випадку навіть при високому вмісті сульфатів у воді доза антискаланту зростає на незначну величину, а наявність силікатів у воді до 65 мг/дм³ також не потребує додаткових витрат антискаланту.

Порівняння економічних витрат на обробку води мембранним методом, розрахованих із врахуванням якості води, одержаної в результа-

ті її попередньої підготовки різними методами, сприяє вибору найбільш доцільного методу попередньої підготовки води при вмісті іонів жорсткості менше 20 мг-екв/дм³.

Отримані дані дають можливість заздалегідь визначити найефективніший метод попередньої очистки води з різним вмістом іонів некарбонатної жорсткості, що є надзвичайно актуальним при мембранній обробці високомінералізованих вод. Реалізація оптимальної організації технологічної схеми попередньої підготовки таких вод сприятиме значному підвищенню строку служби мембран та, як наслідок, – істотно знизити витрати, пов'язані із заміною мембран, що є найбільш вагомим частиним експлуатаційних витрат на процес кондиціонування води мембранними методами. Одержані дані будуть використані при розробці технологічної схеми кондиціонування артезіанських вод з підвищеним рівнем мінералізації.

Ф. М. Талхи, Н.В. Макарова, И.М. Астрелин,
Н.М. Толстопалова

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ВОДЫ С ВЫСОКОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ ДЛЯ МЕМБРАННОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ

Исследованы методы предварительной подготовки воды с высокой жесткостью и минерализацией для ее последующего кондиционирования мембранным методом. Показано, что применение на стадии предварительной подготовки метода ионообменного умягчения воды является целесообразным при содержании в воде ионов жесткости менее 20 мг-экв/дм³. Для предварительной подготовки воды с высоким содержанием некарбонатной жесткости рациональным является использование антискалантов.

F.M. Talkhi, N.V. Makarova, I.M. Astrelin,
N.M. Tolstopalova

STUDY OF HARD WATER PRE-TREATMENT METHODS FOR MEMBRANE PURIFICATION

This paper describes hard water pre-treatment and mineralization for subsequent water conditioning, using membrane methods. Furthermore, we show that application of ion exchange water softening at its preliminary preparation stage is appropriate on the condition that water hardness is less than 20 meq/dm³. Through experiments performed, we prove that the antiscalants usage is efficient for water pre-treatment with a high level of noncarbonated hardness.

1. *Крайнов С.Р., Швец В.М.* Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 238 с.
2. *Фрог Б.Н., Левченко А.П.* Водоподготовка. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 680 с.
3. *Николадзе Г.И., Мицц Д.М., Кастальский А.А.* Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 368 с.
4. *Первов А.Г., Андрианов А.П., Спицов Д.В., Козлова Ю.В.* Опыт внедрения мембранной технологии водоподготовки // Сб. докл. 7-го Междунар. конгресса “Вода: экология и технология”, Москва, 30 мая–2 июня 2006 г. – М., 2006. – С. 537.
5. *Bourbigot M.M., Cote P., Agbekodo K.* Nanofiltration: An advanced process for the production of high quality drinking water // AWWA, Proc. Membr. Technol. Conf., August 1–4, 1993. – Baltimore, MD, 1993. – P. 207–211.
6. *Дытнерский Ю.И.* Баромембранные процессы. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
7. *Luo M., Wang Z.* Complex Fouling and Cleaning-in-Place of a Reverse Osmosis Desalination System // Desalination. – 2001. – **141**, N 15. – P. 127–131.
8. *Shin W., Rahardianto A., Lee R., Cohen Y.* Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes // J. Membr. Sci. – 2000. – **165**, N 1. – P. 1265–1276.
9. *Рябчиков Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛи принт, 2004. – 302 с.
10. *Грамов С.Л.* Технологические преимущества монодисперсных ионообменных смол // Теплоэнергетика. – 1998. – № 2. – С. 35–37.
11. *Информационные материалы компании Avista Technologies, Inc., UK*, available at <http://www.avistatech.co.uk>
12. *Федоренко В.И.* Основные критерии для технологического расчета и эксплуатации систем водоподготовки // Критические технологии. Мембраны. – 2003. – № 17. – С. 22–29.

Рекомендована Радою хіміко-технологічного факультету НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
7 квітня 2008 року