

Технология за кондициониране на природни води преди мембранната им обработка

Диляна Звездова, Станислава Павлова

Conditioning technology for natural water treatment before their membrane treatment: A semi-industrial technological water conditioning plant is created in order to treat the natural water for reverse osmosis, nanofiltration or ultrafiltration treatment. The experimental results show that the technological scheme is suitable for the purpose defined. The water produced should be treated by means of membrane plants without any probability to block membrane surfaces by scaling or fouling phenomenon.

Key words: Membrane Scaling, Fouling Phenomenon, Organic Humus Substances, Natural Water, Reverse Osmosis, Nanofiltration, Ultrafiltration

ВЪВЕДЕНИЕ

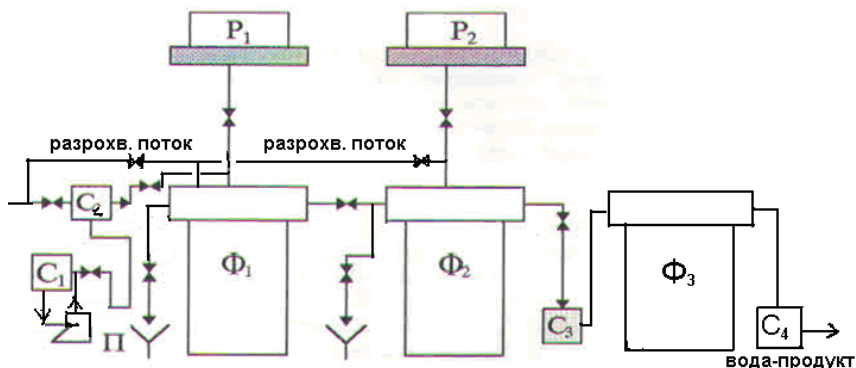
За ефективната и стабилна работа на мембранните инсталации е необходимо постъпващата в тях вода да бъде подложена на предварителна обработка с оглед постигане на необходимите изисквания за предочистена вода на съответния вид мембрани. Най-трудно се постигат нормираните стойности по отношение на показателите общо желязо и манган. Остатъчното съдържание на желязо във водата, постъпваща в мембранната инсталация, не трябва да превишава $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [1,2]. При наличие обаче във водата на разтворен и колоиден SiO_2 и хуминови киселини (последните присъстват неизменно в природните води), концентрацията на желязо трябва да бъде снижена до $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. В противен случай върху мембраните се образуват плътни, трудно отделящи се утайки от смесените оксиди на силиция и желязото, включващи и колоидни формации от хумусни вещества (хуминови и фулвокиселини). Остатъчното съдържание на манган в предочистената вода не трябва да превишава $30\text{--}50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, а за инсталации с полиамидни мембрани тип "кухо влакно" не се препоръчва да се подава вода със съдържание на манган над $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [3,4,5].

От направеното проучване на световния опит по прилагането на различни методи за кондициониране на природни води преди мембранната им обработка е установено, че използваните йонообменни методи за тази цел най-често включват само катиониране на водата (предимно натрий катиониране). От предварителни наши лабораторни експерименти [3,4] е установено, че йонообменният метод натрий-хлор йониране показва по-добри възможности за постигането на тази цел. Чрез този метод освен омекотяването на водата посредством Na-катиониране със силнокисел катионит, чрез второ хлоранионитово звено се осъществява и декарбонизация. Паралелно с това се отстраняват достатъчно успешно и съдържанията на колоиднодиспергирани онечиствания от SiO_2 и хумусни субстанции (хуминови и фулвокиселини).

ИЗЛОЖЕНИЕ

В настоящите изследвания предходни наши лабораторни експерименти са продължени на полупромишлена инсталация, състояща се от (фиг.1): три звена (Φ_1 , Φ_2 и Φ_3), заредени съответно със: силнокисел катионит Wofatit KPS в натриева форма; силноосновен анионит Wofatit SZ-30 в хлоридна йонна форма; адсорбиционно звено заредено с органичен синтетичен полимерен адсорбент Amberlite XAD-4 [6] или гранулиран органичен биополимер хитозан [7]; резервоар за обработваема моделна вода C_1 ; подкачваща помпа П; смесител C_2 ; резервоар за обработена натрий-хлор йонирана вода C_3 ; резервоари за регенерационен разтвор P_1 и P_2 и резервоар за йонитно-сорбционно обработена вода C_4 . Филтрационните съоръжения са с конструкция, която позволява всички потоци (обработваем,

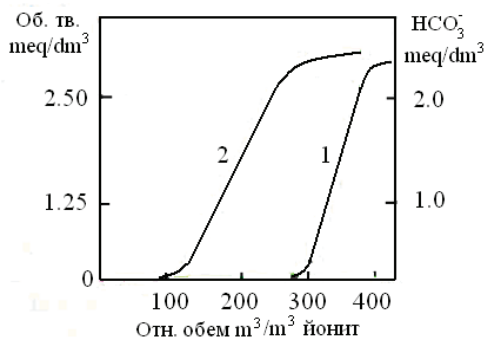
разрохкващ и реагентно-регенерационен) да се въвеждат само в горната глава на филтрационния корпус [9,10,11].



Фиг.1.Технологична схема на полупромишлена инсталация за йонитно-сорбционно обработване на вода подлежаща за мембранна обработка: С₁- резервоар за моделна вода; С₂- смесител за обработваема вода; С₃- резервоар за натрий-хлор йонирана вода вода; С₄- резервоар за йонитно-сорбционно обработена вода (продукт).

Техническите и експлоатационни данни на инсталацията за натрий-хлор йониране са дадени в Таблица 1. Контролираните показатели за обработваната вода са: обща твърдост 3.5 meq/dm³; хидрогенкарбонатни йони 2.4 meq/dm³; общо желязо 142 μg/dm³; манган 68 μg/dm³; хуминови киселини 3.20 mg/dm³; нитратни йони 40 mg/dm³; перманганатна окисляемост 2.1 mgO₂/dm³.

За един работен филтроцикъл през инсталацията са пропускани 400 относителни обема вода, подавана чрез помпа П с дебит 33 dm³/h.



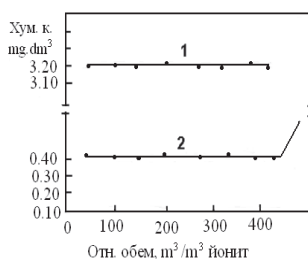
Фиг.2. Изменение на общата твърдост и хидрогенкарбонатните йони в натрий-хлор йонираната вода по време на филтроцикъл: 1-обща твърдост; 2-съдържание на хидрогенкарбонати

От фиг.2 се вижда, че до 290÷300 относителни обема се получава дълбоко омекотена вода (фонова обща твърдост ≤ 0.03 meq/dm³), а до 100 относителни обема – дълбоко декарбонизирана вода (фонова концентрация на хидрогенкарбонатни йони $\leq 0,1$ meq/dm³).

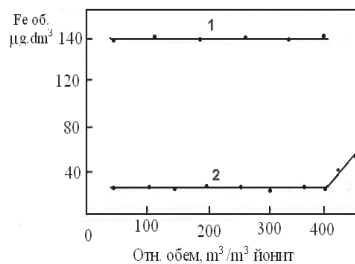
Следователно, получаваната натрий-хлор йонирана вода (до 300 отн. обема) може да се използва за директно подаване към мембранните инсталации без опасност от „scaling” (отложения от трудноразтворими съединения като CaCO_3 , CaSO_4 и др.) върху мембраните. Съществува обаче технологична опасност, охранващата ги омокотена и декарбонизирана вода да съдържа евентуално свободен хлор, неразтворими колоиднодисперсни хумусни онечиствания, колоидно желязо и други, които биха компрометирали продължителността на технологичния живот на мембраните. Това определя необходимост от финална адсорбционна обработка. Поради това съображение в изследваната полупромишлена технологична система като последно е включено адсорбционното звено Ф₃. Получените резултати са отразени чрез изменение хода на кривите от фиг. 2,3 и стойностите в Табл. 1.

Таблица 1. Технически и експлоатационни данни на полупромишлена инсталация за натрий-хлор йониране на водата

Вид на параметъра	Стойност
1. Производителност	$Q = 100 \text{ dm}^3/\text{h}$
2. Омекотяване до	$\text{OT} \leq 0.03 \text{ meq/dm}^3$
3. Декарбонизиране до	$\text{HCO}_3^- \leq 0.2 \text{ meq/dm}^3$
4. Обезжелезяване до	$C_{\text{Fe}} \leq 50 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$
5. Обезманганяване до	$C_{\text{Mn}} \leq 10 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$
6. Йонитни и адсорбционни филтри	3 броя
7. Диаметър на филтрите	$D = 200 \text{ mm}$
8. Обем на йонообменната смола	
- Вофатит KPS	$V = 20 \text{ dm}^3$
- Вофатит SZ-30	$V = 20 \text{ dm}^3$
9. Обем на адсорбента	$V = 20 \text{ dm}^3$
10. Работен период	$T = 70 \text{ h}$
10. Възстановителен период	$T = 2 \text{ h}$

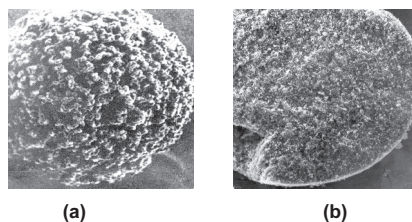


(а.)

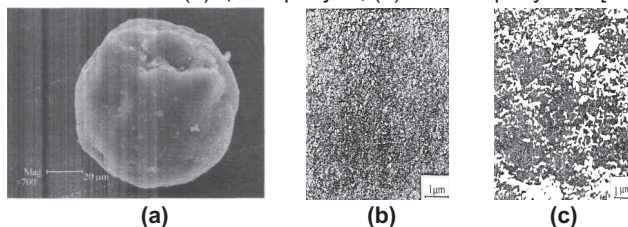


(б.)

Фиг.3. Изменение в концентрацията на хуминови киселини и общо желязо в обработваемия воден поток (йонитно-сорбционно обработваната вода) по време на филтроцикъл: (а) за хуминови к-ни; (б) за общо желязо; 1-обработена само чрез натрий-катиониране; 2-при йонитно-сорбционно обработена вода по време на филтроцикъл



Фиг.4. Сканиращи електронномикроскопски фотографии на йонообменна смола Wofatit SZ-30: (a) цяла гранула; (b) лом от гранулата [13]



Фиг.5. Сканиращи електронномикроскопски фотографии на: (a) хитозан- Fe_3O_4 гранула; (b) Amberlite XAD 4.; (c) Wofatit SZ-30 [13]

От експерименталните резултати, представени графически на фиг. 3 и 4 се вижда значителното намаляване в концентрации на колоиднодиспергираните хуминови киселини и общо желязо (доминиращо колоидно и частично йонно диспергирано). За намаляване съдържанието на колоидно диспергираните субстанции във водата основна технологична роля има наличието в технологичната схема на силноосновен полиретикуларен (мезопорьозен) анионит Wofatit SZ-30 и финалното адсорбционно звено, зареждано със синтетичен полимерен адсорбент Amberlite XAD-4 или биополимерен хитозан. Вероятно основната част от колоиднодисперсните хумусни онечиствания и колоидно желязо (които почти безнаказано преминават през омекотяващото силнокисело катионитово звено) се задържа в силноосновния полиретикуларен мезопорьозен [6] анионит Wofatit SZ-30 и финално в полиретикуларния мезопорьозен синтетичен полимерен адсорбент (без йоногенни групи) Amberlite XAD-4, както и в природния биополимерен адсорбент хитозан, (който е алтернативно заменящ първия). В натрий катионитовото звено практически хуминовите киселини не се задържат, а от желязото (общо) в това звено се задържа само тази част, която е в йонно-разтворено състояние. В природните води основната част от желязото е под форма на колоидни формации. За това свидетелстват и данните от фиг. 3b, от която се вижда, че силнокиселият катионит задържа само около 7% от общото желязо, което е йонно-разтворената част от него. Силноосновният анионит задържа около 76% от остатъчното желязо (съдържащото се във входната за това звено натрий катионирана вода). Оставащото евентуално след анионитовото звено колоидно желязо и всички останали колоидни компоненти се отстраняват финално чрез последното по пътя на водния поток адсорбционно звено Φ_3 .

Следва да отбележим, че включването на технологичното звено Φ_2 , заредено със силноосновния анионит не се обуславя основно от неговата анионообменна декарбонизационна функция, а най-вече от сорбционната му функционалност, чрез която значително се отстраняват колоидно диспергираните хумусни вещества и желязо. Това е така, тъй като след като от водата са отстранени йоните на твърдостта, декарбонизацията няма особена значимост за преодоляване на т.н. „scaling” феномен. Основната технологична значимост на анионитното звено Φ_2 е способността му да отстранява в твърде голяма степен колоидните онечиствания от

водата. Задържащият афинитет на силноосновния анионит Wofatit SZ-30 се базира както основно на процеса хемосорбция, поради наличните в неговата химична структура аминогрупи, така и на обособената му физическа (истинска) порьозност (респ. специфична адсорбционна повърхност) (фиг. 4,5) с размери, подходящи да задържат сорбционно колоидните онечиствания от водата (аналогично на акт. въглен). Базиран на този предполагаем механизъм за отстраняване на колоидите, авторите считат, че изследванията следва да продължат в аспект оценка склонността на този анионит да се регенерира многократно, успешно възстановявайки своя йонообменен и адсорбционен капацитет. Предполага се, че стопроцентова регенерация ще бъде комплицирана, поради особено силния афинитет за свързване на коментираните колоиди с четвъртичните аминогрупи [14] от химическата структура на анионита.

Експериментално е установено чрез полупромишлена водообработваща инсталация, че чрез така създадената технология, получаваната натрий-хлор йонирана и адсорбционно обработена вода-продукт е със средно съдържание на общо желязо и хуминови киселини е $\leq 28 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Следователно получаваната чрез този йонообменно-сорбционен метод природна вода напълно отговаря на изискванията по този показател за нейната последваща мембранна обработка. Същото се отнася и за другите контролирани показатели в тази вода (концентрацията на нитратни йони и манган са под откриваемия минимум). За коментираните дотук показатели, това е валидно за 400 относителни обема обработена вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведени са изследвания върху възможността за прилагане на йонообменния метод натрий-хлор йониране в технологичната схема за предварителна обработка на водата преди постъпването ѝ в инсталациите за обратна осмоза или електродиализа.

Експериментите, проведени на полупромишлена инсталация за натрий-хлор йониране и адсорбция, показват, че получаваната вода отговаря на всички изисквания за водата на вход на мембранните инсталации. Тази вода е омекотена, декарбонизирана, а от нея са отстранени в достатъчно висока степен колоидните формации, съдържащи хуминови киселини, желязо и манган. Това дава основание, йонообменният метод натрий-хлор йониране, комбиниран с адсорбция, да бъде препоръчан като подходяща технология за предварително кондициониране на природни води преди мембранната им обработка. Този технологичен подход елиминира в голяма степен вероятността от т.н. "scaling" и "fouling" феномени при мембранните методи за водообработка.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Vera I. Ind. Water Engineering, 17, 2001, 22-29.
- [2] Beach W. A., A. C. Epstein. Ind. Water Engineering, 3, 2002, 13-17.
- [3] Pavlova St., Iv, Dobrevski. Acta hydrochimica et hydrobiologica, 21,3,1993, 173-176.
- [4] Павлова, Ст., Сб. Научни трудове на Русенския университет-2011, 50, 9.1, 126-130.
- [5] Daniels T., Power, 45, 2001, 126-130.
- [6] Звездов А., Дисертационен труд, София, 1983.
- [7] Zvezdova D., A. Zvezdov, Science & Technologies, 50, 9, 2011 Technical studies, 29-33.
- [8] Zvezdova D., St.Stoeva, Z. Mustafa, R. Milina, A. Zvezdov, Proceed. Ruse Univ.-2012, 51, 9.1, 90-95.
- [9] Звездов А. Патент BG 67 Y 1 B 01 D 24 / 12, 1997.
- [10] Звездов, А. Патент BG 234 Y 1 C 02 F 1/42, 1999.

[11] Zvezdov, A., D. Zvezdova,. Science & Technologies, 49, 9, 2010, Technical studies, 27-32.

[12] Звездов, А.,Сб. Научни трудове на Русенския университет-2009, 48, 9.1, 82-86.

[13] Звездова Д., Годишник на университет” Проф.д-р Асен Златаров”- Бургас, 2012, VLI(1), 42-47.

[14] Добревски Ив., Йонообменни процеси и материали, изд. „Техника”, София, 1989.

За контакти:

Доц. д-р Станислава Павлова, Катедра “Технология на водата, неорганичните вещества и силикати”, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, тел.: 056/858 447, e-mail: stpavlova@mail.bg

Докладът е рецензиран