

В.В. Гончарук, А.А. Кавицкая, М.Д. Скильская

НАНОФИЛЬТРАЦИЯ В ПИТЬЕВОМ ВОДОСНАБЖЕНИИ

Представлен аналитический обзор современного состояния научных разработок и технологических решений нанофильтрации при очистке питьевой воды. Показаны возможности нанофильтрации и проанализированы причины, сдерживающие ее широкомасштабное применение в питьевом водоснабжении. Освещены новые подходы к решению проблем загрязнения мембран.

Ключевые слова: нанофильтрация, загрязнение мембран, идентификация осадков на мембранах, аутопсия мембран, регенерация мембран.

Введение. В настоящее время во всем мире нанофильтрационные (НФ) технологии находят все большее применение в водной индустрии, в частности в питьевом водоснабжении [1 – 19]. Определение "нанофильтрация", "нанофильтрационные мембраны" появилось в научно-технической литературе в 80-х годах. Первые НФ-мембраны выпустила фирма "Filmtec" (США), и предназначены они были для снижения жесткости воды. Однако НФ-мембраны по морфологии являются композитными асимметричными многослойными мембранами с резко выраженной анизотропностью. И их функциональные характеристики обеспечиваются структурой промежуточного транспортного (толщиной 1 мкм) и ультратонкого или тонкого (толщиной 30 нм) селективных слоев с порами радиусом $3 \text{ нм} < r < 10 \text{ нм}$, поверхность которых, как правило, имеет заряд. Поэтому эти мембраны способны удалять из воды как органические вещества, так и ионы минеральных солей (в основном многозарядные). Низкое задерживание однозарядных ионов обеспечивает значительное снижение осмотического давления фильтруемого раствора, в результате чего становится возможным концентрирование многозарядных ионов при невысоком рабочем давлении даже для высокоминерализованных вод.

Следовательно, исходя из строения и структуры НФ-мембран и особенностей разделения с их помощью веществ разной химической природы, можно утверждать, что термин "нанофильтрация" не отображает какой-то особенный процесс с определенными и характерным только для него механизмом переноса [8, 20, 21]. Его можно характеризовать как процесс обратного осмоса (ОО) при низком давлении на заряженных мембранах. Термин же "нанофильтрация", обязан, по-видимому, коммерческому названию композиционных ОО-мембран с тонким или ультратонким селективным слоем.

© В.В. ГОНЧАРУК, А.А. КАВИЦКАЯ, М.Д. СКИЛЬСКАЯ, 2011

Многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями нанофильтрации, представленными, например, в относительно ранних работах [20 – 26] и работах последних лет [10 – 15, 27], показано, что очистка воды поверхностных и подземных источников при помощи НФ позволяет получить высококачественную питьевую воду. К тому же зачастую при извлечении некоторых загрязняющих примесей этот метод рассматривается как альтернативный традиционным методам очистки. Высокая степень очистки воды для питьевых целей от нитратов показана в [28, 29], фтора – [30, 31], фенола и урзоловой кислоты – [32], тяжелых металлов из морской воды – [19] и поверхностных вод – [33], анионных ПАВ – [34], пестицидов, когда НФ включена в гибридные схемы очистки, – [35, 36].

Возможности НФ при извлечении специфических загрязняющих веществ (примеры). Фториды. В перечне токсикологических показателей химического состава питьевой воды нормативные концентрации фторидов определены значениями 700 – 1500 мкг/дм³ [37]. Как показано в [30], в организме человека фтор задерживается главным образом при попадании его с водой (на 15 – 27% больше, чем с пищевыми продуктами). При длительном употреблении питьевой воды с концентрацией фтора, превышающей 1,5 мг/дм³, возникает специфическая болезнь зубов – флюороз, называемая "пятнистой эмалью". При концентрации в воде фтора > 3 – 5 мг/дм³, кроме пятнистой эмали, наблюдаются изменения в костях скелета, а у детей – малокровие и рахит [38].

Проблема качества питьевой воды по содержанию в ней фтора особенно актуальна для юга Украины, поскольку, например, в поверхностных водах р. Лозовая (район Новоалексеевки) и р. Прилуки концентрация фтора составляет соответственно 1,8 и 2,4 мг/дм³. В сельской местности в некоторых населенных пунктах (например, Машевка, Россошинци, Полтавская обл.) концентрация фтора в воде достигает 8,5 – 8,8 мг/дм³

В [30] представлены результаты исследований НФ при обесфторивании воды р. Прилуки, на основании которых обоснованы преимущества НФ, как наиболее эффективного метода для получения качественной питьевой воды, по сравнению с традиционными методами обесфторивания. Учитывая влияние типа мембран на степень извлечения фтора в процессе НФ, предложены эмпирические формулы для прогнозного расчета концентрации фтора в очищенной воде в зависимости от типа используемых мембран.

Тяжелые металлы. Известно, что присутствие в воде таких элементов, как мышьяк, кадмий, хром, свинец, ртуть, оказывает токсикологическое влияние на здоровье человека и строго лимитируется. Степень извлечения ряда тяжелых металлов из воды озера Reghaïa (Алжир) при помощи НФ представлена в [33]. Показано, что степень извлечения ионов,

оцениваемая по изменению удельной электропроводности очищаемой воды, содержащей, например, хром, никель, кадмий, свинец от 0,208 до 0,904 мг/дм³, составляет 42 – 48%.

В [19] исследовано влияние физико-химических свойств НФ-мембран на извлечение тяжелых металлов из морской воды. Авторы использовали три типа НФ-мембран различной плотности, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых НФ-мембран

Мембрана	Классификация мембран по плотности структуры	НММП, Да	Краевой угол смачивания, град	ζ-потенциал, мВ, при pH 7	Шероховатость поверхности, нм
FL	Относительно плотная	100 – 400	33,6	23,6	53,3
NF90	То же	200	43,8	-21,6	84,9
NF70	Относительно неплотная	500	22,6	-46,2	8,7

Примечание. НММП – номинальный молекулярно-массовый предел.

Степень извлечения тяжелых металлов в зависимости от типа используемых мембран показана в табл. 2 [19].

Таблица 2. Степень извлечения отдельных химических элементов из морской воды различными НФ-мембранами

Химический элемент	NF70	NF90, FL
	R, %	
Ni	≥ 50	40–50
Cu	40	≥ 50
Zn	20	≥ 50
Pb	40	≥ 50
Fe	≥ 50	≥ 50
Mn	≥ 50	≥ 50
As	≥ 50	≥ 50
Al	5	0 – 10
Sb	5	0

Из данных табл.2 следует, что для двух НФ-мембран с относительно плотной структурой пор (NF 90 и FL) характерно $\geq 50\%$ -ное удаление всех металлов, кроме никеля, алюминия и олова. Причины такого задерживания этими мембранами трех металлов, как и низкого задерживания группы металлов мембраной NF70, авторы [19] не объясняют.

Пестициды. Очистка воды от пестицидов, как правило, требует применения гибридных технологических схем. В [35] представлены данные по стоимости гибридной технологии очистки воды от пестицидов. Она состоит из следующих блоков очистки: осаждение, включающее флокуляцию; осветление и фильтрование через песчаный фильтр; мембранное разделение, основанное на НФ и двухступенчатом обратном осмосе; окисление, проводимое в реакторе Фентона с последующим осветлением; адсорбция на активном угле. Технологией предусмотрено обезвреживание жидких и твердых отходов, а также восстановление растворителя (метанола). При этом авторы [35] обращают внимание, что, используя НФ и ОО, необходимая степень очистки воды от пестицидов может быть достигнута при правильном выборе типа мембран. В частности, в этих условиях они рекомендуют использовать мембраны NF70 ("DOW Filmtec"). Селективность по атразину (пестицид $C_8H_{14}ClN_5$), симазину (гербицид $C_7H_{12}ClN_5$) и изопротурону для НФ- и ОО- мембран достигает соответственно 97 и 99%. По данным табл. 3 можно оценить капитальные и эксплуатационные затраты НФ в такой технологии очистки [35].

Возможности НФ для извлечения пестицидов при получении питьевой воды, применяемой индивидуально, показаны в [36]. Использовали мембраны производства фирмы "Dow Filmtec" (марка мембран не указана). В качестве пестицида исследовали производное фенилмочевины (изопротурон IPU) с молекулярной массой (М.м.) а.с.м. Перед подачей на НФ-мембраны проводили предочистку воды коагуляцией с последующей адсорбцией на активном угле. Получены результаты, свидетельствующие, что реализация такой технологической схемы очистки поверхностных вод обеспечивает 98 – 99%-ное удаление данного пестицида.

Органические примеси. В [32] исследован процесс НФ для получения питьевой воды в условиях, когда в очищаемой воде содержатся органические примеси. Эксперименты проводили на модельных растворах, содержащих фенол и урзоловую кислоту. Использовали мембрану NF90 производства "DOW Filmtec". Изучали влияние концентрации органических примесей, рН, температуры очищаемых растворов и рабочего давления на степень извлечения органических примесей.

Таблица 3. Основные затраты на методы, используемые в гибридной технологии очистки воды [35]

Метод	Капитальные затраты, долл. США	Продолжительность эксплуатации, год	Реагенты, долл. США/м ³	Материалы, долл. США/м ³	Лабораторные исследования, долл. США/м ³	Электроэнергия, кВт/м ³	Процент обслуживания, от капитальных затрат
Осветление 1	20,000	30	*	-	0,005	0,05	3
Осветление 2	10,000	30	*	-	0,005	0,05	3
Фильтрация 1	6000	15	-	-	0,005	0,1	3
Фильтрация 2	2000	15	-	-	0,005	0,1	3
Окисление в реакторе Фентона	60,000	15	*	*	0,1		3
Фильтрация сквозь активный уголь	12,000	15	-	*	0,01	0,1	5
Нанофильтрация	140,000	15	0,01	0,08	0,1	1	7
Обратный осмос (1-я и 2-я ступень)	160,000 и 30,000	15	0,1	0,1	0,1	2	7
Фильтрация на фильтр-прессе	12,000	20	*	-	0,03	0,05	5
Восстановление растворителя	20,000	10	*	-	0,11	1	5

Примечание. Затраты на утилизацию (сжигание) осадков: 200 долл. США на 1 т твердого осадка; 2000 долл. США на 1 т жидкого осадка; 40 долл. США на 1 м³ концентрата. * Зависят от доз химических реагентов и используемых материалов.

На рис. 1 приведены данные, иллюстрирующие различия в степени извлечения изучаемых органических примесей в зависимости от их концентрации в обрабатываемых растворах.

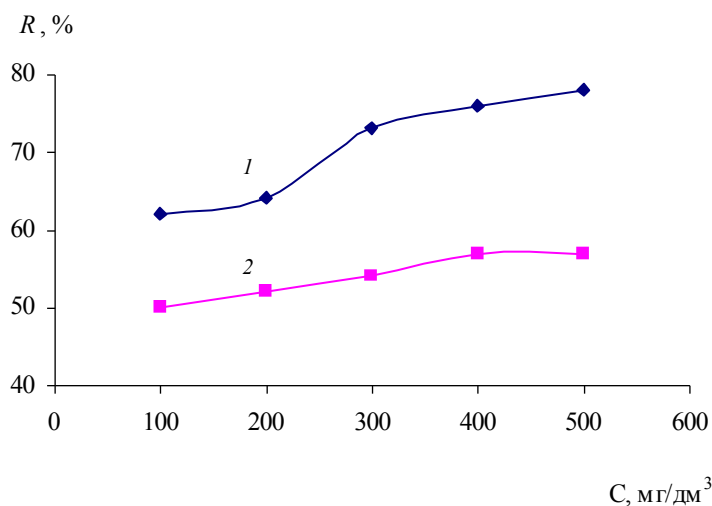


Рис. 1. Влияние концентрации органических примесей на степень их извлечения в процессе нанофильтрации ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $\Delta P = 1,52 \text{ МПа}$): 1 – уроловая кислота; 2 – фенол [32]

Отмечено повышение степени извлечения как фенола, так и уроловой кислоты с ростом рабочего давления. При этом, если повышение температуры от 21 до 40°C для растворов, содержащих фенол, приводит к существенному снижению степени его извлечения, то для растворов, содержащих уроловую кислоту, влияние температуры на ее извлечение незначительно. Показано, что в процессе НФ при 21°C и рабочем давлении $P = 1,52 \text{ МПа}$ достигается ~80%-ное извлечение фенола и 55%-ное – уроловой кислоты при их исходной концентрации 200 мг/дм³.

Для очистки воды, содержащей следы органических примесей, требуется применение, наряду с традиционными методами очистки, ряда специальных мер для их извлечения [39]. В этой связи заслуживают особого внимания данные, представленные в [40], когда исследование процесса НФ проводили на растворах, содержащих следы (мкг) органических примесей. Использовали три марки НФ-мембран: NF90, NF270 ("DOW Filmtec") и TFC-SR2 ("Koch Membrane"). Все мембраны имели полиамидный активный слой и при нейтральном значении pH были отрицательно заряжены. Отличительной особенностью используемых НФ-мембран являлось существенное различие их среднего диаметра пор (d , нм) и, соответственно, функциональных характеристик – удельной производительности на чистой воде (J_0 , дм³/(м² · ч Па) и ионной селективности по хло-

риду натрия (R , %). В порядке возрастания d мембраны располагались следующим образом: NF90 < NF270 < TFC-SR2. При d плотной мембраны NF90 0,68 нм и $J_0 = 0,64 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$, d менее плотной мембраны NF270 0,84 нм и $J_0 = 1,35 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$, d мембраны самой низкой плотности TFC-SR2 1,38 нм и $J_0 = 1,54 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{МПа})$ ионная селективность мембраны соответственно составляла 85; 40 и 9,8%. В качестве органических примесей использовали фармацевтические препараты с М.м., равной 206–253 а.е.м., при концентрации 750 мкг/дм³: ибупрофен, сульфаметаксазол, карбамазепин и бисфенол А. Показано, что практически 100%-ной селективностью ко всем четырем типам примесей характеризуются плотные мембраны NF90. Селективность менее плотной мембраны NF270 находится в диапазоне 40 – 100% и зависит от типа примеси. Для мембраны самой низкой плотности TFC-SR2 характерна 80%-ная селективность по сульфаметаксазолу и 45%-ная – по ибупрофену и практически нулевая селективность по двум другим органическим примесям. Полученные результаты авторы [40] объясняют различными механизмами селективности, которые зависят от физико-химических свойств органических примесей и используемых мембран. На примере гуминовой кислоты как примеси, образующей на мембранах осадок, показаны изменения механизма задерживания фармацевтических препаратов загрязненными мембранами. Подчеркивается роль фактора загрязнения мембран при очистке воды, содержащей следы органических примесей.

Как свидетельствует анализ результатов применения мембранных методов для получения питьевой воды, отраженных в ранних публикациях [5, 25, 41 – 54] и работах последних лет [13, 15, 55 – 59], именно загрязнение мембран осадкообразующими примесями, присутствующими в обрабатываемой воде, является основной причиной, которая сдерживает широкомасштабное массовое внедрение НФ в питьевом водоснабжении. Только при условии устранения этого негативного фактора НФ может обеспечить получение высококачественной питьевой воды.

Современное состояние основных проблем, возникающих при реализации метода на практике, путей их преодоления и технологических решений НФ при получении питьевой воды из подземных и поверхностных источников изложено в [2, 7, 13, 16, 60, 61].

Загрязнение мембран. Впервые с проблемами осадкообразования на мембранах столкнулись при опреснении морских вод обратным осмосом на Ближнем Востоке, где особенно остро ощущается дефицит питьевой воды [42 – 46]. Анализ причин загрязнения мембран при их эксплуатации в различных условиях [47, 48] позволил классифицировать формирующиеся осадки по типам содержащихся в них примесей: осадки малорастворимых солей (scaling), взвешенных веществ, коллоидных и органических веществ (fouling); биологические осадки (biofouling).

Данная классификация – это интегральная характеристика осадков и она может рассматриваться как универсальная только в общем аспекте для всех мембранных методов очистки воды. При изучении проблем загрязнения мембран, учитывая специфические особенности конкретного мембранного метода, в частности НФ, а также исходный состав обрабатываемой воды, необходим индивидуальный подход, который позволяет дифференцировать загрязняющие вещества в представленных выше обобщенных типах осадков. Так, по последним данным одного из лидеров по производству НФ-мембран и мембранных элементов – фирмы "Filmtec" (США) [62], в процессе НФ на мембранах возможно формирование следующих осадков: неорганических солей (например, CaCO_3), осадков сульфатов (CaSO_4 , BaSO_4), оксидов металлов (например, железа), неорганических коллоидов, кремния, биологических загрязняющих веществ, органических осадков. И этот перечень далеко неполный, поскольку, например, органические загрязняющие вещества можно дифференцировать на классы гидрофобных и гидрофильных осадкообразующих примесей [63]. Детальное дифференцирование позволяет определить пути снижения загрязнения мембран, а также обеспечить их максимальную регенерацию.

Загрязнение мембран может вызвать изменение селективности и/или снижение производительности мембраны. Это, как правило, влияет на качество воды и эксплуатационные расходы из-за увеличенного потребления энергии и более высокого потребления реагентов, которые необходимы для регенерации мембран. Особенности задерживания НФ-мембранами различных примесей зависят от химической природы и заряда поверхности мембран, ионного состава и концентрации примесей, присутствующих в исходной воде, рабочих параметров НФ-системы, эффективности регенерации [53 – 63]. В связи с этим при разработке моделей НФ-процесса все чаще используется вся статистическая (базовая) информация по коммерческим НФ-мембранам, которые производят компании "DOW Filmtec", "Nadir, Nitto", "Toray", "Osmonics", "Hydronaphtic", "Полимерсинтез" [7, 64, 65]. Данный подход позволяет создавать усовершенствованные, максимально приближенные к реальным условиям НФ-модели.

В настоящее время ведущими специалистами таких компаний, как "Hydranautics", "Nitto", "DOW Filmtec", "Полимерсинтез" [7, 62, 64 – 66], подчеркивается, что существующие теоретические модели, предлагаемые для вычисления селективности по задерживаемым компонентам НФ-мембранами, адекватны в основном только для простых водных систем ограниченного состава и концентрации. В коммерческих же НФ-системах в прикладных алгоритмах для перспективной оценки состава очищенной воды теоретические модели должны усиливаться эмпирически-

ми поправочными коэффициентами, полученными в ходе пилотных испытаний. Особенно это важно при обработке исходной воды с высокой концентрацией растворенных органических примесей. Ухудшение функциональных характеристик мембран при НФ вод, которые содержат растворенные органические соединения, в основном связано с адсорбцией этих соединений в порах мембран и на их поверхности. Взаимодействие же поверхности мембран и растворенных молекул органических соединений определяется физико-химическими свойствами мембран и типом растворенных молекул (их размером, зарядом, полярностью и др.). Отсюда, как следует из [7], ключ к эффективному использованию НФ для получения воды высокого качества – выбор как соответствующего типа мембран, так и соответствующей системы и технологии НФ. Под термином "система" мы имеем в виду тип (конструкцию) мембранных элементов и другого необходимого оборудования, обеспечивающего оптимальное функционирование НФ-мембран. Такой подход был успешно применен при создании НФ-установки с мембранами, характеризующимися высокой стойкостью к загрязняющим веществам, производительностью 150000 м³/сут ("Boca Raton" (Флорида)) [7, 15].

Таковыми же принципами при создании НФ-систем очистки питьевой воды руководствовались авторы [7, 10 – 12, 15, 16, 19, 28, 30, 31, 35, 40, 67].

Идентификация осадкообразующих примесей на мембранах. Из последних данных [68 – 71] и наших более ранних исследований [72] следует, что для контроля процесса загрязнения НФ-мембран, оценки вклада осадкообразующих примесей, присутствующих в осадках, наиболее объективным и информационным методом, по-видимому, может быть признан метод аутопсии. Главным аргументом вышеизложенного является то, что аутопсию мембран проводят после их эксплуатации в реальных условиях работы систем очистки. Именно это позволяет наиболее успешно решать проблемы осадкообразования. По результатам аутопсии представляется возможным выявить основные причины осадкообразования, внести коррективы в технологию очистки. При многоступенчатой схеме работы мембранных аппаратов результаты аутопсии позволяют подходить к процессу регенерации избирательно, проводя ее, при необходимости, только для отдельных мембран. При этом состав регенерирующего раствора, например на первой ступени, может кардинально отличаться от состава раствора, предназначенного для регенерации второй, третьей и других ступеней. И, наконец, на основании сведений о вкладе различных примесей, присутствующих в осадках, представляется возможным разработать оптимальную технологию регенерации мембран. Такой вывод убедительно подтверждают данные, указанные на рис. 2 [68], которые получены в результате аутопсии мембранных элементов на основе полиамидных мембран после их эксплуатации.

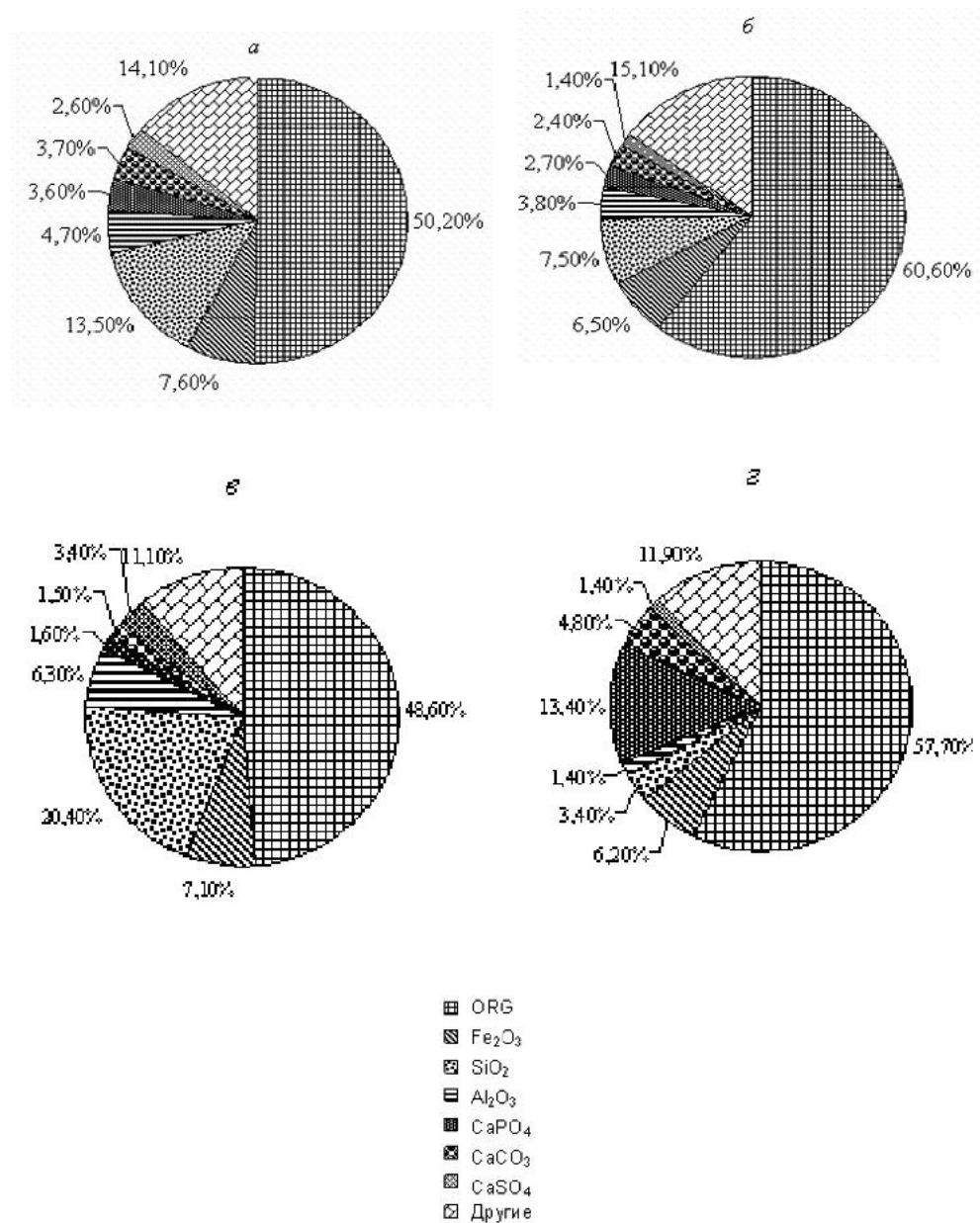


Рис. 2. Среднестатистическое распределение примесей, входящих в состав осадков, сформированных на мембранах в различных регионах: а – в мире; б – Европе; в – США; г – Великобритании

Для исследований были использованы мембраны из различных стран Европы, Америки, Азии, Австралии и Среднего Востока. Необходимо было выяснить причины ухудшения функциональных характеристик этих мембран. Аутопсию последних проводили в одной из самых больших лабораторий в мире, оснащенной специальным для таких исследований оборудованием [68].

В работе [69] приведены результаты мембранной аутопсии и диагностики мембран, полученные на станции опреснения воды в Djerba Island, описание технологической схемы опреснения воды, а также методика диагностики мембран и идентификация осадков на них. В соответствии с технологической схемой воду перед подачей на мембраны дезинфицировали, проводили ее окисление, корректировали значение pH, удаляли остаточный хлор бисульфитом натрия. Для очистки от взвешенных частиц использовали микронные картриджи. Предотвращение образования на мембранах осадка типа scaling предусматривалось вводом ингибитора органофосфонатного типа. Мембранный узел состоял из одноступенчатой очистки фильтрата и двухступенчатой – концентрата. В него входили три блока, включающих шесть элементов с полиамидными мембранами ("Hydnavitics") на основе полых волокон. В каждом блоке мембранные модули были скомпонованы таким образом, что создавали две линии движения обрабатываемой воды. Каждая линия укомплектована 252 спиральными модулями. Рабочее давление составляло 1,5 МПа. Мембранную установку эксплуатировали четыре года. В течение этого периода проводили циклическую промывку мембранных элементов щелочным и кислым растворами и замену мембранных элементов. Химический состав очищенной (фильтрата) воды представлен в табл. 4. Как видно, вода характеризуется высокой жесткостью и мутностью (общая минерализация воды – 5,5 г/дм³).

Отмечая хорошее качество очищенной воды, авторы [69], тем не менее, констатируют, что за период эксплуатации системы рабочее давление на второй ступени очистки снизилось на 0,25 МПа, резко (на ~ 50%) уменьшилась производительность мембран, а также наметились тенденции к ухудшению качества очищенной воды (селективность мембран снизилась с 99,6 до 94,5%).

Для выяснения причин ухудшения функциональных характеристик мембран отдельные элементы с первой и второй ступени были изъяты на аутопсию. Визуальное обследование показало присутствие на поверхности всех мембран гомогенного макроскопического коричневого осадка, который легко снимался с поверхности. При этом отмечено наличие осадка в виде отдельных фрагментов (осколков) на поверхности мембран в элементах, размещенных на подаче исходной воды на очистку. На мембранах в элементах, находящихся на последних ступенях очистки воды, таких фрагментов не

обнаружено. В элементах второй ступени очистки на поверхности мембран обнаружены макроскопические загрязняющие вещества.

Таблица 4. Сравнительная характеристика качества исходной воды и после ее заключительной очистки на второй ступени мембранного блока очистки [69]

Вода	Концентрация, мг/дм ³								рН
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₂	Общая концентрация растворенных солей	
Исходная	308	119	1423	2198	1450	120	2,47	5673	6,98
Фильтрат	0,6	0,48	87	112	6	19,25	0,08	217	5,71
Концентрат после второй ступени очистки	1133	527	4333	7128	7658	368	8,15	22,849	7,34

Результаты анализа гомогенного макроскопического коричневого осадка показали наличие в нем в основном органических примесей, кремния, железа и карбоната кальция. Сканирующая электронная микроскопия осадка позволила количественно оценить вклад в осадкообразование (%): кремния – 7,12, железа – 13,81, хрома – 2,42, алюминия – 2,34, кальция – 2,23. В отдельных фрагментах (осколках) осадка присутствовали кремний (14%), железо (18,33%), хром (4,17%), алюминий (1,15%) и фосфат алюминия. В первом типе осадка и в его отдельных фрагментах отмечена различная концентрация общего органического углерода – соответственно 14,27 и 11,22%. На основании данных по аутопсии мембран с целью улучшения работы мембранной системы очистки воды авторы [69] предлагают проведение следующих мероприятий:

- регулярный контроль и обслуживание песчаных фильтров, проверяя при этом различные параметры фильтров (состав и размер частиц, плотность и глубину загрузки, входные и выходные потоки) для предотвращения выноса песка с фильтров;
- замена ингибитора осадкообразования солей жесткости на более эффективный ингибитор;

- исключение из установки оборудования, подверженного коррозии;
- регенерация (немедленно) мембран при ухудшении характеристик работы системы;
- выбор регенерационных растворов в зависимости от типа загрязняющих веществ: для удаления солей жесткости и органических соединений использовать ЭДТА и щелочь, в случае загрязнения мембран гидроксидами металлов очистку мембран осуществлять раствором лимонной кислоты.

Типы осадков, формирующихся на мембранах и пути снижения/предотвращения осадкообразования. Осадки типа *scaling*. Ингибирование кристаллизации малорастворимых солей в процессе НФ вод поверхностных и подземных источников водоснабжения. Как известно, при умягчении воды нанофильтрацией на мембранах образуются осадки типа *scaling* в виде солей карбоната и/или сульфата кальция. Это зависит от типа преобладающей в обрабатываемой воде жесткости. Механизм образования осадка типа *scaling*, формирующегося на мембранах, основные пути его снижения/предотвращения достаточно полно изложены в [41]. Низкая степень загрязнения мембран осадками карбоната и сульфата кальция (см. рис. 2) объясняется авторами [68] присутствием эффективных ингибиторов. Данный тип осадка на мембранах представлен в незначительном количестве: карбонат кальция – 1,5 – 4,8, сульфат кальция – 1,4 – 3,4%.

В этой связи среди многочисленных методов, которые используются для предупреждения/снижения образования на мембранах осадков типа *scaling*, наибольшее распространение получил метод, основанный на действии добавок, ингибирующих осадкообразование на мембранах. По данным [14], применение ингибиторов осадкообразования – это наиболее рациональный путь снижения стоимости НФ при условии минимизации стоимости ингибиторов.

Ранее наиболее распространенным ингибитором был гексаметафосфат натрия (NaГМФ). Однако, несмотря на его широкое применение, ингибирующий механизм NaГМФ до конца не раскрыт [73]. В настоящее же время синтезируется большое количество органических соединений как ингибиторов осадкообразования сложного химического состава. Расширяется их ассортимент, что затрудняет выбор оптимальных соединений. В [74] предложена классификация ингибиторов по четырем группам. Первая группа – комплексообразующие фосфаты, вторая – фосфонаты. В третью группу отнесены полиакриловая, полиметакриловая и полималеиновая кислоты, которые особенно эффективно ингибируют осадкообразование карбоната кальция. Четвертая группа – сополимеры, молекулы которых содержат несколько функциональных групп, что позволяет им ингибировать осадкообразование сразу нескольких химичес-

ких соединений. Правильный выбор ингибитора, необходимого для конкретных условий мембранного процесса, может быть сделан на основе данных о механизме его действия и имеющихся сведений о его токсичности. Последнее условие при получении воды питьевого качества приобретает особую значимость.

Наибольший интерес как ингибиторы могут представлять сополимеры нового поколения, так называемые полимерные дисперсанты-разрыхлители. В частности, сюда можно отнести ACUMER [75] или Calgon и его производные [73]. Их применение расширяет возможности по числу ингибируемых ими осадкообразующих примесей.

Исследования ингибирующего действия ACUMER в условиях НФ реальных подземных вод, содержащих железо, с повышенной карбонатной жесткостью показали, что данный сополимер снижает образование коллоидного осадка гидроксида железа на мембранах и осадкообразование карбоната кальция [75].

В связи с тем, что в процессе НФ всегда предусматривается присутствие добавок, снижающих/предотвращающих осадкообразование солей жесткости, исследования ингибирующего действия различных полимерных добавок продолжаются как в плане уточнения теоретических разработок, так и в прикладном аспекте [77 – 81].

В [80] представлены результаты изучения механизмов ингибирующего действия двух типов полимерных добавок полималеиновой кислоты и коммерческого ингибитора на основе фосфоната. Показано влияние концентрации ингибиторов на зародышеобразование кристаллов, их рост, изменение морфологических характеристик формирующихся кристаллов во времени в присутствии различных типов ингибиторов. Предложены механизмы ингибирующего действия исследуемых добавок.

Использованию любого ингибитора в технологии подготовки питьевой воды предшествует проверка его эффективности в конкретных условиях работы: тип мембран; состав исходной и очищенной воды; степень отбора фильтрата; конструкция мембранного аппарата; гидродинамические условия. Так, в результате исследований по выявлению эффективных, доступных, нетоксических и недорогих ингибиторов кристаллизации сульфата кальция было показано, что таким ингибитором является натрийкарбоксиметилцеллюлоза (Na-КМЦ) [82 – 85]. Установлено, что основной механизм ингибирующего действия Na-КМЦ обусловлен ее адсорбцией на образующихся в фильтруемом растворе микрокристаллах и их блокированием, которое препятствует дальнейшему росту кристаллов сульфата кальция. Ингибирующий эффект Na-КМЦ относительно сульфата кальция был подтвержден сравнительными данными по дифференциально-сканирующей калориметрии растворов соли с различными полимерными добавками [86]. Однако возможности этого ингибитора не ограничиваются

только сульфатом кальция. Как показано в [76], столь же эффективно он снижает осадкообразование на мембранах карбоната кальция в процессе НФ подземных вод с повышенной карбонатной жесткостью. Следует отметить, что нами был использован технический продукт Na-КМЦ марки 75/400 со средней молекулярной массой $9 \cdot 10^4$ и содержанием основного вещества $\sim 50\%$ (остальное – хлориды и гликолят натрия). Можно предположить, что повышение чистоты технического продукта Na-КМЦ приведет к снижению эффективной для ингибирования концентрации полимера, расширит его механизмы действия. Это может свидетельствовать о целесообразности и перспективности дальнейших исследований Na-КМЦ как ингибитора образования осадков на мембранах. По нашему мнению, целесообразность и перспективность таких исследований заключается еще и в том, что он не токсичен и находит применение как флокулянт при получении питьевой воды. По данным [87], при подготовке питьевой воды в США допускается использование Na-КМЦ в концентрации не более 1 мг/дм^3 . Кроме того, невысокая стоимость Na-КМЦ (например, по состоянию на 2009 г. в сравнении с ACUMER ниже в ~ 5 раз) находится в ряду факторов, которые положительно отразятся на себестоимости очищенной воды [75, 88].

Новый подход к использованию НФ-процесса для снижения осадкообразования на мембранах малорастворимых солей применен в обратном осмосе и дистилляции [89], что позволило авторам рассматривать НФ как предварительную подготовку при работе испарительных установок для предотвращения осадков типа scaling (CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , силикаты и CaF_2).

Органические загрязняющие вещества. Наибольшую проблему при реализации мембранных методов очистки воды на практике представляет осадкообразование, обусловленное природными органическими соединениями (ПОС), присутствующими в обрабатываемой воде. Это следует из данных, обобщенных в [14, 40, 51 – 56, 60, 61, 63, 68, 90] и показанных на рис.2. Анализ результатов идентификации веществ, формирующих осадки на мембранах, полученных с октября 1999 г. по апрель 2001 г., свидетельствует, что на поверхности мембран преобладают главным образом органические осадки. Вклад этого типа осадка в общее осадкообразование достигает $60,6\%$ (см. рис. 2, б). В осадках 67% мембран содержится $>40\%$ органических компонентов. Наибольшее загрязнение органическими веществами характерно для европейских стран [68].

В [63] представлены данные по загрязнению мембраны NF-55 на основе полиамида ("Filmtec") фракциями ПОС, выделенными из речной воды. Характеристики фракций ПОС, на которых проводили исследования, приведены в табл. 5. На рис.3 показано влияние загрязнения мембраны гидрофобными и гидрофильными фракциями ПОС при различных значениях pH на гидравлическую проницаемость мембраны.

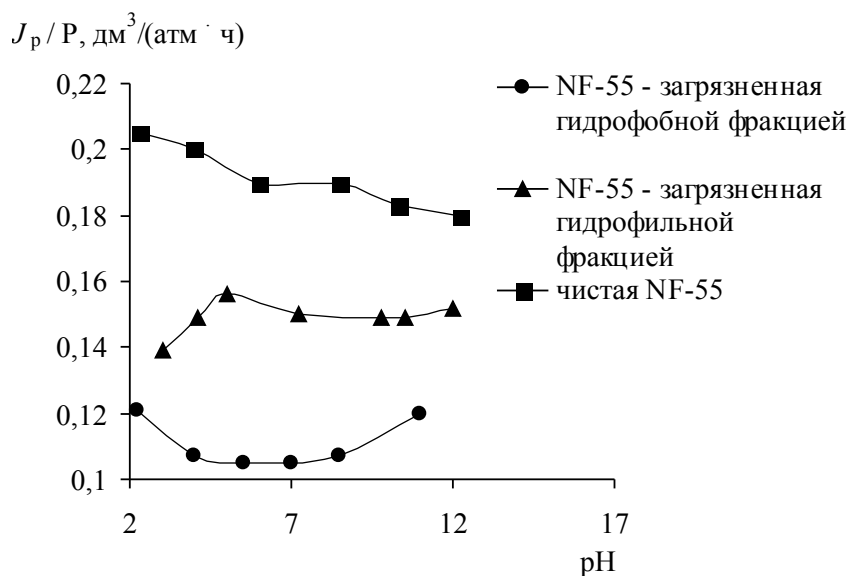


Рис. 3. Зависимость гидравлической проницаемости мембраны NF-55 от pH (pH 6,7; $T = 20^{\circ}\text{C}$; продолжительность контакта мембраны с природными органическими соединениями – 6 ч) [63]

На основании данных, представленных в табл. 5 и на рис. 3, а также по результатам измерения значений ζ -потенциала методом потенциала течения авторы [63] пришли к выводу, что загрязнение мембраны NF-55 гидрофобными фракциями ПОС является "поровым" загрязнением вследствие более эффективного их извлечения. Загрязнение гидрофильными фракциями обусловлено преимущественной их сорбцией на поверхности мембраны. Кроме того, подчеркивается, что после формирования поверхностного осадка кислотно-основные свойства мембраны усиливаются, когда доминирует специфическая сорбция много- и двухвалентных ионов, содержащихся в растворе, в сравнении с чистой мембраной.

В [91] на примере НПАВ показано, что интенсивность загрязнения органическими веществами мембраны определяется, в первую очередь, размером ее пор. Органические молекулы и кальциевые комплексы адсорбируются в порах и на поверхности мембраны и изменяют степень ее гидрофильности, т. е. "модифицируют" поверхность. Кроме того, механизм, который контролирует производительность мембраны, зависит от степени гидрофильности и cut-off последней, а также от концентрации НПАВ [91]. Поскольку снижение потока при НФ водных растворов, которые содержат растворенные органические соединения, в основном связано с адсорбцией этих соединений в порах мембраны и на ее поверхности, то в [56] снижение потока моделируют, выражая в уравнении Шпиглера-Кедема потери проницаемости через адсорбцию.

Таблица 5. Характеристики фракций ПОС, выделенных из воды Blavet River (Франция) [63]

Фракция	Элементный состав, %				ООУ		М.м., Да		УФ ₂₅₄ /ООУ, м ⁻¹ л/мг С
	С	Н	N	О	СООН	ОН фенольные	max	min	
Гидрофобная	7,0	4,5	2,0	8,8	8,8	4,1	570	900	4,3
Гидрофильная	3,3	4,6	2,9	0,6	11,7	4,3	1040	700	2,6

Биологические загрязняющие вещества. При получении питьевой воды вызывает опасение формирующиеся на мембранах биологические осадки. Результаты аутопсии мембран, представленные в [68], показали наличие жизнеспособной биопленки на поверхности всех исследованных мембран. Интенсивность биологического загрязнения мембран оценивали по количеству колоний бактерий на 1 см² площади мембран. Почти во всех биопленках содержатся такие бактерии, как слизеобразующие рода *Pseudomonas*. Интенсивность биологического загрязнения мембран зависит от источника водопотребления и возрастает в ряду: поверхностная солоноватая вода > водопроводная вода > колодезная вода.

По мнению авторов [68], биологическое загрязнение мембран не является опасным, если уровень биопленки составляет 10³ кол/см². Из всех исследованных мембран 34% из них имеют бактериальный уровень >10⁵ кол/см² и в этом случае возможно возникновение серьезных проблем, связанных с биологическим загрязнением. Если бактериальный уровень загрязнения > 10⁷ кол/см², то, по-видимому, устранить биологическое загрязнение невозможно. При этом не получены данные, которые подтверждали бы, что хлорирование/дехлорирование уменьшает биологическое загрязнение. Подчеркивается, что если функциональные характеристики мембран стабильны, то присутствие биопленки не влияет на осадкообразование неорганических примесей.

Отмечено, что развитие биомассы на поверхности мембран обусловлено наличием питательных веществ и рабочей температурой [68]. В этой связи следует обратить внимание на роль ингибиторов, которые представляют собой, как правило, органические полимеры и являются пищевой средой для микроорганизмов, а их использование в процессе НФ может способствовать биологическому загрязнению мембран. В то же время авторы [68] обращают внимание, что низкое бактериальное загрязнение мембран обнаружено при их высоком загрязнении фосфатами.

Получены данные, которые, казалось бы, опровергают предполагаемый питательный эффект фосфатов. Однако при этом авторы указанной работы подчеркивают, что если интенсивное биологическое загрязнение мембран имеет место на линии подачи исходной воды в элемент, то фосфатные отложения (фосфат кальция) на мембранах преобладают в элементах, расположенных на выходе очищенной воды.

Результаты изучения процесса образования биологических осадков на мембранах представлены в [50, 92]. В [50] указывается, что низкие концентрации ингибитора (обычно 1–5 мг/дм³) могут считаться безопасными с биологической точки зрения. Более опасным можно считать хранение растворенного раствора ингибитора в расходных баках в условиях, которые способствуют биологическому росту. С этой точки зрения, перспективны ингибиторы в сухом виде, которые находятся в анаэробных условиях.

Современные подходы при разработке высокоэффективных процессов НФ получения питьевой воды. Современный уровень развития науки и вычислительной техники предполагает максимальное привлечение эффективных компьютерных программ для разработки процессов НФ с целью получения питьевой воды высокого качества.

Как сообщается в [16], современные производители мембран и сервисных реагентов снабжают своих покупателей компьютерными программами для расчета гидравлических показателей установок, химических показателей очищенной воды и сбросных потоков концентрата. Однако применение таких программ, как указывают авторы [16], неприемлемо к процессу НФ, поскольку они часто дают неточную информацию, а также не позволяют рассчитать периодичность регенераций и определить годовую стоимость сервисных мероприятий. Кроме этого, по нашему мнению, эти программы не учитывают два очень важных аспекта: особенности конкретного состава очищаемой воды и физико-химические свойства используемых мембран,

В [16] обобщены результаты многолетних исследований эффективности НФ-мембран в снижении ряда загрязняющих веществ, по оптимизации режимов работы мембранных систем, применению сервисных реагентов. Подчеркивается, что для обоснования эффективности предлагаемых мембранных систем необходимы данные, позволяющие прогнозировать состав очищенной воды, вычислять необходимые расходы исходной воды и сбросной воды в канализацию, расходы сервисных реагентов (ингибиторов, моющих растворов), электроэнергии, определять периодичность проведения сервисных мероприятий.

Полученные в работе [16] данные для различных типов НФ-мембран производства Южно-Корейской фирмы "Сайхан" ("SAEHAN CSM"), являющейся лидером продаж на российском рынке, легли в основу разработки программы технологического расчета НФ-установок, используемых

для питьевого и технического водоснабжения. Программа позволяет в зависимости от состава исходной воды выбрать мембраны, обеспечивающие состав воды (фильтрата), соответствующий требованиям СанПиНа, а также выбрать оптимальные значения рабочих параметров мембранных установок (величины рабочего давления и выхода фильтрата). Программа дает прогноз снижения производительности установки с течением времени и изменения показателей качества фильтрата, что позволяет определить продолжительность работы установки до "проскока" нежелательных соединений в фильтрат. Следовательно, вышеприведенные сведения подтверждают ранее сделанный вывод – эффективность процесса НФ при очистке воды определенного исходного состава зависит, прежде всего, от правильного выбора мембран.

Как показано выше, для широкомасштабного массового применения мембран в питьевом водоснабжении, особенно при очистке поверхностных вод, требуется определенный период на поэтапную отработку как всей системы НФ, так и технологических аспектов при проведении процесса. Это хорошо видно на примере разработки НФ-установки Веса Raton производительностью 150 тыс. м³/сут во Флориде. Если информация о пилотных испытаниях датируется 1999 г. [15], то только в 2008 г., как следует из [7], компаниями "Hydranautics" и "Nitto Denko" был завершен весь комплекс работ по созданию данной установки. В комплексе мероприятий, обеспечивающих эффективность НФ, одним из важнейших этапов является отработка оптимального процесса регенерации мембран, способствующая стабильному режиму их работы.

Регенерация мембран. Еще в ранних работах [93 – 96] указывалось на то, что одним из условий обеспечения длительного ресурса стабильной работы мембран является проведение своевременных мероприятий по возобновлению их характеристик, которые изменились в процессе эксплуатации. Надежная работа мембран в течение долгих лет обеспечивается правильным выбором типа мембран, технологической схемой предварительной подготовки, интервалом между операциями по регенерации мембран и технологией регенерации.

В настоящее время ведущие мировые производители "Hydranautics", "Nitto", "DOW Filmtec", "Полимерсинтез", наряду с поставкой потребителю мембран и мембранных элементов, обязательно предусматривают оборудование, необходимое для регенерации мембран, сопровождая это подробными рекомендациями для проведения процесса регенерации мембран [62].

Существует четкая взаимосвязь между проницаемостью мембран, предмембранной обработкой и регенерацией [93]. Для достижения максимальной степени эффективности восстановления характеристик мембран регенерация должна проводиться при правильном выборе межрегенерационного периода.

Анализируя факторы, которые влияют на стоимость очистки воды НФ, авторы [14, 51] пришли к выводу, что регенерация мембран и сами мембраны – главная статья текущих расходов при НФ.

В [97] детально изложены разнообразные методы регенерации ОО-мембран по состоянию на 1990 г. В существующих на данное время подходах к регенерации принципиальных отличий нет.

Наибольшее применение для восстановления характеристик мембран получили химические методы [62, 69, 94, 96]. Эффективность химической очистки зависит от типа загрязняющих веществ и их структуры, физико-химических свойств мембран, состава отмывочного раствора, условий регенерации. В свою очередь, состав отмывочного раствора зависит от типа загрязняющих веществ.

Фирма "DOW Filmtec", являясь первым в мире производителем НФ-мембран и занимающая в настоящее время одно из ведущих мест по объему продаж своего оборудования, разработала рекомендации по регенерации производимых мембран, которые, по нашему мнению, достаточно полно отражают все ее специфические особенности [62]. В этой связи основные аспекты процесса регенерации приведены по данным указанной работы.

Итак, регенерацию мембран проводят, если при эксплуатации НФ-установок происходит снижение производительности и селективности мембран, а также рабочего давления соответственно на 10; 5–10 и 10–15%. При этом в случае многоступенчатой очистки давление должно измеряться на каждой ступени очистки. Разность рабочего давления может увеличиться (рабочее давление может снизиться), если загрязнены каналы движения исходной воды в элементе. Следует обратить внимание, что производительность будет падать, если температура подаваемой воды снизится.

Строгие рекомендации даны относительно первых этапов отмывки. Процесс регенерации мембран всегда следует начинать с отмывки щелочным раствором. Отмывку кислотным раствором применяют в том случае, если мембраны загрязнены только карбонатом кальция или оксидом/гидроксидом железа, а не каким-либо другим осадком. Кроме этого, в случае загрязнения мембран органическими осадками сначала осуществляют регенерацию мембран растворами с высокими значениями рН (рН 12), и только затем проводят отмывку на растворах с низким значением рН (рН 2).

С целью исключения в процессе регенерации мембран их химической деструкции (например, для НФ-мембран) фирма "DOW Filmtec" вводит ограничения по применению растворов с различными значениями рН и температуры, которые показаны в табл. 6.

Как правило, в общей технологической схеме НФ-очистки обязательно предусматривается соответствующее оборудование, необходимое для отмывки мембран [62, 64 – 66].

Регенерация мембран химическим методом должна включать следующие стадии: подбор соответствующего отмывочного раствора для удаления данного типа загрязняющего вещества; приготовление раствора по прилагаемой фирмами производителей мембран рецептуре.

Таблица 6. Лимитируемые значения pH и температуры при очистке НФ-мембран от загрязняющих веществ [62]

Мембрана	$T_{\max} = 50^{\circ}\text{C}$	$T_{\max} = 45^{\circ}\text{C}$		$T_{\max} = 35^{\circ}\text{C}$	
	pH	pH		pH	
		min	max	min	max
NF90	–	1	10,5	1	12
NF200, NF270	Не нормируется	3	10	1	11

В табл. 7 – 9 представлены рекомендуемые фирмой "DOW Filmtec" рецептуры отмывочных растворов для восстановления рабочих характеристик НФ-мембран, которые ухудшились вследствие формирования на них различных типов осадков. Как видно, для удаления сложных по составу осадков типа fouling или/и biofouling требуется многостадийная отмывка с применением отмывочных растворов при различных значениях pH. Удаление осадков как карбоната кальция (см. табл. 7), так и оксида/гидроксида железа (см. табл. 8) достигается в одну стадию.

Таблица 7. Растворы, рекомендуемые для очистки мембран, при формировании на них осадков карбоната кальция [62]

Регенерационные растворы	Рекомендации для применения
0,2%-ный раствор HCl (pH 1 – 2, $T = 35^{\circ}\text{C}$)	Предпочтительно
2,0%-ная лимонная кислота	Как альтернатива
0,5%-ный раствор H_3PO_4	То же
1,0%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	Оптимально

Таблица 8. Растворы для очистки мембран при отложении на них осадков оксида/гидроксида железа [62]

Регенерационные растворы	Рекомендации для применения
1,0%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (рН 5, $T = 30^\circ\text{C}$)	Предпочтительно
2,0%-ная лимонная кислота	Как альтернатива
0,5%-ный раствор H_3PO_4	То же
1,0%-ный раствор $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	" – "

Таблица 9. Растворы для очистки мембран при отложении на них осадков органических соединений [62]

Регенерационные растворы	Рекомендации для применения
Первая стадия очистки 1,0%-ным раствором NaOH (рН 12, $T_{\text{max}} = 30^\circ\text{C}$), вторая – 0,2%-ным раствором HCl (рН 2, $T_{\text{max}} = 35^\circ\text{C}$)	Предпочтительно
Первая стадия очистки 1,0%-ным раствором NaOH , 0,025%-ным раствором Na -додецилсульфата (рН 12, $T_{\text{max}} = 30^\circ\text{C}$), вторая – 0,2%-ным раствором HCl (рН 2, $T_{\text{max}} = 45^\circ\text{C}$)	То же
Первая стадия очистки 1,0%-ным раствором NaOH , 1,0%-ным раствором Na -ЭДТА (рН 12, $T_{\text{max}} = 30^\circ\text{C}$), вторая – 0,2%-ным раствором HCl (рН 2, $T_{\text{max}} = 45^\circ\text{C}$)	Как альтернатива

На рис. 4 показано влияние значения рН на степень очистки мембран от осадка типа biofouling [62]. При этом максимальная степень очистки мембран достигается при значении рН отмывочного раствора, равном 12, в то время как очистку мембран, например от осадка карбоната кальция, надо проводить при рН 2.

Следующая стадия отмывки – введение отмывочного раствора в напорный канал мембранного аппарата и его рециркуляция в течение 10 – 30 мин. Если в процессе рециркуляции регенерационный раствор меня-

ет цвет, то его необходимо заменить новым и продолжить отмывку до полного обесцвечивания отмывочного раствора. Для восстановления первоначальных характеристик мембран при загрязнении их трудноудаляемыми осадками требуется стадия "замачивания" мембран отмывочным раствором. Продолжительность "замачивания" зависит от степени загрязнения мембран. Среднее время замачивания – 2 – 4 ч. Эта стадия отмывки обеспечивает контакт загрязняющих веществ с отмывочным раствором для их растворения или разрушения. Последующая промывка элементов при высокой скорости циркуляции позволяет смыть все загрязняющие вещества с поверхности мембран и вывести отработанный раствор из системы. Заключительная стадия – это перезапуск установки, т.е. приведение мембран в рабочее состояние. Процесс отмывки по каждой из вышеперечисленных стадий, как правило, подробно излагается в рекомендациях фирм – производителей мембран. Обеспечение оптимальных условий на каждой стадии позволяет достичь максимальной эффективности процесса регенерации мембран в целом.



Рис. 4. Влияние значения pH отмывочных растворов (2%-ный раствор Na-триполифосфата и 0,85%-ный раствор Na-ЭДТА; T=35°C) на удаление осадков типа biofouling с поверхности НФ-мембран [62]

НФ для получения питьевой воды. Как отмечается в [77], за последние 10 лет применение мембранных установок в питьевом водоснабжении в мире, в том числе и НФ, резко увеличилось. Самая крупная НФ-установка для получения питьевой воды эксплуатируется во Франции. На рис. 5 показан внешний вид установки Meru-Sur-Oise [6].



Рис. 5. НФ-установка питьевой воды в Meru-Sur-Oise [6]

В [7] сообщается о новых НФ-установках для получения питьевой воды во Флориде (США), в которых использованы НФ-мембраны с уникальными свойствами: в уже упомянутых выше установках Boca Raton производительностью 151 тыс. м³/сут [6] и Deer Beach производительностью 40 тыс. м³/сут (рис. 6).

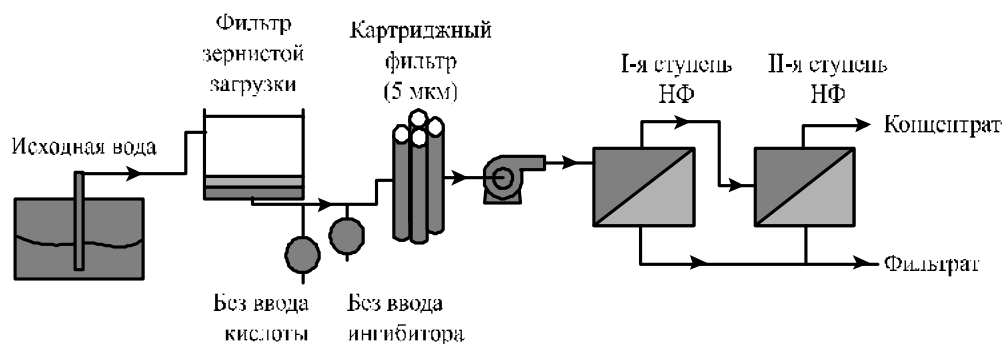


Рис. 6. Схема НФ-установки Boca Raton производительностью 151 тыс. м³/сут [7]

Новые мембраны обеспечивают высокую степень извлечения железа в контролируемом диапазоне жесткости очищаемой воды [7].

Рабочая схема станции очистки подземных вод для получения питьевой воды для населения и туристических комплексов на острове Djerba Island (Тунис) представлена на рис. 7. Номинальная производительность станции – 12 тыс. м³/сут (с увеличением до 15 тыс. м³/сут). На установке планируется получение 125 м³/ч очищенной воды при 75% -ном выходе фильтрата.

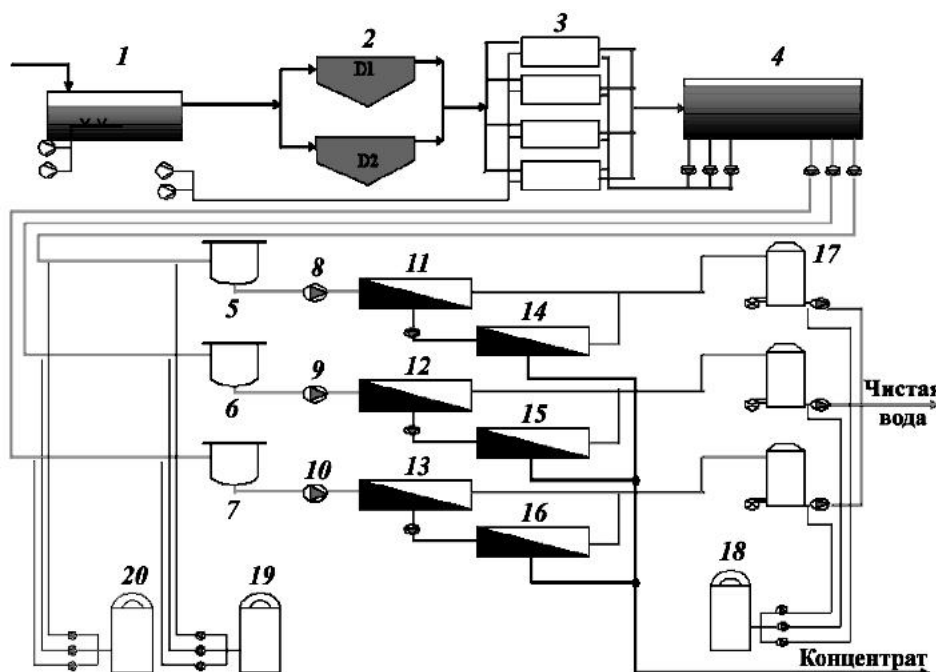


Рис. 7. Схема мембранной установки для получения питьевой воды [69]: 1 – бак-окислитель; 2 – декантаторы (D1, D2); 3 – песчаные фильтры; 4 – резервуар отфильтрованной воды; 5 – 7 – картриджные фильтры; 8 – 10 – насосы; 11 – 13 – блок НФ-мембран; 14 – 16 – блок ОО-мембран; 17 – дегазатор; 18 – 20 – емкости для реагентов

Институтом коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины по заказу Харьковского территориального производственного объединения "Харьковкомунпромвод" разработана промышленная установка производительностью 5 м³/ч для глубокой очистки артезианской воды [67]. Артезианскую воду после обезжелезивания и умягчения подают на обработку в мембранный аппарат 4040-BL ("Сайхан"), оснащенный рулонными элементами с полиамидными мембранами. Очистку проводят при рабочем давлении 1 МПа. Полученный фильтрат пе-

ред подачи потребителю обеззараживают, для чего используют бактерицидную лампу.

Результаты производственных испытаний этой установки представлены в табл. 10. Как видно, с помощью полиамидных мембран низкого давления, которые используются в рулонных элементах, можно значительно улучшить качество питьевой воды.

Таблица 10. Основные показатели артезианской воды до и после ее обработки на мембранной установке [67]

Показатель	Вода		
	исходная	после обезжелези- вания и умягчения	после мембранной очистки
Хлориды, мг/дм ³	62	61	8
Сульфаты, мг/дм ³	186,4	176,9	28,4
Аммиак, мг/дм ³	1,47	1,36	0,21
Железо, мг/дм ³	0,43	0,02	0,01
Жесткость общая, ммоль/дм ³	6,0	0,2	0,1
Щелочность, мг-экв/дм ³	5,7	5,5	0,5
Перманганатная окисляемость, мг О /дм ³	1,5	1,0	0,7

В [14] сообщается о разработке НФ-установки производительностью 100 м³/сут для получения питьевой воды при использовании в качестве источника водоснабжения речной воды (р. Тохо, Япония). Применены мембраны NF200B-400, обеспечивающие практически 100%-ную селективность по общему органическому углероду. Проведена оценка стоимости очищенной воды, которая составляет 0,214 евро/м³.

Высокое качество питьевой воды обеспечивает НФ при доочистке водопроводной воды. Как сообщается в [16], в России широкое применение получило использование мини-систем улучшения качества водопроводной воды, которые устанавливают в квартирах, загородных домах, столовых, ресторанах, поликлиниках и др. Как правило, это мембранные НФ-системы малой производительности (от 20 до 1000 дм³/сут).

Обычно они состоят из мембранного фильтра, напорного бака-накопителя чистой воды, содержащего запас чистой воды на 5 – 8 дм³, а также крана чистой воды (рис. 8). К тому же, в зависимости от решаемых задач, мини-станции комплектуются различным оборудованием. Так, при очистке воды из городского водопровода они комплектуются ингибиторным натроном, элементом с НФ-мембраной, бактерицидной лампой. Очистку артезианской воды в загородном доме проводят при оснащении мини-станции ингибиторным патроном, элементом с обратноосмотической мембраной и фильтром для удаления сероводорода, бактерицидной лампой. В случае подготовки питьевой воды из городского водопровода, которая имеет высокую цветность, в состав мини-станций входят: элемент с УФ-мембраной, фильтр с активным углем, бактерицидная лампа.

Установка такой мини-станции в доме или офисе предпочтительнее, чем покупка бутилированной воды, как по качеству получаемой воды, так и по экономическим соображениям. Себестоимость очищенной воды составляет порядка 1 долл. США за 1 м³, т. е. в ~ 300 раз дешевле бутилированной воды.

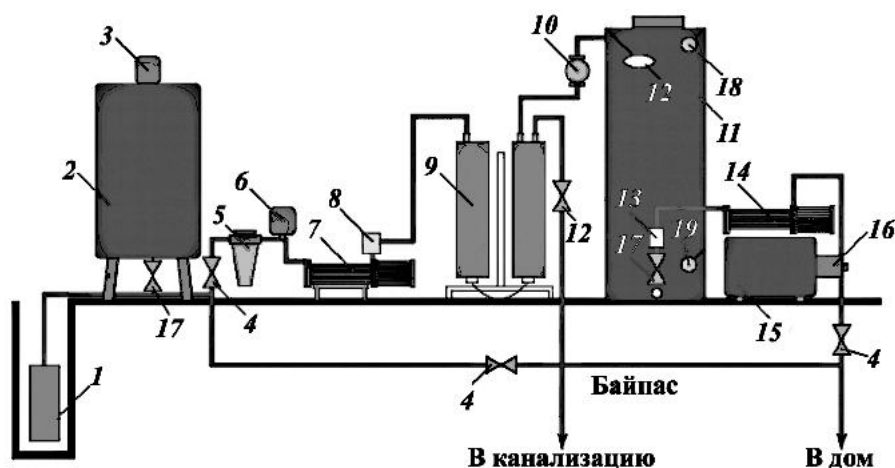


Рис. 8. Технологическая схема мини-станции для подготовки питьевой воды малой производительности: 1 – погружной насос; 2 – бак-гидроаккумулятор для исходной воды; 3 – реле давления исходной воды; 4, 4', 4'' – краны байпаса; 5 – ингибиторный патрон; 6 – реле "сухого хода"; 7 – рабочий насос; 8 – предохранительный клапан; 9 – мембранный блок; 10 – водомер фильтрата; 11 – бак фильтрата; 12 – поплавковый запорный кран; 13 – обратный клапан; 14 – сетевой насос; 15 – напорный бак-аккумулятор чистой воды; 16 – реле давления чистой воды; 17 – шаровые краны; 18 – реле выключения рабочего насоса; 19 – реле выключения сетевого насоса

При использовании мембранной установки блочно-модульного типа для снабжения питьевой водой одного частного дома с водопотреблением $1 \text{ м}^3/\text{сут}$ стоимость установки и ее сервисное обслуживание в течение года составляют соответственно 1600 – 1800 и 100 – 200 долл. США [16].

Выводы. Таким образом, преимущества очистки воды нанофильтрацией для получения питьевой воды высокого качества заключаются в следующем:

- универсальность метода в сравнении с традиционными методами очистки;
- возрастающие требования к качеству питьевой воды;
- отсутствие высокоэффективных недорогих технологий очистки;
- повышение степени очистки в результате применения нового поколения мембран с уникальными свойствами.

Резюме. Представлено аналітичний огляд сучасного стану наукових розробок і технологічних рішень нанофільтрації при очистці питної води. Показано можливості методу і проаналізовані проблеми, що стримують широкомасштабне застосування методу в питному водопостачанні. Висвітлені нові підходи у вирішенні проблем забруднення мембран.

V.V. Goncharuk, A.A. Kavitskaya, M.D. Skilskaya

NANOFILTRATION IN DRINKING WATER SUPPLY

Summary

The analytical review of the current state of scientific workings and technological decisions nanofiltration for treatment drinking water was submitted. Have been shown possibilities of method and the problems, constraining large-scale application of method in drinking water supply are analysed. New approaches in the decision problems of membranes pollution are shined.

1. <http://www.kfcentr.ru>.
2. *Drioli E., Romano M.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – **40**. – P. 1277 – 1300.
3. *Ventresque C., Gisclon V., Bablon G., Chagneau G.* // *Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, 3 – 6 October, 2000).* – Paris, 2000. – **1**. – P. 1 – 16.
4. *Nederlof M.M., Kruitho J.C., Taylor J.S., D. van der Kooij, Schippers J.C.* // *Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, 3 – 6 October, 2000).* – Paris, 2000. – **1**. – P. 453—465.

5. *Khalik A., Praptowidodo V.S.* // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, 3 – 6 October, 2000).– Paris, 2000.– **2**.– P. 549 – 554.
6. <http://www.veoliawater.com/veolia-water/history>
7. *Bartels C., Wilf M., Casey W., Campbell J.* // Desalination.– 2008.– **221**, N1 – 3. – P. 158 – 167.
8. *Брык М.Т., Нугматуллин Р.Р.* // Химия и технология воды. –1995. – **17**, №4. – С. 375 – 397.
9. *Noronha M., Mavrov V., Chmiel H.* // Desalination.– 2002.– **152**. – P. 253 – 262.
10. *Tahaikt M., Haddou A. A., Habbani El R., Elmidaoui A.* // Ibid.– 2008.– **225**, N1/3. – P. 209 – 219.
11. *Ahmed T.M., Chaabane T., Taha S., Maachi R.* // Ibid.– 2008.– **221**, N 1/3. – P. 277 – 283.
12. *Sang Y., Li F., Gu Q., Liang C. et al.* // Ibid.– 2008.– **223**, N 1/3. – P. 349 – 360.
13. *Первов А.Г., Андрианов А.П., Ефремов Р.В., Козлова Ю.В.* // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – **25**, № 1. – С. 18 – 34.
14. *Costa A. R., Pinho de Norberta M.* // Desalination. – 2006. – **196**. – P. 55 – 65.
15. *Brinson F.A., Kiefer C.A., Suratt B.W. et. al.* Amer. Water Works Association. – Lauderdal, 2005. – 18 p.
16. www.travers.msk.ru/stat/files/1213091683doklad_pervova.doc.
17. *Bader M.S.H.* // Desalination. – 2008.– **229**, N 1/3. – P. 33 – 51.
18. *Bader M.S.H.* // Ibid. – 2008.– **229**, N 1/3. – P. 52 – 67.
19. *Lee S., Lee E., Ra J., Lee B., Kim S. et al.* // Ibid. – 2007. – **221**. – P. 244 – 252.
20. *Cooley H., Gleick P.H., Wolff G.* Desalination with a Grain of Salt. – Ockland, USA: Pacific institute, 2006 – 100 p.
21. *Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б.* // Критические технологии. Мембраны – 2005. – **3**, №27. – С. 11 – 16.
22. *Beasley J.K., Penn R.E.* // Desalination.– 1981. – **38**. – P. 361 – 372.
23. *Bhattacharyya D., Shelton S., Grieves R.B.* // Separ. Sci. and Technol. – 1979. – **14**, N3. – P. 193.
24. *Guy D. B., Magidson S.I.* // Desalination.– 1985. – **54**, N 1/3. – P. 127 – 135.
25. *Conlon W.J.* // Ibid.– 1985. – **56**, N 1/3. – P. 203 – 226.
26. *Духин С.С., Сидорова М.П., Ярощук А.Я.* Электрохимия мембран и обратный осмос. – Л.: Химия, 1991. – 192 с.
27. *Первов А.Г., Ефремов Р.В., Андрианов А.П., Макаров Р.И.* // Критические технологии. Мембраны. – 2004. – **3**, № 23. – P. 3 – 13.
28. *Santafe-Moros A., Gozavez-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J.* // Desalination.– 2008. – **221**. – P. 268 – 276.
29. *Santafe-Moros A., Gozavez-Zafrilla J.M., Lora-Garcia J.* // Ibid.– 2007. – **204**. – P. 63 – 71.
30. *Левінский О.М., Головаш Е.А. Чигуда Б.Е. та ін.* // Наукові записки НаУКМА. – 2006. – **55**. – С. 78 – 82.
31. *Pontine M., Diawara C., Lhassani A., Dach H., Rumeau M., Buisson H., Schrotter J.C.* // Fluor. and Environ. – 2006. – **2**. – P. 285.
32. *Arsuaga J.M., Lypez-Mucoz M.J., Aguado J., Sotto A.* // Desalination. – 2008. – **221**. – P. 253 – 258.
33. *Taleb A.M., Chaabane T., Taha S., Maachi R.* // Ibid. – 2008. – **221**. – P. 277 – 283.

34. *Kertesz Sz., Laszlo Zs., Horvath Zs.H., Hodur C.* // *Ibid.* – 2008. – **221**. – P. 303 – 311.
35. *Shaalán H.F., Ghaly M.Y., Farah J. Y.* // *Ibid.* – 2007. – **204**. – P. 265 – 276.
36. *Sarkar B., Venkateshwarlu N., Nageswara Rao R., Bhattacharjee C., Kale V.* // *Ibid.* – 2007. – **204**. – P. 368 – 373.
37. *Гончарук В.В.* // *Химия и технология воды.* – 2007. – **29**, №4. – С. 297 – 356.
38. *Кульский Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наук. думка, 1980. – 564 с.
39. *Клячко В.А., Апелъцин И.Э.* Очистка природных вод. – М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1971. – 579 с.
40. *Nighiem D.L., Hawkes S.* // *Desalination.* – 2009. – **236**. – P. 273 – 281.
41. *Карелин Ф. Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
42. *Nagel R.* // *Desalination.* – 1987. – **63**, N2. – P. 225 – 246.
43. *Scharff K.* // *Ibid.* – 1986. – **60**, N2. – P. 117 – 133.
44. *Mahmoud A.A., Bernt E., Mohamad A.S., Hiroshi J.* // *Ibid.* – 1987. – **65**. – P. 197 – 230.
45. *Grigoleit J., Schottler B.* // *Ibid.* – 1987. – **63**. – P. 217 – 223.
46. *Moody C.D., Kaakinen J.W., Lozier J.C. et al.* // *Ibid.* – 1983. – **47**. – P. 239 – 253.
47. *Potts D.E., Ahlert R.C., Wang S.S.* // *Ibid.* – 1981. – **36**, N3. – P. 235 – 264.
48. *Winters H.* // *Ibid.* – 1987. – **65**. – P. 189 – 195.
49. *Kettunen R., Keskitalo P.* // *Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, 3 – 6 October, 2000).* – Paris, 2000. – **1**. – P. 467 – 479.
50. *Vrouwenvelder J.S., Manolarakis S.A., Veenendaal H.R., van der Kooij D.* // *Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, 3 – 6 October, 2000).* – Paris, 2000. – **1**. – P. 575 – 584.
51. *Schofer A.I., Fane A.G., Waite T.D.* // *Water Res.* – 2000. – **35**. – P. 1509 – 1517.
52. *Thanuttamavong M., Oh J.I., Yamamoto K., Urase T.* // *Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, 3 – 6 October, 2000).* – Paris, 2000. – **1**. – P. 269 – 282.
53. *Kaya Y., Gonder Z.B., Vergili I., Barlas H.* // *Desalination.* – 2010. – **250**. – P. 150 – 157.
54. *Reiss C. R., Taylor J. S.* // *Presented at the Conf. on Desalination and the Environment (Las Palmas, 9 – 12 November, 1999).* – Las Palmas, 1999. – P. 97 – 112.
55. *Shon H. K., Vigneswaran S., Aim R. Ben., Ngo H.H., Kim In S.* // *J. Sci. and Technol.* – 2005. – **39**, N10. – P. 3864 – 3871.
56. *Braeken Leen, Van der Bruggen Bart, Vandecasteele Carlo* // *J. Phys. Chem., B.* – 2006. – **110**, N 6. – P. 2957 – 2962.
57. *Anna Zhu, Feng Long, Xiaolin Wang, Wanpeng Zhu, Jidong Ma.* // *Chemosphere.* – 2006. – **67**, N 8. – P. 1558 – 1565.
58. *Макарова Р.И., Первов А.Г., Андрианов А.П., Ефремов Р.В.* // *Критические технологии. Мембраны.* – 2002. – №15. – С. 3 – 9.
59. *Первов А.Г., Андрианов А.П., Спицов Д.В.* // *Сантехника.* – 2007. – **6**. – С. 20 – 26.

60. Гончарук В.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А., Врубель Т.Л. и др. // Химия и технология воды. – 2006. – **28**, №1. – С. 3 – 95.
61. Гончарук В.В., Кавицкая А.А., Скильская М.Д. // Там же. – 2009. – **31**, №2. – С. 198 – 226.
62. http://www.dow.com/liquidseps/service/lm_clean.htm.
63. Pontie M., Thekkedath A., Kecili K., Habarou H. et al. // Desalination. – 2007. – **204**. – P. 155 – 169.
64. Мембраны и мембранная техника /Каталог. – Черкассы: Полимерсинтез, 1988. – 32 с.
65. Проспект фирмы "Полимерсинтез". – Владимир, 1988. – 14 с.
66. Проспект фирмы "Nitro Electric Industrial Corpor"(Франция), 1987. – 11 с.
67. Гончарук В.В., Балакина М.М., Кучерук Д.Д., Бадеха В.П. та ін. // Доп. НАН України. – 2005. – №2. – С. 174 – 178.
68. Man Hoof S. C. Y. M., Minnery Y. G., Mack B. // Desalination and Water Re-use. – 2002 – **11**, N4. – P. 40 – 47.
69. Boubakri A., Bouguecha S. // Desalination. – 2008. – **220**. – P. 403 – 411.
70. Yang H.L., Huang C., Pan J.L // Ibid. – 2008. – **220**. – P. 353 – 358.
71. Shon H.K., Vigneswaran S., Zareie M.H., Aim Ben R. et al. // Ibid. – 2009. – **236**. – P. 282 – 290.
72. Кавицкая А.А., Емонакова Л.М., Свынко В.И., Князькова Т.В. // Химия и технология воды. – 1989. – **11**, №3. – С. 245 – 248.
73. Gloede M., Melin T. // Desalination. – 2006. – **199**. – P. 26 – 28.
74. Федоренко В.И. // Критические технологии. Мембраны. – 2003. – **2**, № 18. – С. 23 – 30.
75. Проспект фирмы "Rohm and Haas". – Филадельфия, 2007. – 9 с.
76. Кавицкая А.А., Атаманенко И.Д., Кононова А.И., Скильская М.Д., Бадеха А.В., Гончарук В.В. // Химия и технология воды. – 2010. – **32**, №3 – С. 247 – 262.
77. Chesters S.P. // Desalination. – 2009. – **238**. – P. 22 – 29.
78. Dan-Xing W., Ling W., Zhuo-Dan L., Yasuhiro T. et al. // J. Membr. Sci. – 2006. – **284**, N 1/2. – P. 384 – 392.
79. Wu L., Song L., Wang X-L., Tomi Y. et al. // Desalination. – 2009. – **236**. – P. 299 – 305.
80. Martinod A., Euvrad M., Foissy A., Neville A. // Ibid. – 2008. – **220**. – P. 345 – 352.
81. Al-bahou M., Al-Rakaf Z., Zaki H., Ettouney H. // Ibid. – 2007. – **204**. – P. 403 – 415.
82. Кавицкая А.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по коллоид.-хим. пробл. экологии (Минск, 28 – 30 мая 1990 г.). – Минск, 1990. – С. 97 – 98.
83. Кавицкая А.А., Князькова Т.В. // Докл. АН УССР. – 1991. – №7. – С. 121 – 125.
84. Kavitskaya A.A. // Desalination. – 2002. – **153**. – P. 161 – 166.
85. Kavitskaya A., Skilskaya M., Kucheruk D., Goncharuk V. // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2007. – **46**, N 8. – P. 2243 – 2248.
86. Atamanenko I., Kryvoruchko A., Yurlova L., Tsapiuk E. // Desalination. – 2002. – **147**. – P. 257 – 262.
87. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 200 с.

88. <http://www.davosdon.ru>.
89. *Al-Shammiri M., Ahmed M., Al-Rageeb M.* // *Desalination*. – 2004. – **167**, N1/3. – P. 335 – 346.
90. *Mijatovic I., Matosic M., Hajduk Cerneha B., Bratulic D.* // *Ibid.* – 2004. – **169**. – P. 223 – 230.
91. *Cornelis G., Boussu K., Van der Bruggen B., Devreese I., Vandecasteele C.* // *Ind. and Eng. Chem. Res.* – 2005. – **44**, N 20. – P. 7652 – 7658.
92. *Первов А.Г., Андрианов А.П., Телитченко Э.А.* // *Критические технологии. Мембраны*. – 2004. – **21**, №1. – С. 4 – 18.
93. *Bower R.W.* // *Desalination*. – 2008. – **227**. – P.3 – 13.
94. *Deqian R.* // *Ibid.* – 1987. – **62**, N 3. – P. 363 – 371.
95. *Gun T.* // *Ibid.* – 1989. – **71**, N 3. – P. 325 – 335.
96. *Ebrahim S., Malik A.* // *Ibid.* – 1987. – **66**, N5. – P. 556–561.
97. *Кавицкая А.А.* // *Химия и технология воды*. – 1990. – **12**, №10. – С. 875 – 888.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 18.06.2010