

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ЖЕЛЕЗА

К.И. Мачехина, Л.Н. Шиян, Е.А. Тропина, А. Клупфель*

Томский политехнический университет

E-mail: lab024@yandex.ru

*Университет Карлсруэ, Германия

E-mail: a.klupfel@kit.edu

С использованием мембранного модуля изучены процессы ультра- и нанофильтрации коллоидных растворов, содержащих растворимые органические вещества, ионы железа и кремния. Установлено, что для природных вод, не содержащих ионы кремния, целесообразным является использование ультрафильтрационной мембраны GR81PP, а для вод, содержащих ионы кремния, нанофильтрационные мембраны типа NF90 и NF270. Рассчитаны значения селективности мембран по отношению к ионам железа, кремния и органическим веществам. Предположено, что процессы ультра- и нанофильтрации могут быть использованы в качестве стадии доочистки для подземных вод Западной Сибири.

Ключевые слова:

Коллоидные растворы, ультрафильтрация, нанофильтрация, селективность мембран, проницаемость.

Key words:

Colloidal solutions, ultrafiltration, nanofiltration, selectivity of membranes, permeability.

Ранее в работах авторов [1, 2] было показано, что железосодержащие подземные воды Западной Сибири можно разделить на два типа.

Первый тип — это воды гидрокарбонатного состава, в которых железо находится в виде гидрокарбоната. Такие воды характерны для г. Томска и Томского района.

Второй тип — воды, в которых кроме железа в виде гидрокарбоната присутствуют растворенные органические вещества гумусового происхождения. Данные воды характерны для северных районов Томской области.

Основными критериями, отличающими воду первого и второго типов, являются концентрации гидрокарбонатов, солей жесткости и значения перманганатной окисляемости.

Для получения питьевой воды из воды первого типа успешно применяется классическая схема водоподготовки, которая включает аэрацию, sedimentацию и фильтрацию [3]. Использование традиционных способов водоподготовки для воды второго типа не всегда позволяет обеспечить необходимое качество воды. Это обусловлено особенностями скважинных вод этого типа, а именно способностью к образованию коллоидных растворов. Растворы устойчивы к физико-химическим воздействиям, не разрушаются в процессе водоподготовки по классической схеме и значительно снижают производительность современных установок [2, 4].

Исследование коллоидно-химических свойств природных систем с целью прогнозирования технологий очистки сложны ввиду нестабильности химического состава воды. Поэтому для получения достоверной информации и выработки рекомендаций о возможности использования процессов ультра- и нанофильтрации в технологиях водоподготовки, работу выполняли на модельных растворах, аналогичных по составу природным водам.

На основании мониторинга подземных вод Томской области, табл. 1, можно выделить примеси, которые являются наиболее значимыми в формировании коллоидных растворов.

Во-первых, это железо, которое в подземных водах находится в виде иона Fe (II). В процессе окисления образуется малорастворимый гидроксид железа (III) в виде классического коллоида, свойства которого хорошо изучены [5].

Во-вторых — органические вещества, концентрация которых отражена в таблице в строке «перманганатная окисляемость» («ПО»), которые способствуют образованию стабильных железосодержащих коллоидных систем.

В-третьих — соединения кремния, которые также могут участвовать в образовании коллоидных соединений, как с ионами железа, так и с органическими веществами.

Для создания модельного раствора были выбраны компоненты, способные образовывать в водной среде коллоиды, а именно железо, кремний и органические вещества.

Целью данной работы является изучение процессов ультра- и нанофильтрации с использованием мембранного модуля и оценка эффективности удаления коллоидных частиц железа.

Методика эксперимента

Для приготовления модельного раствора, содержащего ионы железа, кремния и органические вещества использовали методику [6]. Концентрация ионов железа составила 5,6 мг/л, кремния — 20 мг/л, а концентрация органических веществ, измеренная с помощью анализатора общего органического углерода «Sievers 820» — 2,2 мг/л.

Содержание железа и кремния в растворе определяли с использованием плазменного оптического эмиссионного спектрометра ICP-OES фирмы

Таблица 1. Химический состав подземных вод Томской области

Место отбора пробы	п. Нарым	п. Дзержинский	п. Аникино	п. Коларово	п. Майское	п. Белый Яр
Ед. изм.	мг/л					
HCO_3^-	242,8	465,0	560,0	480,0	562,0	268,0
ПО ($\text{мгO}_2/\text{л}$)	4,5	2,2	1,4	2,8	6,3	3,8
$^{\circ}\text{Ж}$	2,98	7,21	7,16	6,39	7,35	1,31
Al	0,11	0,119	0,04	9,14	0,045	0,04
Ba	0,3	0,436	0,47	0,86	0,35	0,1
B	0,6	0,418	0,31	0,18	0,3	0,19
Fe	8,7	10,41	5,6	14,5	5,98	21,7
Cd	0,003	0,003	0,0009	0,0009	0,001	<0,005
K	4,3	3,71	2,54	21,2	3,45	0,9
Ca	65,7	145,3	111,1	96,8	68,4	15,5
Co	0,0036	0,004	0,002	0,01	<0,001	0,0006
Si	19,06	6,8	8,19	19,8	12,4	10,7
Mg	17,6	12,54	16,52	15,1	27,5	2,7
Mn	0,1	1,122	0,27	1,28	0,028	0,76
Cu	0,8	0,896	0,28	0,3	0,3	0,21
Mo	0,02	0,01	0,005	0,005	0,12	0,0048
Na	2,76	1,25	1,52	1,96	2,68	0,25
Ni	0,2	0,1731	0,06	0,076	0,058	0,045
Sn	0,19	0,01	0,084	0,09	0,079	0,06
Pb	1,19	1,06	0,49	0,53	0,2	0,24
Sr	1,06	1,15	1,906	0,8	1,14	0,12
Cr	0,03	0,03	0,012	0,04	0,007	0,004

Varian. Водородный показатель определяли с помощью многофункционального аппарата WTW Multi-line P4. Распределение частиц по размерам и значения ζ -потенциала в модельных растворах исследовали с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments), позволяющим по динамическому рассеянию света измерять размеры частиц в диапазоне 0,6...6000 нм. Возможность использования оборудования была представлена Университетом Карлсруэ (Германия).

В качестве экспериментальной установки для фильтрования выбрана установка, состоящая из двух мембранных ячеек фирмы Millipore (США),

работающих параллельно, и бака вместимостью 15 л. Блок-схема и фотография фильтрационной установки представлена на рис. 1.

Для нанофильтрации использовали мембраны NF90, NF270, а для ультрафильтрации – GR81PP и GR95PP фирмы Film Tec.

Результаты и их обсуждение

Для выбора технологии водоподготовки необходимым условием является определение размеров коллоидных частиц. Этот параметр позволяет выбрать фильтрующие системы для удаления коллоидных частиц железа.

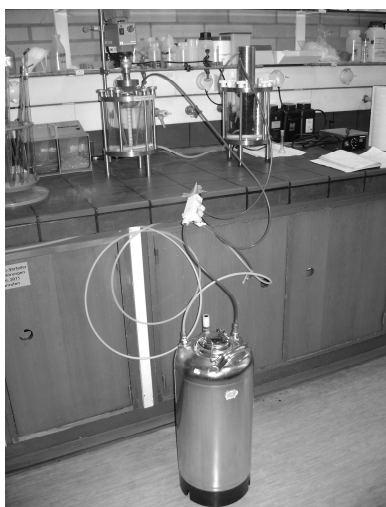
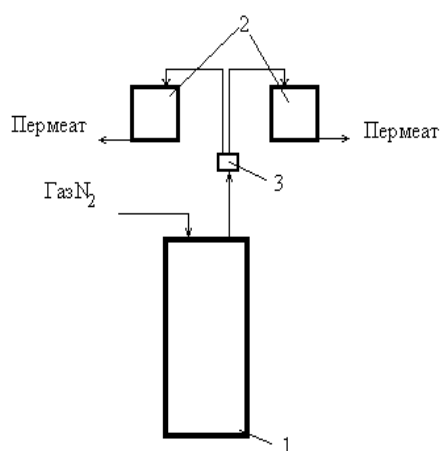


Рис. 1. Блок-схема и фотография фильтрационной установки: 1) бак с раствором; 2) мембранная ячейка с мешалкой; 3) переключатель потоков

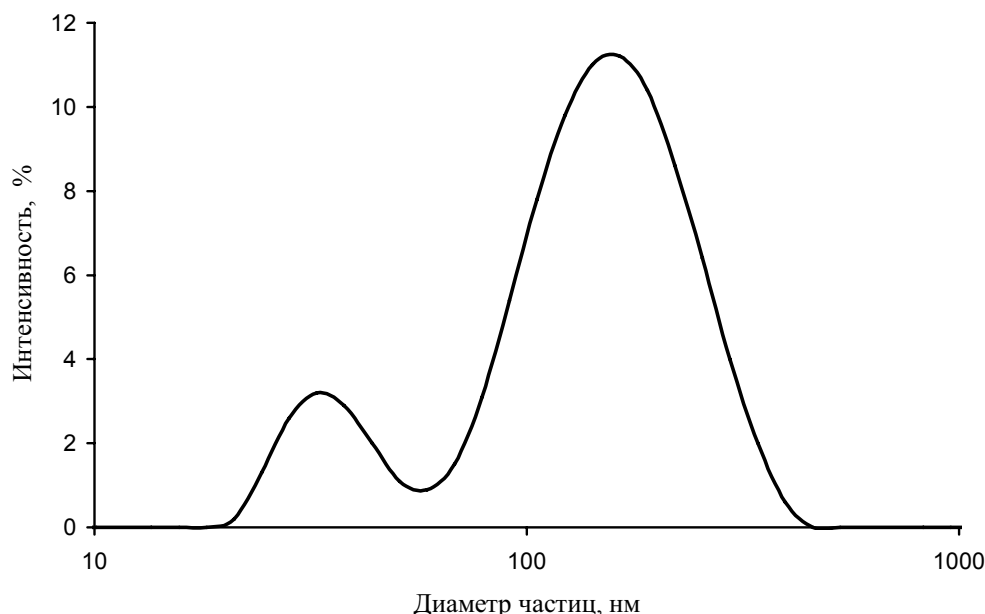


Рис. 2. Зависимость распределения коллоидных частиц по размерам в модельном растворе

Установлено, что в модельных коллоидных растворах содержатся частицы двух типов с максимумами распределения 33 и 165 нм (рис. 2).

Наличие частиц малого размера предъявляет особые требования к системе фильтрования. Одним из параметров оценки эффективности фильтрования является селективность мембран R . Для расчета селективности мембран по отношению к ионам железа, кремния и органическим веществам необходимы данные об изменении их концентраций. Геометрия мембранного модуля, рис. 1, не позволяет проводить измерение концентраций, поэтому для оценки селективности использовали уравнение материального баланса:

$$C_{\text{ячейка}(t)} = C_{\text{ячейка}(t-1)} + \frac{V_t}{V_{\text{ячейка}}} (C_{\text{исх}(t_0)} - C_{\text{перм}(t)}),$$

где $C_{\text{перм}(t)}$ — концентрация ионов железа, кремния и органических веществ в потоке пермеата во время t , мг/л; $C_{\text{ячейка}(t)}$ и $C_{\text{ячейка}(t-1)}$ — посчитанная концентрация этих же компонент в мембранной ячейке над мембраной во время t и $t-1$, мг/л; V_t — объем пермеата в момент времени t , л; $V_{\text{ячейка}}$ — объем мембранной ячейки, л; $C_{\text{исх}}$ — исходная концентрация компонент в растворе, мг/л.

Используя экспериментальные данные об измерении концентраций, рассчитывали селективность мембран по формуле:

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{перм}(t)}}{C_{\text{ячейка}(t)}} \right) \cdot 100 \, \%.$$

В табл. 2 приведены зависимости изменения селективности нанофильтрационных мембран NF90 и NF270 от времени фильтрации.

Из табл. 2 видно, что для нанофильтрационной мембраны NF90 наблюдается самая высокая се-

лективность по отношению ко всем компонентам раствора. Скорость фильтрования для этой мембраны составляет 7,5 л/(ч·м²·бар), что значительно ниже, чем для мембраны NF270, для которой скорость фильтрования составляет 10,8 л/(ч·м²·бар). Для природных вод, в которых концентрация ионов кремния не превышает 10 мг/л (нормативное значение) и не требуется высокая производительность установок водоподготовки, для удаления коллоидных частиц рекомендуется использование мембранных модулей с типом мембран NF270. Для природных вод, в которых концентрация ионов кремния превышает нормативные значения, рекомендуется использовать мембрану NF90.

Таблица 2. Изменение селективности нанофильтрационных мембран во времени

Мембрана	Время фильтрования, мин	Селективность мембраны, %		
		Ионы железа	Ионы кремния	Органич. вещества
NF90	10	100	88	94
	20		88	96
	30		89	96
	70		89	97
	120		90	97
NF270	10	100	32	95
	20		31	95
	30		30	96
	70		28	97
	120		26	97

В табл. 3 приведены зависимости селективности ультрафильтрационных мембран GR95PP и GP81PP от времени фильтрации.

Из табл. 3 видно, что при рассмотрении эффективности работы ультрафильтрационных мембран GR95PP и GP81PP, селективность мембраны

Таблица 3. Изменение селективности ультрафильтрационных мембран во времени

Мембрана	Время филь- трования, мин	Селективность мембраны, %		
		Ионы железа	Ионы кремния	Органич. вещества
GR95PP	10	99	12	82
	20	99	12	83
	30	99	13	84
	70	99	15	86
	120	99	16	87
GR81PP	10	100	9	80
	20	100	9	82
	30	100	9	84
	70	100	11	87
	120	100	13	89

GR81PP по отношению к ионам кремния составляет всего (9...13) %. Следует отметить высокую скорость фильтрования, которая составляет 15 л/(ч·м²·бар). В технологических процессах, где скорость фильтрования мембран является одной из величин, определяющих производительность установок водоподготовки, для природных вод, не содержащих ионы кремния, целесообразно использование ультрафильтрационных мембран. Процессы ультрафильтро-

вания по сравнению с нанофильтрацией являются менее энергозатратными, что связано с трудностью прохождения высокомолекулярных растворов через нанофильтрационные мембраны.

Выводы

1. Изучены процессы ультра- и нанофильтрования коллоидных растворов, содержащих ионы железа, кремния и органические вещества. Показано, что для доочистки подземных вод Западной Сибири могут быть использованы мембранные модули.
2. Установлено, что для коллоидных растворов, не содержащих ионы кремния, целесообразным является использование ультрафильтрационной мембраны GR81PP с проницаемостью 15 л/(ч·м²·бар), а для природных вод, содержащих ионы кремния – мембраны NF90 с проницаемостью 7,5 л/(ч·м²·бар).

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России в 2009–2013 гг.», реализация мероприятия «Проведение научных исследований научными группами под руководством кандидатов наук» (ГК № П270 от 23.07.2009 г.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Видяйкина Н.В., Фриммел Ф.Х., Метревели Г. Коллоидные системы подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2006. – Т. 309. – № 6. – С. 27–31.
2. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А. Особенности измерения цветности подземных вод Западно-Сибирского региона // Водоснабжение и санитарная техника. – 2010. – № 6. – С. 40–44.
3. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А. Цветность подземных вод Западно-Сибирского региона // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 54–58.
4. Тропина Е.А. Аппаратурно-технологическая система получения питьевой воды из подземных источников Западно-Сибирского региона: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2007. – 20 с.
5. Шелудко А. Коллоидная химия. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
6. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А., Савельев Г.Г., Метревели Г., Делай М. Коллоидно-химические свойства соединений железа в природных водах // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 28–33.

Поступила 07.07.2010 г.