

УДК 666.3-1-12-127

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ВОДЫ
МНОГОСЛОЙНЫМИ ПОРИСТЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

С.М. АЗАРОВ, А.А. ДРОБЫШ, Д.Н. БАЛЫДКО
(Белорусский национальный технический университет, Минск)
Д.Л. ЛЕОНИК
(ОАО «ПОЛОЦК-СТЕКЛОВОЛОКНО»)

Анализируется процесс очистки технической воды многослойными пористыми материалами. Показано, что при фильтрации технической воды алюмосиликатными многослойными пористыми материалами и базальтовым волокном обеспечивается сужение диапазонов после очистки в сторону уменьшения концентрации по цветности, прозрачности, перманганатной окисляемости, ХПК, железу. Амебообразный вид примесей предполагает использование линейных скоростей фильтрации в диапазоне 0,03...0,14 м/мин. При этом ограничение величины рабочего давления величиной 1,3...1,5 атм гарантирует отсутствие продавливания данных агрегированных соединений через поры исследуемых материалов.

Ключевые слова: техническая вода, фильтрация, алюмосиликатный многослойный пористый материал, базальтовое волокно.

Введение. Традиционно применяемые на сегодняшний день устройства очистки воды работают в режиме фильтрации, когда частицы загрязнений удерживаются на зернах фильтрующего материала в объеме пористого слоя. В ряде случаев процессы объемной фильтрации не способны обеспечивать требуемый эффект очистки, особенно при использовании водозаборов из поверхностных источников.

Известным техническим решением, позволяющим повысить качество очистки и кардинально уменьшить габариты устройств с одновременным уменьшением расходов на регенерацию, является замена фильтрующих материалов, работающих в режиме объемной фильтрации, на фильтроэлементы, у которых удаляемые загрязнения собираются на поверхности фильтрующей перегородки. В этом случае задерживаются частицы, размер которых больше пор, а затем из них образуется слой загрязнений, который также является фильтрующим материалом. Такой процесс характерен для жесткой пористой перегородки толщиной 1...20 мм с размерами пор 1...20 мкм (режим микрофильтрации), организованной в виде пластин или труб различного диаметра (фильтроэлементы), которые работают при малых скоростях фильтрования. Если при работе зернистых загрузок скорости фильтрования обычно составляют 10...25 м/ч, то скорости фильтрования в режиме микрофильтрации не должны превышать 5 м/ч [1]. Накапливающиеся на фильтрующей поверхности загрязнения периодически удаляются в дренаж методом обратной промывки отфильтрованной водой. В известных технических решениях один фильтрующий модуль обрабатывает от 0,02 до 0,5 м³ жидкости в час [2; 3].

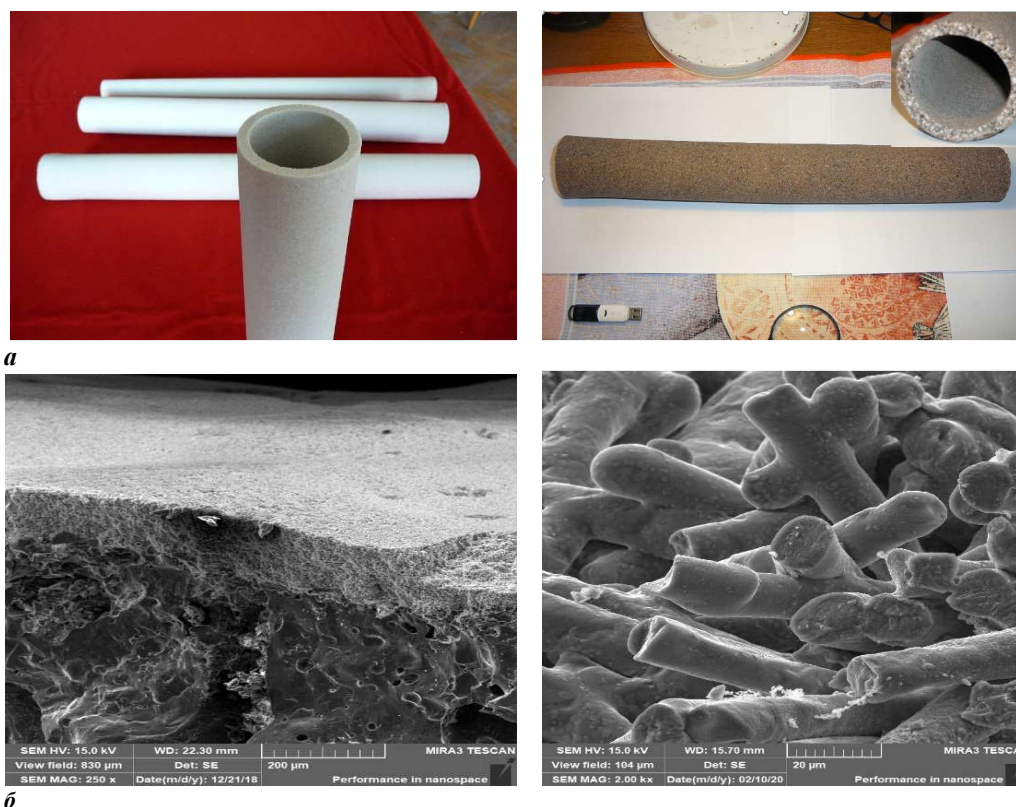
В производственных условиях ОАО «ПОЛОЦК-СТЕКЛОВОЛОКНО» проведены испытания многослойных фильтроэлементов, изготовленных реакционным спеканием на основе алюмосиликатов, и фильтроэлементов из базальтового волокна. Модули использовали для очистки технической воды, предназначенной для отмывки продукции завода до требования ТНПА (технического нормативного правового акта).

Цель данной работы – исследование процесса очистки технической воды трубчатыми фильтроэлементами в режиме микрофильтрации без применения дополнительных химических реагентов.

Материалы и методики исследований. Для проведения экспериментов использовали изготовленные из алюмосиликатного порошка многослойные трубчатые фильтроэлементы Ø65 мм и длиной 400...500 мм с толщиной стенки 4 мм. Толщина мембранного слоя, содержащего карбид кремния, составляла 100...200 мкм, размер пор – 4...7 мкм. Фильтроэлементы Ø65мм и длиной 400...500 мм с толщиной стенки 4 мм, изготовленные из базальтового волокна, имели щелевые поры со средним размером менее 20 мкм.

Вид и структура фильтроэлементов представлены на рисунке 1.

После монтажа фильтроэлементов в экспериментальном модуле фильтрацию через образцы проводили снаружи внутрь. Измерения производительности и перепадов давления осуществляли счетчиками воды и манометрами. Определение цветности, мутности, pH, перманганатной окисляемости, концентраций железа и алюминия в воде, химическое потребление кислорода (ХПК) проводили по стандартным методикам.



а – вид алюмосиликатных фильтроэлементов (слева) и базальтового волокна (справа);
б – структура материалов фильтроэлементов: алюмосиликатного (слева) и из базальтового волокна (справа)

Рисунок 1. – Вид и структура фильтроэлементов

Для оценки изменения перепада давления использовали линейный метод аппроксимации. В силу неизвестности вида аппроксимирующей зависимости в качестве эмпирической формулы был выбран алгебраический многочлен первого порядка

$$F(x) = A_1x + B, \quad (1)$$

где $F(x)$ – интерполируемая функция;
 A_1 – коэффициент интерполяции;
 B – остаточный член.

При интерполировании функций использовали условие равенства значений интерполяционного полинома и данной функции в узлах интерполяции. Исходные данные получены в результате опытных измерений, поэтому требуется лишь приближенное выполнение условий интерполяции. Это условие означает, что интерполирующая функция $F(x)$ проходит не точно через заданные точки, а в некоторой их окрестности. Выбранный метод позволяет оценить тенденцию изменения перепада давления при большом статистическом поле экспериментальных данных, полученных при разных рабочих давлениях и скоростях фильтрации.

После завершения процесса очистки с поверхности мембраны (наружная поверхность фильтроэлемента) снимали осадок и высушивали при температуре 90 °С. Исследование морфологии и элементного состава примесей, собравшихся на поверхности мембраны, проводили на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгено-спектральным анализатором фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания). Погрешность метода в данном случае составляет 3...5 относительных процентов.

Микрорентгеноспектральный анализ образцов (МРСА) проводили по площади (карты характеристического рентгеновского излучения).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В таблице 1 представлены результаты лабораторных исследований по диапазонам колебаний показателей исходной технической воды в период испытаний.

Таблица 1. – Показатели исходной воды

Показатели	Диапазон значений
Взвешенные вещества (мг/дм ³)	< 3
Цветность (град)	12...95
Прозрачность	10...30
Сухой остаток (мг/дм ³)	220...250
ХПК (мгО/дм ³)	11...29
Перманганатная окисляемость (мгО ₂ /дм ³)	4,7...7
Жесткость (мг-экв/дм ³)	< 3
Железо, общее (мг/дм ³)	0,07...0,78
Алюминий (мг/дм ³)	0,2...2,67
рН	6,3...8,0

Как следует из таблицы 1, значительные колебания показателей не гарантируют соответствия продукции ТНПА после отмывки исходной технической водой. Показатели воды после очистки исследуемыми фильтроэлементами представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Показатели воды после очистки

Показатели	Диапазон значений	
	алюмосиликат	базальт
Взвешенные вещества (мг/дм ³)	< 3	–
Цветность (град)	8...12	–
Прозрачность	> 30	–
Сухой остаток (мг/дм ³)	203...240	184...199
ХПК (мгО/дм ³)	9,8...11,5	–
Перманганатная окисляемость (мгО ₂ /дм ³)	3,96...4,40	4,4...5,1
Жесткость (мг-экв/дм ³)	< 3	< 3
Железо, общее (мг/дм ³)	0,03...0,19	0,06...0,08
Алюминий (мг/дм ³)	0,2...2,4	–
рН	6,6...7,2	–

Сравнение диапазонов изменения концентраций в исходной и фильтрованной воде указывает на значительное сужение диапазонов после очистки в сторону уменьшения концентрации по цветности, прозрачности, перманганатной окисляемости, ХПК, железу. Например, для концентрации ХПК дисперсия (степень отклонения значений переменной от средней величины) уменьшается с 0,063 до 0,001. Для концентрации по железу дисперсия уменьшается с 0,057 до 0,012. Наблюдается незначительное уменьшение рН, сухого остатка, цветности, концентрации алюминия. Взвешенные вещества и жесткость остаются практически без изменения.

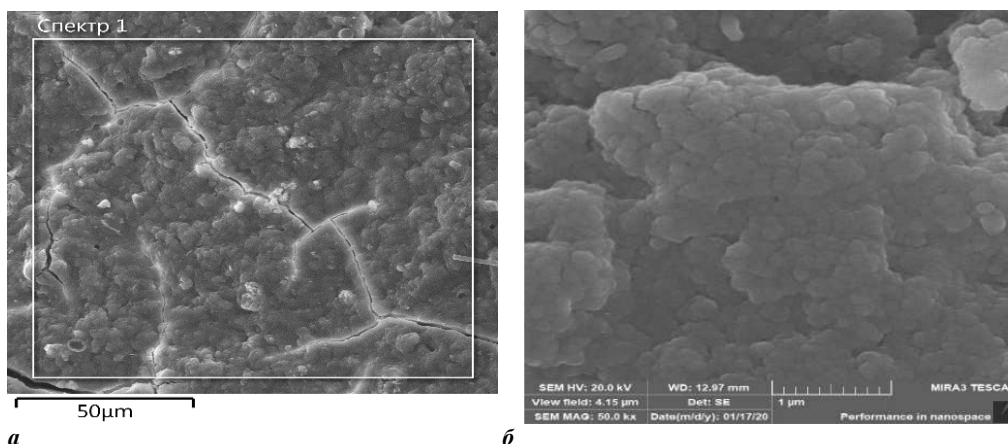
Поскольку перед поступлением на завод техническая вода на станции осветления подвергается обработке алюминийсодержащими коагулянтами, минимальную растворимость гидроокись алюминия, в которую переходят ионы алюминия при гидролизе алюминийсодержащих коагулянтов при их контакте с обрабатываемой водой, приобретает при нейтральном водородном показателе рН = 6,0...6,5. При таком значении водородного показателя равновесная концентрация ионов алюминия в чистой воде минимальна и составляет менее 0,04 мг/дм³.

При снижении рН менее 6,0 единиц концентрация растворенного алюминия начинает экспоненциально нарастать. Начиная с рН = 5,7, достигает аналитически заметных значений, а при рН = 5,5 обычно уже преодолевает ПДК. Если же в обработанной коагулянтом природной воде при нейтральном рН в диапазоне 6,0...7,0 обнаруживается достаточно высокая остаточная концентрация алюминия (например, 0,20...0,40 мг/дм³), то это говорит о наличии алюминия не в растворенной, а в коллоидной форме. Этим алюминийсодержащим коллоидом могут быть агрегированные соединения частично растворимых комплексов металла (железа) – гуматов алюминия. Причем эти агрегированные соединения, возможно, имеют амебообразный вид с содержанием до 18 молекул структурированной воды на 1 молекулу гидроокиси алюминия [4]. Предположительно, что некоторая критическая концентрация агрегированных соединений создает условия несоответствия продукции ТНПА. Следовательно, после очистки сужение диапазонов в сторону уменьшения концентрации по цветности, прозрачности, перманганатной окисляемости, ХПК, железу приведет к уменьшению концентрации агрегированных соединений и интегрально повысит качество очистки технической воды.

Результаты исследований морфологий и элементного состава примесей, собравшихся на поверхности мембраны, представленные на рисунке 2, подтверждают сделанные предположения.

Структура термически обработанного при температуре 60...70 °С осадка имеет вид глобул со средним размером 0,1...0,4 мкм (рисунок 2, б). Усредненный химический состав осадка указывает на доминирующую роль соединений алюминия и железа на фоне аномально малого количества кремния, большое количество которого характерно для примесей водозаборов поверхностных источников (рису-

нок 2, а). Проведенный анализ указывает, что для успешной очистки исследуемой технической воды амeboобразный вид примесей предполагает использование малых линейных скоростей фильтрации. При этом вид примесей подразумевает и ограничение величины рабочего давления из-за возможности продавливания данных агрегированных соединений через поры даже субмикронного уровня.



а – изображение области осадка с результатами МРСА; б – изображение структуры осадка

Рисунок 2. – Морфология и элементный состав примесей на поверхности мембраны

Результаты гидравлических испытаний по изменению перепада давления на фильтроэлементах в зависимости от ресурса работы при линейных скоростях фильтрации 0,12...0,14 м/мин представлены на рисунке 3. Результаты соответствия продукции ТНПА – в таблице 3.

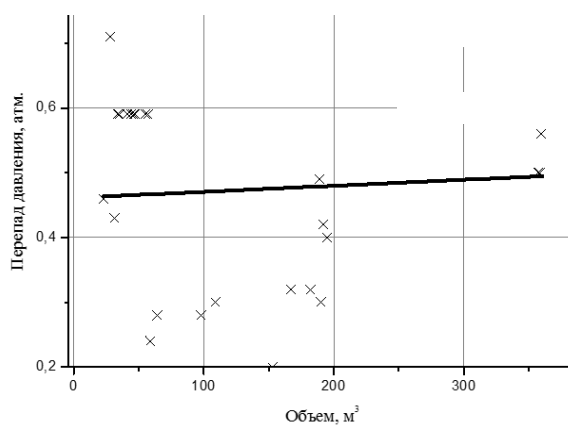


Рисунок 3. – Зависимость перепада давления от ресурса работы на алюмосиликатных фильтроэлементах

Таблица 3. – Данные гидравлических испытаний

Фильтрующий материал	Расход на отмывку, м³	Расход, м³/ч	P_{ex} , атм	ΔP , атм	Примечание
Алюмосиликат	1,16	1,2	0,9	0,5	продукция* соответствует ТНПА с оценкой не ниже 7 по 10-балльной шкале
	–	–	0,7	0,6	
	0,65	2	0,7	0,56	
	1,2	0,63	1,1	0,78	
Базальт	1,62	1,2	0,8	0,3	продукция* соответствует ТНПА с оценкой не ниже 8 по 10-балльной шкале
	2	1	1,5	1,28	

* кремнеземное волокно

Согласно представленным результатам многослойная структура алюмосиликатных фильтроэлементов с мембранным слоем (размер пор 4...7 мкм, толщина 100...200 мкм) при линейных скоростях 0,12...0,14 м/мин и перепадом давления в диапазоне 0,4...0,6 атм на пористой перегородке обеспечивает соответствие продукции ТНПА не ниже 7 по 10-балльной шкале. Структура фильтроэлементов из базальтового волокна, характеризующаяся наличием щелевых пор с размерами менее 20 мкм, обеспечивает соответствие продукции ТНПА не ниже 8 по 10-балльной шкале.

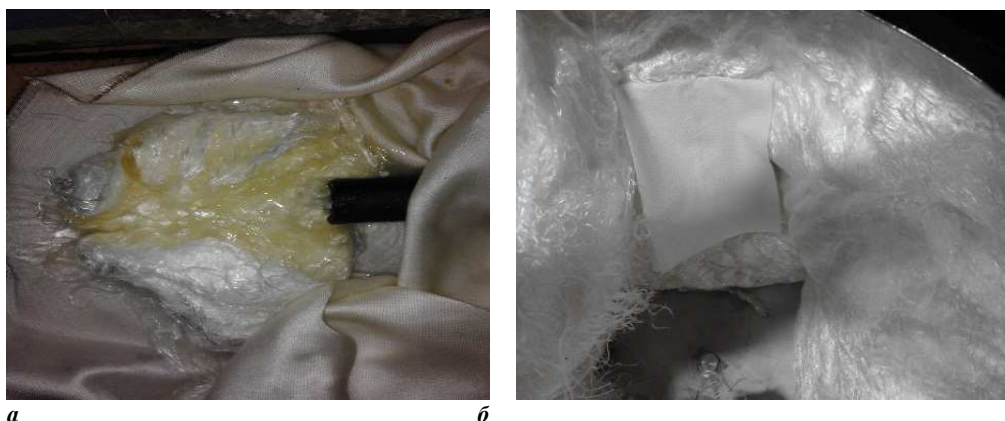
Для проведения опытно-промышленных испытаний из алюмосиликатных фильтроэлементов был собран опытный образец установки с площадью фильтрации 0,8 м². При рабочем давлении до 1,3 атм и скорости фильтрации 0,03...0,07 м/мин на пористой перегородке создавался перепад давления не более 0,3 атм и обеспечивались условия соответствия готовой продукции ТНПА с оценкой не ниже 9 по 10-балльной шкале.

Результаты работы опытного образца установки представлены в таблице 4.

Таблица 4. – Результаты контрольных испытаний

Ассортимент продукции	Расход воды, м ³	Степень отмывки
ВК-11(9)	0,9	Готовая продукция (кремнеземное волокно) соответствует ТНПА с оценкой не ниже 9 по 10-балльной шкале
PS-23(9)	1,9	
PS-23(9)	0,8	
PS-23(9)	2,7	
ВК-11(9)	1,2	
PS-23(9)	0,9	
KB-11(6)	1,3	
ВК-11(9)	1,9	

На рисунке 4 представлены образцы продукции после отмывки исходной технической водой и водой, отфильтрованной опытной установкой.



а – после отмывки исходной водой;
б – после отмывки водой, отфильтрованной опытной установкой (сравнение с эталоном)

Рисунок 4. – Внешний вид волокна

Заключение. Доказана возможность очистки технической воды из водозаборов поверхностных источников многослойными пористыми материалами на основе алюмосиликатов с размерами пор мембранного слоя 4...7 мкм и базальтового волокна со щелеобразными порами размером менее 20 мкм от примесей в виде алюминийсодержащих коллоидных соединений. Амебообразный вид примесей предполагает использование линейных скоростей фильтрации в диапазоне 0,03...0,14 м/мин. При этом ограничение величины рабочего давления величиной 1,3...1,5 атм гарантирует отсутствие продавливания данных агрегированных соединений через поры исследуемых материалов и обеспечивает соответствие готовой продукции ТНПА с оценкой не ниже 7 по 10-балльной шкале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Драгинский, В.Л. Предложения по повышению эффективности очистки воды при подготовке водоочистных станций к выполнению требований СанПиН 2.1.4.559-96. Питьевая вода. гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. контроль качества [Электронный ресурс] /

- В.Л. Драгинский, В.М. Корабельников, Л.П. Алексеева // База нормативной документации: www.complexdoc.ru. – Режим доступа: http://www.complexdoc.ru/ntdpdf/549039/predlozheniya_po_povysheniyu_effektivnosti_ochistki_vody_pri_podgotovke.pdf. – Дата доступа: 06.02.2012.
2. Мембранные системы биокон для ультра- и микрофльтрации. Применение в различных отраслях промышленности [Электронный ресурс] // ЗАО «БИОКОН». – Режим доступа: <http://biocon-russia.narod.ru/russian/a1.htm>. – Дата доступа: 08.02.2012.
 3. Применение мембранных керамических фильтров в процессе очистки различных жидкостей и получении питьевой воды [Электронный ресурс] // Портал «ДЕЛОПУС». – Режим доступа: http://www.delorus.com/every/ooo_marinservis/membrannie_keromicheskie_filtri.php. – Дата доступа: 20.03.2012.
 4. Коагулянты (обзор) – Режим доступа https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B0%D1%82_%D0%B0%D0%BB%D1%8E%D0%BC%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%8F/. – Дата доступа: 20.02.2020.

Поступила 24.02.2020

A STUDY OF THE PROCESS OF INDUSTRIAL WATER PURIFICATION MULTI-LAYERED POROUS MATERIALS

S. AZARAU, A. DRODYSH, D. BALYDKO, D LEONIK

The process of process water treatment with multilayer porous materials is analyzed. It is shown that when filtering process water with aluminosilicate multilayer porous materials and basalt fiber, the ranges are narrowed after cleaning in the direction of reducing the concentration of color, transparency, permanganate oxidability, COD, and iron. The amoeboid type of impurities assumes the use of linear filtration rates in the range of 0,03...0,14 m/min. at the same time, the working pressure limit is 1,3...1,5 bar guarantees that these aggregated compounds do not push through the pores of the studied materials.

Keywords: industrial water, filtration, aluminosilicate multilayer porous material, basalt fiber.