

УДК 541.18.045.2

В. П. КАСПЕРЧИК, А. Л. ЯСКЕВИЧ, А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Г. Д. ПОЛЕШКО, И. Г. ГУЛИС

**УДАЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН***Институт физико-органической химии НАН Беларуси*

В последние годы в практику питьевого и технического водоснабжения широко стали внедряться мембранные методы разделения жидких сред: ультрафильтрация (УФ), нанофильтрация (НФ) и обратный осмос (ОО) [1–5]. Перечисленные методы эффективны для очистки воды от коллоидных и высокомолекулярных органических загрязнений и в зависимости от размера пор мембран в той или иной степени от растворенных солей, органических веществ природного и техногенного происхождения. Мембранные методы являются эффективными и одновременно безреагентными методами снижения цветности воды. Они также находят применение в водоподготовке энергетических объектов [6, 7]. Кроме подготовки котловой воды (с применением ОО), НФ и УФ могут быть использованы как самостоятельные методы водоподготовки, например для подпитки теплосетей. При использовании НФ происходит удаление многозарядных ионов, катионов тяжелых металлов и основной части органических загрязнений, а также взвесей, коллоидов, бактерий и вирусов.

При селективности по $MgSO_4$ на уровне 97–99 % селективность по $NaCl$ для различных нанофильтрационных (НФ) мембран составляет 20–70 %. В результате применения НФ вода умягчается и частично обессоливается. Степень умягчения воды определяется характеристиками применяемых НФ мембран, поскольку их селективность по отношению к катионам Ca^{2+} и Mg^{2+} различна и в определенной степени зависит от минерального состава воды. Таким образом, на стадии проектирования мембранной схемы очистки воды необходимо проводить скрининговые исследования по эффективности удаления минеральных и органических веществ для каждого конкретного водоисточника [8, 9]. Как правило, эффективность очистки по различным компонентам для НФ мембран составляет: по общему органическому углероду – 50–90 %, по органическим галогенам – до 97, по щелочности – до 70, по общей жесткости – до 92, по карбонатной жесткости – до 92 и по цветности – до 95 %.

Степень очистки при помощи НФ определяется как исходным составом воды по минеральным и органическим соединениям, так и рабочими параметрами процесса разделения: трансмембранным давлением и степенью отбора фильтрата (концентрирования) [10]. Кроме того, важной характеристикой процесса является удельная производительность мембран по фильтрату, которая в значительной степени может отличаться от паспортных характеристик мембран, определяемых по дистиллированной воде и модельным растворам солей.

В данной работе были проведены скрининговые исследования по удалению минеральных и органических веществ из поверхностных вод различного происхождения при помощи НФ мембран марки ОПМН-П (изготовитель ЗАО НТЦ «Владипор», г. Владимир, Россия). Транспортные характеристики использованных в работе мембран ОПМН-П (удельная водопроницаемость по дистиллированной воде J_0 , поток и задерживающая способность R по модельным растворам солей) приведены в табл. 1. Изучение закономерностей мембранного разделения образцов проводили на мембранной ячейке с радиальным перемешиванием УФЯ-67–1 (изготовитель НПК «Биотест», г. Кириши, Россия) со следующими техническими характеристиками: максимальный ра-

бочий объем ячейки – 250 мл, максимальное рабочее давление – 1,0 МПа, эффективная площадь фильтрации – 28,5 см². Скорость вращения мешалки в ячейке составляла 5 с⁻¹. Рабочее давление в системе создавали при помощи сжатого азота и контролировали при помощи образцового манометра.

В качестве объектов исследования были использованы 3 образца поверхностных вод: г. Витебск (образец воды отобран 06.10.11 г. из р. Западной Двины), г. Полоцк (образец воды отобран 12.12.11 г. из р. Полоты) и г. п. Свислочь, ТЭЦ-5 (образец воды отобран 03.05.12 г. из р. Свислочи). Общее содержание растворенных минеральных веществ в исходной и очищенной при помощи НФ воде определяли кондуктометрически (кондуктометр с автокомпенсацией Hanna HI 8733). Ионный состав исходной воды и фильтратов контролировали хроматографически (ионный хроматограф Dionex 3000). Содержание органических соединений в исходной воде и фильтратах определяли по перманганатному индексу (ПИ).

В процессе разделения образцов поверхностных вод различного происхождения постоянно контролировали удельную электропроводность (χ) фильтратов в зависимости от степени концентрирования, что позволяло определить приемлемую степень отбора очищенной воды. Кроме того, постоянно контролировали трансмембранный поток (J), что необходимо для оценки удельной производительности и степени загрязнения мембран в процессе НФ. Данные параметры особенно важны для масштабирования процессов нанофильтрационной очистки при последующем проектировании мембранных установок для конкретных объектов.

Представленные на рис. 1 кривые зависимостей трансмембранного потока от степени концентрирования (степени отбора фильтрата) показывают, что процесс НФ образцов воды из разных источников протекает практически одинаково, более значительное падение потока наблюдается для образца воды из р. Полоты. Данные различия могут объясняться составом и концентрацией в образцах воды минеральных и органических веществ.

Исходные образцы воды из рек Западной Двины и Полоты характеризуются достаточно высоким содержанием органических загрязнений, значения ПИ для них в два раза превышают значения ПИ для образцов воды из р. Свислочи (табл. 2). При нанофильтрационной очистке воды из различных источников достигается высокая степень очистки от органических соединений независимо от степени отбора фильтрата, значения ПИ фильтратов практически не отличаются.

Т а б л и ц а 1. Транспортные характеристики НФ мембраны ОПМН-П при фильтрации воды и модельных растворов солей, $\Delta P=0,6$ МПа

Водопроницаемость, л/м ² ч	Соль	<i>c</i> , моль/л	<i>J</i> , л/м ² ч	<i>R</i> , %
33	NaCl	0,01	26	61
		0,1	18	40
	MgCl ₂	0,01	25	97
		0,04	14	97,5

Т а б л и ц а 2. ПИ и удельная электропроводность образцов исходной воды и фильтратов после ОПМН-П. Степень концентрирования при отборе фильтратов $n = 5$

Показатель	Исходная вода			Фильтрат		
	Западная Двина	Полота	Свислочь	Западная Двина	Полота	Свислочь
ПИ, мгО/дм ³	12,43	12,76	6,31	0,93	1,21	1,08
χ , мкСм/см	311	401	698	72	123	326

Как следует из данных по удельной электропроводности из всех исследованных поверхностных вод, образец, отобранный из р. Западной Двины, характеризуется наименьшей общей минерализацией (табл. 2). При НФ данного образца воды наблюдается и наибольшая степень очистки по общей минерализации. При степени отбора фильтрата до 50 % ($n = 2$) χ изменяется незначительно (от 40 до 48 мкСм/см). При возрастании степени отбора фильтрата до 80 % ($n = 5$) χ изменяется более резко – от 52 до 72 мкСм/см (рис. 2).

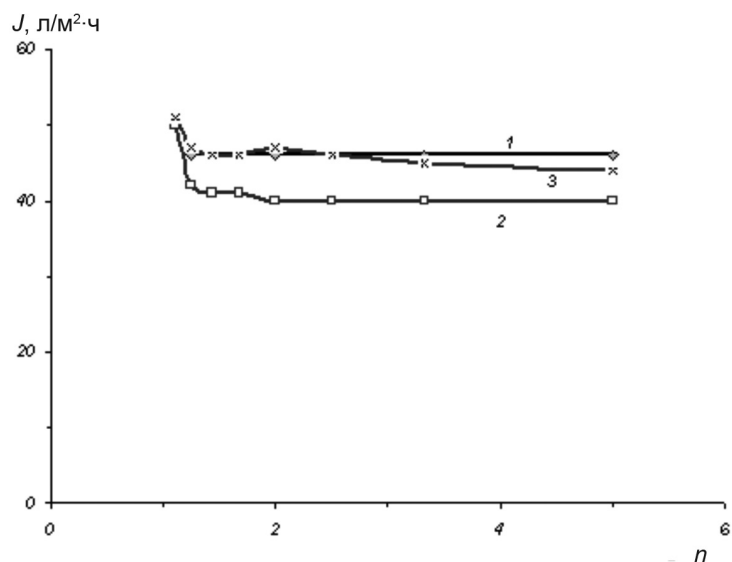


Рис. 1. Зависимость трансмембранного потока от степени концентрирования при НФ разделении ($\Delta P = 0,9$ МПа) образцов поверхностных вод: 1 – р. Западная Двина, 2 – р. Полота, 3 – р. Свислочь

Вода из р. Полоты характеризуется несколько большим уровнем минерализации, чем вода из р. Западной Двины (табл. 2). При проведении НФ были отмечены следующие осложнения, возникающие при проведении мембранной очистки. В отличие от воды из р. Западной Двины, на начальном этапе процесса фильтрации удельная электропроводность воды, прошедшей через мембрану, составляет 94 мкСм/см, что значительно выше электропроводности начального фильтрата для р. Западной Двины (40 мкСм/см). В этом случае для установления стационарного режима фильтрации требуется не менее 15–20 мин. Затем χ уменьшается до 55 мкСм/см и при степени отбора фильтрата до 50 % ($n = 2$) изменяется незначительно – от 55 до 73 мкСм/см. Дальнейшее увеличение степени отбора фильтрата до 80 % ($n = 5$) приводит к росту χ до 123 мкСм/см (рис. 2). В данном случае процесс разделения очень чувствителен к резкому изменению гидродинамических режимов. Так, кратковременный сброс рабочего давления (на 10–15 с) в системе с 0,9 МПа до 0 привел к экстремальному возрастанию χ от 83 до 138 мкСм/см. В последующем

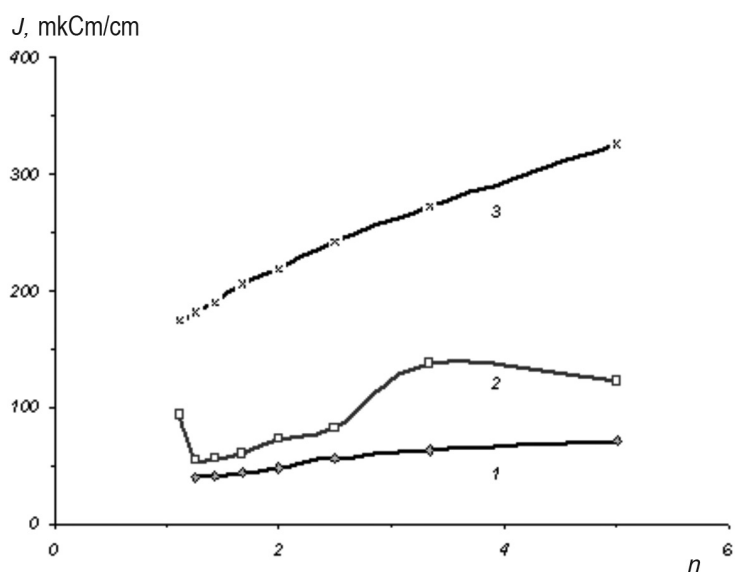


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности фильтратов от степени концентрирования при НФ разделении ($\Delta P = 0,9$ МПа) образцов поверхностных вод: 1 – р. Западная Двина, 2 – р. Полота, 3 – р. Свислочь

стационарный режим фильтрации устанавливается так же медленно (15–20 мин), как и в начале фильтрации. В процессе концентрирования происходит значительное снижение трансмембранного потока с 50 до 40 л/м²ч (рис. 1), что не наблюдалось при НФ воды из рек Западной Двины и Свислочи, когда поток практически не зависел от степени концентрирования.

Образец воды из р. Свислочи характеризуется самым высоким уровнем минерализации – 698 мкСм/см. При ее НФ наблюдается наименьшая степень очистки по общей минерализации (рис. 2). В этом случае удельная электропроводность начального фильтрата после выхода на стационарный режим составляет 174 мкСм/см, что значительно превышает значения удельных электропроводностей фильтратов для рек Западной Двины и Полоты, полученных в тех же условиях разделения: 40 и 55 мкСм/см соответственно. При степени отбора фильтрата до 50 % ($n = 2$) χ изменяется незначительно – от 174 до 219 мкСм/см. При возрастании степени отбора фильтрата до 80 % ($n = 5$) χ изменяется более резко – от 242 до 326 мкСм/см.

Более низкая задерживающая способность НФ мембран в случае образца воды из р. Свислочи обусловлена присутствием в воде значительно больших концентраций одновалентных ионов, чем в случае образцов из рек Западной Двины и Полоты. Как следует из данных хроматографического анализа (табл. 3), концентрация Na⁺ в исходной воде из р. Свислочи составляла 36,7 мг/л против 8,63 и 4,93 мг/л для рек Полоты и Западной Двины.

Т а б л и ц а 3. Катионный и анионный состав (мг/л) образцов исходной воды и фильтратов после ОПМН-П, определенный при помощи ионного хроматографа Dionex 3000. Степень концентрирования при отборе фильтратов $n = 5$

Ион	Исходная вода			Фильтрат		
	Западная Двина	Полота	Свислочь	Западная Двина	Полота	Свислочь
Na ⁺	4,93	8,63	36,72	5,39	8,13	41,77
K ⁺	2,35	2,31	8,77	1,96	2,72	9,47
Mg ²⁺	8,61	12,10	11,93	0,69	1,31	1,25
Ca ²⁺	48,51	53,75	68,77	5,47	10,19	10,37
Cl ⁻	5,06	12,60	42,32	2,27	6,40	34,41
SO ₄ ²⁻	7,97	12,13	33,79	0,17	0,66	1,99
NO ₃ ⁻	2,04	5,26	21,37	0,59	2,73	16,56

Что касается концентраций Mg²⁺ и Ca²⁺, то эти значения во всех трех исходных образцах поверхностных вод сопоставимы, существенные отличия наблюдались при НФ образцов различного происхождения. Для образцов воды из Западной Двины степень очистки по двухвалентным ионам достаточно высокая. Так, при высокой степени отбора фильтрата (80 %) степень очистки исходной воды по Mg²⁺ составляет не менее 92 %, а по Ca²⁺ – не менее 89 %. Возрастание электропроводности фильтрата при высоких степенях отбора очищенной воды (рис. 2) в данном случае происходит в основном за счет прохождения через мембрану одновалентных ионов. Степень очистки исходной воды из р. Полоты при низкой степени отбора фильтрата (до 50 %) по Mg²⁺ составляет 94 %, а по Ca²⁺ – 89 %. При более высокой степени отбора фильтрата (80 %) степень очистки исходной воды падает до 89 % (по Mg²⁺) и до 81 % (по Ca²⁺). Для образцов воды из р. Свислочи степень очистки при низкой степени отбора фильтрата (до 50 %) по Mg²⁺ составляет 96 %, а по Ca²⁺ – 91 %. При более высокой степени отбора фильтрата (80 %) степень очистки исходной воды падает до 89 % (по Mg²⁺) и до 85 % (по Ca²⁺). Таким образом, степень очистки по ионам двухвалентных металлов в данном случае меньше, чем для воды из р. Западной Двины, но больше, чем для воды из р. Полоты. Высокая удельная электропроводность очищенной воды из р. Свислочи обусловлена прежде всего высоким содержанием в исходной воде одновалентных ионов.

Таким образом, на основании проведенных скрининговых исследований по удалению минеральных и органических веществ из поверхностных вод различного происхождения можно сделать следующие выводы.

1. Использование НФ мембран позволяет достичь высокой степени очистки воды от органических загрязнений. Причем степень очистки мало зависит от степени отбора фильтрата (не менее 80 % от объема исходной воды) и концентрации органических веществ в исходной воде. Во всех исследованных нами случаях ПИ очищенной воды не превышал 1,5 мг/л при 12 и более мг/л для исходной воды.

2. Степень удаления растворенных минеральных веществ в значительно большей степени зависит от рабочих параметров процесса НФ и источника происхождения воды. В частности, было установлено, что степень очистки воды из р. Западной Двины (точка отбора г. Витебск) выше, чем для воды из р. Полоты (точка отбора г. Полоцк). Более того, при проведении процесса НФ воды из Западной Двины стационарный режим фильтрации устанавливается очень быстро и экспериментально не фиксируется (рис. 1). В то же время при НФ воды из р. Полоты вначале наблюдается пониженный уровень задержания солей, а для выхода на стационарный режим требуется не менее 15 мин. Кратковременное резкое снижение давления в процессе фильтрации приводит к падению задерживающей способности НФ мембраны. Стационарный режим фильтрации устанавливается так же медленно, как и в начале проведения процесса.

3. Относительно высокая удельная электропроводность фильтратов из р. Свислочи обусловлена повышенным содержанием одновалентных ионов, которые в значительно меньшей степени задерживаются НФ мембранами. По степени очистки от Mg^{2+} и Ca^{2+} при помощи НФ данные образцы воды занимают промежуточное положение между образцами воды из рек Западной Двины и Полоты. Стационарный режим фильтрации устанавливается так же быстро, как и для воды из р. Западной Двины.

4. При проведении скрининговых исследований по очистке поверхностных вод установлено, что задерживающая способность НФ мембран по одно- и двухзарядным ионам несколько ниже, чем при разделении модельных растворов индивидуальных солей. В свою очередь это предполагает, что в каждом конкретном случае при разработке НФ технологии очистки воды из поверхностных источников необходимо проводить дополнительные исследования с целью определения оптимальных параметров процесса по рабочему давлению и степени отбора фильтрата.

Литература

1. Хванг С. Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.
2. Дытнерский Ю. И., Каграманов Г. Г. Моделирование процесса фильтрации с помощью керамических мембран. Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001.
3. Карелин Ф. Н. Обессоливание воды обратным осмосом. М.: Стройиздат, 1988.
4. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007.
5. Кочаров Р. Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007.
6. Десятов А. В., Баранов А. Е., Баранов Е. А. и др. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды. М.: Химия, 2008.
7. Первов А. Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: АСВ, 2009.
8. Кочаров Р. Г., Каграманов Г. Г. Расчет установок мембранного разделения жидких смесей. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001.
9. Свитцов А. А. Основы проектирования производств, использующих мембранное разделение. Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007.
10. Касперчик В. П., Яскевич А. Л., Полешко Г. Д. и др. Материалы XXVI Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2012» (г. Минск, 2–4 октября 2012 г.). Минск, 2012. С. 121.

V. P. KASPERCHIK, A. L. YASKEVICH, A. V. BILDYUKEVICH, G. D. POLESHKO, I. G. GULIS

REMOVAL OF ORGANIC AND MINERAL SUBSTANCES FROM THE SURFACE WATER USING NANOFILTRATION MEMBRANES

Summary

Screening investigations of organic and mineral substances' removal from the different surface water sources by nanofiltration membranes have been carried out. It has been found that degree of water purification from organic substances was high, regardless to their concentration and filtrate conversion. On the contrary, removal degree for dissolved mineral substances depended highly on nanofiltration operating conditions and the water source origin.