
МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ СИСТЕМ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

А.П. Андрианов, А.Г. Первов *)

МГСУ

*)ФГУП НИИ ВОДГЕО

Важными задачами при разработке и эксплуатации мембранных ультрафильтрационных установок являются: прогнозирование снижения производительности мембран с течением времени и выбор оптимальных параметров работы для обеспечения максимальной производительности. Для наиболее рационального использования ультрафильтрационной системы необходимо выбрать такие параметры процесса фильтрации и гидравлической промывки, при которых полезная производительность системы будет максимальной, а капитальные и эксплуатационные затраты – минимальными. В работе представлен анализ современных моделей, описывающих процессы накопления и удаления загрязнений на ультрафильтрационных мембранах и удаления загрязнений при проведении обратных промывок. На основании проведенных экспериментальных работ определены зависимости снижения производительности мембран с течением времени от количества накопленных в процессе эксплуатации загрязнений на мембранах. Экспериментально изучены процессы накопления осадков на мембранах и их удаление во время обратных промывок. В зависимости от содержания в воде загрязнений во взвешенной и коллоидной форме проведен подбор оптимальных параметров эксплуатации: продолжительность прямого фильтрации и обратной промывки. Разработана экспериментальная экспресс-методика, позволяющая для поверхностных вод определить гидравлические свойства осадка, дать прогноз снижения производительности мембран с течением времени, а также подобрать оптимальные значения параметров эксплуатации.

Ключевые слова: ультрафильтрация, загрязнение, обратная промывка, прогноз снижения производительности, биологическое загрязнение мембран, накопление осадка, удаление загрязнений.

Most important problems we meet when ultrafiltration unit is developed and operated are prediction of product flow decrease with time and determination of optimum operational parameters that provide maximum production rate. To operate UF efficiently we have to find such parameters of direct filtration and backwashing to ensure maximum production rate with minimum capital and operational costs. The article presents modern mechanisms that describe accumulation of foulants on ultrafiltration membrane surface and its removal from membrane surface during backflushing. Basing on experimental results, dependencies of product flow decrease with time on amount of foulant accumulation and removal are experimentally investigated and described. Depending on colloidal and suspended matter content in the feedwater optimum values of operational parameters, such as direct filtration time and backflush duration are determined. Prognostic techniques are developed, with account to biofouling process on membrane surface. An express-tool is suggested to determine hydraulic properties of fouling layer to provide production rate prognosis and to offer optimum values of operational parameters.

Keywords: ultrafiltration, fouling, backwashing, prediction of product flow decrease, biofouling, foulant accumulation, removal of foulants.

1. Введение

Во всем мире ультрафильтрация находит все большее применение как метод очистки и предочистки для получения питьевой и технической воды, и в настоящее время этот метод уже не вызывает сомнений в своей эффективности и конкурентоспособности.

Ультрафильтрация – мембранный процесс, занимающий по своим селективным характери-

стикам промежуточное положение между нанофильтрацией и микрофильтрацией. Ультрафильтрационные мембраны эффективно извлекают из воды тонкодисперсные и коллоидные примеси, высокомолекулярные вещества, водоросли, одноклеточные микроорганизмы, цисты, бактерии и вирусы. Вместе с тем, они практически не задерживают растворенные в воде соли, что позволяет сохранить естественный солевой состав природной воды.

Принцип ультрафильтрационной технологии очистки природных вод заключается в периодическом удалении с помощью гидравлических промывок загрязнений, задержанных мембраной в процессе фильтрования. Если при эксплуатации нанофильтрационных установок накопившиеся в процессе работы на поверхности мембран осадки удаляются с помощью химических промывок (т. е. с применением реагентов), то при эксплуатации ультрафильтрационных мембран удаление загрязнений с поверхности мембран производится «обратным током», как у фильтров с зернистой загрузкой. Поэтому «безреагентная» технология ультрафильтрации считается во всем мире «технологией будущего» [1–3].

Высокий уровень очистки, достигаемый с помощью ультрафильтрации, позволяет рассматривать этот метод как альтернативу традиционным процессам осветления, фильтрования и обеззараживания. Отличительная особенность современных мембранных установок – это компактность, простота монтажа и эксплуатации.

В настоящее время наибольшее распространение получили ультрафильтрационные аппараты с капиллярными мембранами и аппараты рулонного типа. Каждой конструкции присущи свои достоинства и недостатки.

Рулонные элементы изготавливаются из плоских мембран, в которых для формирования напорного и фильтратного каналов используются различные дренажные материалы – сетки. Эти аппараты просты в эксплуатации, обеспечивают высокую плотность упаковки мембран (до $1200 \text{ м}^2/\text{м}^3$), легко промываются, достаточно устойчивы к загрязнению и к гидравлическим нагрузкам, позволяют легко проводить замену

неисправных элементов. Устройство и работа рулонных элементов показаны на рис. 1.

С развитием ультрафильтрации вновь возник интерес к аппаратам с капиллярными мембранами (рис. 2). Капиллярные мембраны представляют собой тонкие полимерные трубки диаметром 0,7-2,0 мм, фильтрование может вестись изнутри-наружу или снаружи-вовнутрь. Капиллярные мембраны специально

разработаны для осветления природных вод и отличаются от полых волокон большим диаметром трубки – 0,8-2,0 мм и, следовательно, обладают большей сопротивляемостью к забиванию внутренних напорных каналов мембран. Они характеризуются довольно высокой плотностью «упаковки» мембран (площадь мембран в одном модуле составляет $50\text{-}60 \text{ м}^2$), высокими удельными потоками и хорошей гидродинамикой внутри волокон при работе в режиме фильтрования «изнутри-наружу». Одним из недостатков капиллярных мембран является их склонность к сплющиванию при высоких значениях давления снаружи волокон. Плотность упаковки таких мембран в элементах также достаточно велика ($500\text{-}800 \text{ м}^2/\text{м}^3$).

Половолоконные и капиллярные модули работают с подачей исходной воды как внутрь волокон, так и снаружи. Последняя схема находит применение, в частности, в погруженных модулях, где процесс ведется не под действием избыточного давления, а под действием вакуума, который прикладывается к фильтратному тракту. Такая конструкция используется для обработки высокомутных и сточных вод.

В зависимости от режима течения жидкости в мембранном модуле существует три основные схемы работы ультрафильтрационных установок: с поперечным потоком (cross-flow), с рециркуляцией и частичным сбросом концентрата (feed-and-bleed) и с тупиковой фильтрацией (dead-end).

Основной недостаток первых двух схем – повышенные затраты электроэнергии на перекачивание жидкости, относительно высокий объем сбрасываемой воды, а также необходимость устройства

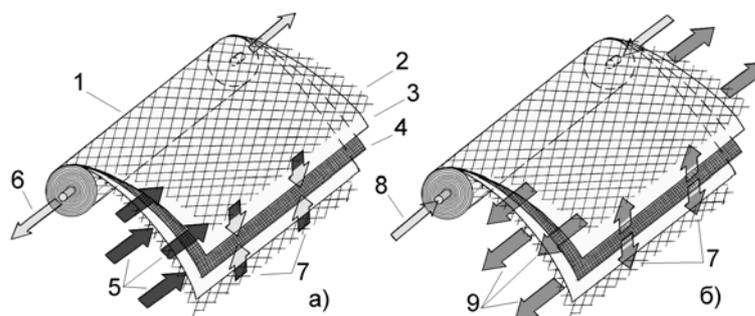


Рис. 1. Работа ультрафильтрационного модуля:
а - рабочий режим; б - режим промывки; 1 – исходная вода; 2 – фильтр; 3 – рулонный элемент; 4 – сброс концентрата; 5 – обратная промывка фильтратом.

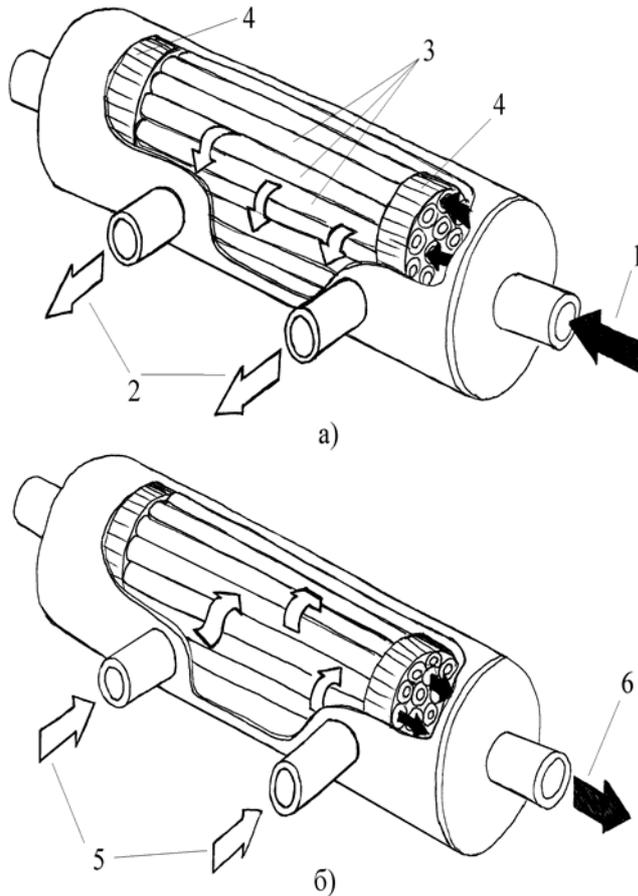


Рис. 2. Работа капиллярного модуля:
а - рабочий режим; б - режим промывки; 1 – исходная вода; 2 – фильтрат; 3 – полые волокна; 4 – эпоксидный блок; 5 – обратная промывка фильтратом, 6 – промывная вода.

рециркуляционных контуров. В схеме с тупиковой фильтрацией весь объем исходной жидкости профильтровывается через мембрану, а для удаления образовавшегося по поверхности мембраны слоя загрязнений используют регулярные обратные и прямые промывки. Прямая промывка служит для очистки напорного тракта мембранного модуля от взвешенных веществ и осуществляется путем кратковременного пропуска исходной воды с большой скоростью через мембранный аппарат со сбросом концентрата. Последняя схема получила широкое распространение, так как позволяет сократить расход воды на собственные нужды и уменьшить общее энергопотребление системы очистки воды.

Процесс обработки воды в этом случае выглядит следующим образом: исходная вода в течение 15–60 мин фильтруется через мембрану под давлением от 1 до 4 атм., после чего следует обратная промывка. Для этого часть очищенной воды под давлением подается в фильтратный

тракт в течение 20–60 с. Во время обратной промывки вода уносит с поверхности мембран слой накопившихся загрязнений.

В процессе эксплуатации производительность мембранных аппаратов постепенно уменьшается, так как на турбулизаторной сетке, на поверхности и на стенках пор мембран сорбируются различные вещества и осаждаются частички загрязнений, увеличивающие общее гидравлическое сопротивление мембранных аппаратов. Типичная зависимость производительности установки от времени приведена на рис. 3. На графике видно восстановление первоначального потока после промывок и медленное уменьшение производительности от цикла к циклу. Для восстановления первоначальной производительности несколько раз в год проводится химическая промывка мембранных аппаратов специальными кислотными и щелочными реагентами.

Процесс загрязнения мембран при обработке природных вод выглядит следующим образом: основной причиной падения производительности является отложение коллоидных и взвешенных частиц как органического, так и неорганического происхождения на поверхности и порах мембраны, сопровождающееся закупориванием пор и образованием слоя осадка. Вместе с этим происходит процесс сорбции органических веществ на материале мембраны, вызывающий дополнительное увеличение ее сопротивления. Наконец, причиной постепенного падения производительности может быть биологическое обрастание мембранных аппаратов – образование гелевой пленки на поверхности мембраны и турбулизаторе.

Для удаления осадков с поверхности и из пор мембран используют гидравлические промывки. Наиболее простой способ уменьшения загрязнения мембран – предварительная коагуляция воды. Также может применяться дозирование активированного угля перед ультрафильтрационными модулями. Широкое распространение получило проведение обратных про-

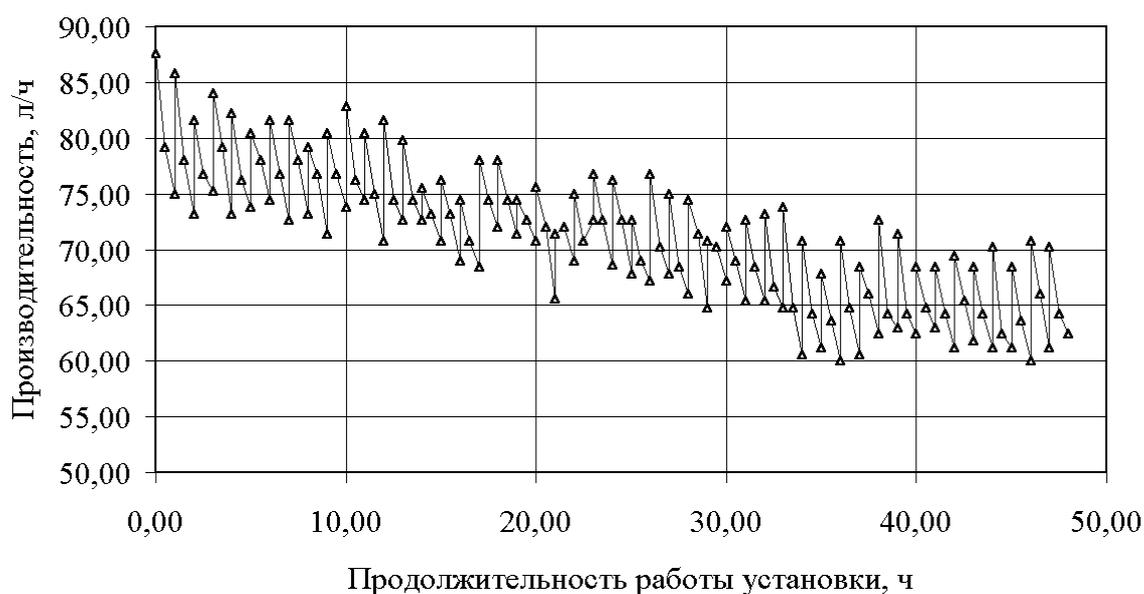


Рис. 3. Изменение производительности мембран в процессе работы установки при продолжительности фильтроцикла и промывки соответственно 60 мин и 30 с.

мывок с добавлением в воду окислителя или дезинфектанта.

Оптимальные параметры процесса фильтрации и гидравлической промывки соответствуют максимальной полезной производительности системы и наименьшим капитальным и эксплуатационным затратам. Для этого расход очищенной воды на промывку должен быть низким, а интервалы между химическими промывками — большими.

Сложность описанного процесса загрязнения мембран и многочисленность параметров, влияющих на него, является причиной того, что до настоящего времени не создано исчерпывающей теории, описывающей все механизмы, происходящие при фильтрации и обратной промывке.

Несмотря на интенсивное развитие ультрафильтрационной технологии многие вопросы остаются недостаточно изученными. В частности, не существует единого мнения о наилучшем типе мембран и аппаратов для обработки природных вод: для этой цели используются как капиллярные, так и плоские (рулонные элементы) мембраны. Отсутствуют четкие критерии, по которым можно оценить необходимость и целесообразность предочистки, обработки воды коагулянтами и окислителями перед подачей на

мембранную установку, а также рекомендации по выбору оптимального размера пор мембран и дозы коагулянта. На настоящий момент не существует теории оптимизации работы ультрафильтрационной системы очистки воды с учетом эффективности гидравлических промывок и постепенного падения ее производительности с течением времени, а также надежной экспериментальной методики долгосрочного прогноза ее работы на воде заданного состава.

В большинстве случаев проектирование системы водоочистки начинают с устройства пилотной установки, длительного подбора оптимального режима работы и конфигурации системы. Такие испытания, проведенные высококвалифицированными специалистами, дают обширный материал для дальнейшего конструирования системы очистки для данного типа исходной воды, однако требуют много времени и денежных затрат.

Таким образом, нашей задачей являлось изучение влияния осадков на работу ультрафильтрационных систем очистки воды, разработка теоретической модели и методики прогноза производительности и выбора оптимальных параметров работы ультрафильтрационной установки. Цель проводимых нами исследований — дать научно обоснованный подход к ис-

пользованию новой технологии, которая на протяжении многих лет завоевывает все более прочные позиции за рубежом в сфере подготовки питьевой и технической воды.

2. Проблемы загрязнения ультрафильтрационных мембран при обработке природных вод

При моделировании работы ультрафильтрационной системы очистки воды возникают два основных вопроса: как падает поток воды в течение одного фильтроцикла и как падает производительность в течение длительного времени. Ответ на первый вопрос дает теория фильтрования, а для решения второго требуется смоделировать процессы, происходящие при обратных промывках и необратимом загрязнении мембраны.

2.1. Модели падения производительности в течение фильтроцикла – теория фильтрования

Существует четыре основных вида фильтрования суспензий на пористых перегородках (рис. 4): фильтрование с закупориванием каж-

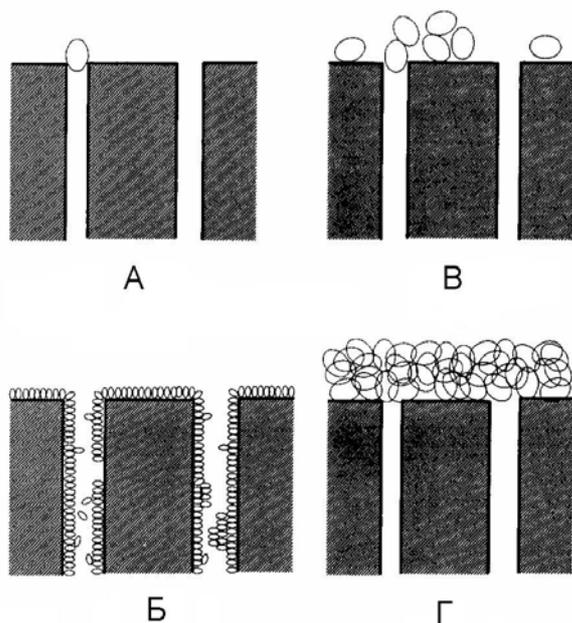


Рис. 4. Основные виды фильтрования суспензий на пористых перегородках: а) фильтрование с закупориванием каждой поры одной частицей; б) фильтрование с постепенным закупориванием одной поры несколькими частицами (с образованием осадка внутри пор перегородки); в) фильтрование промежуточного типа; г) фильтрование с образованием осадка.

дой поры одной частицей, фильтрование с постепенным закупориванием одной поры несколькими частицами (фильтрование с образованием осадка внутри пор перегородки), фильтрование промежуточного типа и фильтрование с образованием осадка на поверхности мембраны [4]. В процессе мембранной фильтрации один тип фильтрования может переходить в другой или протекать одновременно с ним. Поэтому часто невозможно точно определить, какой тип фильтрования происходит в процессе очистки воды. Кроме того, на мембранах наблюдаются такие явления, как перекрытие нескольких пор одной частицей, неполное закупоривание пор.

Различными исследователями делались попытки определить и описать механизмы, происходящие при мембранной фильтрации для предсказания изменения производительности мембран. В большинстве случаев, как показывают исследования, процесс фильтрования растворов коллоидных частиц (трехвалентное железо, бентонит, гуминовые кислоты) на микро- и ультрафильтрационных мембранах протекает в несколько стадий. Сначала, в зависимости от размера пор мембраны и давления фильтрования, происходит полное или постепенное закупоривание пор, затем процесс переходит в стадию промежуточного типа фильтрования и после этого начинается фильтрование с образованием осадка [5–8]. Более значительное и быстрое падение производительности было замечено для мембран с более мелкими порами.

На начальной стадии загрязнения мембран на ход процесса падения производительности оказывает влияние поверхностная и внутренняя пористость мембран, наличие взаимосвязанных пор. Поэтому зачастую очень сложно четко определить, по какому механизму идет процесс фильтрования на мембранах. В [9] при определении модифицированного индекса загрязненности обнаружено, что для одного и того же состава воды фильтрование может идти по разным механизмам для различных типов мембран с различными величинами отсечения.

С подобными трудностями по определению вида фильтрования и

установлению зависимостей объема фильтрата от времени столкнулись авторы работы [10], проводившие измерения индекса загрязненности воды на микро- и ультрафильтрах. Изучение зависимости производительности ультрафильтра от времени показывает, что после быстрого начального снижения, дальнейшее падение потока через мембрану происходит очень медленно – идет накопление осадка на мембране. Эта стадия соответствует прямолинейному участку в координатах $t/q - q$ или $t/q - t$, который может быть параллелен или наклонен к оси абсцисс. Данная стадия не описывается известными зависимостями, поэтому попытки определения на этом этапе постоянных и вида фильтрования оказываются неудачными. При низкой загрязненности исходной воды эта стадия может протекать достаточно долго.

На рис. 5 приведены типичные зависимости фильтрования низкоконцентрированных суспензий в координатах $t/q - q$ для мембран с различным размером пор. При наличии стадии закупоривания пор кривая на начальном участке резко идет вверх в результате быстрого падения производительности в первые моменты фильтрации. Длина прямолинейного участка зависит от темпов накопления осадка и соотношения сопротивления мембраны и слоя осадка. Очевидно, что при ультрафильтрации длина такого участка будет больше, чем при микрофильтрации. В нашем случае в течение фильтроцикла (30-60) не наблюдалось отчетливого перехода к стадии образования осадка. Падение производительности, вызванное накоплением осадка на поверхности мембраны, происходит при длительной эксплуатации мембраной установки в результате неполного удаления осадка во время обратных промывок.

Умея прогнозировать длину этого участка и время наступления стадии, когда производительность мембран упадет в результате накопления значительных количеств осадка, мы можем оценить эффективность процедуры обратных промывок и рассчитать частоту химических регенераций.

Для достоверного описания начальных «переходных» процессов используются различные приемы. Наибольший интерес представляют модели закупоривания пор [5, 6],

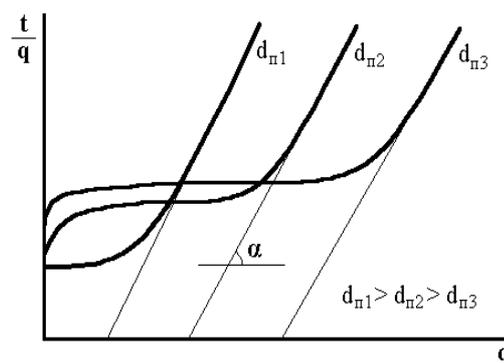


Рис. 5. Вид кривых фильтрования на мембранах с различным размером пор при постоянной концентрации взвешенных веществ в исходной воде.

гель-поляризационная модель [14] и ее производные [14, 15] и модель, предложенная Сиднеем с соавторами [11, 7], включающая стадии закупоривания пор и образования осадка.

Вид фильтрования на начальной стадии зависит от соотношения размеров задерживаемых частиц и пор мембраны [12; 13], то есть на крупнопористых мембранах при разделении растворов коллоидных частиц будет происходить фильтрование с постепенным закупориванием пор, а на мембранах с более мелкими порами – фильтрование с полным закупориванием пор. В случае, когда размеры частиц значительно превышают размеры пор мембраны, фильтрование сразу идет с образованием слоя осадка на мембране. Пример такого вида фильтрования – образование осадков гидроксида железа и глинистых частиц на поверхности обратноосмотических мембран.

2.2. Модели обратной промывки – падение производительности с течением времени

Большинство моделей [17–20], описывающих процесс обратной промывки, не учитывает долговременное падение производительности. Предполагается, что система приходит в равновесие и количество накапливаемых в течение фильтроцикла загрязнений равно их количеству, удаляемому при обратной промывке. Это означает, что при соблюдении правильно выбранного режима эксплуатации ультрафильтрационная установка очистки воды будет работать в течение длительного времени, не нуждаясь в хими-

ческой регенерации мембран. Тем не менее, множество ультрафильтрационных установок требуют химических промывок для поддержания расчетной производительности. Их частота колеблется от одного раза в две недели до 1-2 раз в год.

Как будет показано ниже, процесс установления равновесия – очень длительный и сопровождается образованием отложений осадков внутри мембранного элемента, поэтому его необходимо учитывать при разработке модели и оптимизации режима работы мембранных аппаратов.

Робертом Дэвисом [17–19] предлагается модель, основанная на следующих положениях: фильтрация идет с образованием осадка на поверхности мембраны; при обратной промывке от осадка освобождается часть поверхности мембраны в зависимости от продолжительности промывки и ее давления. Количество удаляемых при промывке загрязнений не зависит от их общего количества на мембране.

Белфортом с соавторами [20] для описания микрофильтрации с поперечным потоком и периодическими обратными промывками была предложена полуэмпирическая модель, в которой падение производительности в процессе фильтроцикла и расход промывной воды описываются экспоненциальными зависимостями. Коэффициенты в этих уравнениях находятся экспериментальным путем.

В рассмотренных моделях не рассматривается необратимое загрязнение мембран и вызываемое им падение производительности. Как правило, для учета этого явления вводятся ко-

эффициенты, ограничивающие эффективность обратной промывки [19, 22], либо предлагаются формулы для вычисления дополнительного сопротивления мембраны, возрастающего в процессе ее необратимого загрязнения [21, 23].

Существующие модели не учитывают постепенного накопления осадка, остающегося после обратных промывок. Они позволяют определить оптимальные продолжительности фильтроцикла и обратных промывок, но не дают возможности прогнозировать падение производительности в течение длительного времени. Для описания постепенного падения производительности предлагаются различные коэффициенты, не отражающие физическую сущность процессов, происходящих в мембранных аппаратах.

3. Экспериментальное изучение влияния осадков на работу ультрафильтрационной установки очистки природных вод

Для того чтобы понять механизм загрязнения мембран и падения производительности, определить эффективность обратных промывок и задержание различных загрязнений, нами были проведены эксперименты на рулонных элементах производства ЗАО «Владипор» и на аппаратах с полыми волокнами производства ГП «ВНИИПВ». Эксперименты проводились на лабораторной установке (рис. 6), состоящей из насоса, УФ элемента в корпусе, баков для исходной воды, фильтрата и промывной воды, контрольно-измерительных приборов. В ходе опытов определялось: содержание загрязнений в исходной и промывной воде и фильтрате, производительность мембранного аппарата, объемы фильтрата и промывной воды.

В процессе экспериментов варьировалась частота и длительность обратных промывок, давление фильтрования и промывки, концентрация загрязнений в обрабатываемой воде.

Сначала было проведено несколько пробных серий экспериментов по 40-50 фильтроциклов на растворах трехвалентного железа разной концентрации (5, 10 и 20 мг/л). В первых опытах были определены графики снижения производительности и подобрано оптимальное соотношение давления промывки и фильтрования.

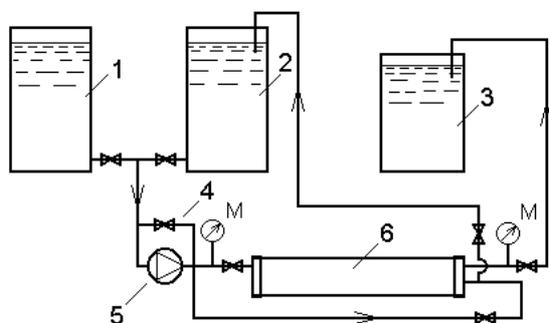


Рис. 6. Схема ультрафильтрационной лабораторной установки: 1 – бак исходной воды; 2 – бак для сбора фильтрата; 3 – бак для сбора промывных вод; 4 – байпасная линия, 5 – насос, 6 – ультрафильтрационный аппарат, М - манометр.

Исходя из полученных данных, была разработана нижеописанная методика оптимизации рабочих параметров, которая учитывает снижение производительности в течение длительного времени [23, 24].

Темпы прироста осадка зависят от режима работы ультрафильтрационной установки – продолжительности фильтроцикла t_{ϕ} , интенсивности обратной промывки (при неизменном давлении промывки можно оперировать длительностью обратной промывки – $t_{\text{пр}}$), концентрации загрязнений в исходной воде. При заданном времени t_{ϕ} эффективность работы установки зависит от продолжительности $t_{\text{пр}}$: чем больше $t_{\text{пр}}$, тем эффективнее проходит отмывка мембраны от загрязнений, но тем больше образуется промывной воды. С другой стороны, при увеличении продолжительности фильтроцикла t_{ϕ} сокращается частота промывок, однако при этом уменьшается средняя производительность установки. Исследования по оптимизации ста-

вят целью найти такие значения t_{ϕ} и $t_{\text{пр}}$ для различных составов обрабатываемой воды, которые бы соответствовали наибольшему количеству очищенной воды, полученной в течение времени T .

Эксперименты по оптимизации процесса обратной промывки проводились на модельных растворах хлорида железа (III) на ультрафильтрационных мембранах марки УАМ-150. Давление фильтрования составляло 1,5-2 атм., продолжительность фильтроцикла варьировалась в пределах 15-60 мин. Обратная промывка производилась путем подачи фильтрата под давлением 2,5-3 атм. и ее продолжительность менялась от 10 до 60 с.

На рис. 7 показано снижение средней производительности мембранного аппарата с течением времени для разных концентраций железа в исходной воде. На графике видно, что выбранный режим работы не обеспечивает эффективное удаление осадка при содержании железа в исходной воде 15 мг/л.

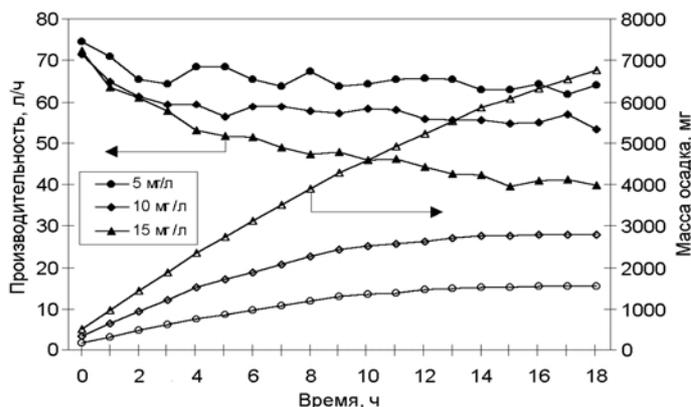


Рис. 7. Зависимость производительности мембранного аппарата и количества накопленного в нем осадка от времени.

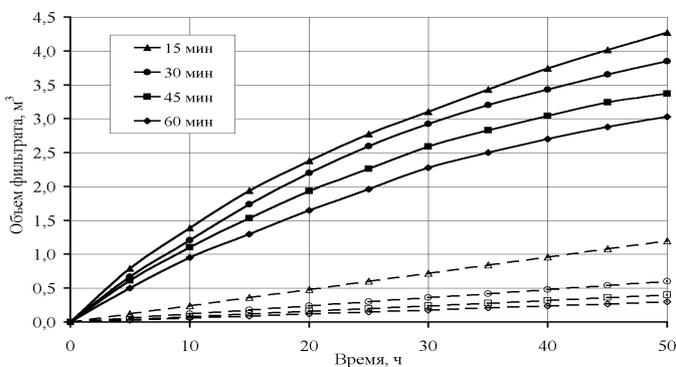


Рис. 8. Зависимость объема фильтрата (сплошная линия) и промывной воды (пунктирная линия) от времени работы установки при различных продолжительностях фильтроцикла и длительности промывки 30 с. Концентрация железа в исходной воде – 10 мг/л.

Для определения оптимальных величин продолжительности фильтроцикла и промывки проводилось несколько серий экспериментов, с различной продолжительностью обратной промывки. Внутри каждой серии при фиксированной длительности обратной промывки менялась продолжительность фильтроцикла. Зависимости объема фильтрата и промывной воды от времени работы установки для одной из серий экспериментов приведены на рис. 8 (продолжительность обратной промывки - 30с).

Поиск оптимальных соотношений длительности фильтроцикла и промывки производится по максимальной полезной производительности мембранного аппарата, которую можно определить как $V_{\text{полезн}} = V_{\phi} - V_{\text{пр}}$. Сначала оптимальные точки определялись отдельно для каждой продолжительности промывки (рис. 9а). Затем полученные кривые зависимости полезного объема чистой воды от продолжительности фильтроцикла сводятся на один график и по

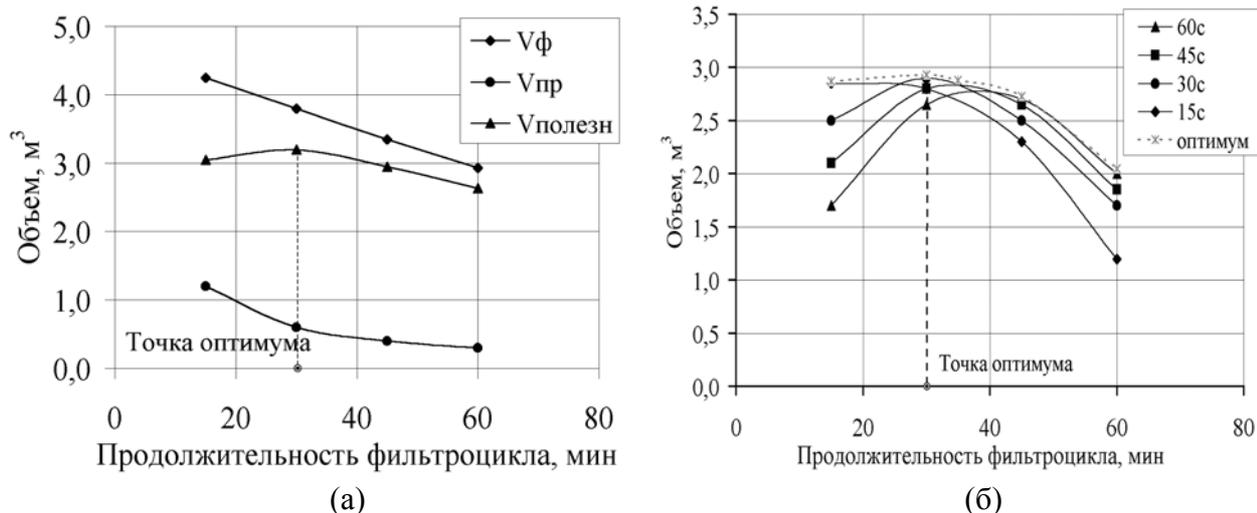


Рис. 9. Определение оптимальной продолжительности фильтроцикла: а) при продолжительности промывки 30 с; б) для разных продолжительностей фильтроцикла – сводный график. Концентрация железа в исходной воде – 10 мг/л.

точкам максимумов этих кривых строится результирующая кривая, которая позволяет определить максимальное количество очищенной воды в зависимости от $t_{\text{ф}}$ и $t_{\text{пр}}$ и соответственно найти оптимальную длительность обратной промывки. Построение кривой оптимизации показано на рис. 9б. Эксперименты по приведенному алгоритму определения точки оптимума повторяются для различных концентраций железа в исходной воде.

Результаты экспериментов по оптимизации приведены на сводном графике (рис. 10). Таким образом, полученные данные могут использоваться в качестве рекомендаций при разработке систем обезжелезивания на основе мембранной ультрафильтрации.

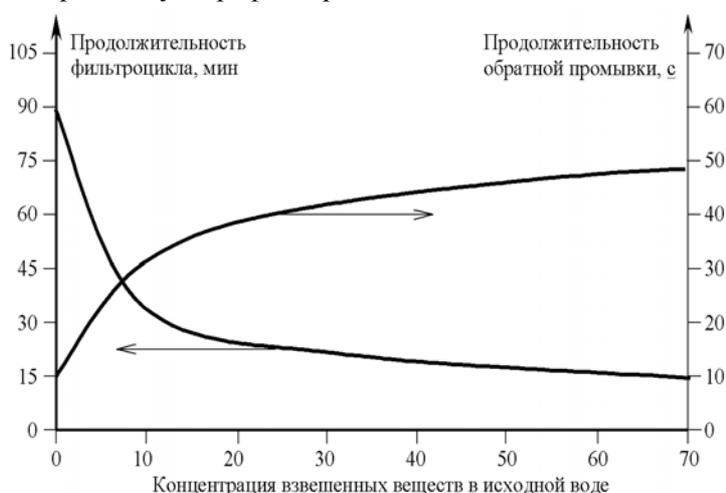


Рис. 10. Пример сводного графика выбора оптимальных параметров работы ультрафильтрационной установки.

Для прогноза падения производительности необходимо знать, какое количество загрязнений остается на мембране после каждого фильтроцикла и через какое время накопится такое их количество, которое вызовет падение производительности, максимально допустимое для данной системы очистки воды. Для определения массы загрязнений на мембране в процессе экспериментов определялось содержание железа в исходной и промывной воде. Количество осадка, находящегося внутри мембранного элемента, равно разности между массой взвешенных и коллоидных веществ, задержанных мембраной, и массой загрязнений, вымытых из мембранного элемента во время обратных промывок (рис. 7):

$$M = M_{\text{ос}} - M_{\text{пр}} \quad (1)$$

Масса загрязнений, задержанных мембраной:

$$M_{\text{ос}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{ф}}) \cdot V_{\text{ф}} \quad (2)$$

и масса загрязнений, удаленных при обратных промывках:

$$M_{\text{пр}} = C_{\text{пр}} \cdot V_{\text{пр}}, \quad (3)$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{пр}}$, $C_{\text{ф}}$ – концентрации взвешенных веществ или трехвалентного железа соответственно в исходной, промывной воде и фильтрате; $V_{\text{ф}}$ и $V_{\text{пр}}$ – объем фильтрата и промывной воды.

Методика прогнозирования заключается в следующем. Сначала определяют зависимость падения производительности от количества

накопленных на мембране загрязнений (рис. 11). Зная количество осадка, остающегося в мембранном аппарате после обратной промывки, можно рассчитать, через какое время в нем накопится такое количество осадка, которое вызовет снижение производительности до заданного уровня, при котором мембранные аппараты необходимо подвергнуть химической регенерации.

При обработке воды, содержащей бактерии и органические вещества, возможно развитие в аппаратах биологического обрастания, которое также будет влиять на производительность мембран. Биопленка имеет следующую особенность: однажды образовавшись, она в дальнейшем чрезвычайно трудно удаляется обычными обратными промывками.

Измеряя производительность мембранного аппарата по мере роста биопленки, можно построить зависимость между количеством накопленной биомассы и сопротивлением биологического осадка (рис. 11а). При расчете падения производительности мембранной установки прирост сопротивления мембраны за счет биологических осадков суммируется с общим ее сопротивлением:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot (R_m + R_s + R_{oc} + R_{биол})} \quad (4)$$

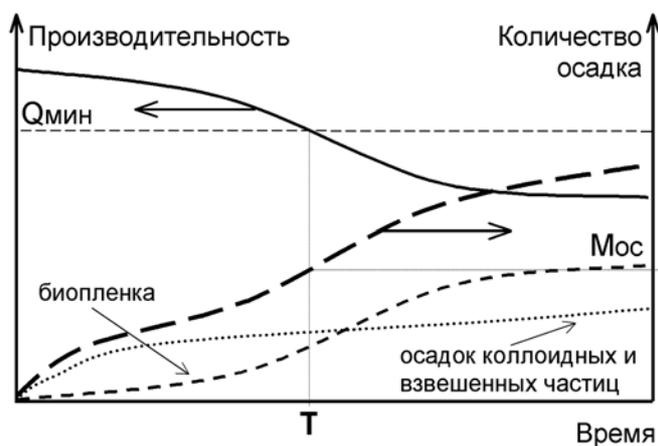
Рост биологических отложений в мембранных аппаратах рассчитывается в зависимости от количества бактерий и органических веществ в исходной воде по методике, предложенной в [25].

Таким образом, мы можем прогнозировать изменение производительности за счет накопления осадков коллоидных и взвешенных частиц и биологических отложений.

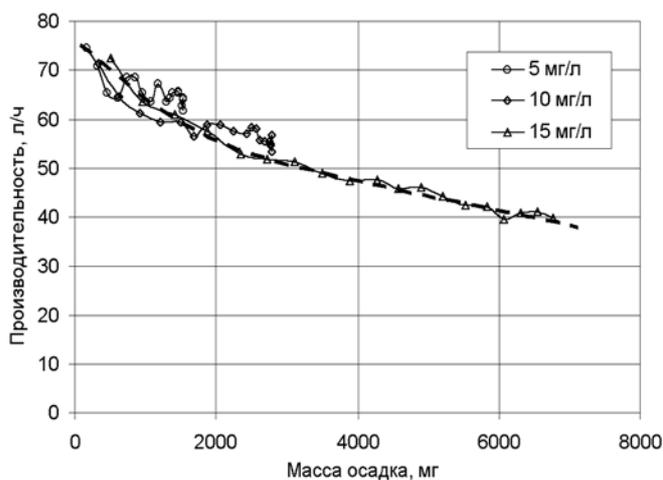
4. Обсуждение результатов. Разработка теоретической модели прогноза производительности и поиска оптимальных параметров эксплуатации ультрафильтрационной установки очистки воды

Проблема оценки влияния качества обрабатываемой воды на падение производительности мембран является предметом изучения многих специалистов, работающих в области ультрафильтрации и обратного осмоса.

Для подбора мембран и режима их работы проводят тестовые испытания на реальной воде по различным программам [26, 27]. Для оценки влияния качества воды на загрязнение мембран используют статистические модели [28], учитывающие влияние выбранных показателей качества воды, или специальные индексы – SDI, MFI [29], Ф [30], характеризующие загрязненность воды взвешенными и коллоидными веществами. К серьезным недостаткам последних следует отнести



(а)



(б)

Рис. 11. Зависимость производительности мембранного аппарата: а) от времени; б) от количества накопленного в нем осадка.

то, что, с одной стороны, для описания фильтрационных характеристик природных вод одного параметра (SDI, MFI, Ф и т. п.) недостаточно, а с другой стороны, до сих пор не выработано точной методики определения этих индексов, имеющей хорошую воспроизводимость результатов.

4.1. Модель и методика прогноза падения производительности в течение фильтроцикла.

Для определения количества фильтрата полученного за время работы T необходимо знать, как меняется поток через мембрану в течение фильтроцикла. Изучение зависимостей падения производительности мембран, полученных в [7 – 10, 29], а также в наших опытах по ультрафильтрации речной воды и растворов хлорида железа и бентонита показало, что наилучшим образом они описываются уравнением, предло-

женным в [11]:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \cdot e^{-at} + \frac{\Delta P}{\mu \sqrt{(R_m + R_3)^2 + 2bt}} \cdot (1 - e^{-at}) \quad (5)$$

где ΔP – давление фильтрования; R_m , R_3 – сопротивление мембраны соответственно до и после закупоривания пор; a – коэффициент закупоривания пор:

$$a = \frac{\alpha \cdot \Delta P \cdot C_{исх}}{\mu \cdot R_m} \quad (6)$$

$C_{исх}$ – концентрация загрязнений в исходной воде, b – коэффициент образования осадка:

$$b = r_m C_{исх} \left(\frac{\Delta P}{\mu} \right) \quad (7)$$

r_m – удельное сопротивление осадка.

Данная модель дополнена нами параметром, учитывающим долговременное необратимое падение производительности мембраны в результате адсорбции на ней различных загрязнений.

$$R_m = R_{m0} (1 + k_{адс} (1 - e^{-pt})) \quad (8)$$

где R_{m0} – сопротивление чистой мембраны; $k_{адс}$ – коэффициент пропорциональности, показывающей увеличение сопротивления мембраны за счет адсорбции загрязнений в зависимости от их концентрации в исходной воде; p – коэффициент скорости адсорбции.

Скорость протекания стадии закупоривания пор зависит от концентрации суспензии и потока воды через мембрану. Такие представления о механизме засорения мембран подтверждаются полученными нами экспериментальными данными по фильтрованию растворов гидроксида железа (III) и бентонитовой суспензии через ультрафильтрационные мембраны с различным размером пор (рис 12). На графиках видно, как меняется продолжительность начальной стадии от концентрации коллоидного железа для различных мембран.

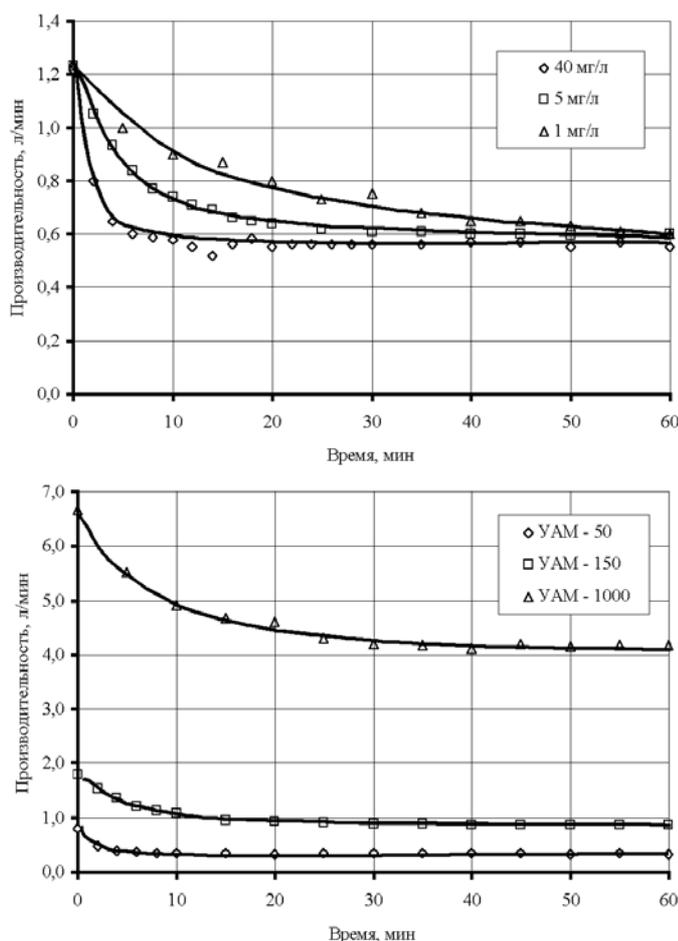


Рис. 12. Зависимости производительности от времени, полученные при фильтровании раствора гидроксида железа (III) различной концентрации (а) через ультрафильтрационные мембраны с различным размером пор (б).

Эта зависимость учитывается коэффициентом α , то есть скорость протекания стадии закупоривания пор прямо пропорциональна начальному потоку через мембрану и концентрации взвешенных веществ и обратно пропорциональна размеру пор. Последнее справедливо только в том диапазоне соотношения размера частиц и пор мембраны, где имеет место процесс полного закупоривания пор.

Величина R_3 зависит от соотношения размеров частиц и пор мембраны и увеличивается для более тонкопористых мембран. Вопреки кажущемуся представлению, что при микрофильтрации процесс забивания пор носит наиболее драматический характер, для ультрафильтрации абсолютные значения этой величины больше, несмотря на то, что относительное падение производительности в течение стадии закупоривания пор намного меньше. Очевидно, что величина R_3 определяется сопротивлением мембраны и возрастает с его увеличением.

Необходимо отметить, что природная вода – это сложная смесь частиц различной степени дисперсности: от молекул гуминовых кислот до глинистых частичек, поэтому в ней всегда будут присутствовать частицы, соизмеримые с порами ультрафильтрационных мембран. Поэтому полностью избежать стадии закупоривания пор путем подбора размера пор мембраны невозможно.

Для расчета по приведенным формулам необходимо знать следующие величины: содержание взвешенных веществ с исходной воде, сопротивление мембраны до и после закупорки пор, коэффициент α и удельное сопротивление осадка.

Для процесса фильтрования с образованием осадка зависимость общего сопротивления мембраны и осадка ($R_{общ}$) от объема профильтрованной воды (q) будет выражаться прямой линией. Точка пересечения продолжения этой прямой линии с осью ординат дает сопротивление мембраны после закупорки пор – $R_m + R_3$. Сопротивление чистой мембраны определяется при фильтровании через нее дистиллированной воды, не содержащей взвешенные вещества.

Удельное сопротивление осадка вычисляют по тангенсу угла наклона прямого участка графика в координатах t/q от q (см. рис. 5):

$$r_m = 2tg\alpha \cdot \frac{\Delta P}{\mu \cdot C_{исх}} \quad (9)$$

Определение удельного сопротивления осадка следует производить для нескольких характерных сезонных составов природных вод (зимний межень, весеннее половодье, паводок и т. д.). В ряде случаев для слабоконцентрированных суспензий опыты удобнее проводить на микрофильтрах для сокращения продолжительности стадии закупоривания пор.

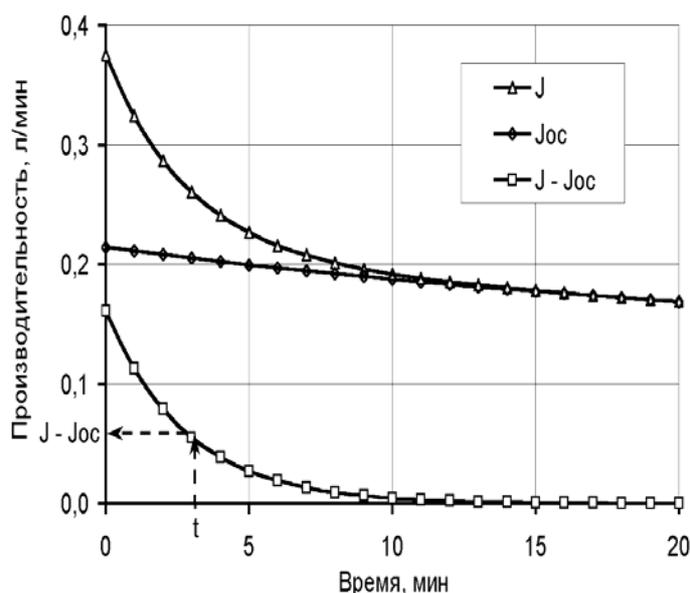


Рис. 13. Пример определения постоянных закупоривания пор a и α .

Для определения постоянных закупоривания пор a и α сначала строится кривая падения производительности (J) в течение фильтроцикла (см. рис. 13). Затем строится кривая образования осадка на закупоренной мембране по следующему уравнению:

$$J_{oc} = \frac{\Delta P}{\mu \cdot \sqrt{(R_m + R_3)^2 + 2bt}} \quad (10)$$

Разность $J - J_{oc}$ зависит от времени по экспоненциальному закону:

$$J - J_{oc} =$$

$$= \left(\frac{\Delta P}{\mu R_m} - \frac{\Delta P}{\mu \cdot \sqrt{(R_m + R_3)^2 + 2bt}} \right) \cdot e^{-at} \quad (11)$$

Отсюда для произвольного времени t , для которого можно определить по графику $J-J_{oc}$ вычисляются значения a и α :

$$a = - \ln \left(\frac{J - J_{oc}}{\frac{\Delta P}{\mu R_m} - \frac{\Delta P}{\mu \cdot \sqrt{(R_m + R_3)^2 + 2bt}}} \right) / t \quad (12)$$

$$\text{и } \alpha = a \cdot \frac{\mu \cdot R_m}{\Delta P \cdot C_{исх}} \quad (13)$$

Таким образом, для определения всех величин, входящих в уравнение (5), необходимо провести один-два опыта. Такие испытания удобно проводить на лабораторной ячейке с образцом исследуемой мембраны.

4.2. Модель и методика прогноза падения производительности с течением длительного времени

В процессе удаления загрязнений при обратной промывке происходят следующие процессы: разрушение осадка на поверхности и внутри пор мембраны; раскупоривание пор и смыв осадка с турбулизаторной сетки; вынос осадка из напорного тракта мембранного аппарата. Все эти процессы протекают одновременно, при этом раскупорка пор, вероятно, происходит наиболее быстро в первые моменты промывки, так как наблюдаемый расход промывной воды сразу стабилизируется и в дальнейшем практически не изменяется.

Наиболее важный процесс – удаление осадка с поверхности мембраны. Скорость отмывки мембраны зависит от следующих факторов: количества осадка на мембране, скорости потока промывной воды через мембрану, свойств осадка. Более рыхлые осадки легко разрушаются тангенциальным потоком воды, однако из-за низкого удельного сопротивления они практически не оказывают существенного препятствия потоку воды при обратной промывке. Как показывает практика, при прямой промывке рулонных элементов (тангенциальным потоком жидкости) из них вымывается значительное количество загрязнений, которые не были удалены перед этим обратными промывками.

В первые моменты обратной промывки происходит раскрытие пор в результате механической деформации селективного слоя под воздействием обратного давления и их раскупоривание. Учет неполного открытия пор при обратной промывке можно выразить через изменение сопротивления $R_{зак}$, которое при полном раскрытии всех пор должно равняться нулю:

$$R'_3 = R_3 \cdot \exp\left(-k_{зак} \frac{\Delta P_{пр}}{\Delta P_{ф}}\right) \quad (14)$$

где $k_{зак}$ – коэффициент раскупорки пор при обратной промывке.

Затем будет происходить фильтрация промывной воды через слой осадка, сопровождающаяся интенсивным выносом отдельных частиц и целых агрегатов. По мере удаления загрязнений скорость выноса осадка будет снижаться, так как в конце промывки останется та часть загрязнений, силы сцепления которой с мембраной и турбулизатором наибольшие. В общем случае скорость удаления осадка уменьшается со временем и пропорциональна его количеству на мембране:

$$\frac{dM}{dt} = -kM \quad (15)$$

где M – масса осадка на мембране в момент времени t .

Скорость удаления загрязнений с поверхности мембраны зависит от общего количества загрязнений на мембране (рис. 14). Зависимость эта также нелинейная, то есть при увеличении объема осадка вдвое продолжительность промывки при заданной ее эффективности увеличивается не в два раза, а меньше:

$$k' = f(M_0) = k' / M_0^c \quad (16)$$

где M_0 – количество осадка в начале промывки; c – коэффициент, определяемый экспериментально ($c \approx 0,5$).

Увеличение отношения давления промывки к давлению фильтрования до определенной степени приводит к лучшему восстановлению начальной производительности. Разными исследователями [31, 32] замечено, что это оптимальное соотношение для эффективного удаления загрязнений составляет 2 – 3. По всей видимости, это связано с тем, что при промыв-

ке для отрыва частиц загрязнений необходимо создавать силы большие, чем те, которые действуют на частицы в процессе фильтрования. Зависимость скорости удаления загрязнений от давления промывки можно выразить следующей формулой:

$$k = k' \cdot (1 - \exp(-k'' \frac{\Delta P_{np}}{\Delta P_{\phi}})) \quad (17)$$

где $k'' = 0,7...1,0$, при оптимальном соотношении $\Delta P_{np}/\Delta P_{\phi} = 2...2,5$.

В результате получаем следующее уравнение для скорости удаления осадка с поверхности мембраны:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{k'}{M_o^c} \cdot (1 - \exp(-k'' \frac{\Delta P_{np}}{\Delta P_{\phi}})) \cdot M \quad (18)$$

Главное отличие предложенной модели состоит в том, что, определяя эффективность промывки, мы получаем не увеличение потока через мембрану, а количество удаленных во время промывки загрязнений. При дальнейшем вычислении падения производительности, мы учитываем массу оставшегося осадка и необратимое загрязнение мембраны. Эффективность промывки будет меняться в зависимости от накопления осадка на мембране. Сопротивление слоя осадка рассчитывается по формуле:

$$R_{oc} = r_m \cdot (M_{ост} + C_{исх} \cdot q), \quad (19)$$

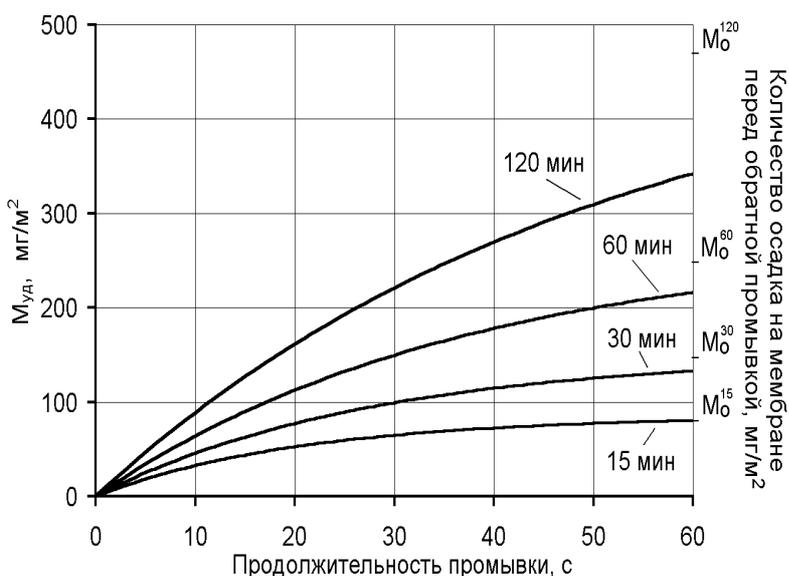


Рис. 14. Степень удаления осадка в зависимости от продолжительности промывки и фильтрационного (показано на графике).

где $M_{ост}$ – количество осадка, оставшегося после промывки.

Данный подход предполагает, что осадок равномерно распределен по поверхности мембраны (в отличие, например, от модели Дэвиса [17]). На самом деле в мембранном элементе будут существовать области, где осадок удаляется лучше или хуже, а также будут иметь место локальные неравномерности размыва осадка.

Интегрируя уравнение скорости удаления осадка, получим:

$$M = M_o \cdot \exp(-\frac{k'}{M_o^c} \cdot (1 - \exp(-k'' \frac{\Delta P_{np}}{\Delta P_{\phi}})) \cdot t) \quad (20)$$

Выведенная зависимость предполагает, что при достаточно длительной промывке будет происходить полное удаление осадка. На самом деле на практике такого не наблюдается, и на поверхности мембраны и турбулизаторной сетке остается некоторое количество осадка, не поддающегося удалению обратными промывками. На эту величину будут влиять силы адгезии частиц осадка к материалу мембраны и турбулизатора и скорость потока промывной воды. Например, биопленка очень плохо смывается обратными промывками, поэтому при развитии биообрастания внутри мембранного модуля его производительность будет неуклонно падать. Для учета этой величины вводятся коэффициенты, ограничивающие максимальную эффективность промывки.

Основываясь на данной модели, можно рассчитать количество загрязнений, накопленных в мембранном аппарате через заданное число фильтроциклов, и определить его производительность к этому времени.

Для расчета падения производительности в течение длительного времени предлагается следующая экспресс-методика, основанная на определении массы загрязнений, остающихся внутри мембранного аппарата, и расчета по уже известной зависимости (рис. 11б) падения производительности от количества осадка в аппарате. На рис. 14 показаны зависимости количества удаленных загрязнений для нескольких фиксированных продолжитель-

ностей промывки и фильтроцикла. Опыты проводились на лабораторной ячейке с площадью мембраны 0,02 м².

По полученным данным с помощью уравнения (5) рассчитывают изменение производительности для требуемого времени или числа фильтроциклов (50 – 200). Расчеты велись с помощью компьютерной программы в MS Excel. Алгоритм расчета приведен ниже.

Алгоритм расчета падения производительности ультрафильтрационных аппаратов

$$M_{\text{ост}} = 0; \quad J_{\text{нач}} = \frac{\Delta P}{\eta R_m}; \quad \text{количество}$$

фильтроциклов: $z = T / (t_{\phi} + t_{\text{пр}})$

1. Вычисление падения производительности в течение фильтроцикла:

$$J_{\text{кон}} = J_{\text{нач}} \cdot e^{-at} + \frac{\Delta P}{\mu \cdot \sqrt{(R_m + R_z + r_m \cdot M_{\text{ост}})^2 + 2bt}} \cdot (1 - e^{-at})$$

2. Вычисление объема фильтрата:

$$q = \int_0^{t_{\phi}} J dt$$

3. Вычисление массы осадка, отложившегося на мембране:

$$M_{\text{ос}} = C_{\text{исх}} \cdot q;$$

$$M_o = M_{\text{ос}} + M_{\text{ост}}$$

4. Вычисление количества осадка, удаленного во время обратной промывки и оставшегося после промывки:

$$M_{\text{ост}} = M_o \cdot \exp\left(-\frac{k'}{M_o^c} \cdot \left(1 - \exp\left(-k'' \frac{\Delta P_{\text{пр}}}{\Delta P_{\phi}}\right)\right)t\right)$$

$$M_{\text{уд}} = M_o - M_{\text{ост}}$$

5. Учет неполного открытия пор при обратной промывке:

$$R'_z = R_z \cdot \exp\left(-k_{\text{зак}} \frac{\Delta P_{\text{пр}}}{\Delta P_{\phi}}\right)$$

6. Определение производительности мембраны после промывки:

$$J_{\text{нач}} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R'_z + r_m \cdot M_{\text{ост}})}$$

7. Повтор вычислений по пп.1 – 6.

8. Вычисление общего объема фильтрата и промывных вод и полезной производительности:

$$V_{\text{пр}} = z \cdot t_{\text{пр}} \cdot J_{\text{пр}} = z \cdot t_{\text{пр}} \cdot k_{\text{обр}} \cdot \frac{\Delta P_{\text{пр}}}{\mu \cdot R_m};$$

$$V_{\phi} = \sum_0^z q; \quad V_{\text{пол}} = V_{\phi} - V_{\text{пр}}$$

При наличии в обрабатываемой воде веществ, способных адсорбироваться на материале мембраны и вызывать уменьшение ее производительности, величина R_m заменяется на $R_m + R_{\text{адс}}$:

$$R_{\text{адс}} = R_{\text{адс}}^{\text{max}} \cdot (1 - e^{-pt})$$

Переменные, используемые при подсчетах:

$M_{\text{ос}}$ – масса осадка, накопленного на мембране в течение фильтроцикла;

$M_{\text{уд}}$ – масса осадка удаленного в течение обратной промывки;

$M_{\text{ост}}$ – масса осадка, оставшегося на мембране после обратной промывки;

$J_{\text{нач}}$ – удельная производительность в начале фильтроцикла;

$J_{\text{кон}}$ – удельная производительность в конце фильтроцикла;

$J_{\text{пр}}$ – удельный расход промывных вод;

V_{ϕ} – общий объем фильтрата;

$V_{\text{пр}}$ – общий объем промывных вод;

$V_{\text{пол}}$ – полезная производительность системы за время T .

На рис. 15 и 16 показан пример поиска оптимальных показателей работы ультрафильтрационной установки и прогноз ее производительности в зависимости от содержания взвешенных веществ.

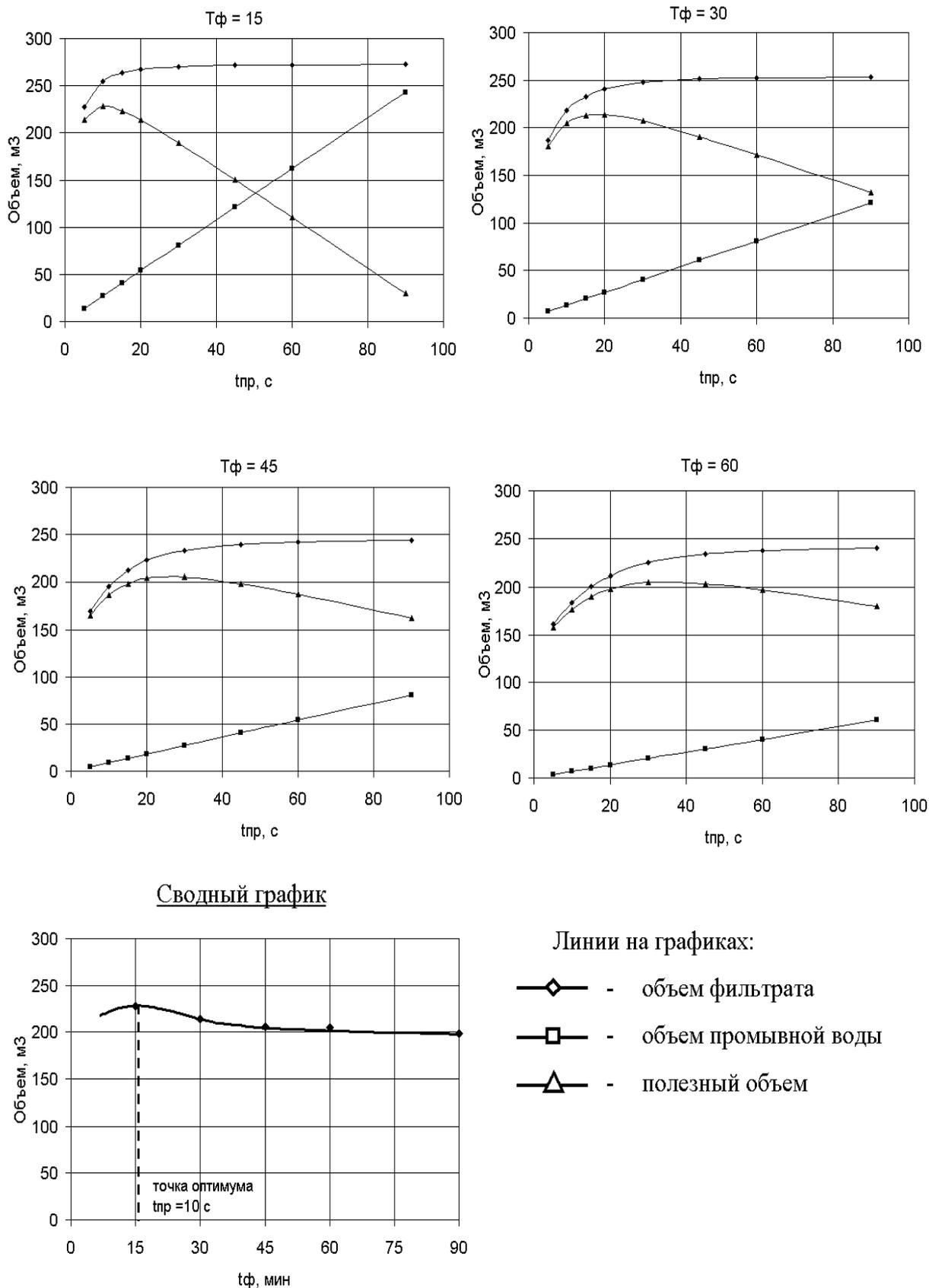


Рис. 15. Пример определения оптимального режима работы ультрафильтрационной установки для заданной концентрации взвешенных веществ в обрабатываемой воде.

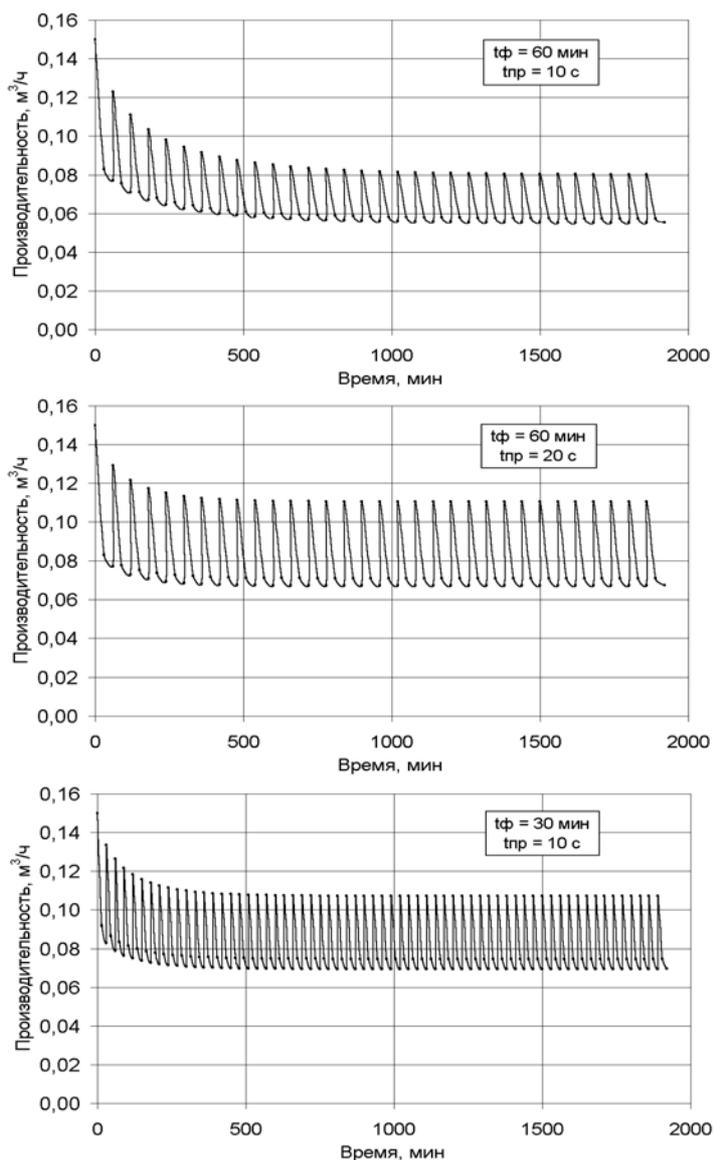


Рис. 16. Пример моделирования падения производительности ультрафильтрационной мембраны в течение длительного времени.

5. Схемы очистки воды на основе ультрафильтрации

Результатом описанных выше исследований стала технология получения питьевой воды из поверхностных и подземных источников методом ультрафильтрации. Разработаны технологические схемы и конструкции установок, предназначенные:

- для обработки поверхностных вод;

- доочистки водопроводной воды на месте потребления;

- доочистки воды на существующих станциях с традиционной схемой, включающей коагуляцию, отстаивание и фильтрование;

- обработки артезианских вод с повышенным содержанием железа;

- доочистки биологически очищенных бытовых сточных вод для повторного использования в системах технического водоснабжения.

В зависимости от состава исходной воды производится выбор той или иной модификации установки и типа используемых мембран. Расчет параметров работы установок производится по описанным выше методикам.

Установки обезжелезивания подземных вод предназначены для удаления железа при любых его исходных концентрациях, а также позволяют обеззараживать воду без использования реагентов, удалять сероводород и осветлять воду в случае выноса из скважины глинистых частиц. В зависимости от содержания железа подбирается степень аэрации и продолжительности фильтроцикла и обратной промывки. Внешний вид установки обезжелезивания артезианских вод производительностью 1 – 1,5 м³/ч приведен на рис. 17. В зависимости от содержания железа и мутности

исходной воды потребление воды на собственные нужды составляет 2-5%. Удельная потребляемая мощность составляет 1,5-2 квт·ч/м³.

Для обработки воды из поверхностных источников были разработаны схемы очистки, различающиеся в зависимости от состава исходной воды по степени удаления органических соединений и типам используемых мембран. В общем случае система очистки воды состоит из насоса

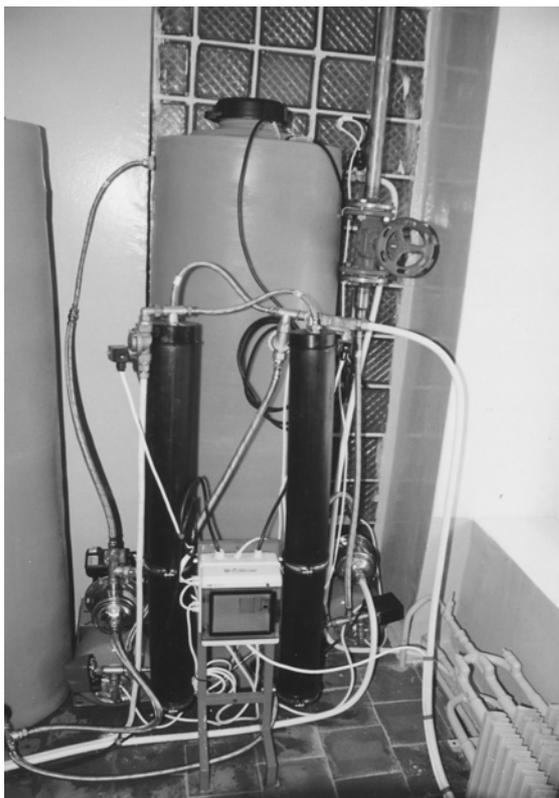


Рис. 17. Установка обезжелезивания подземной воды производительностью 1 – 1,5 м³/ч.

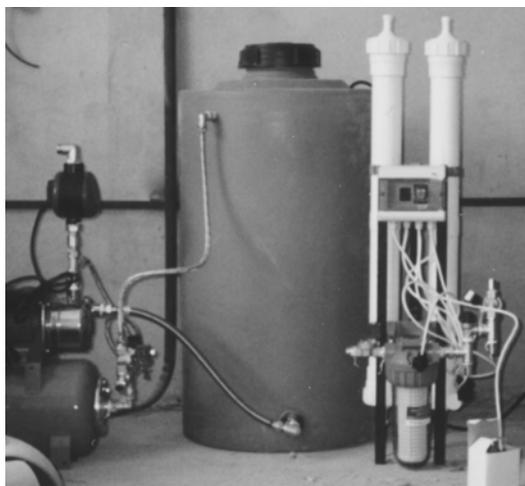


Рис. 18. Установка очистки поверхностных вод производительностью 0,5 м³/ч.

исходной воды, фильтра предочистки для удаления грубодисперсных примесей, блока ультрафильтрационных аппаратов, накопительной емкости, системы подачи воды потребителю и системы обратной промывки. При необходимости установки могут комплектоваться устройством для дозирования коагулянта и/или флокулянта и смешения их с водой, угольными

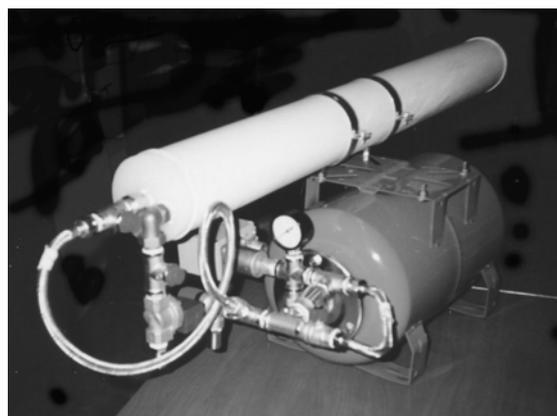


Рис. 19. Мини-система доочистки водопроводной воды производительностью 100 – 400 л/ч.

фильтрами доочистки и блоком обеззараживания очищенной воды.

Метод ультрафильтрации позволяет создавать компактные и простые в эксплуатации системы подготовки питьевой и технической воды из поверхностных источников. На рис. 18 показан внешний вид системы приготовления воды для подпитки систем охлаждения из поверхностного источника (р. Ока). В установке использованы полволоконные мембранные модули отечественного производства.

Ультрафильтрационные системы могут применяться также для доочистки воды на месте потребления, в частности для объектов с «повышенными» требованиями к питьевой воде (больницы, гостиницы и др.). Основная задача таких установок – убрать негативные последствия прохождения очищенной воды через протяженные системы трубопроводов. Установки ультрафильтрации предназначены для эффективного извлечения из воды грубодисперсных, взвешенных и коллоидных примесей, трехвалентного железа, а также бактерий и вирусов, которые могут попасть в водопроводную воду при авариях в сетях канализации. Внешний вид такой системы производительностью 100 – 400 л/ч показан на рис. 19.

Кроме того, ультрафильтрационные установки позволяют производить доочистку водопроводной воды при неудовлетворительной работе городских очистных станций. При использовании дополнительных сорбционных угольных фильтров можно получить воду гарантированно высокого качества, отвечающую требованиям нормативов на питьевую воду.

6. Выводы

Теоретически обоснован и разработан процесс очистки воды методом ультрафильтрации. Предложена методика определения параметров эксплуатации систем ультрафильтрации, на основании которой, в зависимости от состава очищаемой воды, назначаются: величины рабочего давления, продолжительности фильтрационного цикла и обратной промывки.

Сделан обзор существующих и предложена собственная модель прогноза падения производительности при загрязнении мембран коллоидными и биологическими осадками.

Разработана экспериментальная экспресс-методика, позволяющая в течение короткого времени определить оптимальные режимы (частота и продолжительность промывки) и дать прогноз работы ультрафильтрационной установки очистки воды.

Предложенные рекомендации легли в основу разработки систем ультрафильтрации, используемых НИИ ВОДГЕО для обезжелезивания подземных вод, очистки поверхностных вод и улучшения качества водопроводной воды на объектах водоснабжения.

Литература

1. *Laine J.-M., Vial D., Moulart P.* Status after 10 years of operation – overview of UF technology today // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, 3-6 October). - 2000. V. 1, p.17.
2. *Первов А.Г., Мотовилова Н.Б., Андрианов А.П.* / Ультрафильтрация – технология будущего // Водоснабжение и сан. техника. 2001. №9. стр. 9-12
3. *Первов А.Г., Макаров Р. И., Андрианов А.П., Ефремов Р.В.* / Мембраны: новые перспективы освоения рынка питьевой воды // Водоснабжение и сан. техника. 2002. №10, стр. 26-29.
4. *Жужиков В.А.* Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. М.1980.
5. *Bowen W.R., Calvo J.I., Hernández A.* Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration // J. Membr. Sci. 1995. V. 101, p. 153-165.
6. *Song L.* Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. // J. Membr. Sci. 1998. V. 139, p. 183-200.
7. *Yuan W., Kocic A., Zydney A.L.* Analysis of humid acid fouling during microfiltration using a pore blockage-cake filtration model. // J. Membr. Sci. 2002. V. 198, p.51-62.
8. *Aoustin E., Schäfer A.I., Fane A.G., Waite T.D.* Ultrafiltration of natural organic matter. // Separ. and Purific. Tech. 2001. V. 22-23, p. 63-78.
9. *Boerlage S. et al.* The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane. // J. Membr. Sci. 2002. V. 197, p.1-21.
10. Отчет о НИР «Исследование и разработка метода оценки качества осветления воды обессоливаемой на рулонных фильтрующих элементах с композитными мембранами» (Науч. рук. Ташенев К.М.). Алма-Ата, 1989.
11. *Ho Chia-Chi, Zydney L.* A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration. // J. Colloid & Inter. Science. 2000. V. 232, p. 389-399.
12. *Свинко В.И., Князкова Т.В., Кульский Л.А.* Свойства осадков, формирующихся при мембранном фильтровании гумусосодержащих вод. // Химия и техн. воды. 1987. Т. 9. №2, стр. 126-130.
13. *Брык М.Т., Цапюк Е.А., Твердый А.А.* Мембранная технология в промышленности. Киев.: Тэхника. 1990.
14. *Bowen W.R., Jenner F.* Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: an assessment and review. // Adv. in Colloid and Interface Science. 1995. V. 56, p. 141-200.
15. Membrane processes in separation and purification. NATO ASI Series. V. 272, 1994, p. 39-42.
16. *Mores W.D., Bowman C.N., Davis R.H.* Theoretical and experimental flux maximization by optimization of backpulsing. // J. Membr. Sci. 2000. V.165, p. 255-236.
17. *Mores W.D., Davis R.H.* Direct visual observation of yeast deposition and removal during microfiltration. // J. Membr. Sci. 2001. V. 189, p. 217-230.
18. *Mores W.D., Davis R.H.* Yeast foulant removal by backpulses in crossflow microfiltration. // J. Membr. Sci. 2002. V.208, p. 389-404.
19. *Mallubhotla Y., Belfort G.* Semiempirical modeling of cross-flow microfiltration with periodic reverse filtration. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35, p. 2920-2928.
20. *Wetterau G.E., Clark M.M., Anselme C.* A dynamic model for predicting fouling effects during the ultrafiltration of a groundwater. // J. Membr. Sci. 1996. V. 109, p. 185-204.
21. *Xu Y., Dodds J., Leclerc D.* Optimization of discontinuous microfiltration-backwash process. // Chem. Eng. J. 1995. V. 57, p. 247-251.
22. *Cho J., Amy G., Yoon Y., Sohn J.* Predictive models and factors affecting natural organic matter (NOM) rejection and flux decline in ultrafiltration membranes. // Desalination. 2002. Vol. 142, p. 245-255.
23. *Андрианов А.П., Первов А.Г.* Оптимизация процесса обработки воды методом ультрафильтрации. // Водоснабжение и сан. техника. 2003. №6, стр. 7-9.

24. Андрианов А.П. Получение питьевой воды с помощью мембранного метода ультрафильтрации. // Экологические системы и приборы. 2003. №4, стр.15-18.
25. Pervov A.G., Telitchenko M.M. Prediction of biological growth in RO systems and its influence on membrane performance. // Desalination. 1996. V. 105, p.173.
26. Galjaard G., Schippers J.C., Nederlof M.M., Oosterom H.A. Quick-Scan: selection of micro- and ultrafiltration membranes. // Desalination. 1998. V. 177, p. 79-84.
27. Doyen W., Baéé B., Lambrechts F., Leysen R. Methodology for accelerated pre-selection of UF type of membranes for large scale applications. // Desalination. 1998. V. 117, p. 85-94.
28. Logde B.N., Judd S.J., Smith A.J. A statistical method for quantifying the different fouling effects of three combined water sources on an ultrafiltration membrane. // Desalination. 2002. V.142, p. 143-149.
29. Boerlage S. et al. The MFI-UF as a water quality test and monitor. // J. Membr. Sci. 2003. V. 211, p. 271-289.
30. Карелин Ф.Н., Николадзе Г.И., Ташенев К.М. Методы оценки загрязненности взвешенными и коллоидными веществами воды, поступающей на обратноосмотические установки. // Мембранные процессы разделения жидких и газовых смесей. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1982. Вып.122.
31. Nakatsuka S., Nakate I., Miyano T. Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes. // Desalination. 196. V. 106, p. 55-61.
32. Kennedy M., Kim S.-M., Mutenyo I., Broens L., Schippers J. Intermittent crossflushing of hollow fiber ultrafiltration systems. // Desalination. 1998. V. 118, p. 175-188.

© ВИНТИ, 2003

© Редакционная коллегия