

## НАНОФІЛЬТРАЦІЙНЕ ОПРІСНЕННЯ СЛАБКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», м. Київ

Вивчено процеси нанофільтраційного опріснення слабкомінералізованих вод. Визначено залежність продуктивності мембрани від тиску та ступеня відбору перміату, її селективність з сульфатів та іонів жорсткості. Показано, що внаслідок низької селективності мембрани з однозарядних іонів в концентратах відбувається накопичення сульфатів та іонів жорсткості за низьких концентрацій хлоридів.

### Вступ

Підвищення рівня мінералізації води в поверхневих водоймищах густозаселених промислових регіонів є складною проблемою. Обумовлено це тим, що існуючі технології очищення стічних вод забезпечують відносно ефективне їх очищення від колоїдних, завислих домішок та органічних сполук, але не від мінеральних речовин [1,2]. Технології демінералізації стічних вод є досить складними, високовартісними і не вирішують проблеми утилізації засолених концентратів, що утворюються при опрісненні води іонним обміном, баромембранними методами та дистиляцією. Разом з тим, значна кількість мінеральних речовин потрапляє у водоймища при скиді шахтних вод та інших промислових стоків. Сьогодні значна частина підприємств та населення сходу та півдня України споживають воду з перевищеним рівнем мінералізації та жорсткості. В той же час, для опріснення води все ширше застосовуються баромембранні процеси [3]. Головною проблемою при впровадженні баромембранних технологій є утилізація засолених концентратів. В низці випадків проблему можна вирішувати за рахунок реагентного вищадження сульфатів у вигляді сульфогідроксоалюмінату кальцію [4–6]. Даний процес перспективний в разі накопичення в концентраті сульфат аніонів.

Якщо врахувати, що досить часто в шахтних водах за вмістом сульфатів аніони переважають хлориди, а вміст останніх не перевищує допустимий рівень і сягає 100–200 мг/дм<sup>3</sup>, то досить перспективним є застосування нанофільтрації, яка забезпечує вилучення сульфатів із води при допустимих концентраціях хлоридів у перміаті.

Метою даної роботи було оцінювання ефективності процесу нанофільтрування при опрісненні води з урахуванням перспективи переробки концентратів реагентним методом та створення маловідходної технології кондиціонуван-

ня слабкомінералізованих вод.

### Методика експерименту

При виконанні досліджень використовували київську водопровідну воду (Ж=3,9 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>=2,90 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>Mg<sup>2+</sup></sub>=1,00 мг-екв/дм<sup>3</sup>, Л=3,75 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>=25,67 мг/дм<sup>3</sup>, C<sub>Cr</sub>=20,08 мг/дм<sup>3</sup>, рН=7,90) та модельний розчин близький за складом до слабкомінералізованої води з Ісаківського водосховища (м. Алчевськ) (Ж=9,40 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>Ca<sup>2+</sup></sub>=2,85 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>Mg<sup>2+</sup></sub>=6,55 мг-екв/дм<sup>3</sup>, Л=4,40 мг-екв/дм<sup>3</sup>, C<sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub>=600,00 мг/дм<sup>3</sup>, C<sub>Cr</sub>=106,00 мг/дм<sup>3</sup>, рН=8,50).

Для опріснення води використовували нанофільтраційну мембрану ОПМН-П.

Розчин або водопровідну воду заливали в комірку об'ємом 1,0 дм<sup>3</sup> з площею мембрани 113,04 см<sup>2</sup>. Робочий тиск змінювали від 0,25 до 0,40 МПа. При заданому тиску відбирали проби перміату об'ємом по 100 см<sup>3</sup> фіксуючи час відбору. Ступінь відбору перміату змінювали від 10 до 70%. В перміаті визначали вміст сульфатів, хлоридів, кальцію, магнію, жорсткість, лужність та рН середовища. Сульфати визначали фотометричним методом, хлориди – методом Мора, лужність, жорсткість, кальцій та магній за стандартними методиками.

Селективність мембрани за компонентами розчину розраховували за формулою

$$R = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \cdot 100, \quad (1)$$

де C<sub>0</sub>, C<sub>n</sub> – концентрація відповідно у вихідному розчині і перміаті.

Для кожної наступної, після першої проби враховували збільшення концентрації компонента (C<sub>0</sub>) за рахунок його накопичення в концентраті.

Продуктивність мембрани (швидкість трансмембранного потоку) визначали за формулою

$$J = \frac{\Delta V}{S \cdot \Delta t}, \quad (2)$$

де  $\Delta V$  – об'єм перміату (дм<sup>3</sup>), що пройшов через мембрану  $S$  (м<sup>2</sup>) за час відбору  $\Delta t$  (год).

**Результати досліджень та їх обговорення**

Для оцінювання ефективності нанofільтраційного очищення води щодо вилучення сульфатів та хлоридів при використанні нанofільтраційної мембрани ОПМН-П фільтрування води виконували в статичних умовах при перемішуванні розчину. Схема нанofільтраційної установки надана на рис. 1. Продуктивність мембрани падала із часом фільтрування або зі збільшенням ступеня відбору перміату та зростала із підвищенням робочого тиску. Для водопровідної води (рис. 2) зниження продуктивності при робочому тиску 0,40 МПа було значно більшим як при 0,25 МПа. Це можна пояснити більшим ущільненням мембрани зі зростанням тиску та зростанням осмотичного тиску розчину, при підвищенні в ньому концентрації солей. Очевидно, що останній фактор має більш значне значення, тому що для модельного розчину з вищою концентрацією солей (рис. 3) продуктивність головним чином залежить від робочого тиску меншою мірою залежить від ступеня відбору перміату. Зниження продуктивності мембрани з часом в даному випадку більш помітне при вищих значеннях робочого тиску.

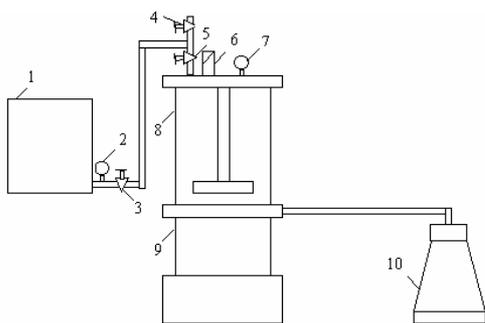


Рис. 1. Схема нанofільтраційної установки:  
1 – компресор; 2, 7 – манометри; 3, 4, 5 – повітряні крани; 6 – запобіжний клапан; 8 – комірка з нанofільтраційною мембраною; 9 – магнітна мішалка; 10 – приймач перміату

Якщо порівняти з водопровідною водою, то продуктивність мембрани в разі модельного розчину суттєво нижча при всіх значеннях робочого тиску, що обумовлено більшим опором фільтрування за рахунок зростання осмотичного тиску в разі більш концентрованого модельного розчину.

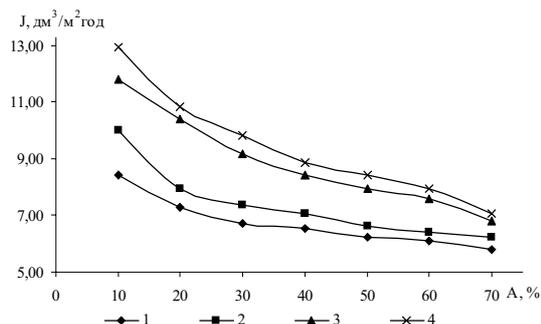


Рис. 2. Залежність продуктивності мембрани ОПМН-П від ступеня відбору перміату за різних значень робочого тиску при фільтруванні водопровідної води. Робочий тиск (P), МПа: 1 – 0,25; 2 – 0,30; 3 – 0,35; 4 – 0,40

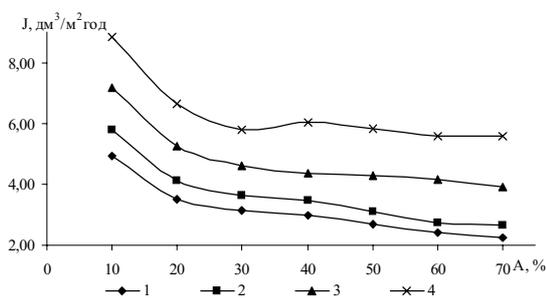


Рис. 3. Зміна продуктивності мембрани ОПМН-П в залежності від робочого тиску та ступеня відбору перміату при фільтруванні модельного розчину. Робочий тиск (P), МПа: 1 – 0,25; 2 – 0,30; 3 – 0,35; 4 – 0,40

Цікаві результати отримано при оцінюванні ефективності очищення води нанofільтруванням. Як видно з рис. 4, при очищенні водопровідної води відмічено суттєве зниження концентрації сульфатів. Лужність та жорсткість води (відповідно до концентрації гідрокарбонат аніонів та іонів кальцію і магнію) суттєво знижувались в першій пробі перміату при ступені відбору 10%. Зі збільшенням ступеня відбору перміату дані параметри зростають в порівнянні з першою пробію перміату, що очевидно пов'язано зі збільшенням концентрації відповідних іонів в концентраті та зниженням селективності мембрани. Подібні результати було отримано за всіх значень робочого тиску від 0,25 до 0,40 МПа.

Зниження рН середовища в перміаті з 7,9 до 7,5 обумовлене зниженням його лужності. Зі збільшенням ступеня відбору перміату обидва показники (рН та лужність) зростають. Незмінною залишалась лише концентрація хлоридів, що свідчить про те, що селективність мембрани з даних іонів дорівнює нулю.

Якщо порівняти селективність мембрани в даному випадку з двозарядних іонів (сульфатах, іонах кальцію та магнію), то вона суттєво вища, в порівнянні із хлоридами (рис. 5, 6). При цьому селективність з сульфатів в першій пробі сягає

75–88% і в подальшому зі збільшенням ступеня відбору перміату знижується до 50–70%. З іонів жорсткості селективність мембрани лише в першій пробі перевищує 35%, а при збільшенні ступеня відбору перміату знижується до значень <30%. Це не зовсім відповідає відомим уявленням про нанofільтраційне вилучення двозарядних іонів [7], згідно з якими ступінь очищення води від останніх сягає 80%.

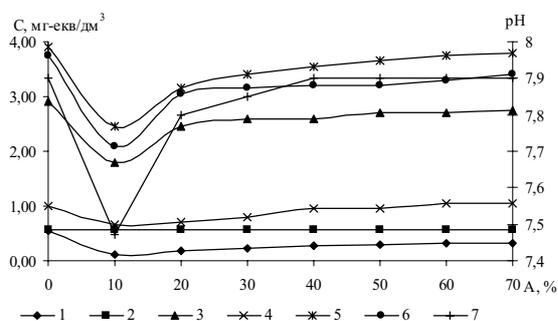


Рис. 4. Зміна характеристик перміату в залежності від ступеня його відбору при фільтруванні водопровідної води через мембрану ОПМН-П при тиску 0,25 МПа.

Характеристики перміату: 1 –  $C_{SO_4^{2-}}$ ; 2 –  $C_{Cl^-}$ ; 3 –  $C_{Ca^{2+}}$ ; 4 –  $C_{Mg^{2+}}$ ; 5 – Ж; 6 – Л; 7 – pH

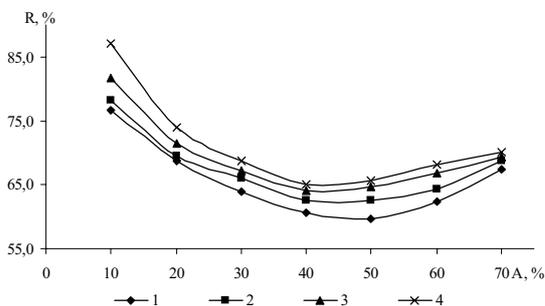


Рис. 5. Залежність селективності мембрани ОПМН-П по сульфатах від ступеню відбору перміату при фільтруванні водопровідної води за різних робочих тисків. Робочий тиск (P), МПа: 1 – 0,25; 2 – 0,30; 3 – 0,35; 4 – 0,40

Очевидно, що в даному випадку ефективність вилучення двозарядних іонів визначається ефективністю вилучення сульфат аніонів, які мають значний іонний радіус і характеризуються великим радіусом гідратної оболонки. Так як іони натрію легко проходять через нанofільтраційну мембрану, то негативний заряд сульфат аніонів в концентраті головним чином компенсується позитивно зарядженими катіонами кальцію та магнію. Тому кількість затриманих на мембрані катіонів жорсткості еквівалентна кількості затриманих сульфат аніонів. При невеликій концентрації сульфатів затримується невелика кількість іонів жорсткості, тому в цілому ступінь

вилучення останніх незначний.

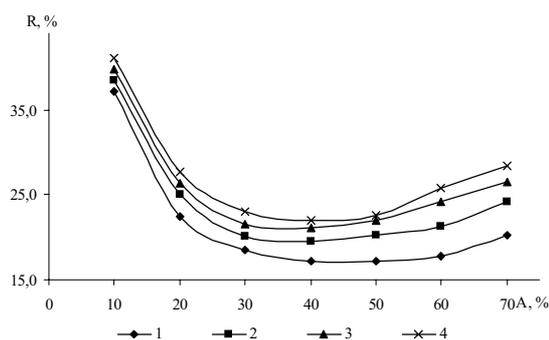


Рис. 6. Вплив робочого тиску на селективність мембрани ОПМН-П по іонах жорсткості зі збільшенням ступеня відбору перміату при фільтруванні водопровідної води. Робочий тиск (P), МПа: 1 – 0,25; 2 – 0,30; 3 – 0,35; 4 – 0,40

В разі опріснення модельного розчину, концентрація сульфатів в якому сягає 600 мг/дм<sup>3</sup> (12,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>), що вище еквівалентного вмісту іонів жорсткості, ефективність вилучення останніх суттєво зросла (рис. 7). Жорсткість розчину в даному випадку знизилась з 9,4 мг-екв/дм<sup>3</sup> до ~1,4–1,5 мг-екв/дм<sup>3</sup> при всіх значеннях робочого тиску. При цьому залишковий вміст сульфатів також знизився з 12,5 мг-екв/дм<sup>3</sup> до 1,0–3,1 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Це підтверджує припущення, що ефективність пом'якшення води при нанofільтрації значною мірою обумовлена вмістом сульфатів у воді та ефективністю їх вилучення.

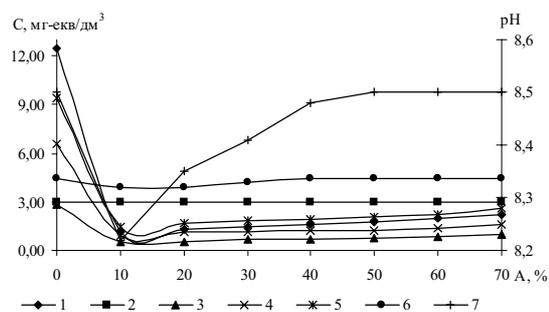


Рис. 7. Залежність характеристик перміату від ступеня його відбору при фільтруванні модельного розчину через мембрану ОПМН-П при тиску 0,25 МПа. Характеристики перміату: 1 – ; 2 – ; 3 – ; 4 – ; 5 – Ж; 6 – Л; 7 – pH

Слід відмітити, що і в даному випадку мембрана практично не затримувала хлориди і в усіх випадках її селективність по хлоридах дорівнювала нулю. Такою ж низькою була селективність мембрани з гідрокарбонатів іонів. Лужність фільтрату змінювалась в межах 4,2–4,4 мг-екв/дм<sup>3</sup> при початковій лужності модельного розчину 4,4 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Реакція середовища перміату (pH) змінювалась в межах 8,2–8,6 мг-екв/дм<sup>3</sup> при всіх

значеннях робочого тиску, що обумовлено незначними коливаннями лужності перміату.

Селективність мембрани з сульфатів в даному разі сягала 90 – 93% (рис. 8), з іонів жорсткості 83–89% (рис. 9).

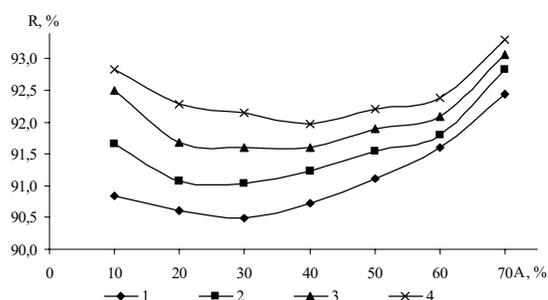


Рис. 8. Залежність селективності мембрани ОПМН-П з сульфатів від ступеня відбору перміату та робочого тиску при фільтруванні модельного розчину. Робочий тиск (Р), МПа: 1 – 0,25; 2 – 0,30; 3 – 0,35; 4 – 0,40

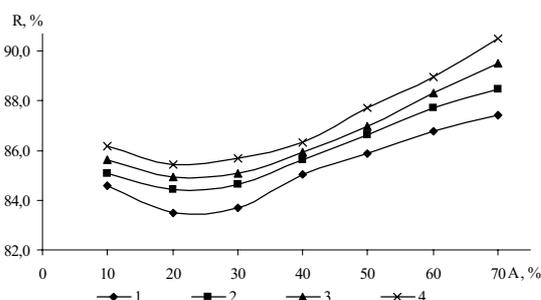


Рис. 9. Зміна селективності мембрани ОПМН-П з іонів жорсткості в залежності від робочого тиску та ступеня відбору перміату при фільтруванні модельного розчину. Робочий тиск (Р), МПа: 1 – 0,25; 2 – 0,30; 3 – 0,35; 4 – 0,40

В цілому процес нанofільтраційного очищення слабкомінералізованих вод методом нанofільтрації забезпечує їх опріснення за рахунок вилучення сульфатів (до 93%) та часткового пом'якшення води (до 89%). Хлориди та гідрокарбонати нанofільтраційною мембраною практично не затримуються, що підтверджують як результати контролю складу перміатів (рис. 3, 6), так і склад одержаних концентратів (таблиця).

Як видно із таблиці, концентрат одержаний при очищенні водопровідної води має низький рівень мінералізації, хоча вміст сульфатів у ньому зріс при незначному підвищенні лужності. Вміст хлоридів при фільтруванні не змінювався і був такий же як у вихідній воді. При опрісненні модельного розчину відмічено підвищення вмісту сульфатів в концентраті до 1450–1580 мг/дм<sup>3</sup> (30,2–32,9 мг-екв/дм<sup>3</sup>) при жорсткості 25,5–27,4 мг-екв/дм<sup>3</sup>. Лужність не перевищувала 4,5 мг-екв/дм<sup>3</sup>, вміст хлоридів, як і у вихідному розчині складав 106 мг/дм<sup>3</sup>. Очевидно, що дані концентрати можна легко очищати за рахунок висадження сульфатів та пом'якшення. Дані процеси добре описані в роботах [8–10]. Згідно з наведених в даних роботах результатів, можна проводити демінералізацію сульфатовмісних концентратів із високою жорсткістю за рахунок висадження сульфогідроксоалюмінату кальцію, гідроксиду магнію та карбонату кальцію. Дані осадки нетоксичні і перспективні для виробництва будівельних матеріалів. При такому обробленні концентратів можна знизити вміст сульфатів, мінералізацію розчину до рівнів, допустимих на скид в каналізацію або поверхневі водоймища.

### Висновки

1. Показано, що нанofільтраційна мембрана ОПМН-П забезпечує ефективне очищення слабкомінералізованих вод від сульфатів та іонів жорсткості, при цьому ефективність пом'якшення води залежить від вмісту сульфатів у воді та ефективності їх вилучення.

2. Встановлено, що нанofільтраційна мембрана ОПМН-П не затримує хлориди при низькій селективності за гідрокарбонат-аніонами, що дозволяє уникнути накопичення даних аніонів в концентратах при нанofільтраційному очищенні води.

3. Визначено вплив умов фільтрування слабкомінералізованих вод через нанofільтраційну мембрану на її продуктивність та селективність з різних іонів. Показано, що за низьких концентрацій хлоридів у воді мінералізація концентрату в основному обумовлена сульфатами та іонами жорсткості, що дає можливість його опріснення за рахунок висадження сульфатів у вигляді сульфогідроксоалюмінату каль-

Залежність характеристик концентратів нанofільтраційного очищення водопровідної води (I) та модельного розчину (II) на мембрані ОПМН-П від робочого тиску при ступені відбору перміату 70%

№ п/п	Р, МПа	C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> , мг/дм <sup>3</sup>		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> , мг/дм <sup>3</sup>		Л, мг-екв/дм <sup>3</sup>		Ж, мг-екв/дм <sup>3</sup>		C <sub>Ca<sup>2+</sup></sub> , мг-екв/дм <sup>3</sup>		C <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> , мг-екв/дм <sup>3</sup>		рН	
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
1	0,25	48,0	1450	20,1	106,0	3,85	4,50	4,7	25,5	3,5	8,9	1,2	16,6	8,3	8,6
2	0,30	53,5	1580	20,1	106,0	3,90	4,50	4,9	26,8	3,6	8,8	1,3	18,0	8,1	8,6
3	0,35	55,0	1530	20,1	106,0	4,25	4,50	5,0	27,4	3,8	9,2	1,2	18,2	8,2	8,6
4	0,40	60,0	1490	20,1	106,0	4,35	4,50	5,2	27,0	3,6	9,5	1,6	17,5	8,0	8,6

цію при реагентному пом'якшенні води. Це забезпечує створення маловідходної технології знесолення слабкомінералізованих вод.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Вишневецький В.І., Косовець О.О. Гідрологічні характеристики річок України. – К.: Ніка-Центр., 2003. – 324 с.
2. Беліченко, Ю. П. Замкнутые системы водообеспечения химических производств. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
3. Висоцький С.П., Фаткуліна Г.В., Коновальчик М.В. Знесолення води із використанням зворотньоосмотичної технології при різній конфігурації включення апаратів // Вісті автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник АДІ ДонНТУ. – 2005. – № 1. – С.62-67.
4. Кубасов В.Л., Чинкин В.Б. Схема очистки воды от ионов сульфатов // Цв. металлургия. – 2010. – № 3. – С.26-27.
5. Zhang Qinghua, Mao Zai-Sha, Yang Chao, Zhao Chengjun. Numerical simulation of barium sulfate precipitation process in a continuous stirred tank with multiple-time-scale

turbulent mixer model. // Ind. and Eng. Chem. Res. –2009. – Т.48. – № 1. – С.424-429.

6. Буцева Л.Н., Потапова Л.В. Очистка сточных вод от сульфатов известкованием и коагуляцией с применением оксихлорида алюминия // Очистка природных и сточных вод: Сборник научных трудов, Москва, 2009: Юбилейный выпуск. – М.: ГНЦ «НИИВОДГЕО». – 2009. – С.49-51.

7. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. – М.: Химия, 1986. – 272 с.

8. Рисухін В.В., Шаблій Т.О., Гомеля М.Д. Переробка концентратів, що утворюються при нанofільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/3 (53). – С.51-55.

9. Рисухін В.В., Шаблій Т.О., Камаєв В.С., Гомеля М.Д. Вилучення сульфатів із концентратів, що утворюються при нанofільтраційній демінералізації води // Экология и промышленность. – 2011. – № 4. – С.83-88.

10. Шаблій Т.О., Рисухін В.В., Гомеля М.Д. Очищення мінералізованих стічних вод від сульфатів та їх пом'якшення // Вісник національного технічного університету «ХПІ» – 2011. – № 43. – С.31-38.

Надійшла до редакції 30.10.2013