

УДК 628.165

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.4/35>**Трус І.М.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Твердохліб М.М.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Гомеля М.Д.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Макаренко І.М.**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВИКОРИСТАННЯ МЕМБРАН ЗВОРОТНОГО ОСМОСУ НИЗЬКОГО ТИСКУ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ХЛОРИДІВ З ВОДИ

Забруднення навколишнього середовища стрімко зростає, і особливо страждають водні ресурси. Проблема забезпечення населення та промисловості України якісною питною водою є однією з найактуальніших на сьогоднішній день. Нині найбільш поширеною і розвиненою сучасною технологією водопідготовки є баромембранний метод очищення, особливо установки на основі зворотного осмосу. Цей метод широко використовується, є високоефективним і економічно привабливим. Зворотний осмос є одним з найпоширеніших методів баромембранного очищення води з усіх методів мембранного розділення. Цей метод широко використовується для опріснення всіх типів води, від невеликих домогосподарств до великих промислових підприємств.

В роботі було досліджено ефективність знесолення розчинів хлориду натрію за допомогою мембрани зворотного осмосу низького тиску. Визначено ефективність вилучення хлоридів з початковою концентрацією 10,0; 70,0 та 650,0 мг/дм³ від ступеню відбору перміату від 10,0 до 90,0% при робочому тиску системи 4 атм. Встановлено, що при збільшенні ступеню відбору перміату відбувається підвищення вмісту хлоридів у розчинах концентрату, а також підвищення показнику селективності мембрани.

Вміст хлоридів у перміаті залежить від початкової концентрації розчинів хлориду натрію та зростає при збільшенні ступеню відбору перміату. Особливо це помітно за початкової концентрації розчину хлориду натрію на рівні 650,0 мг/дм³. Показник селективності мембрани збільшується за умови підвищення вмісту хлориду натрію у розчинах незважаючи на підвищення його вмісту у перміаті.

Очевидно, що підвищення вмісту хлоридів у розчинах концентрату зумовлює підвищення робочих тисків мембрани та осмотичного тиску розчину в системі. Виходячи з отриманих результатів дослідження можна визначити допустимі концентрації розчинів хлоридів за яких доцільно використовувати системи зворотноосмотичного очищення води з застосуванням мембран низького тиску.

Ключові слова: демінералізація води, зворотній осмос, мембрани низького тиску, перміат, концентрат.

Постановка проблеми. Вирішення проблем, пов'язаних з пом'якшенням та знесоленням води, важливо як у технологіях водопідготовки, так і в очищенні стічних вод, через зростання мінералізації природних вод та зменшення джерел водопостачання. Більшість річок і водосховищ мають підвищену мінералізацію і жорсткість води внаслідок антропогенного навантаження. Забруднення природних водойм мінеральними домішками відбувається внаслідок скиду неочищених

або достатньо неочищених промислових вод, шахтних вод та втрати високомінералізованих пластових вод.

Хоча централізоване водопостачання має багато переваг у забезпеченні людей необхідною кількістю та якістю води, цей підхід має серйозні недоліки коли мова йде про очищення води з підвищеною мінералізацією. До того ж використання зношених та старих водопроводів призвело до того, що якість води за деякими характеристиками

в більшості випадків не відповідає існуючим вимогам до питної води. Крім того у деяких частинах приморського регіону водопровідна вода часто характеризується високою мінералізацією та жорсткістю. Ця ж проблема виникає і при використанні артезіанських та ґрунтових вод. Станції водопідготовки не забезпечують необхідного рівня демінералізації води, тому часто у побуті використовують локальні мембранні установки для додаткового її очищення.

На ринку представлені різні лінійки та типи таких систем, що користуються своєю популярністю для домашнього використання. Вибір мембранного обладнання для очищення водопровідної води в домашніх умовах досить жорстко обмежений реальним тиском води в водопровідній мережі, який в містах України в середньому не перевищує 0,2–0,5 МПа (2–4,5 атм). Тому актуальною є оцінка доцільності використання таких локальних установок, а власне зворотноосмотичних мембран низького тиску для доочищення води в домашніх умовах.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Води з високим показником мінералізації часто містять іони жорсткості та гідрокарбонат-іони, а також підвищений вміст хлорид та сульфат-іонів [1, с. 305]. Для очищення таких вод та подальшого їх використання в промислових чи побутових цілях використовують іонообмінні технології [2, с. 6]. Однак, їх використання обмежене у випадку необхідності знезалізнення, деманганізації води та пом'якшення води у зв'язку з роботою натрій-катионних фільтрів [3, с. 2150]. Регенерацію проводять обробкою іонообмінних фільтрів розчинами хлориду натрію. Однак, при повному знесоленні води, потрібно використовувати кислотну та лужну регенерацію катіонітів та аніонітів, що недопустимо в домашніх умовах і супроводжується накопиченням кислотно-лужних стоків у промисловості.

Процеси баромембранного опріснення води можуть бути реалізовані значно простіше. Якщо вода має невисоку мінералізацію та незначний вміст хлоридів, то краще використовувати нанофільтрування [4, с. 167]. Ці процеси відрізняються високою продуктивністю, використанням низького тиску та меншою енергоємністю порівняно зі зворотнім осмосом [5, с. 40]. Однак, проблемою залишається відкладення накипу на мембранах внаслідок концентрування важкорозчинних солей, що призводить до поступового зниження потоку перміату та руйнування мембрани. Одним із варіантів подолання цієї проблеми може бути

попередня обробка води, що передуватиме мембранному очищенню [6, с. 5; 7, с. 82]. Зворотний осмос наразі є найнадійнішою сучасною технологією, що використовується для очищення води з метою мінімізації витрат, пов'язаних з опрісненням [8, с. 67]. Установки зворотного осмосу широко використовують як на промислових станціях підготовки води [9, с. 2], так і у локальних системах опріснювання води та побутових фільтрах для доочищення води.

Удосконалення технологій зворотного осмосу, таких як мембранні матеріали, розробка модулів і процесів, попередня обробка води та інтеграція відновлювальних джерел енергії, призвело до зниження витрат, що стимулює інтерес до комерційного застосування таких технологій [10, с. 180; 11, с. 3].

Однак, при їх роботі виникає проблема утворення концентрованих розчинів [12, с. 110; 13, с. 15]. У побутових умовах концентрати мають невисоку мінералізацію і скидаються у каналізацію, але на крупних станціях водопідготовки утилізація концентратів є складною задачею, оскільки їх об'єми набагато більші [14, с. 2056]. Не дивлячись на певні недоліки використання мембранних технологій, ефективним методом доочищення водопровідної води в побутових умовах все ж таки залишається зворотній осмос, який дозволяє ефективно пом'якшувати та знесолювати воду [15, с. 178; 16, с. 470].

Компактні мембранні модулі увійшли в побутове використання для кондиціонування водопровідної та артезіанської води. Однак, їх застосування залежить від характеристик води та параметрів процесу її очищення. Тому, щоб визначити ефективність мембранних картриджів, необхідно враховувати умови їх використання.

Мета дослідження полягає у визначенні впливу рівня мінералізації водних розчинів та ступеня відбору перміату на ефективність зворотноосмотичних мембран низького тиску, зокрема на мембрану Filmtec TW30-1812-50 при робочому тиску 4,0 атм. Для досягнення цієї мети були поставлені наступні задачі:

- проаналізувати вплив початкових концентрацій Cl^- іонів та ступеня відбору перміату на селективність мембрани за тиску у системі 4,0 атм;
- встановити залежність динаміки зміни концентрації хлоридів у перміаті та концентраті в залежності від ступеню відбору перміату;

Методика проведення дослідження. Експериментальні дослідження процесів знесолення води проводили з використанням системи зворотного осмосу. В мембранному модулі була розміщена

мембрана низького тиску Filmtec TW30-1812-50. Схема системи зворотного осмосу представлена на рис. 1.

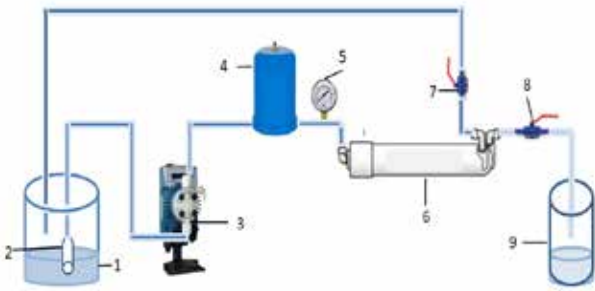


Рис. 1. Схема знесолення води за допомогою системи зворотного осмосу:

1 – ємність з вихідним розчином; 2 – всмоктуючий клапан; 3 – насос; 4 – манометр; 6 – модуль зворотного осмосу; 7 – кран для регулювання витрати концентрату; 8 – кран для регулювання витрати перміату; 9 – ємність для відбору перміату

Розчин хлориду натрію з ємності (1) за допомогою насоса (3) подається на модуль зворотного осмосу (6). Для регулювання тиску в системі перед модулем ЗО встановлено гідроакумулятор (4). Тиск розчину в системі перед модулем регулювали за допомогою крану (7) та вимірювали за допомогою манометра (5). У ємність (9) через кран (8) відбирали перміат. За допомогою секундоміра вимірювали час за який набирається перміат об'ємом 1000 см³. Концентрат повертали у ємність з вихідним розчином (1).

Дослідження проводили за робочого тиску в системі 4 атм. У вихідному розчині та пробах перміату визначали наступні показники: концентрацію хлоридів, рН середовища та температуру розчину. Об'єм розчину, що досліджували становив 10 дм³.

У дослідженнях використовували робочі розчини хлориду натрію з наступними концентраціями по хлорид-іонам: 10,0 мг/дм³; 70,0 мг/дм³; 650,0 мг/дм³.

Значення рН середовища вихідних розчинів та очищеної води вимірювали за допомогою лабораторного іоніметра И-160МИ. Концентрацію хлоридів визначали аргенометричним методом Мора за методикою [17].

Вміст хлорид-іонів у концентраті після відбору кожної проби перміату розраховували відповідно формулі:

$$C_{ki} = \frac{(C_0 \cdot V_0 - \sum_{i=1}^n (C_i \cdot V_i))}{V_0 - n \cdot V_i}, \text{ мг/дм}^3 \quad (1)$$

де C_{ki} – концентрація хлоридів в n -й пробі концентрату, мг/дм³;

C_0 – початкова концентрація хлоридів у робочому розчині (мг/дм³);

V_0 – початковий об'єм робочого розчину (дм³);

n – число відібраних проб перміату;

i – номер проби перміату (1, 2, 3, 4, 5, ..., n);

C_i – концентрація хлоридів в i -й пробі перміату (мг/дм³).

V_i – об'єм проби перміату (дм³);

Селективність мембрани щодо хлорид-іонів розраховували відповідно формулі:

$$R_i = \frac{(C_0 - C_i)}{C_0} \cdot 100, \% \quad (2)$$

Виклад основного матеріалу. Для ефективного проходження процесу знесолення за допомогою зворотного осмосу важливу роль грає початковий вміст солей у очищуваній воді. У разі підвищеного солемісту зі збільшенням ступеню відбору перміату осмотичний тиск буде зростати, що своєю чергою впливає на параметри очищення води. Видалення хлоридів з води за допомогою мембрани Filmtec TW30-1812-50 було досить ефективним (рис. 1).

За вихідної концентрації хлоридів у робочому розчині 10,0 мг/дм³ в залежності від ступеню відбору перміату концентрації хлоридів у ньому становили 3,03–5,91 мг/дм³, за початкової концентрації 70,0 мг/дм³ – були у проміжку 5,87–17,7 мг/дм³, а за вихідної концентрації хлоридів у робочому розчині 650,0 мг/дм³ у перміаті по мірі зростання ступеню відбору з 10,0% до 90% концентрація хлоридів зростає із 31,0 мг/дм³ до 187,0 мг/дм³. Слід відмітити, що залишкова концентрація хлоридів у перміаті при найбільшій концентрації у вихідному розчині не перевищує 187,0 мг/дм³, що не перевищує допустимого вмісту у питній воді [18].

Разом із цим зростала концентрація хлоридів у концентраті в залежності від ступеню відбору перміату в межах 10–90% – від 10,77 до 70,0 мг/дм³ за початкової концентрації у розчині 10,0 мг/дм³, від 77,12 до 594,05 мг/дм³ за початкової концентрації 70,0 мг/дм³ та від 718,78 до 5651,00 за початкової концентрації 650,0 мг/дм³. Вміст хлоридів, визначений експериментально та розрахований теоретично, був майже однаковий в усіх випадках, що свідчить про достовірність отриманих даних.

Для більш детального аналізу було проведено моделювання отриманих результатів, що представлено на рис. 3, 4.

Під час дослідження проводили оцінку впливу початкових концентрацій хлорид-іонів на селективність мембрани низького тиску (рис. 5).

Як видно із рис. 5, за низьких початкових концентрацій хлоридів у розчині селективність мембрани в середньому становила 74–92%. За біль-

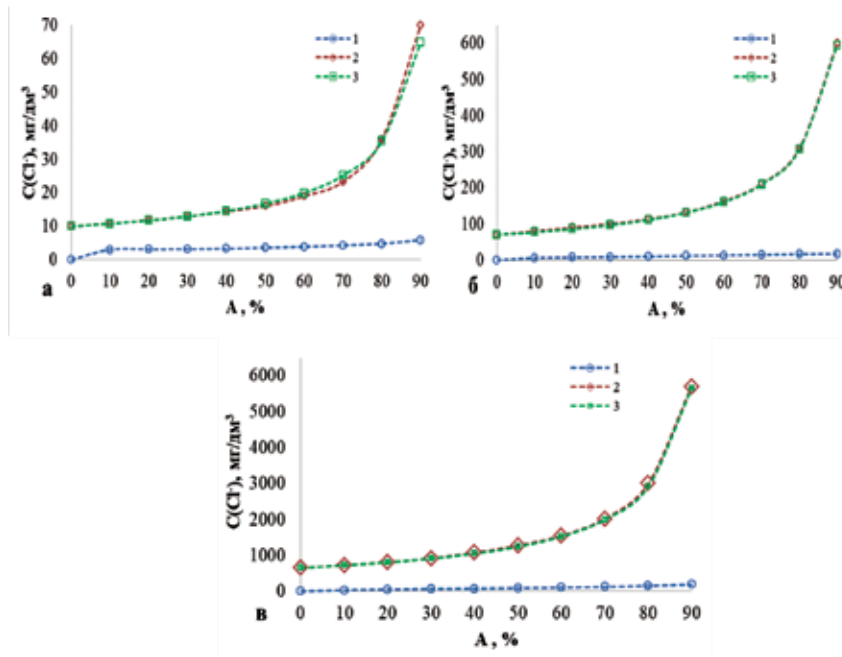


Рис. 2. Залежність концентрації хлоридів у перміаті (1), концентраті (2; 3) (реальна (2) і розрахована (3)) від ступеню відбору перміату (A, %) при робочому тиску 4,0 атм. при фільтруванні розчину NaCl з різною початковою концентрацією: а) $C_{вих}(\text{NaCl}) = 10,0 \text{ мг/дм}^3$; б) $C_{вих}(\text{NaCl}) = 70,0 \text{ мг/дм}^3$; в) $C_{вих}(\text{NaCl}) = 650,0 \text{ мг/дм}^3$

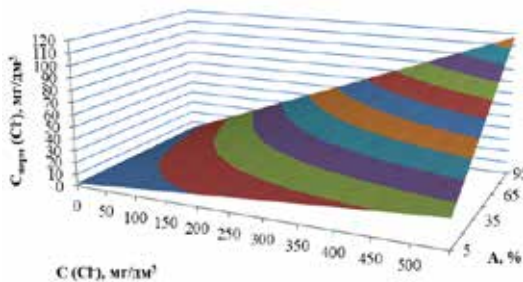


Рис. 3. Залежність концентрації хлоридів у перміаті від вихідної концентрації NaCl та ступеню відбору перміату при робочому тиску 4,0 атм.

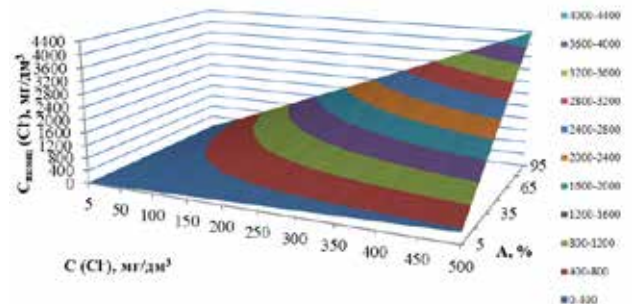


Рис. 4. Залежність концентрації хлоридів у концентраті від вихідної концентрації NaCl та ступеню відбору перміату при робочому тиску 4,0 атм.

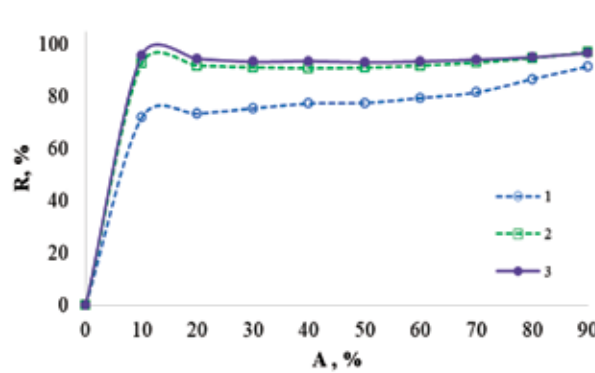


Рис. 5. Залежність селективності від ступеню відбору перміату при фільтруванні через зворотньоосмотичну мембрану низького тиску Filmtec TW30-1812-50 розчинів NaCl за вихідних концентраціях розчинів по хлоридах (мг/дм³): 10,0 (1), 70,0 (2), 650,0 (3)

ших концентрацій хлоридів у вихідному розчині селективність сягала 94–97%. При цьому в усіх випадках спостерігалось зростання селективності по мірі підвищення ступеню відбору перміату на ряду зі збільшенням концентрацій хлоридів у концентратах.

Висновки. В ході проведених досліджень було визначено вплив початкових концентрацій хлориду натрію на селективність мембрани зворотного осмосу низького тиску Filmtec TW30-1812-50. Селективність мембрани по хлорид-іонах зростає при підвищенні початкових концентрацій і ступеню відбору перміату. В середньому значення селективності у всіх випадках становило від 80 до 95%. У процесі фільтрування води концентрації хлоридів у концентратах постійно зростають при збільшенні ступеня відбору перміату. За концентрації хлоридів у розчині 10,0 мг/дм³ при

ступені відбору перміату 90% їх концентрація у концентраті становила 70,0 мг/дм³. У випадку збільшення початкової концентрації хлоридів до 650,0 мг/дм³, за того ж ступеню відбору перміату вміст хлорид-іонів у концентраті підвищується до 5651,0 мг/дм³. Таким чином відбувається концентрування розчинів у 7–8 разів.

Найвищі залишкові концентрації хлоридів в очищеній воді в залежності від їх вмісту у вихідних розчинах 10,0, 70,0 та 650 мг/дм³ відповідно становили 5,91, 17,7 та 187 мг/дм³. Виходячи з нормативних значень вмісту хлоридів у питній воді на рівні 250,0 мг/дм³ можемо говорити, що за цих умов відбувається ефективне очищення води від даного виду іонів. Підсумовуючи усе вище сказане, використання мембрани низького тиску Filmtec TW30-1812-50 в системах зворотного осмосу для вилучення хлоридів із води є перспективним та доцільним.

Список літератури:

1. Dron J., Dodi A. Comparison of adsorption equilibrium models for the study of Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ removal from aqueous solutions by an anion exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 190, № 1-3. P. 300–307. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.049>
2. Gomelya N., Hrabitchenko V., Trohimennko A., Shablій T. Research into ion exchange softening of highly mineralized waters. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 4, № 10(82). P. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.75338>
3. Lazar L., Bandrabur B., Tataru-Fărnuș R-E., Drobotă M., Bulgariu La., Gutt G. FTIR analysis of ion exchange resins with application in permanent hard water softening. *Environmental Engineering and Management Journal*. 2014. Vol. 13, № 9. P. 2145–2152. DOI: <https://doi.org/10.30638/eemj.2014.237>
4. Oatley-Radcliffe D. L., Walters M., Ainscough T. J., Williams P. M., Mohammad A. W., Hilal N. Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade. *Journal of Water Process Engineering*. 2017. Vol. 19. P. 164–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.07.026>
5. Goncharuk V. V., Kavitskaya A. A., Skil'skaya M. D. Nanofiltration in drinking water supply. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2011. Vol. 33, № 1. P. 37–54. DOI: <https://doi.org/10.3103/s1063455x11010073>
6. Cornelissen E. R., Harmsen D. J. H., Blankert B., Wessels L. P., Van der Meer, W. G. J. Effect of minimal pre-treatment on reverse osmosis using surface water as a source. *Desalination*. 2021. Vol. 509. P. 115056. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115056>
7. Badruzzaman M., Voutchkov N., Weinrich L., Jacangelo J. G. Selection of pretreatment technologies for seawater reverse osmosis plants: A review. *Desalination*. 2019. Vol. 449. P. 78–91. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.006>
8. Qasim M., Badrelzaman M., Darwish N. N., Darwish N. A., Hilal N. Reverse osmosis desalination: A state-of-the-art review. *Desalination*. 2019. Vol. 459. P. 59–104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.02.008>
9. Idrees, M. F. Performance Analysis and Treatment Technologies of Reverse Osmosis Plant – A case study. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2020. Vol. 2. P. 100007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100007>
10. Долина Л. Ф., Машихіна П. Б., Козачина В. А. Реконструкція систем водопостачання та водовідведення: монографія. Дніпро: Журфонд, 2021. 220 с.
11. Ahmed F. E., Khalil A., Hilal N. Emerging desalination technologies: Current status, challenges and future trends. *Desalination*. 2021. Vol. 517. P. 115183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115183>
12. Trus I., Radovenchyk I., Halysh V., Skiba M., Vasylenko I., Vorobyova V., Sirenko L. Innovative Approach in Creation of Integrated Technology of Desalination of Mineralized Water. *Journal of Ecological Engineering*. 2019. Vol. 20, № 8. P. 107–113. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/110767>

13. Giwa, A., Dufour, V., Al Marzooqi, F., Al Kaabi, M., & Hasan, S. W. Brine management methods: Recent innovations and current status. *Desalination*. 2017. Vol. 407. P. 1–23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.12.008>

14. Arola K., Van der Bruggen B., Mänttari M., Kallioinen M. Treatment options for nanofiltration and reverse osmosis concentrates from municipal wastewater treatment: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2019. Vol. 49, № 22. P. 2049–2116. DOI: <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1594519>

15. Яковлев В. С. Застосування квартирних систем доочищення води для питних потреб на основі зворотного осмосу. *Науковий вісник будівництва*. 2015. № 2. С. 177-179.

16. Reddy S., Barbhuiya N. H., P. Singh S. Point-of-Use Drinking Water Treatment Systems and Their Performance in Removal of Emerging Contaminants. *New Trends in Emerging Environmental Contaminants. Energy, Environment, and Sustainability*. Springer, Singapore. 2022. P. 463–485. DOI: https://doi.org/10.1007/978-981-16-8367-1_19

17. ДСТУ ISO 9297:2007 Якість води. Визначення хлоридів. Титрування нітратом срібла із застосуванням хромату як індикатора (метод Мора)

18. ДСТУ ISO 9297:2007 Якість води. Визначення хлоридів. Титрування нітратом срібла із застосуванням хромату як індикатора (метод Мора); чинний від 2009-01-01. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2007.

19. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: затверджено Наказом Міністерства охорони здоров'я України № 400 від 12.05.2010; введено в дію 16.07.2010. Київ, 2010.

Trus I.M., Tverdokhlib M.M., Gomelya M.D., Makarenko I.M. USE OF LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS MEMBRANE FOR REMOVAL OF CHLORIDES FROM WATER

Environmental pollution is increasing rapidly, and water resources are particularly affected. The problem of providing the population and industry of Ukraine with quality drinking water is one of the most urgent today. Currently, the baromembrane method of purification, especially installations based on reverse osmosis, is the most common and developed modern water treatment technology. This method is widely used, highly effective and economically attractive. Reverse osmosis is one of the most common baromembrane water purification methods of all membrane separation methods. This method is widely used for desalination of all types of water, from small households to large industrial enterprises.

The paper investigated the effectiveness of desalination of sodium chloride solutions using a low-pressure reverse osmosis membrane. The efficiency of chloride removal with an initial concentration of 10,0 was determined; 70,0 and 650,0 mg/dm³ from the degree of permeate selection from 10,0 to 90,0% at the working pressure of the system of 4 atm. It was found that increasing the degree of permeate selection leads to an increase in the content of chlorides in concentrate solutions, as well as an increase in the selectivity of the membrane.

The content of chlorides in the permeate depends on the initial concentration of sodium chloride solutions and increases with an increase in the degree of permeate selection. This is especially noticeable at the initial concentration of the sodium chloride solution at the level of 650,0 mg/dm³. The selectivity index of the membrane increases with an increase in the content of sodium chloride in the solutions despite an increase in its content in the permeate.

It is obvious that an increase in the content of chlorides in concentrate solutions leads to an increase in the working pressures of the membrane and the osmotic pressure of the solution in the system. Based on the obtained research results, it is possible to determine the permissible concentrations of chloride solutions at which it is advisable to use reverse osmotic water purification systems with the use of low-pressure membranes.

Key words: water demineralization, reverse osmosis, low pressure membranes, permeate, concentrate.