

## ИССЛЕДОВАНИЕ И ВЫБОР НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ВОДООЧИСТНЫХ УСТАНОВОК

**Шуляк И.Д., Кишневский В.А.**

Одесский национальный политехнический университет

*Приведен анализ состояния вопроса очистки сточных вод мембранными методами. Представлена методика исследования и экспериментальная установка для выбора нанофильтрационных мембран для водоочистных установок. Приведены результаты исследования и тестирования мембран: MPF-34, MPF-36, SR-100.*

**Ключевые слова:** сточные воды, пермеат, нанофильтрация, флукс, задержание.

*Наведено аналіз стану питання очищення стічних вод мембранними методами. Представлена методика дослідження і експериментальна установка для вибору нанофільтраційних мембран для водоочистних установок. Наведено результати дослідження та тестування мембран: MPF-34, MPF-36, SR-100.*

**Ключові слова:** стічні води, пермеат, нанофільтрація, флукс, затримання.

*The paper provides an analysis of the state of the issue of membrane wastewater treatment methods. The research technique and experimental setup for nanofiltration membranes selection are presented for application at water treatment plants. The results of the research and testing of membranes: MPF-34, MPF-36, SR-100 are presented.*

**Keywords:** waste water, permeate, nanofiltration, flux, detention.

### **Введение**

Обеспечение населения качественной питьевой водой является государственной проблемой не только в Украине, но и во всем мире. За последние десятилетия значительно возросло количество техногенных загрязняющих веществ в источниках водоснабжения, что значительно усложняет очистку воды при помощи традиционных методик. Основные примесей в источники водоснабжения поставляются с недоочищенными муниципальными и промышленными сточными водами [1]. Применение технологии

наночистки при очистке этих вод позволяет достичь задержания 90...98% загрязнений, что ниже типичных показателей при применении технологии обратного осмоса - 97...99,5%. Однако, в ряде случаев столь высокая селективность обратноосмотических мембран не является необходимой, и эффективнее применять менее энергоемкую технологию - наночистку, характеризующуюся значительно меньшими рабочими давлениями процесса очистки [2], [3].

**Целью работы** является определение производительности наночисточных мембран при очистке синтезированных сточных вод, прошедших обработку в мембранном биореакторе в лабораторных условиях.

#### **Анализ последних исследований и публикаций**

Механизм влияния загрязнений в обрабатываемой воде на производительность и селективность мембран в настоящий момент находится в стадии изучения. Часть исследователей считают, что преобладающими факторами при очистке воды от органических соединений являются явления концентрационной поляризации, а также адсорбция на поверхности мембраны или в порах мембраны [4]–[6].

Повышенная концентрация растворенных веществ на поверхности мембраны увеличивает сопротивление проникающему потоку [7]. Концентрационная поляризация существует во всех процессах, свойственных для очистки с тангенциальным течением: из-за селективности мембран растворитель проникает сквозь мембрану, а растворенное вещество накапливается вблизи поверхности.

Известно, что загрязнение мембран в значительной степени зависит от их физико-химических свойств. Неоднородность и морфология поверхности, влияет на гидродинамику и поверхностное взаимодействие на границе жидкость-мембрана, электростатическое и кислотно-основное взаимодействие [8], [9].

В общем случае, предпочтительными являются мембраны с более гладкой и гидрофильной поверхностью. Более ранние исследования показали, что гидрофильные мембраны из ацетилцеллюлозы с гладкой поверхностью мембраны менее склонны к загрязнению коллоидами по сравнению с относительно более гидрофобными и шероховатыми мембранами [10], [11].

## Изложение основного материала

### Методика исследования и экспериментальная установка

Методика предполагала фильтрацию искусственных сточных вод, предварительно обработанных в мембранном биореакторе на лабораторной пилотной установке с целью исследования влияния загрязнений в обрабатываемой воде в сопоставимых условиях на 3-х марках мембран MPF-34, MPF-36, SR-100.

Экспериментальная установка (LABCELLCF-1) приведена на рис.1.

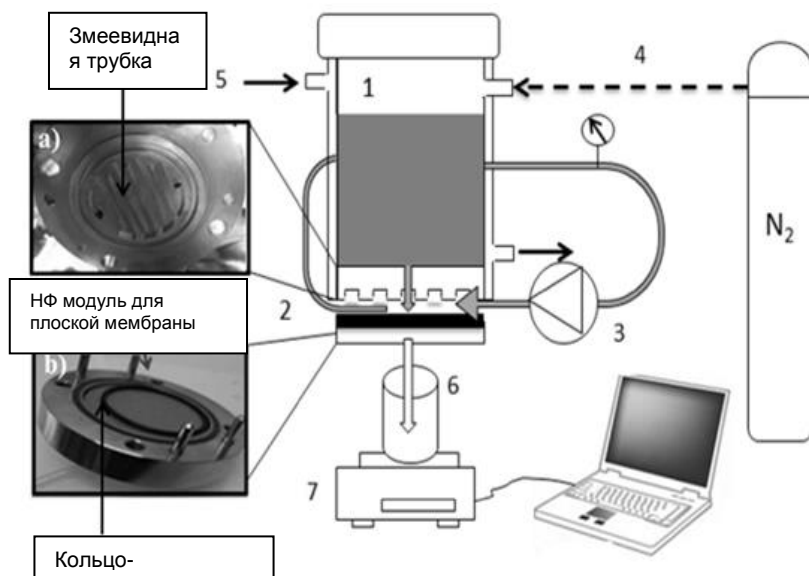


Рис.1. Схема экспериментального стенда.

Лабораторный стенд снабжен баком (1), содержащим исходный раствор, мембранный модуль (2), и контур рециркуляции, оборудованный насосом (3) для обеспечения режима тангенциальной фильтрации. В мембранном модуле могут быть использованы различные типы плоских нанофильтрационных или обратноосмотических мембран. В данной работе были протестированы 3 органические отрицательно заряженные асимметричные нанофильтрационные мембраны, описание которых приведено в табл.1.

Таблица 1. Паспортные данные протестированных мембран.

	MPF-34	MPF-36	SR 100
Производитель	Koch	Koch	Koch
Молекулярное отсечение, Да	200	1000	200
Рабочее давление, бар	14 - 35	14 - 35	13 - 41
Рабочая температура, °С	40 - 70	40 - 70	50 (max)
Условия тестирования:	Пермеат УОО при 30 бар, 30°С	Пермеат УОО при 30 бар, 30°С	Пермеат УОО при 30 бар, 30°С
Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ·ч·бар),			
- производитель	1,56	7,33	3,31
- эксперимент	1,78	11,4	2,82

Мембраны установлены на микропористую подложку из нержавеющей стали, верхняя часть сконструирована таким образом, чтобы способствовать тангенциальному режиму фильтрации внутри модульной структуры, где обрабатываемые растворы могут циркулировать, чтобы обеспечить тангенциальные силы сдвига на мембране.

При работе скорость раствора при циркуляции была установлена на уровне значения, близкого к 1,6 м/с. Трансмембранное давление (ТМД) было обеспечено подачей азота под давлением в верхнюю часть резервуара (4). ТМД было адаптировано к нанофильтрационным мембранам: от 3 до 12 бар. Температура обрабатываемой воды контролировалась посредством термостата (5). Поток пермеата (6) контролировался путем непрерывного количественного измерения веса полученного пермеата на электронных весах (7).

#### **Результаты исследований**

Испытание проницаемости мембран состояло из 4 шагов: пропускание дистиллированной воды под давлением 2, 4, 6 и 8 бар в течение 15 минут каждый. Поток пермеата рассчитывался для каждых 5 минут фильтрации. Для каждого давления рассчитывалось среднее значение для 3 потоков пермеата.

Флакс был рассчитан с использованием:

$$J_T = \frac{\Delta m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t}, \quad (1)$$

$J_T$  - флакс, л/м<sup>2</sup>ч;

$\Delta m$  – масса пермеата, г;

$\Delta t$  - время сбора пермеата (5 мин=300с);

$\rho$  – плотность воды (рассчитывалась в зависимости от температуры);

$S$  - площадь мембраны, 0,003317 м<sup>2</sup>;

Для учета зависимости флакса от температуры, она постоянно замерялась.

$$J_{20} = \frac{\mu_T \cdot J_T}{\mu_{20}}, \quad (2)$$

$J_{20}$  - флакс при 20 °С;

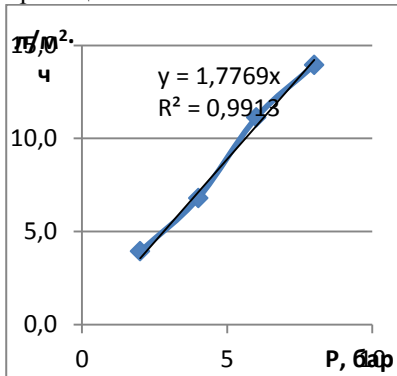
$\mu_{20}$  - вязкость воды при 20 °С, кг/(м·с);

$\mu_T$  – вязкость воды при температуре во время тестирования, рассчитывалась по выражению:

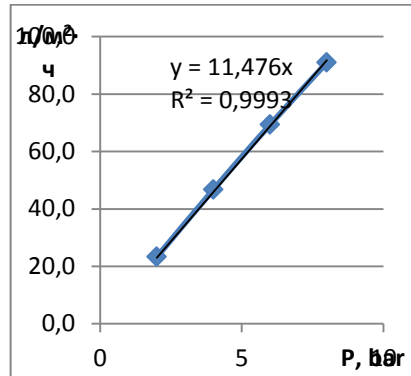
$$\mu_T = 0,00002414 \cdot 10^{\frac{247,8}{133+t}}, \text{ кг/(м·с)},$$

$t$  – температура воды, °С.

После получения среднего значения флакса для 3 интервалов длительностью 5 минут каждый при 4 различных давлениях и преобразования потока к флаксу при 20°С, построена кривая проницаемости.



а)



б)

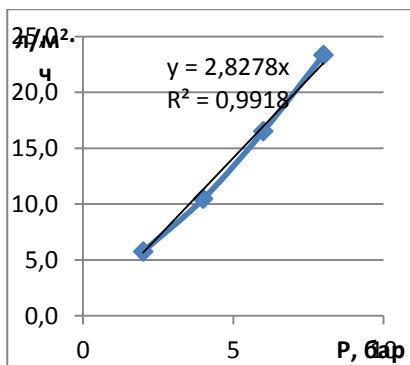


Рис.2. Результаты тестирования проницаемости НФ мембран: а) MPF-34, б) MPF-36, в) SR 100.

Характеристики задержания оценивались путем сравнения концентрации определяемых соединений в концентрате и пермеате. Эффективность разделения определялась в соответствии с предположением сохранения средней селективности ( $R$ ) на всей продолжительности процесса фильтрации по формуле:

$$R(\%) = 1 - \frac{C_{pi}}{C_{ci}} \times 100 \quad (3)$$

где  $C_{pi}$  - концентрация (мг/л), измеренная на выходе пермеата собранного в момент времени  $i$ ,

$C_{ci}$  - средняя концентрация (мг/л) в исходном (концентрируемом) потоке во время  $i$  при фильтрации.

Таблица 2. Характеристики работы лабораторного МБР.

Параметр	Величина
Время задержания ила	40 дней
Гидравлическое время задержания	2,45 ч
Температура, t	16°C
Питание	
$N-NH_4^+$	70 мг/л
COD	315 мг/л
Аэрация	
$O_2$	5 мг/л

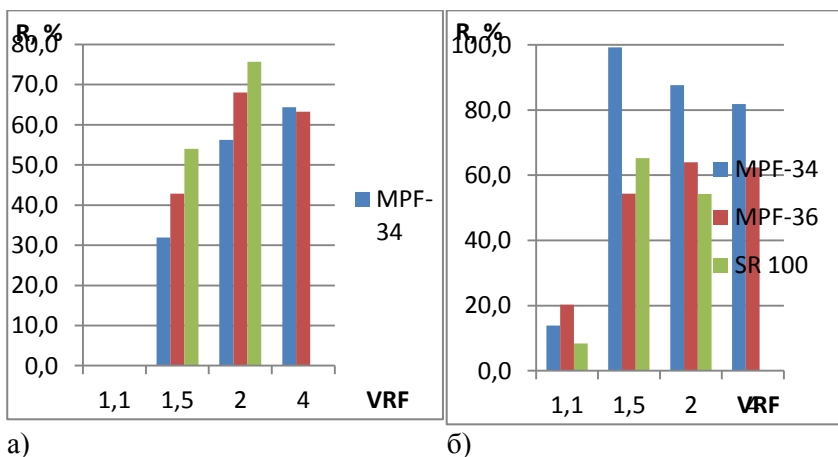
Перед нанофильтрацией пермеат МБР фильтровался через фильтр с порами 0,45 мкм.

Определялись величины задержаний общего органического углерода (ТОС), степени поглощения ультрафиолетового излучения при длине волны 254 нм (UV254) и электропроводности при заданных степенях концентрирования.

Значительные задержания органического вещества наблюдались, для более плотных мембран MPF-34 и SR 100, что подтверждает предположение, что сужение пор из-за адсорбции влияет на задержание веществ и флакс воды [12].

Фильтрацию проводили при давлении 4 бара. Пробы пермеата и концентрата изымались таким образом, чтобы соответствовать факторам сокращения объема (VRF) 1,1; 1,5; 2,0; 4,0.

Анализ на общий органический углерод (ТОС) проводился с помощью анализатора Shimadzu TOC-VCSH. Анализ ТОС проводился в режиме определения органического углерода без учета летучих соединений (NPOC).



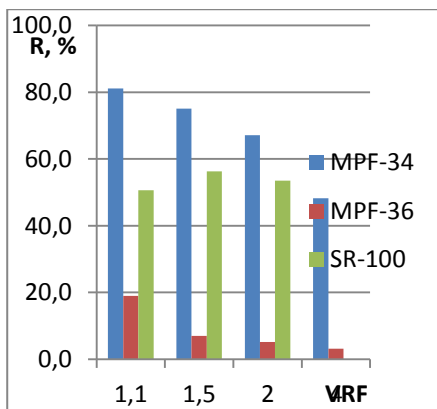


Рис.3. Задержание различных НФ мембран по показателям: а) поглощение ультрафиолетового излучения (UV254); б) общий органический углерод (ТОС); в) удельная электропроводность.

в)

Для нанофильтрационной мембраны MPF-36 электропроводность уменьшается с 20% при VRF 1,1 до уровня ниже 5% для VRF 4,0.

Для более плотной мембраны MPF-34 задержание электропроводности падает, возможно, из-за агломерации органических веществ на поверхности мембраны и осложненной обратной конвекции солей от поверхности мембраны.

Для SR 100 снижение проводимости показывает относительно стабильные значения 50...55% для VRF от 1,1 до 2,0.

### Выводы

Тестирование трех распространенных нанофильтрационных мембран с целью их использования для очистки вод, с заданной загрязненностью органическими веществами показывает, что мембрана MPF-34 наиболее эффективна для обработки исходной воды и соответствует характеристикам, заявленным производителями.

Проведенные исследования позволяют экономить средства при проектировании, выборе мембран, наладке технологии очистки сточных вод для получения продукта заданного качества.

1. A Review on the Occurrence of Micropollutants in the Aquatic Environment and Their Fate and Removal during Wastewater Treatment/ Y.Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, and others/ The Science of the total environment. –2014. - V. 473-474, P.619–641.
2. Reduction of Emerging Micropollutants, Organic Matter, Nutrients and Salinity from Real Wastewater by Combined MBR–NF/RO Treatment / P.Cartagena, M. El Kaddouri, V. Cases, A. Trapote, D. Prats/ Separation and Purification Technology. – 2013. – V.110. - P. 132–143.



3. Proposing Nanofiltration as Acceptable Barrier for Organic Contaminants in Water Reuse / V.Yangali-Quintanilla, S. K. Maeng, T. Fujioka, M. Kennedy, G. Amy/ *Journal of Membrane Science*. - 2010. - V.362. - P. 334–345.
  4. Fouling Strategies and the Cleaning System of NF Membranes and Factors Affecting Cleaning Efficiency / A.Al-Amoudi, R.W. Lovitt/ *Journal of Membrane Science*. - 2007. - V.303. P. 4–28.
  5. Effects of Fouling and Scaling on the Retention of Trace Organic Contaminants by a Nanofiltration Membrane: The Role of Cake-Enhanced Concentration Polarisation / D. Vogel, A. Simon, A. Ali Alturki, B. Bilitewski, W.E. Price, L.D. Nghiem/ *Separation and Purification Technology*. - 2010. -V.73. P. 256–263.
  6. Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes/ S.Hong, M. Elimelech/ *Journal of Membrane Science*. - 1997. - V.132, P.159–181.
  7. Concentration Polarization of Interacting Solute Particles in Cross-Flow Membrane Filtration/ S. Bhattacharjee, A.S. Kim, M. Elimelech/ *Journal of Colloid and Interface Science*. - 1999. - V.99. - P.81–99.
  8. Protein Fouling of Nanofiltration, Reverse Osmosis, and Ultrafiltration Membranes-The Role of Hydrodynamic Conditions, Solution Chemistry, and Membrane Properties/ Y.N. Wang, C.Y. Tang/ *Journal of Membrane Science*. - 2011. - V.376/ -P. 275–282.
  9. Effect of Membrane Chemistry and Coating Layer on Physiochemical Properties of Thin Film Composite Polyamide RO and NF Membranes. I. FTIR and XPS Characterization of Polyamide and Coating Layer Chemistry/ C.Y. Tang, Y. N. Kwon, J.O. Leckie/ *Desalination*. - 2009. - V.242. - P.149–167.
  10. Nanofiltration Membranes Review: Recent Advances and Future Prospects / A.W. Mohammad, Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal / *Desalination*. - 2014. - V.356. - P.226–254.
  11. Identification of Foulants, Fouling Mechanisms and Cleaning Efficiency for NF and RO Treatment of Produced Water/ S. Alzahrani, A. W. Mohammad, N. Hilal, P. Abdullah, O. Jaafar/ *Separation and Purification Technology*. - 2013. - V.118. - P. 324–341.
- Combined Fouling of Nanofiltration Membranes: Mechanisms and Effect of Organic Matter/ A.E. Contreras, A. Kim, Q. Li/ *Journal of Membrane Science*. - 2009. V.327. - P.87–95.