

ЗАПОБІГАННЯ ЗАБРУДНЕННЮ І РЕГЕНЕРАЦІЯ МЕМБРАН, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ПРОЦЕСАХ ВОДООЧИСТКИ

На основі узагальнення широкого кола статей, в яких розглядаються проблеми забруднення мембран у процесах водоочистки й концентрування, аналізуються альтернативні і взаємодоповнювальні методи запобігання засміченню та закупорюванню мікро-, ультра-, нанофільтраційних мембран, мембран зворотного осмосу, а також способи їх регенерації.

Ефективність мікро-, ультра-, нанофільтрації та зворотного осмосу, при застосуванні яких не потрібно витрачати великі обсяги реагентів, стали потужними стимулами широкого розповсюдження мембранних методів як для очистки природних і промислових вод, так і для концентрування цінних компонентів із водних систем.

У попередніх роботах [1, 2] ми обговорили проблему забруднення мембран у процесах водоочистки й концентрування. Саме забруднення в більшості випадків стає лімітуючим фактором, який гальмує використання того чи іншого варіанту мембранної технології в господарстві. Умовою раціонального використання мембран різними технологіями розділення рідких систем є запобігання їх закупорюванню, засміченню й забрудненню, як і небажаний, але в ряді випадків просто необхідний процес регенерації мембран. Маємо два можливих напрямки вирішення першої проблеми, а саме [3-6]:

- Попередня підготовка системи, що у випадку очищення та опріснення природних та стічних вод може бути багатостадійною, доволі складною та дорогою. Така процедура, однак, неприйнятна для випадків обробки технологічних розчинів або складних природних сумішей типу молока, соків, бульйонів тощо.
- Створення таких умов здійснення мембранного процесу, які б запобігали утворенню забруднень на поверхні мембрани [7-10].

Використовуються обидва шляхи, а вибір зумовлюється багатьма факторами, у тому числі й економічними.

Оскільки всі негаразди починаються або зумовлюються концентраційною поляризацією, то й методи запобігання забрудненню мембрани за першочергову ціль мають уникнути або максимально зменшити її вплив. Це, в першу чергу, турбулізація потоку над мембраною, пульсаційні або вібраційні режими фільтрування, коливання

робочого тиску, обернення робочого потоку, модифікація поверхні мембран тощо.

Розглянемо більш детально кожний напрямок запобігання забрудненню мембран.

Автори огляду [3] процесів зворотноосмотичних методів очищення океанічних вод, наприклад, для очищення від грубодисперсних домішок рекомендують:

- встановлення решітки для видалення великих предметів, що плавають;
- обладнання флотаційними екранами для видалення частинок діаметром до 1,5 мм;
- басейн для відстоювання частинок, що легко седиментують;
- спеціальну пастку для відбору води на міліні.

Автори ділять всі води на чотири групи залежно від характеру схем їх очищення від високодисперсних домішок та органічних речовин:

- I група, куди входять малокаламутні води (< 50 мг/л), що містять значні кількості гумінових сполук;
- II група - малокаламутні і води зі значним вмістом високомолекулярних сполук;
- III група - води середньої каламутності (50-250 мг/л) з незначним вмістом органічних сполук;
- IV група - води середньої каламутності зі значним вмістом органічних сполук.

Беручи до уваги фазово-дисперсний склад перерахованих груп вод, використовують відповідні технологічні схеми їх попереднього очищення перед зворотним осмосом. Так, у випадку першої групи використовують фільтрування через двошарові (вугілля-пісок) та патронні фільтри. Для попереднього очищення вод другої групи використовують як реагентні, так і безреагентні методи. У першому випадку процес проводять за схемою: коагуляція (флокуляція) - відстійне фільтрування. При цьому як коагулянти зазвичай

використовують алюміній сульфат або хлорид, ферум (III) сульфат або хлорид, а як флокулянти - аніонні або катіонні поліелектроліти. Остаточне фільтрування здійснюється на двошарових фільтрах.

Більш прогресивною є безреагентна обробка води. Залежно від складу використовують одну з таких технологічних схем багатоступеневого фільтрування:

- грубий фільтр - тонкий фільтр;
- двошаровий фільтр - патронний фільтр;
- двошаровий фільтр - одношаровий фільтр - патронний фільтр;
- гравітаційний пісочний фільтр - патронний фільтр;
- пісочний фільтр - патронний фільтр;
- гравітаційний пісочний фільтр - наливний фільтр.

Обробка води третьої групи звичайно проводиться як багатоступеневе фільтрування: багатошаровий фільтр (гравій - гравій - пісок - пісок) - полірувальний фільтр (пісок із розміром частинок < 1 мм) або пісочний фільтр - ультрафільтр.

Попереднє очищення води четвертої групи здійснюється тільки реагентними методами: флокулянт (катіонний поліелектроліт) - коагулянт (ферум (III) сульфат - двошаровий фільтр - патронний фільтр).

Для запобігання біобростанню, знезараження води та дезінфекції зворотноосмотичних установок звичайно використовують:

- схему хлорування (хлором або натрій гіпохлоритом) - дехлорування (натрій гідросульфід, натрій тіосульфід або активоване вугілля); остання операція є необхідною для запобігання хімічному руйнуванню мембран;
- шоківу обробку натрій гідросульфідом (NaHSO_3);
- ультрафіолетове опромінення.

Використання того чи іншого методу знезараження залежить від ступеня біоабруднення вод, температури природних вод та умов і мети очищення води.

Технологічні схеми попереднього очищення морських вод від механічних, біологічних і частково високомолекулярних домішок цілком придатні й для попереднього очищення природних прісних солонуватих та стічних вод [11-13].

Вищеописана обробка вод є фінішною перед власне застосуванням методів запобігання забрудненню зворотноосмотичних мембран осадами малорозчинних неорганічних солей, а також частково колоїдами, органічними низько- і високомолекулярними сполуками. Водночас як одну

із складових попередньої очистки часто використовують мікро- та ультрафільтрацію. Цим досягається суттєве зниження забруднення зворотноосмотичних мембран, однак виникає проблема запобігання закупорюванню, забрудненню та засміченню мікрофільтрів і ультрафільтраційних мембран.

Радикальні заходи, спрямовані на запобігання потраплянню на мембрану частинок, розміри яких є порівнянні або трохи менші за діаметр пор мембрани, є нездійсненними, враховуючи полідисперсність як пор мембран (за винятком трекових), так і самих частинок. Отже, мова може йти лише про часткове запобігання закупорці пор.

Класичне фільтрування крізь об'ємні багатошарові фільтри, коагуляція та флотація, які використовують для запобігання закупорюванню мікрофільтраційних мембран, не завжди можуть бути здійснені, особливо коли йдеться про технологічні розчини або рідкі харчові системи тощо, які мають складний фазово-дисперсний склад. Для таких випадків пропонуються мікрофільтрування в перехресних потоках [14] тощо. Наприклад, показано, що підтримці сталості підвищеного потоку фільтрату, послабленню закупорювання та забруднення мембрани сприяє використання заряджених мембран [15, 16], постійних електричних полів [17, 18] або ультразвуку [19].

Для запобігання забрудненню ультрафільтраційних мембран дисперсними частинками, колоїдами та частково високомолекулярними сполуками підходять ті самі методи, що й для мікрофільтраційних мембран [7, 20, 8, 21, 22]. Але для таких мембран чи не на перше місце, з точки зору безпеки, виходять високомолекулярні сполуки, насамперед білки. Окрім традиційних методів запобігання або зменшення концентраційної поляризації - гелеутворення у процесі ультрафільтрації [7, 8] найбільш перспективною, на наш погляд, є гідрофілізація поверхні мембран шляхом її хімічного й фізико-хімічного модифікування [16, 23]. Утворення на поверхні високопористих мембран шару міцно зв'язаної та проміжної води [24], вірогідно, перешкоджає адсорбційній взаємодії білків та інших полімерів із поверхнею мембран, що є початковою стадією їх забруднення.

При усіх методах попереднього очищення води, включаючи мікрофільтрування, ультрафільтрацію та зворотноосмотичне опріснення, найбільш гострою залишається проблема утворення осаду малорозчинних солей на поверхні мембран (утворення накипу, scaling) [3, 25, 26].

Передусім це стосується формування осадів таких солей, як CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaF_2 , а також алюмосилікатів. Вважають [26], що головними умовами забруднення зворотно-осмотичних мембран осадами вищезазначених солей є:

- досягнення стану пересиченості таких солей у мембранному просторі, особливо в тонкому примембранному шарі;
- наявність центрів кристалізації цих солей на поверхні мембран або (та) в об'ємі розчину;
- перетворення на кристали зародків, що виникли на першій стадії.

У технологіях зворотноосмотичного опріснення води використовуються головним чином такі методи запобігання осадоутворенню [3, 26–31]:

- реагентне пом'якшення на стадії попереднього очищення;
- підкислення води для запобігання гомогенній кристалізації кальцій карбонату;
- зменшення ступеня відбору пермеату для запобігання осадоутворенню сульфатів кальцію, барію, стронцію та кальцій фториду;
- введення у розчин інгібіторів осадоутворення та спеціальних добавок, що блокують центри гетерогенної кристалізації на поверхні мембрани;
- введення у розчин зародків кристалоутворення для запобігання випадінню осаду на мембрані і водночас створення необхідних умов для відведення кристалів, що утворюються в об'ємі.

Конкретний вибір визначається рядом умов. Важливим є хімічний склад води, що має бути опріснена зворотноосмотичним методом. При цьому не завжди враховується наявність органічних домішок, особливо високомолекулярних. Останні, з одного боку, здатні бути інгібіторами об'ємного або поверхневого осадоутворення, а з іншого – часто додаються до складу важкорозчинних осадів. Це впливає на топохімію та закономірності осадоутворення, структуру, фізико-хімічні та механічні властивості осаду.

Розглянемо деякі головні особливості вказаних методів запобігання забрудненню мембран важкорозчинними осадами.

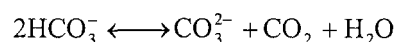
Використання реагентного пом'якшення води (вапнування, вапно-содовий метод) та йонно-обміну на полімерних і неорганічних йонообмінниках на стадії передмембранної обробки є доцільнішим при високому вмісті у воді йонів кальцію та сульфату [151, 26].

У випадку вапнування або обробки вапно-содовим методом вода справді пом'якшується, однак залишається необхідність подальшого її підкислення через пересиченість кальцій карбонатом. Крім того, виникає проблема видалення й утилізації великих обсягів завислих частинок, що потребує використання коагулянтів (зазвичай солі феруму) [25].

Таким чином, використання реагентного пом'якшення з економічної точки зору далеко не завжди є доцільним. Більш раціонально використовувати реагентну обробку для жорстких вод, коли можна поєднувати в тих самих апаратах і спорудах процеси освітлення та пом'якшення води.

Йонообмінне пом'якшення води (Na-, Mg-, H-катионування) має деякі специфічні особливості, і використання тієї або іншої модифікації методу вимагає ретельного техніко-економічного обґрунтування через додаткові капітальні витрати або значні витрати реагентів на регенерацію йонообмінників [25].

Метод підкислення води перед її зворотноосмотичним опрісненням використовують для запобігання утворенню карбонатних осадів, через що порушується динамічна рівновага між карбонатами, що знаходяться у розчині:



Кількісне співвідношення між компонентами залежить від pH води [25].

При фільтруванні через мембрану підкисленого розчину ($\text{pH} \leq 4,7$) CO_2 практично не затримується, і вміст карбондіоксиду в початковій воді, пермеаті та концентраті залишається однаковим. Тому при низьких pH води не відбувається зсув динамічної рівноваги карбонатів праворуч і зникає небезпека утворення осаду кальцій карбонату на мембрані. Остання може бути оцінена за допомогою індексів Ланжельє або Стіффа і Девіса [25, 26, 33].

Якщо індекс Ланжельє (J), який визначається з рівняння

$$\text{pH}_k - \text{pH}_s = J \leq 0$$

(де pH_k – pH концентрату, а pH_s – pH рівноважного насиченого розчину CaCO_3), є більший за нуль, або індекс Стіффа і Девіса (161) перебуває в межах від $-0,005$ до $-0,087$ (при pH води 7,0–7,8), то перед зворотноосмотичним опрісненням воду необхідно підкисляти.

Для запобігання забрудненню мембран сульфатами кальцію, барію, стронцію й кальцій фторидом необхідною умовою є підтримання їх кон-

центрації у воді, що опріснюється, не більше ніж 0,8 від добутку розчинності зазначених солей [26]. Одним із шляхів виконання цієї умови є зменшення ступеня відбору води. Цей метод видається найбільш простим, однак вельми неекономічним [34] із погляду витрат енергії на одиницю об'єму опрісненої води. Водночас відмова від нього тягне за собою необхідність витрат на регенерацію мембран, багатостадійне попереднє очищення, введення інгібіторів осадоутворення, концентрування й утилізацію розсолів і дисперсій, що утворюються.

Саме тому на практиці керуються компромісним рішенням: відбір прісної води зазвичай утримують у межах 30–55 % [34]. Однак у тому випадку, коли зменшення водовідбору не дозволяє запобігти осадоутворенню солей, доводиться використовувати методи видалення осадоутворюючих солей на стадії попереднього очищення або вносити в потік початкової води відповідні інгібітори.

У технології зворотноосмотичного опріснення вод найбільш доречними як інгібітори осадоутворення виявились поліфосфати, і насамперед натрій гексаметафосфат $[(\text{NaPO}_3)_6]$ [25, 26]. При введенні цього інгібітору (до 20 мг/л) у воду, що опріснюється, перенасичення розчину кальцій сульфату може досягти 4,1 раза, барій сульфату – 3,6 раза, стронцій сульфату – 6,7 раза у порівнянні із добутком їх розчинності. При цьому не тільки значно знижується осадоутворення на мембранах, а й зберігається висока продуктивність води та коефіцієнт затримки розчинених солей [28].

У багатьох дослідженнях [25, 26, 29] зроблено спроби використати як інгібітори осадоутворення інших сполук фосфору (натрій пірофосфат, натрій фосфонат, натрій триполіфосфат, 2-фосфоно-1,2,4-бутантрикарбонова кислота) або поліелектроліти (поліакрилова кислота, карбоксиметилцелюлоза, лігносульфонат і натрій полістиролсульфонат, поліакриламід тощо) та композицій на їх основі. Відзначено, що органічні інгібітори суттєво підвищують індукційний період зародження кристалів і знижують швидкість їх зростання в порівнянні із натрій гексаметафосфатом [26], однак практично до цього часу продовжує використовуватись головним чином лише останній [25].

Використання інгібіторів осадоутворення дозволяє суттєво збільшити допустиму концентрацію важкорозчинних солей у воді, що опріснюється: для кальцій сульфату приблизно у два рази, барій сульфату – у 45 разів, стронцій суль-

фату – у 10 разів, кальцій фториду – у 100 разів у порівнянні із їх добутком розчинності.

Вважається, що такі типи інгібіторів, сорбуючись на речовинах, що є центрами кристалізації, до початку цього процесу або на його початкових стадіях гальмують подальшу кристалізацію важкорозчинних солей за гомогенним механізмом, тобто в об'ємі потоку води, яка опріснюється. Однак тонкі механізми дії таких інгібіторів на центри гетерогенної кристалізації солей на поверхні мембран до цього часу не з'ясовані [25, 26, 30, 31]. Відомо, що введення деяких інгібіторів, зокрема натрієвої солі карбоксиметилцелюлози [30, 31], до води, що опріснюється, веде не тільки до стабілізації пересичених розчинів кальцій сульфату, а й до модифікації поверхні ацетилцелюлозних мембран, що виключає як гомогенну, так і гетерогенну кристалізацію солі. При цьому помітно поліпшується затримувальна здатність мембрани як за йонами кальцію, так і натрію, що знаходяться в розчині [31]. Зазвичай збільшення затримуючої здатності за йонами натрію в багатокомпонентних сольових розчинах не є великим ($\approx 2\%$) у порівнянні з індивідуальним розчином солей натрію. Підвищення затримки йонів натрію на 12–15 %, що спостерігається при введенні у розчин солі карбоксиметилцелюлози, автори [30, 31] пов'язують із фізико-хімічним модифікуванням поверхні ацетилцелюлозних мембран тією частиною інгібітору, яка не бере участі у стабілізації пересиченого розчину кальцій сульфату.

Введення інгібіторів не завжди може запобігти або знизити осадоутворення важкорозчинних сполук, тому продовжується пошук і розробка інших методів. Зокрема, перспективним видається так званий зародковий зворотний осмос, що передбачає введення у воду, яка опріснюється, зародків центрів кристалізації важкорозчинних солей [26, 27].

Як зародкоутворювачі використовуються дисперсні кальцій сульфат, силіцій діоксид тощо. Вважають, що введення зародків кристалоутворення (2–6%-на суспензія) має суттєві переваги в порівнянні з іншими методами, оскільки дозволяє суттєво підвищити ступінь відбору води, що опріснюється (до 96 %), за умови мінімальної попередньої водопідготовки (підкислення до оптимального рН та хлорування), а ресурс роботи мембран практично без їх забруднення становить 5000–8000 годин.

Поряд із описаними вище фізико-хімічними методами запобігання осадоутворенню розробляються й фізичні методи: магнітна обробка во-

ди, дія ультразвуку, проведення опріснення на мембранах в умовах прискорення до 1000 g, створення особливих гідродинамічних умов проведення зворотноосмотичного опріснення води тощо [26]. Результати численних досліджень не є незаперечними, а перспективи їх практичного використання поки що неочевидні.

Ми вважаємо, що найбільш перспективними зараз є дослідження оптимізації вже існуючих методів запобігання осадоутворенню на мембранах. Досить перспективним видається як пошук нових комплексних інгібіторів, що дозволяють запобігти гомогенній та гетерогенній кристалізації важкорозчинних солей, так і спрямоване хімічне і фізико-хімічне модифікування поверхні мембран, яке б сприяло запобіганню або зменшенню утворення щільного осаду, котрий міцно зв'язаний з поверхнею мембрани. Такі дослідження мають поки що переважно емпіричний характер, тому що до цього часу відсутні систематичні дослідження механізму інгібування осадоутворення на мембранах з різною хімією поверхні.

У прикладному плані, очевидно, перспективними є розробки раціонального поєднання комплексних технологій, спрямованих на запобігання осадоутворенню як на стадіях попередньої очистки, так і під час проведення зворотноосмотичного очищення від осадів різного складу.

Повною мірою запобігти забрудненню мембран, тим більше при їх тривалій експлуатації, практично неможливо, а тому проблема очищення (регенерації) забруднених мембран залишається вкрай актуальною.

Як забруднення мембран, так і їх регенерація є прикладними аспектами складної колоїдно-хімічної проблеми взаємодії на межі розділу мембрана - багатоконпонентний розчин (речовина). Вибір частоти регенерації мембрани диктується динамікою зниження її функціональних характеристик, у першу чергу продуктивності. Вважають [25, 35], що регенерацію мембран слід проводити при зниженні їх продуктивності на 10-15 %. При більшому зниженні відбуваються незворотні зміни характеристик мембрани аж до їх повної втрати. Періодичність міжрегенераційного періоду залежить від хімічного та фазово-дисперсного складу розчину, що розділяється, хімічної природи поверхні мембрани та характеру взаємодії з нею компонентів розчину, умов проведення процесу розділення (у першу чергу гідродинамічних) та, зрозуміло, технології попередньої підготовки до неї компонентів розчину.

Обмеження різних матеріалів, із яких виготовлена мембрана, по рН, температурі та хімічній стійкості ставлять завдання вибору методу очищення як пошукове, оскільки необхідним є розуміння механізму регенерації, тобто взаємодії засобу очистки із забрудненням і мембраною.

Важливе значення для вибору методу й засобів регенерації мембран має фазово-дисперсний стан забруднень, тобто чи останні знаходяться у твердому монолітному, чи пухкому, гелеподібному стані тощо. Проблеми забруднення мембран, як і проблеми їх регенерації, повною мірою виявились лише після накопичення значного практичного досвіду. Тому здебільшого для вирішення подібних завдань використовувались емпіричні підходи. Головною умовою успішного використання мембранних технологій є стабільність характеристик мембран, у першу чергу функціональних, тому, вочевидь, регенерація, як і заходи із запобігання забрудненню мембрани, повинні розглядатися як один із факторів, що визначають ці умови.

Розрізняють такі групи методів регенерації мембран [25, 35-37]: механічні, гідродинамічні, фізичні, хімічні й комбіновані, що включають частково прийоми перших чотирьох методів.

Враховуючи детальний опис конкретного використання методів в огляді [35], ми зупинимось лише на більш загальних характеристиках і підходах до їх вибору.

Механічні методи регенерації мембран можуть бути використані тільки в тих випадках, коли відклади мають низьку адгезію до поверхні мембрани й мають гелеподібну або пухку структуру, а самі мембрани, як правило, трубчастого типу. Сутність механічних методів полягає в тому, що разом із потоком рідини в напірний канал мембранного апарата вводять еластичні зубчасті полімерні шари, які зчищають забруднення, що утворюються. Обов'язковою умовою використання таких шарів є те, що їх діаметр повинен бути суттєво більшим (у 1,1-4 рази) [35] діаметра трубки, всередині якої вони рухаються.

При утворенні відкладів, які мають значну спорідненість із поверхнею мембрани, використання суто механічного методу їх очищення не є ефективним. У таких випадках використовуються, як правило, комбінування механічного очищення із хімічним (кислоти, луги, ПАР тощо).

Незважаючи на очевидну простоту й ефективність механічних методів очищення, вони мають ряд суттєвих обмежень і недоліків. Зокрема, як вже було зазначено, вони можуть бути застосовані лише в апаратах трубчастого й в окремих

випадках плоскокамерного типу, тобто не використовуються в апаратах зворотного осмосу, які мають іншу конструкцію.

Однією з умов ефективного використання шарів для механічного очищення трубчастих мембран є їх рівномірний розподіл у напірних каналах мембранного модуля, а це вимагає створення спеціальних достатньо складних пристроїв, що мають працювати в автоматичному режимі. При цьому не виключена закупорка каналів шарами та різкі коливання з підвищенням тиску в апаратурі. Крім того, використання механічних методів очищення поєднується з потенційною небезпекою порушення тонкого селективного шару мембрани.

Для запобігання утворенню осадів із високою спорідненістю із поверхнею мембран є перспективним дослідження створення мембран із антиадгезійними властивостями щодо основних забруднень даного типу мембран і процесів. На жаль, роботи в цьому напрямку знаходяться до цього часу в зародковому стані.

Іншим способом, який полегшує використання механічних методів очищення мембран, слід вважати застосування наливних шарів або динамічних мембран шляхом введення в розчин, що розділяється, дисперсних добавок [3, 31]. При цьому легко видаляються з поверхні мембрани забруднений рухливий динамічний шар із наступним нанесенням нового шару (реформування мембран) [38].

У комбінації з механічними методами очищення або самостійно використовуються гідродинамічні методи, сутність яких полягає в зміні гідродинамічних параметрів потоку над мембраною (швидкості, турбулентності, пульсацій потоку, зниження або різких коливань робочого тиску), створення спеціальних гідродинамічних умов (наприклад, подача у потік газу і створення газорідних пульсацій) або реверсування потоку (зворотна промивка) [35]. Слід відзначити, що гідродинамічні методи достатньо ефективні тільки у випадку гелеподібних та крихких осадів із низькою спорідненістю з поверхнею мембран. Зворотна промивка мембран дає відповідний ефект за умови очищення мікрофільтраційних і крупнопористих ультрафільтраційних мембран, оскільки при цьому з'являється можливість знизити ступінь закупорки пор. Однак при цьому виникає небезпека руйнування селективного шару асиметричних мембран.

Сутність фізичних методів регенерації полягає у впливі на мембрани електричних та магнітних полів, ультразвуку, п'єзоелектричної вібра-

ції, а також при проведенні мембранного процесу в умовах дії відцентрових сил [35, 36]. У наш час фізичні методи очистки перебувають у стадії експериментальних досліджень, а доцільність їх технологічного використання викликає сумнів, оскільки воно потребує вирішення ряду складних технічних і енергетичних проблем без достатніх доказів їх ефективності.

Найбільш універсальними, широко використовуваними, різноманітними й порівняно простими та дешевими є хімічні методи регенерації мембран [35, 39-47]. Ефективність хімічних методів очищення мембран залежить від ряду факторів: типу і хімічної стійкості мембран, типу і структури забруднень, складу миючого розчину й умов регенерації.

Як компоненти миючих розчинів використовуються різні класи речовин: мінеральні та органічні кислоти, альдегіди, луги, ПАР, ензими, солі фосфорних кислот, гідроген пероксид тощо. Слід відзначити, що як і конкретні методи регенерації, так і склад миючих засобів практично завжди є предметом патентування і в науковій літературі не публікуються. Аналіз доступних патентних даних, вміщених у науково-технічній літературі [25, 35, 48-55], дає можливість згрупувати склади миючих засобів відповідно до класів забруднювачів.

Так, для видалення щільних мінеральних відкладів як основні компоненти миючих розчинів використовують органічні та мінеральні кислоти (шавелева, лимонна, соляна, сульфатна), які розчиняють солі кальцію і феруму. Складніше видалити силікати, оксиди і гідроксиди металів, для чого використовують розчини із вмістом фосфорної кислоти, натрій або амоній флуоридів і ПАР (аніонних та нейоногенних) [35].

У випадку органічних і мікробіологічних забруднень, що особливо характерні для мікро- й ультрафільтрування природних розчинів, соків, білкових бульйонів, молока і молочних продуктів, як основні компоненти миючих розчинів використовуються органічні кислоти (шавелева, лимонна), низькоконцентровані розчини соди або їдкою натру, амфотерні або катіонні ПАР. До дезінфікуючих розчинів додають гідроген пероксид, формальдегід, натрій гіпохлорит, надцтову кислоту тощо, а для запобігання біообростанню мембран - гідроген пероксид, йод, натрій або амоній персульфат [35, 40, 41, 47]. Для очищення мембран, забруднених високомолекулярними білковими сполуками, полісахаридами, у склад миючих розчинів вводять ензими або ферменти [46, 53]. Можлива також їх іммобілізація на по-

верхні мембран для запобігання або зменшення їх забруднення білками й полісахаридами за рахунок біокаталітичного розщеплення останніх.

Для видалення багатокomпонентних забруднень, що включають мінеральні та органічні речовини, розробляються спеціальні склади миючих розчинів, що дозволяють значною мірою відновлювати функціональні характеристики мембран [53, 56]. Такі склади включають: фосфати, фосфорну кислоту, оксикарбонову або сульфамінову кислоту та нейногенний детергент, що не утворює піни (наприклад, поліоксетилен тридецилат). Рецепти хімічних реагентів, що розробляються, обов'язково мають бути неактивними щодо матеріалу мембрани, оскільки їх дія може привести до ушкодження порової структури, зміни роздільної здатності та фізико-механічних властивостей мембран.

Регенерацію мембран рекомендується проводити у два етапи: очищення мембран реагентами від забруднень і обробка їх спеціальними реагентами, що забезпечують остаточне відновлення характеристик мембран. До складу останніх входять полімери (полівініловий спирт, кополімер вінілацетату з малеїновим ангідридом, полівінілметиловий етер тощо) [35]. Двохстадійну регенерацію мембран проводять у циркуляційному режимі.

Накопичений багаторічний досвід щодо хімічної регенерації різних мембран дозволив фірмам-розробникам рекомендувати визначені за складом хімічні реагенти й рецептури їх виготовлення для видалення забруднень різних типів. Прикладом можуть бути рекомендації фірми «Дюпон» (США) щодо хімічної регенерації поліамідних мембран В10[35, 56].

Однією з важливих проблем регенерації мембран хімічними методами є їх деструкція, особливо під впливом окисників (хлору, озону тощо). Крім того, у випадку регенерації заряджених мембран виключається використання детергентів та інших йоногенних органічних речовин із протилежним знаком заряду до заряду їх поверхні, оскільки це веде до зникнення заряду й незворотного забруднення мембран за рахунок утворення солеподібних поверхневих сполук. Важливо також уникнути у складі миючих реагентів компонентів, у присутності яких спостерігається розчинення або набухання мембран. Слід відзначити, що хімічні методи дають найбільший ефект при їх комбінуванні з іншими методами регенерації, у першу чергу з механічними.

Для досягнення високоефективної регенерації мембран хімічними або комбінованими мето-

дами необхідно дотримуватись таких умов і послідовності стадій очищення:

- підбір необхідного миючого розчину з урахуванням природи і структури забруднювача та хімічної природи матеріалу мембрани;
- введення реагенту в контакт із забрудненою поверхнею мембрани і забезпечення умов його рециркуляції для руйнування і розчинення осадів;
- видалення миючого розчину із мембранного апарату й можлива його регенерація або утилізація;
- відновлення робочих характеристик мембрани (промивання чистою водою або спеціальними розчинами полімерів).

Для розробки наукових і технологічних аспектів процесу регенерації мембран важливим є дослідження топохімії забруднення поверхні мембрани, складу і структури осаду, а також пряме дослідження стану поверхні мембрани протягом усього терміну її експлуатації, особливо після кожної чергової регенерації.

Беручи до уваги складність і багатостадійність процесів, що мають місце при забрудненні та регенерації мембран, пошук універсальних критеріїв, які б дозволяли прогнозувати зміни функціональних характеристик мембран у процесі їх тривалої експлуатації, а головне - віддзеркалювали б причини таких змін [25, 35], видається сьогодні малоуспішним, оскільки ще достатньо не вивчені окремі простіші стадії цього складного процесу.

Більш перспективними є такі напрямки досліджень:

1. Створення мембран, стійких до забруднень, тобто інертних або таких, що слабо взаємодіють зі сполуками-забруднювачами. Однак, беручи до уваги різноманіття за хімічними, молекулярними і фазово-дисперсними характеристиками речовин-забруднювачів, складно запропонувати можливість створення універсальних у цьому сенсі мембран. Вочевидь, перспективнішим є пошук мембран, стійких до певного, вузького і специфічного за дією класу забруднювачів.

2. Створення нових мембран, які б мали високу механічну (абразивний знос), хімічну (стійкість до реагентів) і теплостійкі властивості. Такі вимоги суперечать необхідності створення мембран із хімічно активною поверхнею (заряджені нанофільтраційні з додатковими функціями та інші мембрани). Частковим компромісом у вирішенні таких суперечливих вимог є створення

композиційних мембран із тонкими або ультратонкими селективними шарами.

3. Розробка методів захисту поверхні мембран від забруднень нанесенням на неї оборотних або необоротних шарів. На нашу думку, перспективнішим є нанесення оборотних шарів типу динамічних мембран із мінеральних дисперсій і (або) полімерів.

4. Відновлення функціональних властивостей мембран за рахунок їх обробки після регенерації речовинами, які здатні позитивно впливати на структуру мембран.

5. Розробка конструкцій мембранних апаратів, гідродинамічні особливості яких запобігали б або суттєво гальмували утворення осадів на поверхні мембран, а у процесі їх регенерації доз-

воляли б підвищити ефективність відновлення функціональних характеристик.

Перелічені напрямки наукових досліджень і технологічних розробок, безумовно, не вичерпують усіх можливих підходів до вирішення складної колоїдно-хімічної проблеми забруднення та регенерації мембран. Очевидним є те, що тільки раціональне поєднання різних підходів і прийомів для конкретної системи мембран-розчин, що розділяється, може дати найсуттєвіші результати, які полягають у максимально довгому збереженні функціональних характеристик мембран у процесі їх експлуатації при максимально можливому запобіганні забрудненню або збільшенні міжрегенераційного періоду.

1. Ісаєв С. Д., Брик М. Т. Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології.- 2002.- Т. 20.- С 34-40.
2. Ісаєв С. Д., Брик М. Т. Наукові записки НаУКМА. Біологія та екологія.- 2002.- Т. 20.- С 51-56.
3. Величанстя Л. А., Духин С. С., Соломенцева И. И. Химия и технология воды.- 1990.-Т. 12- С. 907.
4. Pervora G., Cornahan R. P. Desolination.- 1991.-V. 83.- P. 77.
5. Первое А. Г., Кондаурин Л. М. Глубокая очистка воды.- М.- 1989.-С.13.
6. Первое А. Г., Мельников А. Г., Кондаурин Л. М. В кн.: Мембранные методы разделения смесей.- Черкассы-1991.-С. 113.
7. Брик М. Т., Цапюк Е. А., Твердый А. А. Мембранная технология в промышленности.-К.: Техника, 1991.
8. Брик М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафильтрация.- К.: Наук. думка, 1989.
9. Гребешок В. Д. В кн.: Мембранные методы разделения смесей.-Черкассы, 1991.-С. 104.
10. Марцелевич Н. А., Ван Чжань, Флисюк О. М. Журн. приклады, химии,- 1993,- Т. 66,- С. 1259.
11. Нагацукка С., Казивада К., Сигита С. Нихон кайсуй гаккайси,- 1987.-Т. 40.-С. 356.
12. Зубалев С. В., Алексеева Н. А. В кн.: Мембранные методы разделения смесей.- Черкассы, 1991.- С. 12.
13. Васильев В. И., Янченко И. Ф., Кононенко Н. А. и др. Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15- С. 653.
14. Георгиев П., Васильев Х., Цанков М. Год. Софийск. университета. Хим. факультет- 1992-Т. 84.- С. 69.
15. Артамонов В. А., Грачек В. И., Демко Н. В., Чехович Л. П. В кн.: Коллоидн.-хим. пробл. экологии,- Минск, 1990.-С. 105.
16. Брик М. Т. В кн.: Труды Всерос. семинара по коллоидн. химии и физико-химич. механике пищевых и биоактивн. дисперсн. систем.- М.: Наука, 1993.
17. Tarleton E. S, Wakeman R. J. Drying Technol- 1988.- V. 6.- P. 547.
18. Wakeman R. J, Tarleton E. S. Chem. Eng. Sei.- 1987.- V. 42.- P. 829.
19. Ibanez J. A., Forte J., Victoria L. Environ. Prot. Eng.- 1991.-V. 15.-P. 202.
20. Баран А. А. Химия и технология воды.- 1990.- Т. 12- С. 684.
21. Фетисов Е. А. В кн.: Использование мембран, процессов при разработке техн. новых молочн. продуктов,- М., 1989.-С. 100.
22. Ramamurthy P., Poole R., Dorica J. G. Environ. Conf. (Thunder Bay, 1993) Montreal, 1993.- P. 67.
23. Brylc M. T., Burbank A. F., Nigmatullin R. R., Melnik A. P.-Ukr. Polymer. I- 1991.- V. 1.- P. 63.
24. Брик М. Т., Атаманенко И. Д. Химия и технология воды.-1990.-Т. 12.-С. 398.
25. Карелин Ф. Н. Обессоливание воды обратным осмосом.-М.: Стройиздат, 1988.
26. Кавицкая А. А. Химия и технология воды,- 1990.-Т. 12.- С. 811.
27. Harries R. C. Dissertatin,- 1985.- V. 56.- P. 227.
28. Дытерский Ю. И., Моргунова Е. П., Атаманов Б. Я. В кн.: Мембранно-сорбц. процессы разделения веществ и их применение в народном хозяйстве.- Черкассы, 1988.-С. 103.
29. Member. And Separ. Technol. News- 1990.- V. 8.- P. 14.
30. Кавицкая А. А., Князькова Т. В., Задорожная И. В. В кн.: Мембраны и мембран, технологии.- К., 1991,- С. 136.
31. Кавицкая А. А., Князькова Т. В., Кульский Л. А. Докл. АН УССР.-1991.-№7.-С. 121.
32. Matthiasson E. J. Membr. Sei.- 1983.- V. 16.- P. 23.
33. Ebrahim S. E., Darwish B. A. Disalination.- 1989.- V. 74- P. 141.
34. Schorff K. Desolination.- 1986.- V. 60.- P. 117.
35. Кавицкая А. А. Химия и технология воды.- 1990.— Т. 12.- С. 875.
36. Degian R. Desolination.- 1987.- V. 62.- P. 363.
37. Gun T. Desolination.- 1989.- V. 71.-P. 325.
38. Garth S, Ron T Food Technol.- 1991.- V. 45.- P. 98.
39. Карелин Ф. Н. Обессоливание воды обратным осмосом.- М.: Стройиздат, 1988.
40. Nassauer!, Kessler H.-G. VDI-Ber,- 1991.-P. 1283.
41. Танабэ Т. Хайкан то сохию.- 1991.- Т. 31.- С. 46.
42. Smith K. E., Bradley R. L. J. Dairy Sei.- 1987.- V. 70.- P. 243.
43. Lintner K. Molberci-Ztg: Welt Milch,- 1989.- V. 48.- P. 632.
44. Horgnies M. C. STP pharma prat.- 1991.- V. 1.- P. 160.
45. Jacobs E. P., Swart P, Sanderson R. D., Brouckaert C. J. In: 34"4UPAC Inter. Symp. Macromol.-Prague, 1992.-D. 70.
46. Jacobs E. P., Swart P, Brouckaert C J, Hart O. O. Water S. Afri\ - 1993.-V. 19.-P. 127.

47. Karagozlu C, Gone S., Kinik O. Ege univ. ziraat fak. Derg.- 1993.-V. 30.-P. 129.
48. Choe T. B., Masse R, Verdier A., Clifton M. J. J. Membr. Sei.-1986.-V. 26.-P. 17.
49. Masse P., MortinezP., VerdierA., Choe T. B. Chem. Protect. Environ-Amsterdam, 1988.- P. 235.
50. Taddei Ck, Aimar P., Daujin G., Sanchez V.- Lait- 1988.- V. 68.-P. 157.
51. Щербина Б. В., Иванова Т. В., Тарасова Н. А., Соко-
вых В. С. Мембраны и мембранная технология. II Респ.
конф.-К., 1991.-С. 116.
52. HengMengH., Glatz Ch. E. J. Dairy Sei- 1991.- V. 74.-
P. 11.
53. Sheldon J. M., Reed J. M., Hawes Ch. R. J. Membr. Sci-
1991.-V. 62.-P. 87.
54. Sulci A., Fane A. G., Fell Ch. J. J. Memr. Sei.- 1986.-V. 27.-
P. 181.
55. Glover F. A., Broker B. E. J. Diary Res.- 1974.- V. 41.-
P. 89.
56. Ebrahim S., Malik A. Desalination.- 1987.- V. 66.- P. 201.

S. Isayev, M. Bryk

THE PREVENTION OF FOULING OF MEMBRANES AND ITS REGENERATION IN PRESSURE-DRIVEN WATER TREATMENT

The various methods of prevention of fouling, caking and scaling of ion-exchanged membranes and porous membranes for pressure-driven processes as well as their regeneration are in details analysed from colloid-chemical point of view.