

**ВЛИЯНИЕ РАСХОДА РЕТЕНТАТА НА МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ  
БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ, МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ****В.А. Винницкий, А.С. Чугунов, М.В. Ершов**

Вадим Александрович Винницкий \*, Александр Сергеевич Чугунов

Кафедра инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 190013

E-mail: ivinnicciy@gmail.com \*, tchugunov@mail.ru

Максим Викторович Ершов

АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», ул. Крыленко, 26А, Санкт-Петербург, Российская Федерация, 193232

E-mail: max.v.ershov@gmail.com

*Исследовано влияние расхода ретентата на формирование потоков воды и хлоридов натрия, магния и кальция при их переносе через нанофильтрационную мембрану Vontron VNF из индивидуальных и смешанных растворов при постоянной движущей силе переноса растворителя, обеспечиваемой постоянной концентрацией осмотически активных частиц  $M_{\pm}=100$  ммоль/дм<sup>3</sup>. Показано, что задерживающая способность мембраны солей в их индивидуальных растворах возрастает при увеличении расхода ретентата. Коэффициент проницаемости и конверсия при этом ожидаемо кратно возрастают, а плотность мольного потока хлорида натрия в 2-6 раз выше, чем для хлоридов магния и кальция. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках модели Шпиглера-Кедем-Качальского. Отмечено, что трансмембранный перенос компонентов раствора в мембране Vontron VNF не останавливается даже при рабочем давлении ниже осмотического, что делает их перспективными для решения задач энергосберегающего разделения и выделения солей разновалентных металлов. Присутствие в растворе малых количеств солей двухзарядного металла приводит к резкому возрастанию мольного потока хлорида натрия через мембрану. При мольной доле Na-Mg и Na-Ca равной 0,2 коэффициент разделения возрастает в 5 раз. Перенос хлорида магния через мембрану в исследуемом диапазоне не зависит от присутствия в растворе хлорида натрия, но для кальция наблюдается небольшое увеличение плотности мольного потока. Возрастание мольного потока NaCl в присутствии малых долей двухвалентного металла может быть обусловлено проявлением Доннановского исключения в примембранном слое. Показано, что, максимальное отношение значений плотностей мольных потоков разделяемых компонентов достигается в области малых значений расхода ретентата. В свою очередь, изоселективное удержание солей в ретентате обеспечивает высокая скорость продувки мембранного аппарата.*

**Ключевые слова:** очистка, нанофильтрация, разделение, переработка, селективность, осмотическое давление, плотность мольного потока, баромембранный процесс

**INFLUENCE OF RETENTATE FLOW ON MEMBRANE SEPARATION  
OF BINARY SOLUTIONS OF SODIUM, MAGNESIUM AND CALCIUM CHLORIDES****V.A. Vinnitskiy, A.S. Chugunov, M.V. Ershov**

Vadim A. Vinnitskiy \*, Alexander S. Chugunov

Department of Engineering Radioecology and Radiochemical Technology, St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskiy ave., 26, St. Petersburg, 190013, Russia

E-mail: ivinnicciy@gmail.com \*, tchugunov@mail.ru

Maxim V. Ershov

JSC «Russian Scientific Center of Applied Chemistry (GIPH)», Krylenko st., 26A, St. Petersburg, 193232, Russia

E-mail: max.v.ershov@gmail.com

*The effect of the retentate consumption on the formation of flows of water and sodium, magnesium and calcium chlorides during their transfer through a Vontron VNF nanofiltration membrane from individual and mixed solutions at a constant driving force of the solvent transfer was studied. The constancy of the driving force was ensured by a constant concentration of osmotically active particles  $M_{\pm}=100 \text{ mmol/dm}^3$ . It has been shown that the rejection of salts by the membrane in their individual solutions increases with increasing retentate consumption. The permeability coefficient and conversion increases, as expected, several times, and the density of the molar flux of sodium chloride is 2-6 times higher than for magnesium and calcium chlorides. The obtained experimental data are satisfactorily described in the framework of the Spiegler-Kedem-Katchalsky model. It is noted that the transmembrane transfer of solution components in the Vontron VNF membrane does not stop even at an operating pressure below the osmotic pressure, which makes them promising for solving the problems of energy-saving separation and separation of salts of different valence metals. The presence of small amounts of doubly charged metal salts in the solution leads to a sharp increase in the molar flux of sodium chloride through the membrane. When the mole fraction of Na-Mg and Na-Ca is 0.2, the separation factor increases 5 times compared to individual solutions. The transfer of magnesium chloride through the membrane in the studied range does not depend on the presence of sodium chloride in the solution, but a slight increase in the molar flux density is observed for calcium. An increase in the molar flux of NaCl in the presence of small fractions of a divalent metal may be due to the manifestation of Donnan exclusion in the near-membrane layer. It is shown that the maximum ratio of the values of the molar flux densities of the separated components is achieved in the range of small values of the retentate consumption. In turn, the isoselective rejection of salts in the retentate provides a high purge rate of the membrane apparatus.*

**Key words:** purification, nanofiltration, separation, treatment, selectivity, osmotic pressure, flux density, baromembrane process

**Для цитирования:**

Винницкий В.А., Чугунов А.С., Ершов М.В. Влияние расхода ретентата на мембранное разделение бинарных растворов хлоридов натрия, магния и кальция. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 46–55

**For citation:**

Vinnitskiy V.A., Chugunov A.S., Ershov M.V. Influence of retentate flow on membrane separation of binary solutions of sodium, magnesium and calcium chlorides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 46–55

## ВВЕДЕНИЕ

Накопленный опыт эксплуатации наиболее распространенного в настоящее время баромембранного процесса – гиперfiltrации/обратного осмоса – показывает, что существенным ограничением для использования этих методов в химической технологии является неселективный характер процесса концентрирования истинно растворенных в воде солей [1-5]. Это обстоятельство ограничивает их самодостаточность даже в наиболее отработанных в настоящее время процессах конверсии природных вод в воду, пригодную для хозяйственно-бытового и технологического применения.

Поэтому для организации процессов, минимизированных по своему экологическому воздействию, в частности – утилизации ценных компонентов из различных техногенных вод [6-9] и использованию природных вод [10] как гидроминерального сырья [11] пока больший интерес пред-

ставляют методы, способные обеспечить селективное концентрирование представляющих наибольший практический интерес компонентов, в первую очередь – цветных и редких металлов. В настоящее время для решения этих задач наибольшее распространение получила фильтрация через композиционные материалы [12, 13] или достаточно дорогостоящие селективные иониты специального назначения [14, 15]. Имеющиеся данные показывают, что нанофильтрационные мембраны, проницаемые не только для молекул воды, но и некоторых солей, преимущественно щелочных металлов [16-20], позволяют повысить абсолютную и относительную концентрации солей целевых компонентов, обеспечивая сокращение объема загрузки ионообменных смол, а в некоторых условиях – составить конкуренцию сорбционным технологиям.

Декларированный размер пор нанофильтрационных мембран, занимая промежуточное положение между ультра- и гиперfiltrационными

мембранами (от ~1 нм до нескольких нм), практически исключает возможность сортировки электролитов за счет ситового эффекта. Гипотеза о преобладающем влиянии заряда поверхности мембраны на процесс переноса электролитов означает, что определяющий вклад в величину заряда поверхности должны вносить ассоциация ионогенных групп, входящих в ее состав [21]. Хорошо известно, что на эти процессы оказывают существенное влияние не только структура самих групп, но и состав раствора [22-24].

Это вызывает закономерный интерес к вопросу о взаимном влиянии компонентов на их трансмембранный перенос при нанофильтрационном концентрировании целевых компонентов, учет которого обеспечит корректный технологический анализ для выбора возможных вариантов организации систем, способных обеспечить экологически безопасное получение пригодного для дальнейшей переработки сырья.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование транспортных характеристик нанофильтрационной мембраны Vontron VNF-1812 осуществлялось с помощью экспериментальной установки, включающей склянку Вульфа с нижним тубусом и вместимостью 2,0 дм<sup>3</sup>, мембранного насоса-дозатора марки DLX MA/AD 8-10, ресивера и нанофильтрационной мембраны Vontron VNF-1812-50. Рабочий раствор из склянки Вульфа подавался с помощью мембранного насоса через ресивер на вход нанофильтрационной мембраны. В переходном режиме, в течение которого происходит стабилизация величины потоков воды и солей, получаемые потоки пермеата и ретентата возвращались в склянку Вульфа. В установившемся режиме осуществляется сбор проб пермеата и ретентата в заранее подготовленные емкости. Для ограничения диапазона рабочего давления в напорном канале перед входом в ресивер установлен предохранительный клапан с ограничением давления 0,6 МПа. Контроль величины давления на линии ретентата осуществлялся по показаниям манометра. Контроль над установлением стационарного режима проводился с помощью двухточечного TDS-метра HM Digital, Inc TDS Monitor DM-1 (Южная Корея), установленного на каналах пермеата и ретентата. Контроль отобранных проб в стационарном режиме осуществлялся посредством кондуктометра Sanxin SX823 производства фирмы Shanghai Sanxin Instrumentation, Inc. (Китай). Эксперименты проводились при температуре 294 К.

Время установления постоянного режима массопереноса определялось экспериментально по выходу на плато значений электропроводности и концентрации хлорид-ионов в пермеате и ретентате при мембранном разделении 0,05 н. раствора NaCl, давлении 0,4 МПа, расходе питательного раствора 2,5 дм<sup>3</sup>/ч. Гарантированное установление стабильного режима массопереноса осуществлялось после 75-й минуты фильтрации. В стационарном режиме контролировались величины потоков и их макрохимический состав. Точные значения расходов ретентата и пермеата определялись по времени заполнения заранее откалиброванных емкостей.

В работе исследовались транспортные характеристики мембраны при переносе индивидуальных и смешанных растворов NaCl, MgCl<sub>2</sub> и CaCl<sub>2</sub>. Фиксация движущей силы процесса массопереноса обеспечивалась изомолярностью питающих растворов по всем осмотически активным компонентам в серии:

$$M_{\pm} = \sum_i M_i^k + \sum_i M_i^a = const, \quad (1)$$

где  $M_{\pm}$  – концентрация осмотически активных частиц;  $M^k$ ,  $M^a$  – молярность катионов и анионов, соответственно.

При этом величина осмотического давления растворов, определяемая по уравнению Вант-Гоффа, сохраняет постоянное значение:

$$\pi_i = i \cdot C_i \cdot R \cdot T = M_{\pm} \cdot R \cdot T, \quad (2)$$

где  $i = 1 + d \cdot (n - 1)$  – изотонический коэффициент;  $d$  – степень диссоциации соединения;  $n$  – количество ионов в одной молекуле соединения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

Приготовленные индивидуальные (NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) и смешанные (NaCl-MgCl<sub>2</sub>, NaCl-CaCl<sub>2</sub>) растворы имели концентрацию осмотически активных частиц  $M_{\pm} = 100$  ммоль/дм<sup>3</sup>. Молярная доля компонента определялась как:

$$\alpha_i = \frac{[MeAn_z]_i}{\sum_i [MeAn_z]_i}, \quad (3)$$

где  $\sum_i [MeAn_z]_i$  – молярная концентрация соли соответствующего компонента.

Подставляя (3) в (2), получаем формулы для расчета аналитических концентраций солей в смешанных растворах:

$$C_{MeAn} = \frac{\alpha_{MeAn} \cdot M_{\pm}}{3 - \alpha_{MeAn}}, \quad (4)$$

$$C_{MeAn_2} = \frac{\alpha_{MeAn_2} \cdot M_{\pm}}{2 + \alpha_{MeAn_2}}, \quad (5)$$

Определение концентрации хлорида натрия осуществлялось меркуриметрически с индикатором дифенилкарбазон по ГОСТ 4245-72, солей магния и кальция – трилонометрически с индикатором эриохром черный Т и мурексид, соответственно, по

ГОСТ 10398-76. При работе со смешанными растворами концентрация ионов натрия определялась как разность между суммарной концентрацией хлорид-ионов и концентрацией ионов магния или кальция.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех серий экспериментов с индивидуальными растворами и при различных расходах ретентата зависимость величины расхода питательного потока от давления в напорном канале имела линейный вид. Отсюда можно сделать вывод о том, что в исследуемых условиях мембранного разделения соблюдается закон Дарси вне зависимости от расхода ретентата и состава питательного раствора.

Как и ожидалось, при рабочем давлении 0,40 МПа, осмотическом давлении питательного раствора 0,24 МПа, относительно высокой скорости продувки по линии ретентата наночистотационная мембрана Vontron VNF проявляет высокую задерживающую способность (R) хлоридов двухвалентных металлов, достигая 94,1% для  $MgCl_2$  и 89,7% для  $CaCl_2$ . Для хлорида натрия характерно умеренное значение R (85,2%). Данная закономерность обусловлена отличием радиусов гидратированных катионов щелочноземельных и щелочных металлов, которые при диффузии в структуру мембраны и их последующей сорбции на полифункциональных полиамидных и карбоксильных группах увеличивают объем «тонкого» селективного слоя, снижая радиус пор, повышая плотность заряда мембраны и ее гидравлическое сопротивление. Сочетание этих факторов обуславливает высокую задерживающую способность органической наночистотационной мембраны к солям с высокой гидратацией.

Известно [25, 26], что задерживающая способность мембраны и трансмембранный поток воды являются функциями давления и концентрации соли в напорном канале. Так, для исследованных растворов повышение концентрации при постоянном давлении в напорном канале закономерно приводит к существенному снижению задерживающей способности мембраны. В свою очередь, для фиксированной во входном потоке концентрации электролита увеличение рабочего давления в напорном канале позволяет обеспечить как повышение задерживающей способности мембраны, так и увеличение потока растворителя по линии пермеата. Отметим, что изменение этих параметров в реальном процессе значимо оказывает влияние на техно-

логический процесс. А вот однозначное наличие эффекта (или его отсутствие) влияния расхода ретентата на транспортные характеристики наночистотационной мембраны, а, следовательно, на эффективность селективного разделения, не очевидно.

Полученные экспериментальные данные по переносу индивидуальных растворов и их моделирование осуществлялось в координатах задерживающая способность R как функция от потока растворителя. Экспериментальные данные были получены при различных расходах ретентата ( $G_r$ ) – 1, 2, 3 и 4  $dm^3/ч$ . Рабочее давление в напорном канале варьировалось от 0,08 до 0,53 МПа, а расход питательного раствора изменялся в диапазоне от 1,4 до 6,4  $dm^3/ч$ .

Аппроксимация экспериментально полученных данных осуществлялась уравнениями модели Шпиглера-Кедем-Качальского (Spiegler-Kedem-Katchalsky), основанной на принципах неравновесной термодинамики [27]. В основе модели Шпиглера-Кедем-Качальского, разработанной для гиперфилтратационных мембран, лежат следующие положения [28-30]:

- Модель предсказывает перенос растворенного вещества и растворителя, независимо от их природы и типа мембраны;
- Градиенты давления и концентрации являются движущими силами процесса;
- Раствор, присутствующий в системе, полупроницаем для мембраны;
- Коэффициенты переноса, проницаемости растворенного вещества и отражения являются константами для мембраны.
- В слое концентрационной поляризации транспорт растворенного вещества не зависит от коэффициентов массопереноса и диффузии.

В соответствии с моделью SKK дифференциальные уравнения для потока растворителя  $J_v$  и соли  $J_s$  имеют следующий вид:

$$J_v = L_p \cdot \left( \frac{dP}{dx} - \sigma \cdot \frac{d\pi}{dx} \right), \quad (6)$$

$$J_s = P_s \cdot \frac{dC_s}{dx} + (1 - \sigma) \cdot J_v \cdot C_s, \quad (7)$$

где  $L_p$  – коэффициент переноса;  $P$  – гидростатическое давление, приложенное к поверхности мембраны;  $\pi$  – осмотическое давление раствора;  $\sigma$  – коэффициент отражения (коэффициент Ставермана);  $P_s$  – коэффициент проницаемости растворенного вещества;  $C_s$  – средняя логарифмическая концентрация электролита между входным потоком  $C_f$  и пермеатом  $C_p$ .

Как видно из уравнения (7), величина потока соли определяется суммой диффузионного и осмотического членов. Осмотический перенос растворенного вещества происходит благодаря наличию трансмембранного давления, а разница концентраций растворенного вещества по обе стороны полупроницаемой мембраны обуславливает диффузионную составляющую. После интегрирования по  $x$  уравнения (7) и при условии, что задерживающая способность  $R$  мембраны определяется как:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \tag{8}$$

получаем выражение задерживающей способности мембраны  $R$ , связанной с потоком растворителя:

$$R = \sigma \cdot \left( \frac{1-F}{1-\sigma \cdot F} \right), \tag{9}$$

где

$$F = e^{-\frac{(1-\sigma) \cdot J_v}{P_s}}. \tag{10}$$

Выражаем из уравнения (9)  $F$  и подставляем в уравнение (10). Коэффициент проницаемости  $P_s$  выражаем из интегрированного уравнения (7) при допущении равенства концентраций электролита во входном потоке и в мембране и подставляем его в полученное уравнение. Получаем:

$$\ln \left[ \left( \frac{1}{1-\sigma} - \frac{1}{1-R} \right) \cdot \frac{1-\sigma}{\sigma} \right] + \frac{(1-\sigma) \cdot (C_f - C_p)}{J_s - J_v \cdot C_s \cdot (1-\sigma)} \cdot J_v = 0 \tag{11}$$

Используя блок `given ... find ()` в MathCAD и экспериментальные данные  $R$ ,  $J_s$ ,  $J_v$ ,  $C_f$ ,  $C_p$ ,  $J_v$ , итерационным методом были найдены значения коэффициентов отражения  $\sigma$ , а затем  $P_s$  по полученному ранее уравнению:

$$P_s = \frac{J_s - J_v \cdot C_s \cdot (1-\sigma)}{C_f - C_p}, \tag{12}$$

Значения коэффициента отражения  $\sigma$  и коэффициента проницаемости растворенного вещества  $P_s$  представлены в таблице. Из всего множества данных мы добавили в таблицу выборку только по крайним значениям расхода ретентата.

Таблица

Рассчитанные параметры модели SKK  
Table. Calculated parameters of SKK model

Раствор	$G_r$ , дм <sup>3</sup> /ч	$P$ , МПа	$G_r/G_r$	$R$ , %	$\sigma$	$P_s$ , л / (м <sup>2</sup> · ч)
0,050 н NaCl	1	0,25	1,4	58,4	0,846	0,662
	4	0,37	1,5	85,2	0,996	0,733
0,068 н MgCl <sub>2</sub>	1	0,26	1,4	77,2	0,979	0,234
	4	0,38	1,4	92,6	0,999	0,289
0,068 н CaCl <sub>2</sub>	1	0,24	1,4	69,1	0,986	0,349
	4	0,37	1,4	89,7	0,994	0,460

На рис. 1, функциональная зависимость  $R = f(J_v)$ , основанная на модели Шпиглера-Кедем-Качальского, имела следующий вид:

$$R = \sigma \cdot \frac{1 - e^{-\frac{1-\sigma}{P_s} J_v}}{1 - \sigma \cdot e^{-\frac{1-\sigma}{P_s} J_v}}, \tag{13}$$

Как видно из рис. 1 мембрана Vontron VNF обладает относительно высокой задерживающей способностью  $R$  при относительно низких значениях потока растворителя.

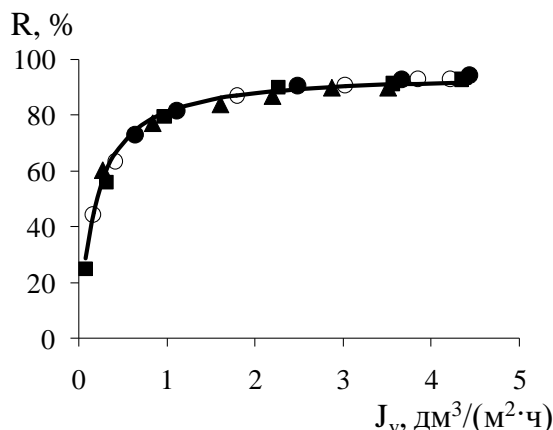


Рис. 1. Характер выхода на плато степени задержания ( $R$ )  $MgCl_2$  при увеличении потока растворителя ( $J_v$ ) через мембрану Vontron VNF. (▲) 1 дм<sup>3</sup>/ч, (○) 2 дм<sup>3</sup>/ч, (■) 3 дм<sup>3</sup>/ч, (●) 4 дм<sup>3</sup>/ч, (□) модель Шпиглер-Кедем-Качальского  
Fig. 1. Dependence of the salt rejection ( $R$ )  $MgCl_2$  on the solvent flux ( $J_v$ ) through the Vontron VNF membrane. (▲) 1 dm<sup>3</sup>/h, (○) 2 dm<sup>3</sup>/h, (■) 3 dm<sup>3</sup>/h, (●) 4 dm<sup>3</sup>/h, (□) SKK model

Как следует из таблицы, коэффициент отражения  $\sigma$  для нанофильтрационной мембраны Vontron VNF по хлоридам магния и кальция больше, чем для хлорида натрия, что отлично согласуется с данными по другим нанофильтрационным мембранам [16-20]. Коэффициент отражения  $\sigma$  гиперфильтрационной мембраны, т.е. указывает на способность пропускать растворитель предпочтительнее, чем растворенное вещество. Для изоселективных мембран, в которых градиент концентрации не вызывает объемного потока,  $\sigma = 0$ . Случай для  $\sigma \rightarrow 1$  указывает на исключение трансмембранного переноса соли, что наиболее характерно для идеальных гиперфильтрационных полупроницаемых мембран. Найденные значения коэффициента отражения и коэффициента проницаемости растворенного вещества указывают на то, что мембрана Vontron VNF может являться близким аналогом мембраны Filmtec NF90 производства Dow Chemical Company (USA) [31].

Степень влияния расхода ретентата на задерживающую способность мембраны  $R = f(G_r/G_r)$ , где  $G_r$  – расход питательного раствора,  $G_r$  – расход ретентата.

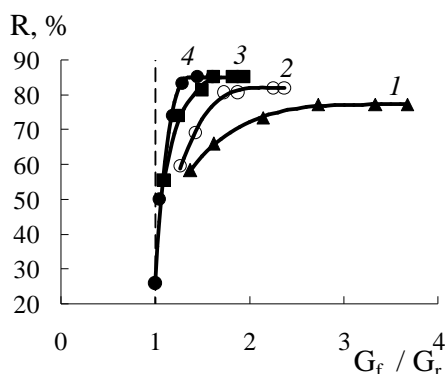


Рис. 2. Влияние скорости продувки в напорном канале на задерживающую способность мембраны Vontron VNF при расходе ретентата – 1  $\text{dm}^3/\text{ч}$  (1), 2  $\text{dm}^3/\text{ч}$  (2), 3  $\text{dm}^3/\text{ч}$  (3), 4  $\text{dm}^3/\text{ч}$  (4)  
Fig. 2. Influence of the blowdown rate on the salt rejection by the Vontron VNF membrane at retentate flow – 1  $\text{dm}^3/\text{h}$  (1), 2  $\text{dm}^3/\text{h}$  (2), 3  $\text{dm}^3/\text{h}$  (3), 4  $\text{dm}^3/\text{h}$  (4)

Из рис. 2 видно, что при относительной большой скорости продувки в камере разделения уменьшение расхода ретентата от 4 до 1  $\text{dm}^3/\text{ч}$  приводит к снижению от 85,2 до 77,3% задерживающей способности мембраны по хлориду натрия. Низкий расход ретентата благоприятствует концентрированию электролита на границе раздела «мембрана – питательный раствор» и под усиливающимся влиянием концентрационной поляризации происходит снижение эффективного давления в рабочем канале. Но в тоже время, при расходе ретентата  $G_r = 1 \text{ dm}^3/\text{ч}$  увеличение давления от 0,40 до 0,53 МПа уже не приводит к дальнейшему росту задерживающей способности мембраны, которая в пределе стабилизируется около 77,3%. Подобная картина наблюдается для остального диапазона расходов ретентата. Для солей хлоридов магния и кальция сохраняется выход на различные плато R при изменении расхода ретентата, но имеет менее выраженный характер. Эти факты однозначно указывают на то, что расход ретентата может оказывать влияние на транспортные характеристики мембраны при нанофильтрации растворов, содержащих электролиты типа I-I, причем «сила» этого влияния может превосходить осмотическую составляющую в общем балансе потоков растворителя и растворенного вещества.

С другой стороны, обращает на себя внимание область со значительной долей отвода ретентата  $G_f/G_r \rightarrow 1$ . Наблюдаемое резкое снижение задерживающей способности мембраны сопровождается как снижением давления в напорном канале, так и снижением потока растворителя, что согласуется с уравнением, полученным после интегрирования (6):

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi). \quad (14)$$

Входящий в уравнение (14) коэффициент переноса  $L_p$  имеет физический смысл, аналогичный смыслу отношения  $K/\eta$  в уравнении Дарси:

$$G = \frac{K \cdot F}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x}, \quad (15)$$

где  $G$  – объемный расход жидкой среды;  $K$  – коэффициент проницаемости;  $F$  – площадь фильтрации;  $\eta$  – динамическая вязкость жидкости;  $\Delta P$  – перепад давления.

В этом случае, по-видимому, снижение задерживающей способности мембраны может быть обусловлено взаимным снижением движущей силы процесса за счет уменьшения осмотической составляющей и уменьшением экрана поляризационного слоя, который в нормальных условиях формируется на поверхности мембраны в результате разности коэффициентов фильтрации  $K$  растворителя и растворенного вещества. Так, по нашим данным угловой коэффициент прямых в координатах  $J_f = f(P)$  при фильтрации обессоленной воды превышает в 4-5 раз угловой коэффициент для индивидуальных растворов солей. Таким образом, уменьшение потока растворителя  $J_v$  нарушает структуру поляризационного слоя на поверхности мембраны, что приносит свой вклад в снижение задерживающей способности мембраны.

Кроме того, отдельного внимания заслуживает тот факт, что трансмембранный перенос компонентов раствора в мембране Vontron VNF не останавливается даже при рабочем давлении  $P$  ниже осмотического  $\pi$ , что делает их перспективными для решения задач энергосберегающего разделения и выделения солей разновалентных металлов. В данной работе эта особенность обсуждаться не будет.

Подбор наиболее и наименее благоприятных условий разделения компонентов растворов  $\text{NaCl-MgCl}_2$  и  $\text{NaCl-CaCl}_2$  осуществлялся на основании определения экстремумов коэффициента разделения  $S$ , который определяли по формуле:

$$S = \frac{J_{\text{NaCl}}}{J_{\text{MeAn}_2}}, \quad (16)$$

где  $J$  – плотность мольного потока соответствующей соли.

На рис. 3 приведены экспериментально определенные значения плотностей мольных потоков хлоридов натрия и магния при разделении их смешанных растворов. На рис. 3а представлены наилучшие условия для разделения растворов  $\text{NaCl-MgCl}_2$  при расходе ретентата 1  $\text{dm}^3/\text{ч}$ , а на рис. 3б наихудшие условия для разделения растворов  $\text{NaCl-MgCl}_2$  при расходе ретентата 4  $\text{dm}^3/\text{ч}$ . Пунктирные линии отражают гипотетические линии пе-

реноса электролитов в таких условиях, при которых присутствие второго компонента не должно оказывать существенного влияния на их перенос через нанофильтрационную мембрану.

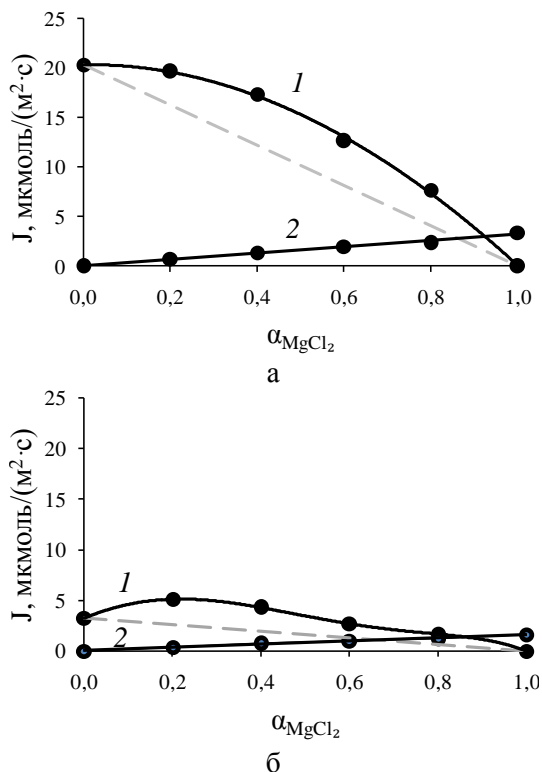


Рис. 3. Плотность мольных потоков солей NaCl (1) и MgCl<sub>2</sub> (2) в смешанных растворах при их различных соотношениях во входном потоке. G<sub>r</sub>= 1 дм<sup>3</sup>/ч (а), G<sub>r</sub> = 4 дм<sup>3</sup>/ч (б)

Fig. 3. Density of molar fluxes of NaCl (1) and MgCl<sub>2</sub> (2) salts in mixed solutions at different ratios in the feed flow. G<sub>r</sub> = 1 dm<sup>3</sup>/h (a), G<sub>r</sub> = 4 dm<sup>3</sup>/h (b)

Величина плотности мольного потока хлорида натрия через мембрану в присутствии хлорида магния (кальция) принимает большие в сравнении с индивидуальным раствором хлорида натрия значения, причем данная зависимость имеет явно выраженный нелинейный характер. Присутствие в растворе малых количеств ( $\alpha_{MgCl_2} = 0,2$ ) второго компонента приводит к экстремальному возрастанию мольного потока хлорида натрия через мембрану. При таком соотношении  $\alpha$  коэффициент разделения  $S_{Na-Mg}$  и  $S_{Na-Ca}$  возрастает в 5 раз. При дальнейшем увеличении молярной доли  $\alpha$  хлорида магния (кальция) величина мольного потока  $J$  хлорида натрия через мембрану постепенно снижается до нуля.

Первоначальный рост  $J_{NaCl}$  можно объяснить проявлением эффекта Доннана. Поскольку катионы двухвалентных металлов более эффек-

тивно задерживаются нанофильтрационной мембраной, чем катионы моновалентных, то происходит их накопление на границе «мембрана – питательный раствор». Это приводит к экранированию заряда мембраны, поскольку возникающее электростатическое отталкивание катионов от поверхности мембраны усиливается по мере увеличения их валентности, катионы натрия вынуждены диффундировать совместно с хлорид-анионами через мембрану для обеспечения электронейтральности пермеата.

Изменение мольного потока хлорида магния через мембрану при различных значениях молярной доли в смешанных растворах и при различном значении расхода ретентата описывается линейной функцией с  $R^2 = 0,99$ , следовательно, перенос хлорида магния через мембрану в исследуемом диапазоне не зависит от присутствия в растворе катионов натрия. Это означает, что в пермеате нанофильтрационной мембраны всегда будет присутствовать некоторая доля соли двухвалентного металла, ограничивая при этом коэффициент разделения компонентов раствора. Однако использование на линии циркуляции ретентата методов поддержания концентрации целевого компонента на минимально допустимом уровне позволит обеспечить возрастание потока балластных компонентов – солей щелочных металлов, интенсифицируя процесс накопления «товарной» продукции.

Анализ изменения величины плотности мольного потока  $J_{CaCl_2}$  через мембрану при различных значениях молярной доли данной соли выявил отклонение от линейности. Однако при этом задерживающая способность мембраны по солям кальция немного возрастает по сравнению с индивидуальными растворами. Итак, при нанофильтрационном разделении смешанных растворов задерживающая способность мембраны по солям двухвалентных металлов немного возрастает, а по солям натрия снижается по сравнению с их индивидуальными растворами. При этом задерживающая способность в пределе может достигать отрицательных значений.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что расход ретентата может оказывать влияние на эффективность разделения компонентов смешанных растворов. Наибольшее влияние реализуется при малых расходах ретентата ( $G_r/G_r \rightarrow 1$ ), усиливая влияние концентрационной поляризации.

2. Модель Шпиглера-Кедем-Качальского с высоким коэффициентом корреляции согласуется

с экспериментальными данными  $R = f(J_v)$ , полученными с помощью нанофильтрационной мембраны Vontron VNF. Определены коэффициенты  $\sigma$  и  $P_s$ .

3. При нанофильтрации смешанных растворов NaCl-MgCl<sub>2</sub> и NaCl-CaCl<sub>2</sub> транспортные характеристики мембраны по отношению к индивидуальным компонентам изменяются. Так, задерживающая способность мембраны по хлориду натрия снижается, а по хлоридам магния и кальция возрастает во всем диапазоне мольных долей компонентов.

4. Наилучшее разделение электролитов достигается при малом расходе ретентата. В исследу-

емых условиях при снижении расхода ретентата в 4 раза – с 4 до 1 дм<sup>3</sup>/ч коэффициент разделения возрастает в 1,7-3,0 раза во всем диапазоне мольных долей компонентов.

5. Плотность мольного потока по хлориду натрия резко возрастает при добавлении небольших количеств хлорида магния или кальция.

*Исследование выполнено за счет гранта Российской научной фонды (проект №21-79-30029).*

*The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 21-79-30029).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Qasim M., Badrelzaman M., Darwish N.N., Darwish N.A., Hilal N. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*. 2019. V. 459. P. 59-104. DOI: 10.1016/j.desal.2019.02.008.
2. Xinbo Zhang, Yuanqing Yang, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Haitao Wen, Xiao Wang, Jianqing Zhang, Tianwei Long. A critical review on challenges and trend of ultrapure water production process. *Sci. Total Environ*. 2021. V. 785. P. 147254. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147254.
3. Fane A.G., Rong Wong, Yue Jia. Membrane technology: past, present and future. Membrane and desalination technologies: V. 13 Handbook of environmental engineering. Springer. 2011. P. 1-38. DOI: 10.1007/978-1-59745-278-6.
4. Harshita Jain, Manoj Chandra Garg. Fabrication of polymeric nanocomposite forward osmosis membranes for water desalination - A review. *Environ. Technol. Innovat*. 2021. V. 23. P. 101561. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101561.
5. Чугунов А.С., Винницкий В.А. Нанофильтрационное фракционирование компонентов радиоактивных растворов – метод сокращения объема изолируемых отходов. *Изв. вузов. Ядерная энергетика*. 2019. № 1. С. 51-61. DOI: 10.26583/npe.2019.1.05.
6. Осадчий Ю.П., Федосов С.В., Никифорова Т.Е., Блиничев В.Н. Извлечение ценных компонентов из промышленных стоков и их повторное использование. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 113-116.
7. Хуснутдинов И.Ш., Сафиулина А.Г., Заббаров Р.Р., Хуснутдинов С.И. Методы утилизации нефтяных шламов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 3-20.
8. Сомин В.А., Комарова Л.Ф. Исследования селективных свойств мембраны для очистки воды от ионов тяжелых металлов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 138-141.
9. Чугунов А.С., Винницкий В.А., Нафикова Г.Ф. Извлечение ценных компонентов из техногенных вод. *Экология и пром-ть России*. 2020. Т. 24(12). С. 4-10. DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-4-10.
10. Чугунов А.С., Винницкий В.А., Нафикова Г.Ф. Выделение ценных металлов из природных и техногенных вод методом гомогенного осаждения, обеспечиваемого низконапорными мембранными методами. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2020. № 54 (80). С. 20-30. DOI: 10.36807/1998-9849-2020-54-80-20-30.

#### REFERENCES

1. Qasim M., Badrelzaman M., Darwish N.N., Darwish N.A., Hilal N. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*. 2019. V. 459. P. 59-104. DOI: 10.1016/j.desal.2019.02.008.
2. Xinbo Zhang, Yuanqing Yang, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Haitao Wen, Xiao Wang, Jianqing Zhang, Tianwei Long. A critical review on challenges and trend of ultrapure water production process. *Sci. Total Environ*. 2021. V. 785. P. 147254. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147254.
3. Fane A.G., Rong Wong, Yue Jia. Membrane technology: past, present and future. Membrane and desalination technologies: V. 13 Handbook of environmental engineering. Springer. 2011. P. 1-38. DOI: 10.1007/978-1-59745-278-6.
4. Harshita Jain, Manoj Chandra Garg. Fabrication of polymeric nanocomposite forward osmosis membranes for water desalination - A review. *Environ. Technol. Innovat*. 2021. V. 23. P. 101561. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101561.
5. Chugunov A.S., Vinnitskiy V.A. Nanofiltration fractionation of components of radioactive solutions - method of reducing the volume of waste. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Yadernaya Energetika*. 2019. N. 1. P. 51-61. DOI: 10.26583/npe.2019.1.05
6. Osadchiy Y.P., Fedosov S.V., Nikiforova T.E., Blinichev V.N. Recovery of valuable components from industrial wastes and their recycling. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2009. V. 52. N 5. P. 113-116 (in Russian).
7. Khusnutdinov I.Sh., Safiulina A.G., Zabbarov R.R., Khusnutdinov S.I. Methods for disposal of oil sludge. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2015. V. 58. N 10. P. 3-20 (in Russian).
8. Somin V.A., Komarova L.F. Research of selective properties of membranes for purification of water from heavy metal ions. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2009. V. 52. N 2. P. 138-141 (in Russian).
9. Chugunov A.S., Vinnitskii V.A., Nafikova G.F. Extraction of valuable component from man-made waters. *Ekologiya Prom-t' Rossii*. 2020. V. 24(12). P. 4-10 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2020-12-4-10.
10. Chugunov A.S., Vinnitskii V.A., Nafikova G.F. Extraction of valuable metals from natural and industrial waters by the method of homogeneous sedimentation, provided by low-pressure membrane methods. *Izv. SPbGTI(TU)*. 2020. N 54 (80). P. 20-30 (in Russian). DOI: 10.36807/1998-9849-2020-54-80-20-30.



11. Ласкорин Б.Н., Скороваров Д.И., Филиппов Е.А. Развитие химии и технологии урана в ядерно-энергетическом цикле. Химия урана: сборник научных трудов. М.: Наука 1989. С. 58.
12. Керимова Э.С., Азизов А.А., Алосманов Р.М. Изучение сорбции ионов Cr(III) фосфорсодержащим полимерным сорбентом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 112-118. DOI: 10.6060/ivkkt20186100.5788.
13. Шабельская Н.П., Егорова М.А., Арзуманова А.В., Яковенко Е.А., Забабурин В.М., Вяльцев А.В. Получение композиционных материалов на основе феррита кобальта (II) для очистки водных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 95-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6215.
14. Мальцева Е.Е., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. Сорбционное извлечение молибдена (VI) из рений содержащих растворов. *Журн. приклад. химии*. 2017. Т. 90. № 4. С. 429-433. DOI: 10.1134/s1070427217040061.
15. Maltseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Y.V., Mikhaylenko M.A. An increase in purity of ammonium perchlorate solutions with respect to molybdenum (IV) with the sorption recovery of rhenium (VII) from Mo-containing solutions. *Russ. J. Non-Ferrous Metals*. 2017. V. 58. N 5. P. 463-469. DOI: 10.3103/s1067821217050091.
16. Аржанова Е.Б., Рябчиков Б.Е., Пантелеев А.А., Гладуш М.Г., Никольский В.М. Определение эффективности разделения моно и двухвалентных ионов наночистотой в хлоридных растворах высоких концентраций. *Перспектив. материалы*. 2011. № 10. С. 227-232.
17. Рябчиков Б.Е., Пантелеев А.А., Гладуш М.Г. Определение эффективности использования наночистоты для обработки морской воды. *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2. № 1. С. 16-26. DOI: 10.1134/S0965544112070122.
18. Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Наночистота и обратный осмос: сравнение и области оптимального применения. *Water Magazine*. 2017. № 6 (118). С. 24-27.
19. Bhattacharya A., Ghosh P. Nanofiltration and reverse osmosis membranes: theory and application in separation of electrolytes. *Rev. Chem. Eng.* 2004. V. 20(1-2). P. 111-173. DOI: 10.1515/revce.2004.20.1-2.111.
20. Аржанова Е.Б., Гладуш М.Г., Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е. Разделение моно и поливалентных ионов методом наночистоты в водных растворах высоких концентраций. *Перспектив. материалы*. 2010. № 8. С. 182-188.
21. Чугунов А.С., Винницкий В.А., Зуев П.Н. Роль сорбционных процессов в трансмембранном переносе солей щелочных металлов через наночистотную мембрану. *Изв. СПбГТИ(ТУ)*. 2021. № 56(82). С. 3-11. DOI: 10.36807/1998-9849-2020-56-82-3-11.
22. Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н. Влияние состава раствора на селективность обратноосмотических и наночистотных мембран. *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2. № 3. С. 233-240. DOI: 10.1134/S0965544112080087.
23. Чугунов А.С., Винницкий В.А., Степанык К.В. Влияние соотношения хлоридов натрия и магния на их разделение с использованием наночистотной мембраны. *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 3. С. 192-197. DOI: 10.1134/S2218117221020085.
24. Chu C.-H., Wang C., Xiao H.-F., Wang Q., Yang W.-J., Liu N., Ju X., Xie J.-X., Sun S.-P. Separation of ions with equivalent and similar molecular weights by nanofiltration: sodium chloride and sodium acetate as an example. *Separat. Purif. Technol.* 2020. V. 250. P. 117199. DOI: 10.1016/j.sepur.2020.117199.
11. Laskorin B.N., Skorovarov D.I., Filippov E.A. Development of uranium chemistry and technology in the nuclear power cycle. *Uranium Chemistry: Collection of Scientific Papers*. M.: Nauka. 1989. P. 58 (in Russian).
12. Karimova E.S., Azizov A.A., Alosmanov R.M. Study of sorption of Cr(III) ions by phosphorus - containing polymer sorbent. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2019. V. 62. N 6. P. 112-118. DOI: 10.6060/ivkkt20186100.5788.
13. Shabelskaya N.P., Egorova M.A., Arzumanova A.V., Yakovenko E.A., Zababurin V.M., Vyaltsev A.V. Preparation of composite materials based on cobalt (II) ferrite for purification of aqueous solutions. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 2. P. 95-102. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6215.
14. Maltseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Y.V., Mikhaylenko M.A. Sorptive separation of molybdenum (VI) from rhenium-containing solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 4. P. 528-532. DOI: 10.1134/s1070427217040061.
15. Maltseva E.E., Blokhin A.A., Murashkin Y.V., Mikhaylenko M.A. An increase in purity of ammonium perchlorate solutions with respect to molybdenum (IV) with the sorption recovery of rhenium (VII) from Mo-containing solutions. *Russ. J. Non-Ferrous Metals*. 2017. V. 58. N 5. P. 463-469. DOI: 10.3103/s1067821217050091.
16. Arzhanova E.B., Ryabchikov B.E., Panteleev A.A., Gladush M.G., Nikolsky V.M. Determination of the efficiency of separation of mono and divalent ions by nanofiltration in chloride solutions of high concentrations. *Perspektiv. Materialy*. 2011. V. 10. P. 227-232 (in Russian).
17. Ryabchikov B.E., Panteleev A.A., Gladush M.G. Performance testing of seawater desalination by nanofiltration. *Petrol. Chem.* 2012. V. 52. N 7. P. 465-474. DOI: 10.1134/S0965544112070122.
18. Farnosova E.N., Kagramanov G.G. Nanofiltration and reverse osmosis: comparison and optimal application areas. *Water Magazine*. 2017. N 6 (118). P. 24-27 (in Russian).
19. Bhattacharya A., Ghosh P. Nanofiltration and reverse osmosis membranes: theory and application in separation of electrolytes. *Rev. Chem. Eng.* 2004. V. 20(1-2). P. 111-173. DOI: 10.1515/revce.2004.20.1-2.111.
20. Arzhanova E.B., Gladush M.G., Panteleev A.A., Ryabchikov B.E. Separation of mono and polyvalent ions by nanofiltration in high concentration aqueous solutions. *Perspektiv. Materialy*. 2010. N 8. P. 182-188 (in Russian).
21. Chugunov A.S., Vinnitskii V.A., Zuev P.N. The role of sorption processes in the transmembrane transfer of alkaline metal salts through a nanofiltration membrane. *Izv. SPbGTI(TU)*. 2021. N 56(82). P. 3-11 (in Russian). DOI: 10.36807/1998-9849-2020-56-82-3-11.
22. Kagramanov G.G., Farnosova E.N. Effect of solution composition on selectivity of reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Petrol. Chem.* 2012. V. 2. N 3. P. 625-630. DOI: 10.1134/S0965544112080087.
23. Chugunov A.S., Vinnitskii V.A., Stepanyuk K.V. Effect of the sodium chloride-magnesium chloride ratio on the separation of salts using a nanofiltration membrane. *Membranes Membrane Technol.* 2021. V. 3. N 3. P. 192-197. DOI: 10.1134/S2517751621020086
24. Chu C.-H., Wang C., Xiao H.-F., Wang Q., Yang W.-J., Liu N., Ju X., Xie J.-X., Sun S.-P. Separation of ions with equivalent and similar molecular weights by nanofiltration: sodium chloride and sodium acetate as an example. *Separat. Purif. Technol.* 2020. V. 250. P. 117199. DOI: 10.1016/j.sepur.2020.117199.

25. **Parimal Pal.** Membrane-based technologies for environmental pollution control. 2020. Butterworth-Heinemann. 784 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-819455-3.00025-X.
26. **Hilal N., Al-Zoubi H., Mohammad A.W., Darwish N.A.** Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. *Desalination*. 2005. V. 184. N 1-3. P. 315-326. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.062.
27. **Spiegler K.S., Kedem O.** Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination*. 1966. V. 1. P. 311-326. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)80018-1.
28. **Hidalgo A.M., León G., Gómez M., Murcia M.D., Gómez E., Gómez J.L.** Application of the Spiegler–Kedem–Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes. *Desalination*. 2013. V. 315. P. 70-75. DOI: 10.1016/j.desal.2012.10.008.
29. **Al-Zoubi H., Hilal N., Darwish N.A., Mohammad A.W.** Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model. *Desalination*. 2007. V. 206. N 1-3. P. 42-60. DOI: 10.1016/j.desal.2006.02.060.
30. **Zouhti N., Igouzal M., Larif M., Hafsi M., Taky M., Elmidaoui A.** Prediction of salt rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes using Spiegler–Kedem model and an optimisation procedure. *Desalination. Water Treat.* 2018. V. 120. P. 41-50. DOI: 10.5004/dwt.2018.21410.
31. **Hilala N., Al-Zoubia H., Mohammadb A.W., Darwishc N.A.** Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. *Desalination*. 2005. V. 184. N 1-3. P. 315–326. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.062.
25. **Parimal Pal.** Membrane-based technologies for environmental pollution control. 2020. Butterworth-Heinemann. 784 p. DOI: 10.1016/B978-0-12-819455-3.00025-X.
26. **Hilal N., Al-Zoubi H., Mohammad A.W., Darwish N.A.** Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. *Desalination*. 2005. V. 184. N 1-3. P. 315-326. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.062.
27. **Spiegler K.S., Kedem O.** Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes. *Desalination*. 1966. V. 1. P. 311-326. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)80018-1.
28. **Hidalgo A.M., León G., Gómez M., Murcia M.D., Gómez E., Gómez J.L.** Application of the Spiegler–Kedem–Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes. *Desalination*. 2013. V. 315. P. 70-75. DOI: 10.1016/j.desal.2012.10.008.
29. **Al-Zoubi H., Hilal N., Darwish N.A., Mohammad A.W.** Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model. *Desalination*. 2007. V. 206. N 1-3. P. 42-60. DOI: 10.1016/j.desal.2006.02.060.
30. **Zouhti N., Igouzal M., Larif M., Hafsi M., Taky M., Elmidaoui A.** Prediction of salt rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes using Spiegler–Kedem model and an optimisation procedure. *Desalination. Water Treat.* 2018. V. 120. P. 41-50. DOI: 10.5004/dwt.2018.21410.
31. **Hilala N., Al-Zoubia H., Mohammadb A.W., Darwishc N.A.** Nanofiltration of highly concentrated salt solutions up to seawater salinity. *Desalination*. 2005. V. 184. N 1-3. P. 315–326. DOI: 10.1016/j.desal.2005.02.062.

Поступила в редакцию 28.05.2021  
Принята к опубликованию 11.08.2021

Received 28.05.2021  
Accepted 11.08.2021