

Для цитирования:

Десятов А.В., Кручинина Н.Е., Ландырев А.М. Высокопроизводительные микропористые мембраны в технологиях очистки морской воды. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 75–79.

For citation:

Desyatov A.V., Kruchinina N.E., Landyrev A.M. High-performance microporous membranes in technologies of sea water purification. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 75–79.

УДК 628.161.2

А.В. Десятов, Н.Е. Кручинина, А.М. Ландырев

Андрей Викторович Десятов, Наталия Евгеньевна Кручинина, Алексей Михайлович Ландырев (✉)
Кафедра промышленной экологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь, 9, Москва, Российская Федерация, 125047
E-mail: e-avdesyatov@mail.ru, krutch@muctr.ru, alexey-land@bk.ru (✉)

**ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ
ОЧИСТКИ МОРСКОЙ ВОДЫ**

Проведены исследования процесса очистки морской воды с использованием микрофилтративных элементов рулонного типа на основе микропористых мембран с цилиндрическими порами размером 0,2 мкм на лабораторных и промышленных установках. Разработана технология предварительной обработки воды перед микрофилтрацией путем дозирования коагулянта для повышения удельной производительности микрофилтративных элементов и качества фильтрата. Определены показатели качества (цветность, мутность, общее содержание железа, индекс плотности осадка) очищенной с помощью микрофилтративных элементов воды с точки зрения требований к воде, поступающей на вход системы обратного осмоса. Применение технологии предварительной обработки воды с дозированием коагулянтов, прежде всего, позволяет повысить показатель удельной производительности микрофилтративных элементов в составе промышленных установок и понизить концентрацию коллоидных частиц, при этом снижается значение индекса плотности осадка воды, поступающей в обратноосмотическую систему.

Ключевые слова: микропористая мембрана, цилиндрические поры, морская вода, коагуляция, очистка, рулонный фильтрующий элемент, обратный осмос

A.V. Desyatov, N.E. Kruchinina, A.M. Landyrev

Andrey V. Desyatov, Nataliya E. Kruchinina, Aleksey M. Landyrev (✉)
Department of Industrial Ecology, D.I. Mendeleev Russian Chemical and Technological University, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: E-avdesyatov@mail.ru, krutch@muctr.ru, alexey-land@bk.ru (✉)

HIGH-PERFORMANCE MICROPOROUS MEMBRANES IN TECHNOLOGIES OF SEA WATER PURIFICATION

Now the microfiltration are widely used for treatment of surface waters (sea, river) from the fine suspended solids, colloidal and organic compounds including their preparation for reverse osmosis desalination and for purification of waste and water processing at the creation of closed systems of water use. The process of water purification using microfiltration elements of roll type on the basis of micro porous membranes with cylindrical pores of 0.2 microns size at laboratory and industrial plants was studied. The technology for pretreatment of water prior to microfiltration by coagulant dosing to increase the specific productivity of microfiltration elements and the quality of the filtrate was proposed. The optimal dose of ferric chloride coagulant and the time of contact with water and water quality parameters (color, turbidity, total iron content, the index of density of sediment) were determined. The resulting indicators of the quality of the filtrate for water at input of the reverse osmosis systems were: the average value of the filtrate turbidity - 0.2 NTU, the average SDI15 value -3.5. The obtained high value of specific performance in working mode was 260 l / (m²·bar·h)(average value).

Key words: microporous membrane, cylindrical pores, sea water, coagulation, purification, role type element, reverse osmosis

ВВЕДЕНИЕ

Микрофльтрация в настоящее время широко используется для очистки поверхностных вод (морских, речных) от мелкодисперсных взвешенных веществ, коллоидных и органических соединений, в том числе для их подготовки к обратноосмотическому опреснению, а также для очистки сбросных и технологических вод при создании замкнутых систем водопотребления. При этом довольно часто для подготовки воды перед обратным осмосом используются микропористые мембраны с размером пор 0,1...0,2 мкм [1].

Расширение применения мембранных технологий связано с появлением новых типов мембран, обладающих повышенными расходными характеристиками, устойчивых к промывкам различными химическими растворами и позволяющих получать очищенную воду высокого качества. К одному из таких типов мембран относятся так называемые микропористые мембраны, которые получают путем химического травления полимерных пленок, предварительно обработанных пучками высокоэнергетических тяжелых ионов. Микропористые мембраны обладают рядом специфических особенностей, главными из которых являются форма пор, близкая к цилиндрической, и незначительное отклонение размера пор от номинального, что обеспечивает высокую селективность мембран. Малая толщина микропористой мембраны позволяет обеспечить высокую плот-

ность упаковки в микрофльтрационном элементе. Микропористые мембраны данного класса имеют однородную структуру, что позволяет проводить гидравлическую промывку обратным током по линии фильтрата. К недостаткам данного типа мембран относится их малая удельная пористость (порядка 10%).

Цель настоящего исследования – определить, позволяет ли использование рулонных фильтрующих элементов на базе микропористых мембран с номинальным размером пор 0,2 мкм производить очистку природных вод и, в частности, морской воды, до качества, удовлетворяющего требованиям к воде, поступающей на вход обратноосмотических систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание органических веществ в воде определяется показателем цветности, а взвешенных и коллоидных частиц – показателем мутности. Важным критерием оценки потенциального загрязнения коллоидными частицами поверхности мембраны является широко применяемый в технологиях очистки воды [2] показатель SDI (Silt Density Index, индекс плотности осадка). Показатель SDI определяется как отношение времени, за которое 500 мл исходной воды проходит при постоянном давлении через мембрану с размером поры 0,45 мкм в начале фильтрования, к времени, которое потребуется для фильтрования воды того же объема через 15 мин [3]. Оценку цветности

проводили согласно ГОСТ 3351-74. Мутность воды измеряли с помощью турбидиметра НАСН 2100Р.

Требования к воде, предъявляемые производителями обратноосмотических мембран, заключаются в следующем [4, 5]: температура 5–35 °С, водородный показатель рН 4-10, содержание железа (общего) < 0,1 мг/л, свободный активный хлор < 0,1 мг/л, содержание нефтепродуктов и СПАВ < 0,1 мг/л, SDI₁₅ < 5, общее солесодержание до 45 г/л, мутность < 1 NTU, цветность < 3°.

Задачей экспериментов на лабораторной установке являлось определение показателей качества очищенной воды для последующего использования данных при разработке и испытаниях установки промышленного назначения. Схема лабораторной установки представлена на рис. 1. Исходная вода при помощи насоса Н1 под давлением подавалась на установку микрофльтрации (УМФ), где происходило отделение взвешенных и коллоидных частиц в растворе, при этом фильтрат поступал в емкость Б2. Гидравлические промывки осуществлялись при помощи насоса Н2, при этом фильтрат из емкости Б2 прокачивался под давлением в направлении, обратном фильтрованию, и сбрасывался.

Максимальное качество фильтрата по показателям мутности, цветности, общего содержания железа, SDI получено при работе микрофльтрационного элемента в следующем режиме: фильтроцикл 45 мин, трансмембранное давление при фильтрации 0,8-1 бар, гидравлическая промывка обратным током по линии фильтрата в течение 45 с при давлении 1,5 бар. Характеристики рулонного микрофльтрационного элемента: диаметр – 65 мм, длина – 500 мм, диаметр поры 0,2 мкм. Эксперимент проводился при очистке модельной морской воды со следующими параметрами: солесодержание 34 г/л, рН 7,5-8,5; температура 20 °С; цветность 40-60°; мутность 5-10 NTU; содержание общего железа 3,45 мг/л, свободного активного хлора < 0,1 мг/л, SDI₁₅ > 5.



Рис. 1. Схема микрофльтрационной установки: Б1-емкость с исходной водой; Б2-емкость с фильтратом; Н1-насос подачи исходной воды; Н2-насос промывки микрофилтра, УМФ - установка микрофльтрации

Fig. 1. The sketch of microfiltration system: Б1 - container of initial water; Б2-container with filtrate; Н1-feed pump of raw water; Н2-pump of washing of the microfilter, УМФ - system of microfiltration

Содержание железа определялось фотометрическим методом согласно РД 52.24.358.2006 [9], солесодержание – при помощи TDS (total dissolved solids) – метра, содержание свободного активного хлора – согласно ГОСТ 18190-72 [10].

Показатели работы микрофльтрационного элемента представлены в таблице.

Таблица

Сравнение качества полученного фильтрата и требований к воде для систем обратного осмоса

Table. Comparison of quality of the obtained filtrate and requirements to water for reverse osmosis systems

Параметр	Показатели фильтрата	Требования к воде
Температура, °С	20	5-35
рН	7,5-8,5	4-10
Солесодержание, мг/л	34000	< 45000
Содержание железа (общего), мг/л	0,09	< 0,1
Свободный активный хлор, мг/л	< 0,1	< 0,1
SDI ₁₅	> 5	< 5
Цветность, °	0	< 3
Мутность, NTU	0,3	< 1

Таким образом, вышеперечисленные параметры полученного фильтрата удовлетворяют требованиям, предъявляемым к воде, подаваемой в систему обратного осмоса, за исключением показателя SDI. Для снижения показателя SDI была предложена технология очистки с дополнительным применением коагулянтов. Применение данной технологии также позволило получать фильтрат более высокого качества и увеличить удельную производительность микрофльтрационного элемента [6].

По данной технологии в обрабатываемую воду перед подачей на микрофльтрационный элемент вводятся реагенты – коагулянты различного состава для укрупнения коллоидных частиц. При этом образуются флокулы – крупные хлопьевидные соединения. Для образования прочных и крупных флокул необходимо обеспечить длительное время контакта коагулянта с частицами, которое обычно составляет не менее 5 мин [7]. Образовавшиеся флокулы легко поддаются очистке при помощи микрофилтра.

Технология очистки с применением коагулянтов была реализована в промышленной микрофльтрационной установке при очистке морской воды. Микрофльтрационная установка состояла из четырех параллельно работающих корпусов (Ф1...Ф4), в каждом корпусе последо-

тельно соединены два фильтрующих элемента размерами $D\ 380\ \text{мм}$, $L\ 600\ \text{мм}$, микропористая мембрана с размером поры $0,2\ \text{мкм}$. Схема установки представлена на рис. 2.

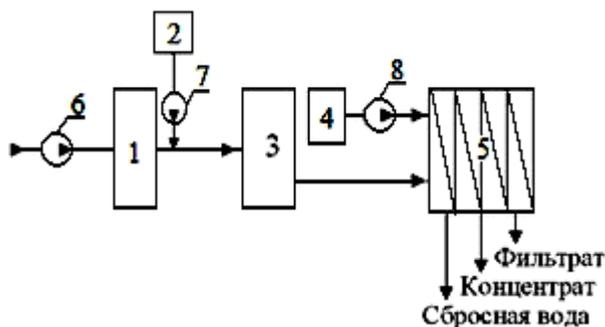


Рис. 2. Микрофильтрационная установка. Схема установки: 1 – промежуточная емкость, 2 – емкость с коагулянтом, 3 – дисковый фильтр, 4 – емкость промывной воды, 5 – фильтры $\Phi 1 \dots \Phi 4$, 6 – насос подачи морской воды, 7 – насос-дозатор подачи коагулянта, 8 – насос подачи промывной воды
Fig. 2. Microfiltration system. Set up sketch: 1 – intermediate tank, 2 – tank with coagulant, 3 – disk filter, 4 – vessel of washing water, 5 filters of $\Phi 1 \dots \Phi 4$, 6 – feed pump of sea water, 7 – dosing pump of coagulant feed, 8 – feed pump of washing water

Принцип работы установки заключался в следующем: исходная морская вода насосом под давлением подавалась в напорную емкость 1, откуда самотеком поступала на дисковые фильтры 3, где происходила очистка от грубодисперсных примесей с размером частиц $100\ \text{мкм}$. Ввод коагулянта производился в трубопровод перед дисковым фильтром при помощи насоса-дозатора. Продолжительность взаимодействия воды с коагулянтом составила $5\ \text{мин}$. Продолжительность фильтроцикла $30\ \text{мин}$, выход фильтрата составлял около 90% . Гидравлические промывки обратным током осуществлялись каждые $30\ \text{мин}$ в течение $45\ \text{с}$, транс-мембранное давление при фильтрации $0,3\ \text{бар}$, трансмембранное давление при промывке $1,0\ \text{бар}$.

За период испытаний установка работала около $700\ \text{ч}$. На рис. 3 представлена зависимость удельной производительности от времени работы. В течение первых $100\ \text{ч}$ работы происходило стремительное падение удельной производительности – с $2500\ \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$ до $400\ \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$. Выход на стабильный режим работы произошел в течение последующих $50\ \text{ч}$. Усредненное значение удельной производительности в период стабильной работы (с 150 до $700\ \text{ч}$) составило $260\ \text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{ч})$. Здесь и далее все данные указаны в расчете на площадь микропористой мембраны в составе микрофильтрационного элемента.

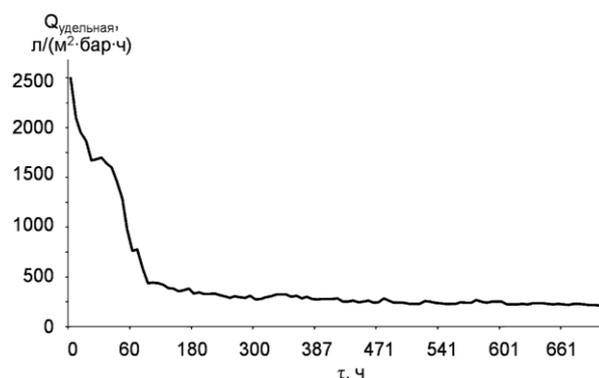


Рис. 3. Зависимость удельной производительности ($Q_{\text{уд.}}$) от времени работы (t)
Fig. 3. The dependence of the specific productivity ($Q_{\text{sp.}}$) on the operation time (t)

Мутность исходной воды составила $5\text{--}30\ \text{NTU}$. Мутность фильтрата в условиях стабильной работы варьировалась от $0,08$ до $0,4\ \text{NTU}$, средняя величина $0,24\ \text{NTU}$. Диапазон изменения величины SDI_{15} от $1,6$ до $5,0$, среднее значение $3,5$.

Основное влияние на показатели процесса фильтрации оказывают трансмембранное давление при фильтрации и оптимальные условия коагуляции. В качестве коагулянта было выбрано хлорное железо, использование которого позволяет получить фильтрат более высокого качества и увеличить удельную производительность микрофильтрационного элемента в сравнении с использованием прочих реагентов.

Влияние дозы коагулянта на качество фильтрата можно оценить из нижеперечисленных результатов. Были проверены дозы хлорного железа $0,10$; $0,18$; $0,25$ и $0,45\ \text{мг/л}$ в пересчете на Fe^{3+} . Использование доз коагулянта $0,10 \dots 0,25\ \text{мг Fe}^{3+}/\text{л}$ привело к низкому качеству фильтрата (мутность выше $0,5\ \text{NTU}$, SDI_{15} в диапазоне $4 \dots 5$). Переход к дозе $0,45\ \text{мг Fe}^{3+}/\text{л}$ обеспечил стабильно высокое качество фильтрата (мутность $<0,3\ \text{NTU}$, SDI_{15} в диапазоне $1,2 \dots 5,0$) без изменения остальных параметров процесса. Очень важно, что выбранная доза коагулянта не менялась при изменении мутности исходной воды в широком диапазоне – до $30\ \text{NTU}$, что, тем не менее, заметного влияния на качество фильтрата не оказало. Следовательно, дозу $0,45\ \text{мг Fe}^{3+}/\text{л}$ можно считать оптимальной для очистки морской воды данного состава в диапазоне температур от 20 до $35\ ^\circ\text{C}$.

Полученные показатели качества фильтрата удовлетворяют требованиям к воде, поступающей на вход обратноосмотических систем: среднее значение мутности фильтрата $0,2\ \text{NTU}$, среднее значение SDI_{15} $3,5$. Стабильное качество

фильтрата обеспечивается в широком диапазоне изменения качества исходной воды: $SDI_{15} > 10$, мутность 5–30 NTU. Получено высокое значение удельной производительности в рабочем режиме: среднее значение 260 л/(м²·бар·ч). Этот показатель превышает уровень мировых аналогов. Например, в представленных характеристиках УФ модуля Kristal фирмы Hyflux с полволоконной мембраной K600 ETi-55/32 удельная производительность составляет 50–80 л/(м²·бар·ч) [8].

ВЫВОДЫ

Использование рулонных микрофильтрационных элементов на основе микропористых мембран с номинальным размером пор 0,2 мкм позволяет получать фильтрат высокого качества, удовлетворяющий требованиям к воде, поступающей на вход систем обратного осмоса по показателям мутности (< 1 NTU), цветности ($< 3^\circ$), общего содержания железа ($< 0,1$ мг/л) и индекса плотности осадка ($SDI_{15} < 5$). При этом долговременность работы микрофильтров подтверждена натур-

ными испытаниями при очистке морской воды с исходной мутностью в диапазоне 5–30 NTU и показателем $SDI_{15} > 10$. При работе установки в течение 700 ч удельная производительность оставалась на постоянном уровне 260 л/(ч·м²·бар), что выше показателей мировых аналогов.

Полученные показатели качества очистки позволяют использовать рулонные микрофильтрационные элементы на основе микропористых мембран для предварительной очистки воды перед системами обратного осмоса и обеспечить их долговременную работу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 гг.» по Соглашению № 14.577.21.0122 от 20 октября 2014 г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0122.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carroll T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.A. *Wat. Res.* 2000. V. 34. N 11. P. 2861–2868.
2. Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.T., Shammis N.K. Membrane and desalination technologies. NY: Humana Press. 2011. P. 367–368. DOI:10.1007/978-1-59745-278-6.
3. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: Изд-во АСВ. 2009. С. 52.
4. Юрчевский Е.Б., Первов А.Г., Андрианов А.П. *Теплоэнергетика*. 2006. № 8. С. 2–9.
5. Chen Y., Dong B.Z., Gao N.Y., Fan J.C. *Desalination*. 2007. V. 204. N 1. P. 181 – 188. DOI:10.1016/j.desal.2006.04.029.
6. Десятков А.В., Баранов А.Е., Баранов Е.А., Какуркин Н.П., Казанцева Н.Н., Асеев А.В. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды. М: АНО Химия. 2008. С.112–116.
7. Pearce G.K. *Desalination*. 2007. V. 203. N 1–3. P. 286 – 295.
8. [Электронный ресурс] URL: <http://www.hyfluxmembranes.com/images/documents/brochures/kristal-eng.pdf> (дата обраш. 07.05.2016).
9. [Электронный ресурс] URL: <http://meganorm.ru/Data2/1/4293837/4293837319.htm> (дата обращения-07.05.2016)
10. [Электронный ресурс] URL: <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294850/4294850602.htm> (дата обращения-07.05.2016)

REFERENCES

1. Carroll T., King S., Gray S.R., Bolto B.A., Booker N.A. *Wat. Res.* 2000. V. 34. N 11. P. 2861–2868.
2. Wang L.K., Chen J.P., Hung Y.T., Shammis N.K. Membrane and desalination technologies. NY: Humana Press. 2011. P. 367–368. DOI:10.1007/978-1-59745-278-6.
3. Pervov A.G. Modern highly effective technology of cleaning potable and industrial water with the use of membranes: reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration. M.: Publisher Association building universities. 2009. P. 52 (in Russian).
4. Yurchevskiy E.B., Pervov A.G., Andrianov A.P. *Теплоэнергетика*. 2006. N 8. P. 2–9 (in Russian).
5. Chen Y., Dong B.Z., Gao N.Y., Fan J.C. *Desalination*. 2007. V. 204. N 1. P. 181 – 188. DOI:10.1016/j.desal. 2006. 04.029.
6. Desyatov A.V, Baranov A.E., Baranov E.A., Kakurkin N.P., Kazantseva N.N., Aseev A.V. The experience of membrane technologies using for water purification and desalination. M.: ANO Khimiya. 2008. P. 112–116 (in Russian).
7. Pearce G.K. *Desalination*. 2007. V. 203. N 1–3. P. 286 – 295.
8. [Electronic resource] URL: <http://www.hyfluxmembranes.com/images/documents/brochures/kristal-eng.pdf> (date of access-07.05.2016).
9. [Electronic resource] URL: <http://meganorm.ru/Data2/1/4293837/4293837319.htm> (date of access-07.05.2016).
10. [Electronic resource] URL: <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294850/4294850602.htm> (date of access-07.05.2016)

*Поступила в редакцию 19.05.2016
Принята к опубликованию 30.06.2016*

*Received 19.05.2016
Accepted 30.06.2016*