УДК 628.081

Н. Зварич, канд. техн. наук; В.Федів

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

ВИЗНАЧЕННЯ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗВОРОТНО-ОСМОТИЧНОЇ МЕМБРАНИ В ПРОЦЕСІ ПОМ'ЯКШЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ТЕРНОПІЛЛЯ

Стаття присвячена перспективному напрямку в хімічній та харчовій технологіях – дослідженню процесів розділення рідких сумішей з використанням напівпроникних мембран. Зокрема, розглядається процес зворотно – осмотичного зменшення твердості води, який можна використати для пом'якшення природних вод Тернопілля. В якості експериментальної установки вибрано апарат мембранний для ультра – мікрофільтрації в тангенціальному потоці з заміною ультрафільтраційної мембрани на зворотно – осмотичну мембрану, моделі ММ – TFF 45/75, оскільки даний апарат створює тиск, передбачений технічними характеристиками мембрани. В статті представлено результати досліджень з визначення основних характеристик мембрани в процесі пом'якшення природних вод Тернопілля, які можна використати для проведення подальших досліджень, встановлення оптимальних параметрів проведення процесу.

N. Zvarych; V Fediv

DETERMINING MAIN CHARACTERISTICS OF REVERSE-OSMOTIC MEMBRANE IN THE PROCESS OF SOFTENING NATURAL WATERS OF TERNOPIL REGION

The article is devoted to the prospective trends in chemical and food technologies and investigation of the processes of liquid mixtures separation while using semi-permeable membranes. The process of reverse-osmotic reduction of water hardness is examined. It can be used for softening natural waters of Ternopil region. The membrane apparatus for ultra-micro filtration in tangential flow is chosen as an experimental installation. Ultra filtration membrane of the apparatus is replaced by reverse-osmotic MM-TFF 45/75 membrane since this apparatus creates pressure provided by membrane specifications. Results of determining membrane main characteristics while softening natural waters of Ternopil region are presented in the article. The results can be used for further investigations and determining optimum parameters for conducting the process.

Умовні позначення

φ - селективність мембрани;
x_1 – концентрація розчиненої речовини у вхідному розчині;
x_2 – концентрація розчиненої речовини у пермеаті;
G – проникність мембрани;
V - кількість пермеату;
F - робоча поверхня мембрани;
τ - тривалість проведення процесу;
G_o – константа проникності;
C – емпіричний коефіцієнт.

Мембранні технології, тобто технології, в яких розділення рідких і газових сумішей відбувається за допомогою напівпроникних мембран, набувають широкого використання в світовій практиці. Мембрани є основними елементами мембранних пристроїв, у конструктивні особливості яких входить перегородка, що забезпечує при створенні рушійної сили розділення початкової суміші на два потоки – пермеат (що проник через мембрану) і концентрат (затриманий мембраною).

Найбільшого поширення набули мембранні процеси, що протікають під дією тиску (баромембранні процеси). За розміром затримуваних частинок баромембранні процеси розділяються на три групи – зворотний осмос, ультрафільтрація, мікрофільтрація. Групи відрізняються один від одного величиною робочого тиску, інтервалом розмірів пор у мембрані, величиною питомої продуктивності мембран.

Метод зворотного осмосу полягає у фільтруванні розчинів під тиском через напівпроникні мембрани, що пропускають розчинник (воду) і затримують молекули

або іони розчинених речовин. При цьому проводиться очищення від таких компонентів: [1]

- твердості води (кальцію, магнію);
- заліза, марганцю;
- міді, свинцю, кадмію, радіоактивних ізотопів;
- фторидів;
- хлоридів, нітратів, нітридів, фосфатів;
- хлору;
- органічних сполук;
- пестицидів;
- бактерій і вірусів.

Розвиток високопродуктивних мембран відкриває нову еру у виробництві харчових продуктів. Зневоднення фруктових і овочевих соків, сиропів, екстрактів може здійснюватися мембранними методами набагато дешевше, ніж, наприклад, випаровуванням, виморожуванням. При цьому не втрачаються леткі компоненти і зберігається природний смак продукту. Також велике значення для виробництва якісних продуктів харчування має підготовка води. Традиційні способи очищення води: механічні, хімічні або реагентні; не забезпечують у більшості випадків необхідну ефективність очищення, а хімічні супроводжуються внесенням у воду хімічних сполук, що є небажаним.

І хоча мембранні технології мають великі перспективи і перевагу, їх впровадження в народне господарство країни здійснюється досить повільно. Це викликано багатьма причинами. Зокрема, приділялося мало уваги теоретичним проблемам мембранних процесів. Крім того, до апаратів промислових масштабів висувається ряд вимог, викликаних умовами їхнього виготовлення та експлуатації. Насамперед, промислові апарати для здійснення мембранних процесів повинні мати велику робочу поверхню мембран в одиниці об'єму апарата. Вони повинні бути простими в складанні і монтажі через необхідність періодичної зміни мембран. При русі секціями чи елементами апарата рідина повинна рівномірно розподілятися над мембранною поверхнею і мати досить високу швидкість плину для зниження впливу концентраційної поляризації. При цьому перепад тиску в апараті повинен бути якнайменшим.

Проблема підготовки води в харчових виробництвах на сьогодні залишається невирішеною, що, зокрема, пояснюється необхідністю використання процесів зворотного осмосу, які відбуваються при надвисоких тисках, та дороговизною мембранних модулів. Тому перспективним є дослідження проведення мембранних процесів при низьких тисках.

Для природних вод Тернопілля характерним є їх висока природна твердість, яка зумовлюється підвищеним вмістом у них солей кальцію і магнію.

Відповідно до Державних санітарних норм і правил (СанПіН) "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання", затверджених Міністерством охорони здоров'я України у 1997р., а також ГОСТ 2874-82, вода, яка використовується для пиття і для виробництва продуктів харчування, повинна мати твердість загальну не більше 7 мг-екв/л, а в районах з підвищеною природною твердістю води за погодженням з санепідемстанцією допускається до 10 мг-екв/л [4].

З метою дослідження можливості використання методу зворотного осмосу для проведення процесу пом'якшення природних вод Тернопілля було проведено ряд експериментів. При цьому першим етапом досліджень було визначення основних характеристик зворотно-осмотичної мембрани за іонами кальцію і магнію, які визначають швидкість і продуктивність проведення процесу пом'якшення води, впливають на його конструктивне оформлення.

Основними характеристиками мембран, які визначають хід проведення мембранних процесів, є їх селективність і проникність (або питома продуктивність).

Для дослідження використовувався 1 фільтрувальний елемент з зворотно-осмотичною мембраною моделі ММ-NFF45/75 виробництва Manufactured for Topmay Global Inc. Для фільтрів Corp. Minneapolls MN55439.

Мембрани моделі ММ – TFF 45/75. Made in U.S.A Mannufaktured for Topway Global ins використовуються для побутової доочистки води. Особливістю даних мембран є те, що вони дозволяють здійснювати зворотно-осмотичну очистку води при порівняно невисоких тисках 0,2-0,4 МПа.

За кордоном відомо багато фірм, зокрема американських, які виготовляють установки для демінералізації води. В Україні відшукати таку установку з промисловою потужністю проблематично. В продажі є побутові пристрої, які забезпечують доочистку води відповідно до вимог СанПіН.

Тому в якості експериментального пристрою для дослідження процесу зворотно – осмотичної доочистки (пом‘якшення) води було вибрано апарат мембранний для ультра – мікрофільтрації в тангенціальному потоці, призначений для проведення процесів мембранного розділення і очистки розчинів. Даний апарат використовується для [2]:

- концентрування і знесолювання розчинів білків, ферментів, полісахаридів і інших водорозчинних природних і синтетичних полімерів;
- концентрування жирових емульсій;
- очистки води від нафтопродуктів та інших емульсованих сумішей;
- тонкої очистки від механічних домішок;
- очистки стічних вод;
- мембранної стерилізація води і розчинів;
- фракціонування полімерів по молекулярній масі;
- концентрування мікроорганізмів і вірусів;
- відділення біомаси від культурної речовини.

Апарат працює при номінальному робочому тиску 0,4 МПа (максимальний робочий тиск 0,6МПа), має змінну робочу мембранну поверхню 0,024 – 0,12 м^2, яка визначається кількістю встановлених в апарат опорних пластин (максимальна кількість пластин 10 шт.). Номінальна потужність апарата 120-500 Вт.

Продуктивність і селективність мембранного процесу повністю визначається фізико-хімічною природою розділюючої системи з полімерною матрицею мембрани. Таким чином, селективне розділення можливе лише при правильному виборі мембрани.

У мембранній установці для ультра – і мікрофільтрації замінено ультрафільтраційну мембрану на зворотноосмотичну мембрану моделі ММ – TFF 45/75. Дана установка створює тиск, передбачений технічними характеристиками мембрани. Схема експериментальної установки показана на рисунку 1.

До складу апарата входять наступні основні складові частини [2] (рисунок 1): фільтраційний плоскокамерний модуль 1, насосний агрегат 2, пристрій регулювання подачі розчину 5, регулюючий затискач 4, сполучні комутації, електродвигун 6, манометри 3.

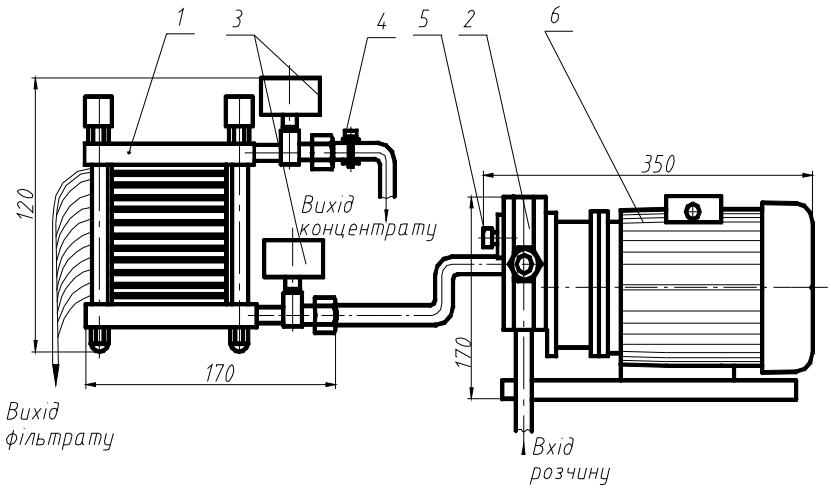

Рисунок 1 – Апарат мембранний моделі АМЛП – 0,12: 1 – мембранний модуль, 2 – насос, 3 – манометр, 4– затискач, 5 – регулятор продуктивності насосу; 6 – електродвигун.

Модуль фільтраційний представляє собою апарат типу “фільтр-прес” з вертикальним компонуванням. Між плитами збирається пакет опорних пластин, кількість яких може складати від 2 до 10 штук. На кожну пластину одягнена мембрана, (в комплект поставки не входить). Між пластинами знаходяться гумові прокладки, які герметизують пакет, а також формують зазори між пластинами і стягуються за допомогою шпильок і гайок. Для підведення і відведення концентрату передбачені штуцери, забезпечені манометрами . Відведення фільтрату здійснюється через штуцери, розташовані на ношах опорних пластин. Для центрування опорних пластин на нижній плиті блоку передбачені дві направляючі шпильки.

Насосний агрегат складається з насосної головки шестерного типу і електродвигуна. Деталі насоса, що контактують з перекачуваною рідиною, виконані з нержавіючої сталі та інших корозійно стійких матеріалів. На корпусі насоса розташовані вхідний, вихідний патрубки і пристрій для регулювання подачі перекачуваної рідини. Насосна головка і електропривід зв'язані за допомогою муфти, яка запобігає пошкодженню шестерень, при виникненні перекосів підшипникових опор. Ущільнення насоса здійснюється за допомогою гумового сальника. Для регулювання робочого тиску на вихідний шланг модуля встановлюється регулюючий затискач.

Мембрану розміром 72х245 мм вставляють у перетічний отвір опорної пластини робочим шаром назовні. Для ущільнення мембрани на перегині в перетічний отвір вставляють вкладиші ущільнювачів. При установці ущільнюючих вкладишів необхідно оберігати від пошкоджень робочий шар мембрани. Опорну пластину одягають на направляючі нижньої шпильки плити модуля поверх заздалегідь встановленої прокладки. Вхідні отвори в нижній плиті і перетічний отвір пластин не повинні співпадати, щоб уникнути утворення "мертвої" зони під пластиною. Перетічний отвір кожної подальшої пластини не повинен співпадати з попередньою. Встановлюють парне число опорних пластин. Після цього накладають верхню плиту і затягують ущільнюючі гайки. Щоб уникнути перекосів, гайки слід затягувати по “хресту” поки не буде досягнутий достатній ступінь ущільнення. Потім на вихідні штуцери пластин надягають трубки.

При збиранні пакету пластини укладаються так, щоб перетічні отвори не співпадали. Таким чином, усередині пакету утворюється тонкий надмембранний канал, в якому безперервно циркулює фільтрована рідина. Об'ємна подача рідини забезпечується насосом. Завдяки тангенціальному руху фільтрованого продукту над мембраною вдається запобігти засміченню останньої осіданням на ній шару, що перешкоджає проходженню рідини. При багатократній циркуляції фільтрованої рідини фільтрат низькомолекулярних сполук безперервно відділяється через мембрану і

відводиться через штуцери на торцях опорних пластин. У фільтруючому продукті, таким чином, збільшується вміст утворених у ньому високомолекулярних домішок (утворюється концентрат).

Установку збирають згідно зі схемою представленою на рисунку 1. Вхідний штуцер нижньої центральної плити модуля сполучають з нагнітальним штуцером насоса. Вихідний штуцер на верхній (бічній) плиті і всмоктувальний штуцер насоса сполучають з витратною місткістю. Для покращення ущільнення патрубків при роботі з тиском, більшим за номінальний, рекомендується установка хомутів. Необхідно прослідкувати, щоб напрям обертання електроприводу насоса співпадав із стрілкою на корпусі. Після цього установка готова до роботи.

При запуску апарату регулюючий затискач повинен бути повністю відкритим. Переконавшись у цьому, в місткість заливаємо воду і вмикають насос. Після повного витіснення повітря з мембранного блоку і комунікацій починають поволі закривати регулюючий затискач, одночасно спостерігаючи за показами манометра на виході апарата, поки тиск не досягне 0,2 - 0,4 МПа. Ввімкнення і вимкнення насоса при закритому регулюючому затискачі або дуже швидке закриття – відкриття затискача можуть привести до різкого підвищення тиску в системі і призвести до "гідравлічного удару", внаслідок чого можливий розрив мембрани.

Переконавшись у відсутності течі, воду в місткості замінюють на оброблювану рідину. Відрегулювавши тиск за допомогою регулюючого затискача визначають значення об'ємного потоку над мембраною, вимірюючи об’єм рідини, яка витікає з модуля за хвилину. Значення об'ємного потоку 1,5 - 2,0 л/хв забезпечує лінійну швидкість тангенціального потоку над мембраною, що дозволяє практично уникнути явища впливу концентраційної поляризації на протікання процесу. Якщо оброблюваний розчин не містить високомолекулярних сполук і колоїдних частинок у високій концентрації, то швидкість тангенціального потоку над мембраною практично не впливає на продуктивність процесу. В окремих випадках необхідно підтримувати високе значення лінійної швидкості потоку, щоб уникнути забруднення мембрани.

Зміна швидкості потоку проводиться поворотом гвинта пристрою регулювання подачі перекачуваної рідини, розміщеного на передній кришці насоса.

Якщо в'язкість рідини, що переробляється, висока, потрібно знизити робочий тиск до 0,2 МПа (не менше) шляхом відкриття регулюючого затискача, не дозволити уникнути падіння тангенціального потоку над мембраною, що може привести до утворення гельполяризованого шару на поверхні мембрани і різкому зниженню її продуктивності.

Вимкнення апарата проводять у порядку, зворотному ввімкненню. Спочатку поволі відкривають регулюючий затискач, і, переконавшись в тому, що тиск в апараті знизився до мінімуму, вимикають насос. Залишки концентрату з модуля і комунікацій зливають, від'єднавши живильний шланг від вхідного штуцера модуля.

При роботі установки необхідно контролювати такі параметри:

- робочий тиск в циркуляційному контурі;
- температуру продукту;
- наявність течі;
- продуктивність за фільтратом.

Під час експерименту проводили визначення твердості та вмісту іонів магнію і кальцію у вихідній рідині та у концентраті та пермеаті за стандартними методиками [3]. Також помічали час розділення і кількість утворених за цей час пермеату і концентрату. Отриманий в результаті розділення концентрат повертали на початок процесу розділення.

Таким чином, були отримані залежності зміни загальної твердості та концентрацій іонів кальцію та магнію у концентраті та пермеаті, а також проникності мембрани від зміни концентрації вхідної рідини. Основними характеристиками

мембрани при проведенні процесу, як було зазначено вище, є її селективність і проникність.

Селективність φ, % процесу розділення визначали за такою залежністю [1]:

$$\varphi = \frac{x_1 - x_2}{x_1} \cdot 100 . \quad (1)$$

Проникність (або питома продуктивність) G виражається кількістю пермеату V, що отримується за одиницю часу з одиниці робочої поверхні мембрани F [1]:

$$G = \frac{V}{F \cdot \tau} . \quad (2)$$

Отримані результати проведених експериментів оброблялися за допомогою програмного пакету Excel.

Дані для селективності мембрани за іонами кальцію представлені на рисунку 2.

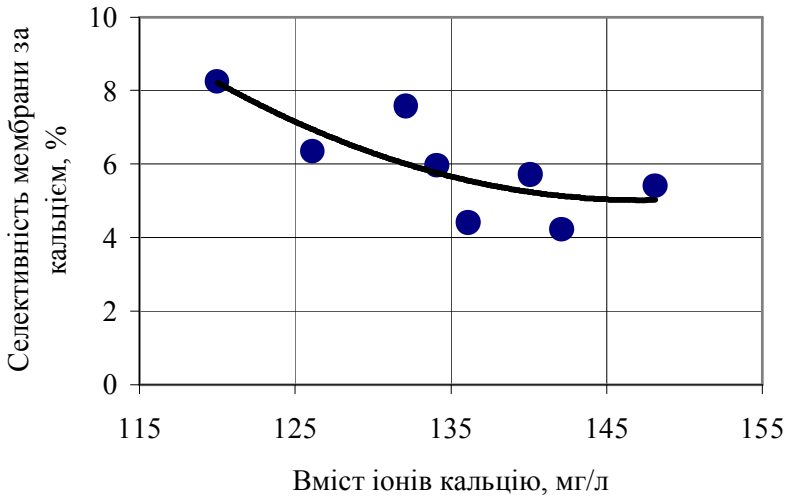

Рисунок 2 – Залежність селективності мембрани за кальцієм від його вмісту у вхідній рідині.

Середнє значення селективності мембрани за іонами кальцію

$$\varphi_{Ca} = 5{,}99\ \% . \quad (3)$$

Значення для селективності мембрани за іонами магнію представлені на рисунку 3.

Середнє значення селективності мембрани за іонами магнію:

$$\varphi_{Mg} = 24{,}97\ \%. \quad (4)$$

З метою загальної оцінки селективності мембрани було визначено сумарний вміст у воді іонів кальцію та магнію і введено поняття усередненої селективності за іонами, що зумовлюють твердість води.

Експериментальні значення для усередненої селективності мембрани за іонами, що зумовлюють твердість води, представлені на рисунку 4.

Середнє значення селективності мембрани за іонами, що зумовлюють твердість води:

$$\varphi = 8{,}75\ \%. \quad (5)$$

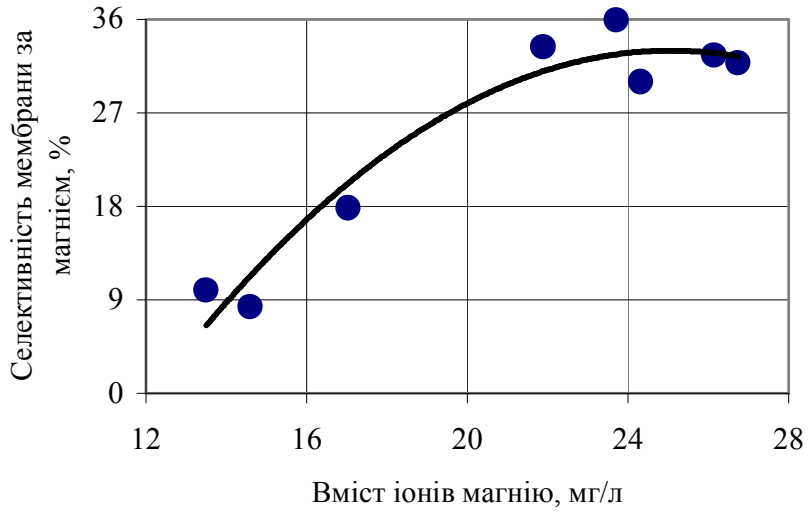

Рисунок 3 – Залежність селективності мембрани за магнієм від його вмісту у вхідній рідині.

Як видно із рисунка 5, значення усередненої селективності мембрани за іонами, що зумовлюють твердість води в залежності від зміни початкової твердості води змінюються незначно і для подальшого аналізу приймаємо селективність постійною.

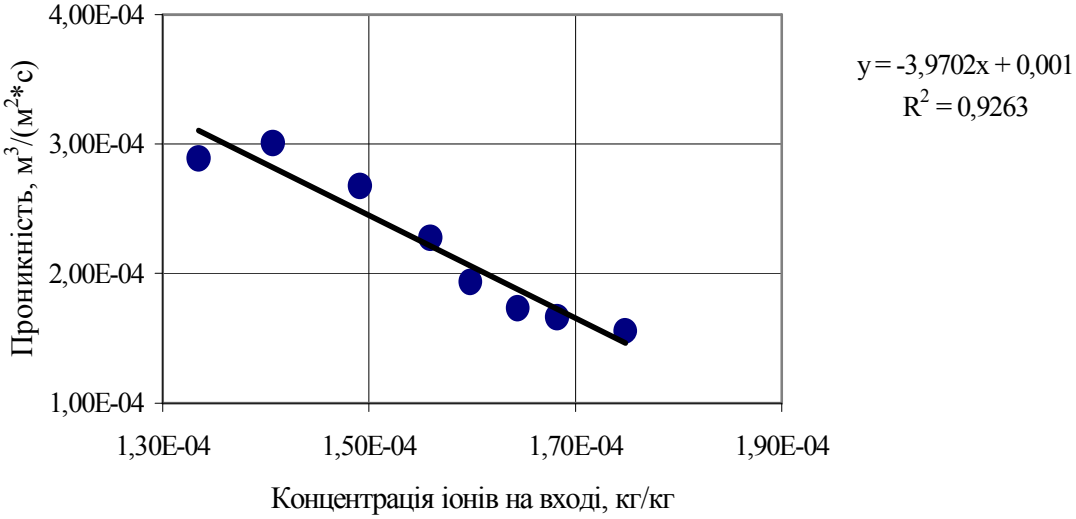

Рисунок 4 – Залежність селективності мембрани за іонами, що зумовлюють твердість води від їх вмісту у вхідній рідині.

Також було отримано залежність проникності мембрани від початкової концентрації іонів, що зумовлюють твердість води (рисунок 5).

З рисунка 5 видно, що залежність проникності від початкової концентрації розчину, що подається на розділення, є лінійною.

В результаті обробки даних за допомогою програмного пакету Microsoft Excel 97 було визначено рівняння даної залежності з величиною достовірності апроксимації:

$$R^2=0.9263.$$

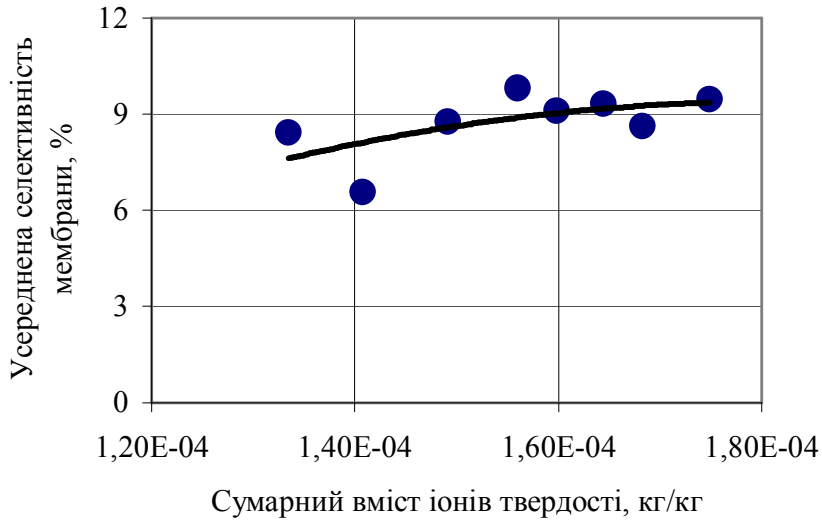

Рисунок 5 – Залежність проникності мембрани від початкової концентрації іонів, що зумовлюють твердість води.

Таким чином, залежність проникності мембрани моделі MM-NFF 45/75 виробництва Manufactured for Topmay Global Inc. від початкової концентрації іонів кальцію і магнію, що зумовлюють твердість води, описується рівнянням:

$$G = G_0 - c \cdot x_1 = 0.001 - 3.9702 \cdot x_1 . \qquad (6)$$

Отже, в результаті проведених досліджень було встановлено можливість використання методу зворотного осмосу для пом'якшення природних вод. Даний метод можна реалізовувати при порівняно невисоких тисках близько 0,4 МПа з використанням мембрани моделі MM-NFF 45/75 виробництва Manufactured for Topmay Global Inc. Визначені в результаті експериментальних досліджень основні характеристики мембрани моделі MM-NFF 45/75 виробництва Manufactured for Topmay Global Inc. дозволять провести подальше дослідження процесу зворотно-осмотичного пом'якшення води, встановити оптимальні параметри проведення процесу.

Література

1. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. – М.: Химия, 1975. - 232с.
2. Техническое описание, руководство по експлуатации лабораторно - промышленного мембранного апарата для ультра и микрофильтрации в тангенциальном потоке – Николаев.: Помпа, 1992. – 10с.
3. Методические указания по санитарно - микробиологическому анализу воды поверхностных водоемов. – Москва.: Министерство здравоохранения СССР, 1981– 34с.
4. ГСанПиН №136/1940 "Вода питьевая. Гигиенические требования к качеству воды централизованного водоснабжения".

Одержано 20.04.2006 р.