

Введение Регенерация играет исключительно важную роль в процессе эксплуатации мембран [1-3]. Отечественный и зарубежный опыт показал, что на продолжительность и надежность работы мембран большое влияние оказывает процесс осадкообразования. Образующийся слой осадка, который, как правило, является соленепроницаемым, забивает поверхностные поры мембраны, создает дополнительное сопротивление потоку и массопередаче в граничном слое, в результате чего увеличивается концентрационная поляризация на мембранах и снижается их солезадерживающая способность и производительность. Химический состав осадков, образующихся при опреснении и очистке вод различного типа, весьма разнообразен. На процессы обратного осмоса отрицательное влияние оказывает образование в аппаратах отложений малорастворимых солей кальция, гидроокисей железа и марганца, а также взвешенных веществ и высокомолекулярных соединений. В подземных минерализованных и морских водах кальций находится в равновесии с бикарбонатными и сульфатными ионами и содержание его весьма значительно – обычно от 100-120 до 300-400 мг/л. В процессе обратноосмотической обработки воды происходит преимущественный перенос молекул H₂O через мембрану, что вызывает нарушение равновесного состояния и может привести к выпадению на мембранах осадков сульфата и карбоната кальция. Причиной образования осадка сульфата кальция является быстрое достижение в граничном слое концентрации CaSO₄, превышающий предел его растворимости (около 2-3 г/л при 200С) [4]. Несколько иначе происходит образование отложений карбоната кальция. В ходе обратноосмотического процесса при опреснении воды происходит удаление из раствора не только воды, но и части свободной углекислоты. В результате углекислотное равновесие в воде сдвигается с образованием избытка карбонатных ионов, которые реагируют с ионами кальция. Образующийся карбонат кальция вследствие малой растворимости выпадает в осадок. Скорость образования сульфатных и карбонатных отложений зависит от содержания в исходной воде солей жесткости и от величины pH. Чем выше эти значения, тем быстрее происходит образование осадка. Карбонатные отложения образуют плотную, прочно скрепленную с поверхностью мембраны пленку; для сульфатных отложений характерны рыхлость структуры и неравномерность распределения в объеме камеры. Осадок гидроокиси железа также снижает эффективность работы полупроницаемых мембран. Отложение гидроокиси железа на мембранах приводит к резкому снижению их производительности. Если говорить об ультрафильтрации с применением полимерных мембран независимо от их конфигурации, будь то пластинчатые, трубчатые, полволоконные или другие, то регенерация в данном случае связана, прежде всего, с восстановлением производительности мембран в процессе мембранного цикла разделения или после него. Причем речь идет о восстановлении той доли проницаемости, которая уменьшается вследствие

закупорки, засорения пор мембран, образования отложений различной природы на их поверхности, в отличие от уменьшения пропускной способности мембран вследствие необратимой усадки пор под действием градиента давления [5]. Анализ литературных данных показывает, что регенерация мембран может проводиться четырьмя способами: механическим, гидравлическим, физическим и химическим. Механическая очистка заключается в механическом воздействии на поверхность мембраны специальных материалов, пропитанных химическими растворителями. Способ этот весьма эффективен, но применим обычно только в аппаратах с трубчатыми мембранами и в некоторых конструкциях аппаратов с плоскопараллельной укладкой мембран (типа «фильтр - пресс», где возможна простая и быстрая сборка, и разборка аппарата). Аналогично очищают поверхность мембран и в лабораторных ячейках с мешалками [5].

Гидравлические способы очистки включают в себя промывку напорного канала сильной струей воды, газожидкостной эмульсией, пульсирующим потоком, обратную промывку пермеатом [6]. Регенерация обратным током пермеата является весьма эффективным способом, но возможен только в тех случаях, когда обеспечены условия сохранения целостности мембраны. Импульс обратного тока создается на очень короткое время – до 10 секунд, т.е. по сути представляет собой гидравлический удар. Создают его сжатым воздухом, давление которого должно быть на 2-5 ат выше рабочего, т.е. мембранная установка продолжает работать. В состав установки необходимо включить компрессор, ресивер и гидроаккумулятор. Отслоившиеся загрязнения уносятся потоком концентрата. Этот способ применим также в таких конструкциях, где мембрана, подложка и опора образуют единое целое. Недостаток способа в том, что он применим для мембран с высокой механической прочностью [7]. В гидравлической очистке реверсивным потоком концентрата происходит периодическая смена направления движения исходного потока вдоль мембраны [8]. К гидравлическим методам регенерации относится подача в проточные камеры пузырей воздуха или углекислого газа. Исходный поток насыщается растворенным газом под давлением выше рабочего, а перед мембранным аппаратом давление понижается до рабочего, и растворенный газ выделяется пузырями. Установка оснащается компрессором, сатуратором и дросселирующим устройством. В качестве сатуратора может быть использован мембранный аппарат с микрофльтрационными керамическими мембранами [9]. На практике наибольшее распространение получил способ, заключающийся в промывке напорного канала модулей сильной струей воды. Это самый простой среди гидравлических способов очистки. Промывная вода, в качестве которой часто используется сам разделяемый раствор, с большей скоростью прокачивается через мембранные аппараты при низком давлении. Чем больше скорость, тем лучше. Ограничением является только допустимый перепад давления для модуля, который может стать чрезмерно большим из-за гидравлического

сопротивления. Для рулонных модулей допустимая величина перепада давления в напорном канале порядка 0,2 МПа [9]. Подача в напорный канал газожидкостной эмульсии по эффективности может быть выше, чем промывка сильной струей, но сложнее в организации и дороже, почему редко используется на практике. При подаче в напорный канал пульсирующего потока возникают гидравлические удары, которые способствуют отслаиванию осадков от мембраны. Этот способ применим в таких конструкциях аппаратов обратного осмоса, где мембрана, подложка и опора, противостоящая давлению, прочно связаны друг с другом и образуют единое целое. В противном случае мембрана быстро выйдет из строя. По сравнению с химическими методами регенерации гидродинамические проще и дешевле. К сожалению, с их помощью удастся удалить только такие осадки, которые непрочно связаны с мембраной [10,11]. Химические методы регенерации проводят периодически путём регулярной химической промывки мембран (кислотная отмывка, щелочная отмывка, биологическая отмывка). Отмывка мембран (регенерация мембран) происходит под контролем оператора или сервисного специалиста по мере необходимости или с целью профилактики. Для химической промывки мембран в промышленных системах обратного осмоса и нанофильтрации предусмотрен контур химической промывки CIP (clean-in-place). Химическая регенерация мембран производится специализированными моющими средствами (растворами) в следующих случаях: - снижение производительности мембранной установки (мембранного элемента) на 10–15% с учетом температурной коррекции при постоянном давлении; - увеличение рабочего давления мембранной установки (мембранного элемента) на 10–15% при постоянной производительности; - при снижении селективности мембранной установки (мембранного элемента) на 10–15%; - регламентная отмывка мембран (мембранного элемента) через заданный интервал времени (определяется эмпирически) [12]. В зависимости от характера загрязнений и параметров исходной воды, осуществляется кислотная промывка мембран, щелочная промывка мембран или санитарная промывка мембран. Кислотная промывка мембран позволяет удалить с поверхности мембран неорганические осадки, такие как карбонаты и сульфаты кальция и магния, гидроокиси железа и алюминия. Щелочная промывка мембран позволяет удалить органические загрязнения обратноосмотических мембран, содержащих биологические и глинистые вещества, соединения кремния, гуминовых и фульвокислот. Санитарная промывка мембран (санация мембран) проводится в следующих случаях. Обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны являются абсолютно непроницаемыми для любых микроорганизмов. Поэтому вода после обработки на таких установках, при их правильном конструировании и эксплуатации, является стерильной. С другой стороны, большая поверхность мембран, над которой концентрируются микроорганизмы, органические загрязнения и соли, является идеальным местом для их размножения, особенно

при наличии на поверхности мембран микрослоя осадка. Размножаясь, микроорганизмы (микрофлора) образуют биоплёнку (биослизь) и блокируют поверхность мембраны обратного осмоса или нанофильтрации, ухудшая ее производительность, повреждают разделительный слой, снижая селективность. Особенно это характерно для ацетатцеллюлозных мембран. Санитарная промывка мембран и тракта предочистки воды предназначена для поддержания биологической чистоты мембран. Биологическое загрязнение мембран (вторичное обсеменение оборудования) начинает формироваться в процессе длительных простоев (несколько суток). Для санации тракта предподготовки и мембранных элементов применяются следующие биоциды: диоксид хлора, гипохлорит натрия, перекись водорода, формальдегид, глютеральдегид и т.д. Ввиду высокой токсичности формальдегид, глютеральдегид практически не используются. Гипохлорит натрия, перекись водорода оказываются во многих случаях малоэффективными из-за высокой устойчивости биоплёнок к ним. Дезинфектанты на основе ЧАС (четвертичные аммониевые соединения) или ПГМГ (полигексаметиленгуанидин гидрохлорид) могут безвозвратно забить поры мембраны. Самым эффективным дезинфицирующим реагентом в настоящее время является диоксид хлора. С появлением технологии ClO₂ раствор диоксида хлора высокой чистоты приготавливается на месте непосредственно перед санацией по безопасной и нетрудоёмкой технологии (смешивание двух компонентов в ёмкости). Из-за высокой токсичности используемых веществ необходима тщательная отмывка мембранного фильтра после санитизации. Санитизация может быть совмещена с регенерационной промывкой от осадков. Основными компонентами рецептур растворов для регенерации мембран являются неорганические (соляная, фосфорная) и органические (лимонная, щавелевая) кислоты, щелочи, органические и неорганические комплексообразователи, а в некоторых случаях окислители и восстановители. Их концентрация выбирается такой, чтобы рН моющего раствора не выходил за пределы стойкости мембран обратного осмоса или нанофильтрации (2-11 ед). Как правило, цикл регенерации мембраны состоит из нескольких операций, включающих: циркуляционную промывку регенерационным раствором и отмывку установки от остатков раствора. Своевременная профилактическая химическая регенерация мембран (регламентное обслуживание осмоса) позволяет избежать ремонт осмоса, восстановить мембранные элементы, а также поддерживать их производительность и селективность не менее 3 лет. Химические методы регенерации сравнительно дороги, сопряжены с расходом химических реагентов и образованием сточных вод, могут приводить к сокращению срока службы мембран, особенно с невысокой химической стойкостью. Тем не менее, химические методы широко применяются, поскольку зачастую являются единственно эффективными. При химической очистке мембрана обрабатывается

растворами веществ, которые или полностью растворяют отложения, или делают их рыхлыми, что позволяет удалять их гидродинамическими методами. Для правильного подбора реагента надо знать структуру и состав загрязнений, а также стойкость мембран по отношению к этому реагенту и ее адсорбционные свойства [13-17]. Как правило, эффективная мойка проходит при сочетании нескольких реагентов. Сообщается [18], что для очистки сточных вод от изготовления банкнот применялся метод ультрафильтрации, проблема состояла в том, что в связи со спецификой загрязнителей они образовывали на мембранах отложения, плохо поддающиеся удалению при регенерации мембран, в результате применялся четырехступенчатый процесс регенерации. В лабораторных экспериментах разработан одноступенчатый метод удаления отложений, в соответствии с ним регенерирующий раствор включал NaOH, 0,7%, Na₂ЭДТА 0,8%, растительное масло 0,3% и деионизированную воду 98,2%. Этот раствор в течение 20-30 мин циркулировал через мембранный модуль со скоростью 1,5 м/с при температуре 50-60°C, при этом отложения удалялись практически полностью. Физические методы регенерации пока надо рассматривать как гипотетические. Они не вышли за рамки лабораторных исследований. Идея их использования – это воздействие на мембрану полями электрическим, магнитным, ультразвуковым. Основную роль при воздействии ультразвука (УЗ) на вещества и процессы в жидкостях играет кавитация. Воздействие ультразвука разрушает слой насыщенного растворителя и обеспечивает доставку свежего раствора к поверхности загрязнения. Для введения ультразвуковой энергии в систему очистки мембран необходим УЗ-генератор, преобразователь электрической энергии генератора в УЗ-излучение и измеритель акустической мощности. Преимуществами этого метода являются эффективность и производительность, а недостаток заключается в том, что сам ультразвук своим воздействием очистить мембрану не способен, необходимы дополнительные мероприятия с участием химикатов, дорогостоящее оборудование, обслуживание оборудования [19,20]. Целью работы является регенерация композиционных полимерных мембран высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмой пониженного давления. Большинство методов регенерации мембран имеют ряд недостатков, которые представлены выше. По сравнению с другими методами регенерации композиционных мембран, плазменная технология имеет следующие преимущества: - экологичность, так как вредные вещества не используются для обработки и не образуются в виде побочных продуктов; - обеспечение воспроизводимых результатов благодаря использованию программируемого регулятора процесса; - автоматизация и интегрируемость в технологические линии; - щадящее воздействие на композиционные мембраны из-за отсутствия значительной температурной нагрузки; - отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы [21-24]. Экспериментальная часть В качестве объектов исследования

были выбраны полиэфирсульфоновые мембраны (ПЭС) с размером пор 100кДа и 300кДа, повторяющееся звено которой имеет вид: Для исследования структуры отработанных мембран был проведен эксперимент на лабораторной установке. Через мембрану проливался раствор красителя ОАО «Пигмент» марки: прямой синий СВ 150 %. После проливки, были проанализированы особенности морфологии поверхности отработанных мембран, а также ее шероховатость на конфокальном лазерном сканирующем 3D микроскопе LEXT4000 (СЭМ), который позволяет визуализировать различия в структуре поверхности мембран разной природы и в зависимости от условий модификации. Далее проводилась регенерация отработанной мембраны на экспериментальной установке в высокочастотной емкостной плазме пониженного давления, после которой снова изучалась морфология поверхности уже регенерированной мембраны, а также ее шероховатость. Для установления закономерностей взаимодействия ВЧЕ плазмы пониженного давления с объектами исследования проводилась обработка на экспериментальной установке при напряжении – 5,5 кВ, силе тока – 0,5 А, времени обработки 15 минут и давлением в рабочей камере – 26,6 Па. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь газов аргон и воздух, аргон и азот в соотношении 70% и 30% [25]. Результаты и обсуждение В результате исследования поверхности композиционных полимерных мембран на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе LEXT4000, были получены микрофотографии и 3D изображения (Рис. 1 а, б, в, г). При проведении очистки раствора красителя полимерной мембраной происходит постепенное снижение ее производительности, обусловленное загрязнением мембраны, образующимся на ее поверхности осадками взвешенных частиц и плохорастворимыми соединениями (рис. 1 а, б). а) б) в) г) Рис. 1 – Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления на полиэфирсульфовую мембрану пористостью 100 кДа: а) мембрана после очистки раствора красителя; б) 3D- изображение мембраны после очистки; в) регенерированная мембрана в ВЧЕ-плазме (в режиме $I=0,5$ А, $U=5,5$ кВ, $t=15$ мин, газ: аргон-воздух (70:30)); в) г) 3D- изображение регенерированной мембраны

Таблица 1 – Параметры микрорельефа поверхности полиэфирсульфоновой мембраны до и после обработки ВЧЕ-плазмы пониженного давления

Пористость мембраны	Образцы мембран	Исходные	После очистки раствора красителя	Регенерированные в газе: аргон-воздух	Регенерированные в газе: аргон-азот
300 кДа	Rz Ra Rq	26,203	5,486	6,810	626,981
100 кДа	Rz Ra Rq	67,662	120,170	124,129	15,562
	Rz Ra Rq	24,928	181,481	19,828	33,876
	Rz Ra Rq	31,045	6,587	7,950	122,030
	Rz Ra Rq	14,526	23,384	50,145	8,569
	Rz Ra Rq	11,352	83,329	11,220	16,978

Снижение проницаемости полимерной мембраны вызывается не только механической закупоркой ее пор, но и хемосорбцией в результате взаимодействия полярных растворенных соединений в реагенте с полярной матрицей фильтра. При проведении процесса регенерации полиэфирсульфоновой мембраны высокочастотной емкостной

плазмы пониженного давления в режиме $I=0,5$ А, $U=5,5$ кВ, $t=15$ мин, газ: аргон-воздух (70:30) происходит как очистка поверхности, так и восстановление пористой структуры внутри мембраны. Благодаря воздействию ВЧЕ-плазмы пониженного давления на полимерную мембрану происходит разрушение химических связей сорбированного вещества с мембраной на поверхности и в порах. Это связано с природой плазмообразующего газа. При обработке полиэфирсульфоновой мембраны ВЧЕ-плазмой пониженного давления в режиме $I=0,5$ А, $U=5,5$ кВ, $t=15$ мин, газ: аргон-азот (70:30) также наблюдается эффект регенерации. Методом СЭМ выявлено влияние ВЧЕ-плазмы пониженного давления как метода регенерации полиэфирсульфоновых мембран на их микрорельеф поверхности. Средняя арифметическая шероховатость поверхности полиэфирсульфоновой мембраны (пористостью 300 кДа) после очистки раствора красителя в 24 раза превышает среднюю арифметическую шероховатость поверхности исходного образца, в 5 раз выше регенерированной поверхности в плазмообразующем газе аргон-воздух. Средняя арифметическая шероховатость поверхности полиэфирсульфоновой мембраны (пористость 300 кДа), регенерированной в плазмообразующем газе аргон-воздух составляет $R_a=15,562$ нм, средняя квадратичная шероховатость $R_q=24,928$ нм, а максимальный перепад высот $R_z=124,129$ нм. Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления привело к уменьшению этих параметров на 52,099 нм, 95,244 нм, 502,851 нм, соответственно по сравнению с параметрами микрорельефа поверхности мембраны после очистки раствора красителя. Средняя арифметическая шероховатость поверхности полиэфирсульфоновой мембраны (пористость 300 кДа), регенерированной в плазмообразующем газе аргон-азот составляет $R_a=19,828$ нм, средняя квадратичная шероховатость $R_q=33,876$ нм, а максимальный перепад высот $R_z=181,481$ нм. Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления привело к уменьшению этих параметров на 47,833 нм, 86,296 нм, 445,5 нм, соответственно по сравнению с параметрами микрорельефа поверхности мембраны после очистки раствора красителя. Средняя арифметическая шероховатость поверхности полиэфирсульфоновой мембраны (пористость 100 кДа), регенерированной в плазмообразующем газе аргон-воздух составляет $R_a=8,569$ нм, средняя квадратичная шероховатость $R_q=11,352$ нм, а максимальный перепад высот $R_z=50,145$ нм. Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления привело к уменьшению этих параметров на 5,956 нм, 12,031 нм, 71,884 нм, соответственно по сравнению с параметрами микрорельефа поверхности мембраны после очистки раствора красителя. Средняя арифметическая шероховатость поверхности полиэфирсульфоновой мембраны (пористость 100 кДа), регенерированной в плазмообразующем газе аргон-азот составляет $R_a=11,220$ нм, средняя квадратичная шероховатость $R_q=16,978$ нм, а максимальный перепад высот $R_z=83,329$ нм. Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления привело к уменьшению этих параметров на 3,305

нм, 6,405 нм, 38,7 нм, соответственно по сравнению с параметрами микрорельефа поверхности мембраны после очистки раствора красителя. Заключение В результате изучения методов регенерации композиционных полимерных мембран были выявлены основные преимущества и недостатки этих методов. Наиболее эффективным, экономичным и менее трудоемким является регенерация композиционных полимерных мембран ВЧЕ плазмой пониженного давления. Экспериментально было доказано, что обработка полиэфирсульфоновых мембран пористостью 100 кДа и 300 кДа приводит к очистке поверхности мембран и ее пор. Параметры микрорельефа поверхности (R_a , R_z , R_q) при проведении процесса плазменной обработки в среде аргон-воздух уменьшаются интенсивнее, чем в среде аргон-азот, т.е процесс регенерации проходит более эффективно. Благодаря тому, что ВЧЕ плазма пониженного давления разрушает химические связи загрязняющего вещества и не взаимодействует с композиционной мембраной, данный метод регенерации можно применять для широкого класса полимерных композиционных мембран