АГРОИНЖЕНЕРИЯ

Научная статья УДК 66.081 doi: 10.28983/asj.y2023i10pp205-219

Применение нанофильтрационных мембран для удаления тригалометанов из питьевой воды и ликвидации сбросов концентратов

Алексей Германович Первов, Дмитрий Владимирович Спицов

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, г. Москва, Россия e-mail: dvs43000@yandex.ru

Аннотация. В работе описываются примеры, когда для производства качественной питьевой воды могут быть эффективно применены мембранные технологии обратного осмоса и нанофильтрации. Описан метод изменения соотношения концентраций различных ингредиентов, который заключается в применении мембран с низкими значениями селективности, что требует для достижения заданной степени очистки от хлороформа применения двух последовательных ступеней очистки. Показано, как при обработке воды и сокращении ее объема в 30 раз концентрация ионов кальция возрастает в 25 раз, величина общего солесодержания – в 15 раз, а концентрация хлороформа – всего в 10 раз. Представленные в работе результаты показывают, что применение разработанного метода разделения ионов позволяет добиться снижения величины эксплуатационных расходов на 35–45 %.

Ключевые слова: обратный осмос; нанофильтрация; утилизация концентрата; удаление тригалометанов; обезвоживание осадка; влажность осадка.

Для цитирования: Первов А. Г., Спицов Д. В. Применение нанофильтрационных мембран для удаления тригалометанов из питьевой воды и ликвидации сбросов концентратов // Аграрный научный журнал. 2023. № 10. С. 205–219. http://dx.doi.org/10.28983/asj.y2023i10pp205-219.

AGRICULTURAL ENGINEERING

Original article

Study of effect of antioxidants and dietary fibres on microbiological and physicochemical properties of meat semi-finished products

Aleksey G. Pervov, Dmitry V. Spitsov

Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia e-mail: dvs43000@yandex.ru

Abstract. The article describes examples of membrane technologies (reverse osmosis and nanofiltration) applied for quality drinking water production. In drinking water production practices, natural water often contains contaminants of anthropogeneous origin, such as halogenocarbons. The main principles for controlling the ratio of concentrations of different species in permeate are presented. They are based on the use of membranes with low rejection that require two membrane stages to achieve the designed chloroform removal efficiency. It is demonstrated how the feed water is treated with low rejection membranes on the first stage, and feed water flow is reduced by 30 times, calcium ion concentration increases by 25 times, total dissolved solids value increases by 15 times, and chloroform concentration increases by 10 times. The article demonstrates the results of calculations to evaluate total operational costs for cases where concentrate is reduced by 100–150 times in volume and is withdrawn together with the dewatered sludge as sludge moisture. The presented data indicate that the application of the developed ion separation method reduces total operational costs by 35–45 percent.

Keywords: reverse osmosis; nanofiltration; concentrate disposal; trihalomethanes removal; sludge dewatering; sludge moisture.

For citation: Pervov A.G., Spitsov D.V. S Study of effect of antioxidants and dietary fibres on microbiological and physicochemical properties of meat semi-finished products. Agrarnyy nauchnyy zhurnal = The Agrarian Scientific Journal. 2023;(10):205–219. (In Russ.). http://dx.doi.org/10.28983/asj.y2023i10pp205-219.

Введение. Мембранные технологии (обратный осмос и нанофильтрация) широко применяются в питьевом водоснабжении в случаях необходимости удаления из воды ряда органических и неорганических загрязнений [1–4]. Опыт производства питьевой воды в Париже [1] описывает использо-

АГРАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

205



вание нанофильтрации для удаления из питьевой воды тригалометанов, образующихся после хлорирования поверхностных вод, содержащих органику антропогенного происхождения (например, пестициды и гербициды). Применение методов сорбции озона с последующей ультрафильтрацией также является общепризнанной технологией удаления летучих органических соединений. Использование нанофильтрационных мембран не требует больших эксплуатационных затрат, связанных с приобретением таких расходных материалов, как активированный уголь [5, 6]. Существенным недостатком технологии нанофильтрации является необходимость обработки и утилизации потоков концентратов, которые обычно составляют не менее 15–20 % расхода питательной воды [7–9]. Ряд исследований посвящен снижению расходов концентратов, образующихся при производстве питьевой воды с применением мембранных методов нанофильтрации и обратного осмоса [10–13]. Наличие потоков концентратов и их сбросы в хозяйственно-бытовую канализацию значительно увеличивают себестоимость питьевой воды. Авторами разработан новый метод, заключающийся в снижении расхода концентрата в 150–200 раз и дальнейшей обработке концентрата вместе с фугатом (иловой водой) после обезвоживания осадка [14]. Это позволяет удалять концентрат, содержащий все загрязнения, задержанные мембранами, вместе с обезвоженным осадком в виде воды, составляющей влажность осадка [11, 14, 15]. Чтобы обеспечить эффективную очистку от хлор-органических соединений, требуются мембраны с высокой селективностью по ионам солей. Как видно из таблицы 1 [14], задерживающая способность нанофильтрационных мембран моделей 70NE И 90NE (производства Корейской компании CSM) по хлороформу оказывается существенно ниже, чем задерживающая способность по ионам жесткости, величине общего солесодержания, цветности и окисляемости. Таким образом, чтобы удалить тригалометаны из поверхностных вод (снизить их концентрацию до нормативного значения, составляющего 0,2 мг/л) при их очистке с применением мембран, мы должны одновременно снизить величину общего солесодержания и жесткости, причем в большей степени, чем хлороформа (табл. 1).

Это создает дополнительную проблему, связанную с добавлением химикатов в очищенную воду. Излишне высокая селективность мембран создает еще одну проблему – дополнительное увеличение затрат на утилизацию концентрата. Как следует из рис. 1, а, для достижения высокого значения величины выхода пермеата (снижения расхода концентрата в 200 раз) мы увеличиваем значение концентрации с 1000 до 30000 мг/л. Это требует дополнительного увеличения площади поверхности мембран, энергозатрат и затрат на реагенты для химических промывок мембран. Таким образом, получение воды с низким значением величины общего солесодержания создает трудности для дальнейшего увеличения величины выхода пермеата (достижения минимального значения расхода концентрата). Очевидно, что для снижения затрат на сокращение расхода концентрата требуется более высокое значение величины общего солесодержания пермеата. Ряд опубликованных за последнее время результатов научных работ посвящен разработке новых методов изменения состава пермеата путем отделения одновалентных ионов и слабо задерживаемой мембранами низкомолекулярной органики от двухвалентных ионов и высокомолекулярных органических соединений [15–19]. Для снижения содержания хлороформа и поддержания относительно высокого значения величины общего солесодержания предлагается новый метод, заключающийся в применении мембран с низкой селективностью по солям, работающих по двухступенчатой схеме. На рис. 1, б показана двухступенчатая схема мембранной установки и принципы утилизации концентрата.

В настоящее время проводится много исследований, ставящих целью использовать обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны для совершенствования технологий подготовки питьевой воды [11, 20–24]. Для этого подбираются мембраны с различными селективными свойствами [11], разрабатываются технологии сокращения расходов концентратов [20–23], а также технологии очистки и утилизации фугатов систем обезвоживания осадков [24]. В настоящей статье предложен новый подход к одновременному решению проблем, связанных с корректировкой ионного состава очищенной воды, а также утилизации концентрата мембранной установки и фугата. Разработанная схема обеспечивает более высокие значения величины общего солесодержания очищенной воды. Благодаря этому в концентрате оказывается меньше солей и, следовательно, могут быть снижены затраты на сокращение расхода концентрата и его утилизацию вместе с обезвоженным осадком [20–24]. Очистка сбросной воды (фугата) после обезвоживания осадка производится с помощью дополнительной мембранной установки (рис. 2)

	Результаты	обработки поверхностных с повышенным содерж	к вод, прошедши анием тригалом	их стадии коагул тетанов, с приме	іяции/осаждения нением мембран	и/хлорирования,		
Показатель	Исходная вода	Обратноосмотические мембраны модели BLN, (коэффициент снижения объема исходной воды	Нанофильт мембраны м (коэффициент сі исходной е	грационные 1одели 90NE нижения объема зоды K = 5)	Нанофильт мембраны м (коэффициент сі исходной в	рационные одели 70NE иижения объема оды K = 5)	Нанофильт мембраны м (коэффициент сн исходной в	рационные одели 70NE ижения объема оды K = 50)
		K = 3), пермеат	Пермеат	Концентрат	Пермеат	Концентрат	Пермеат	Концентрат
Кальций Са, мг/л	56	0,1	2,4	220	6,0	181	I	700
Окисляемость, мг/л	6,0	0,5	1	Ι	I	I	I	I
Цветность, град ПКШ	17	0,5	1,6	I	I	I	I	I
Хлориды CI-, мг/л	22,7	1,0	25	18	6,0	68	I	210
Хлороформ СНСІз, мг/л	0,12	0,02	0,05	0,3	0,08	0,2	0,12	1,0
Общее солесодержание, мг/л	300	10	32	850	200	550	700	3000

[©]Первов А. Г., Спицов Д. В., 2023 207

Таблица 1

207

АГРАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ





Рис. 1. Балансовые схемы очистки осветленной поверхностной воды с применением нанофильтрационных мембран и утилизацией концентрата: а – традиционный подход с использованием нанофильтрационных мембран с высокой селективностью для удаления тригалометанов; б – предлагаемая двухступенчатая схема с применением нанофильтрационных мембран с низкой селективностью; 1 – первая ступень очистки воды; 2 – третья ступень сокращения расхода концентрата; 3 – резервуар-уплотнитель осадка; 4 – система обезвоживания осадка; 5 – бак для сбора фугата (иловой воды после обезвоживания осадка); 6 – бак сбора отстоянной воды; 7 – рабочий насос мембранной установки; 8 – система обратного осмоса для очистки фугата; 9 – бак-смеситель концентрата третьей ступени и пермеата второй ступени; 10 – вторая ступень для получения очищенной воды; 11 – четвертая ступень для увеличения общего солесодержания очищенной воды; 12 – пятая ступень для сокращения расхода концентрата

Двухступенчатая мембранная система разработана для очистки фугата и достижения высокого качества очистки на уровне стандартов ВОЗ для питьевой воды [14]. На рис. 2, а, б представлены схемы и основные технологические характеристики установок обработки смеси концентрата

10

и фугата после обезвоживания осадка для случаев традиционного применении нанофильтрационных мембран с высокой селективностью (рис. 1, а) и при использовании разработанной технологии с применением нанофильтрационных мембран с низкой селективностью (см. рис. 1, б). Для обоих вариантов рассчитаны требуемые площади поверхности мембран (табл. 2, 3) для оценки годовых затрат на замену мембран (табл. 4).



Рис. 2. Технологические и балансовые схемы обработки смеси фугата, системы обезвоживания осадка и концентрата мембранной установки очистки поверхностных вод: а – после очистки поверхностной воды с традиционным применением нанофильтрационных мембран с высокой селективностью; б – после предлагаемой схемы очистки с «разделением» ионов.
 90NE и BLN – типы мембран, применяемых в аппаратах на разных ступенях очистки

Для получения значений основных технико-экономических параметров технологических схем, представленных на рис. 1, 2, были проведены серии экспериментов. Основными целями проведения экспериментов были:

получение качественной питьевой воды с использованием низкоселективных нанофильтрационных мембран;

209

АГРАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

[©]Первов А. Г., Спицов Д. В., 2023 209

снижение расхода концентрата в 100 раз при использовании мембраны 70NE;

обработка воды с применением мембран 70NE на первой ступени;

обработка воды с применением мембран 70NE на второй ступени;

смешивание концентрата первой ступени с пермеатом второй ступени;

обработка смеси с применением мембран 70NE на 4-й ступени с получением качественной питьевой воды;

обработка смеси с целью снижения расхода концентрата в 100 раз.

Методика исследований. Принципиальная схема мембранной испытательной установки представлена на рис. 3. Испытательная установка работала в циркуляционном режиме. Исходная вода подавалась в бак 1, и далее с помощью центробежного насоса 2 поступала в мембранный модуль 3 в напорном корпусе. В мембранном модуле исходная вода разделялась на два потока: поток пермеата и поток концентрата. Пермеат собирался в баке 4, а концентрат возвращался обратно в бак исходной воды 1. Использовались мембранные элементы модели 1812 с нанофильтрационными мембранами 70NE с низким показателем селективности по NaCl (значение селективности составляло 70 % от величины общего солесодержания). Мембранные элементы были произведены компанией Toray Advanced Materials Korea Inc. (производитель CSM Membrane Technologies, Korea, Seoul Company, CSM). Площадь мембраны в рулонных мембранных элементах составляла 0,5 кв. м. Роторный насос "Procon" был поставлен компанией "Procon Products", (Smyrna, Tennessee, USA). Производительность насоса составляла 180-200 л/ч при давлении 16 бар. В ходе проведения экспериментов были построены экспериментальные зависимости значений концентраций различных содержащихся в воде веществ от значения коэффициента снижения исходного объема К. Значение К представляет собой отношение расхода исходной воды, поступающей в мембранную установку Q_{ucx} к расходу концентрата $Q_{\text{кони}}$:

$$K = Q_{\mu cx} / Q_{\kappa o \mu \mu}$$

В процессе проведения экспериментов значение коэффициента *К* определялось, как отношение исходного объема воды в начале эксперимента в баке 1 к объему концентрата в баке 1 в заданный момент эксперимента. Значение коэффициента *К* соответствует значению «выхода пермеата» – основной характеристике работы мембранных установок, которая равна отношению расхода пермеата к расходу исходной воды, и которая связана с коэффициентом *К* следующим соотношением:

$$Q_{\text{перм}} / Q_{ucx} = 1 - 1/K$$



Рис. 3. Принципиальная схема лабораторной экспериментальной установки: 1 – бак исходной воды; 2 – насос; 3 – мембранный модуль в напорном корпусе; 4 – бак пермеата; 5 – теплообменник; 6 - манометр; 7–9 – расходомеры; 10 – обратный клапан; 11 – регулирующий вентиль расхода исходной воды; 12 – регулирующий вентиль расхода рабочего давления и расхода концентрата; 13 – вентиль расхода охлаждающей воды; 14, 15 – пробоотборники

Объем обработанной исходной воды составлял 250 л, по 125 л на каждую серию экспериментов. Были проведены две серии экспериментов, каждая серия была посвящена экспериментальному получению основных технико-экономических параметров для сравнения двух технологических схем:



211

вариант 1 – схема, представленная на рис. 1, а;

вариант 2 – схема, представленная на рис. 1, б.

В качестве исходной использовалась вода Московского водопровода [14]. Каждая серия включала в себя ряд этапов.

Вариант 1:

1-й этап: уменьшение объема исходной воды (125 литров) в 5 раз и сбор пермеата в отдельный бак пермеата 4 (см. рис. 3); этот этап моделирует работу первой ступени для получения очищенной воды;

2-й этап: уменьшение объема концентрата в 5–6 раз (с 25 до 4–5 л); этот этап моделирует условия работы третьей ступени, используемой для сокращения расхода концентрата в соответствии с вариантом 2;

3-й этап: уменьшение объема пермеата, полученного на первом этапе, в 10 раз; этот этап моделирует работу второй ступени;

4-й этап: смешение концентрата, полученного на 2-м этапе, и пермеата, полученного на 3 этапе;

5-й этап: уменьшение объема смеси, полученной на 4-м этапе, в 10 раз; этот этап моделирует работу 4-й ступени для получения очищенной воды заданного состава;

6-й этап: уменьшение объема концентрата, полученного на 5-м этапе, в 10 раз (с 10 до 1 л); этот этап моделирует сокращение расхода концентрата в соответствии с вариантом 2.

Концентрации кальция и магния определяли трилонометрически. Определение концентраций сульфат-ионов проводили турбидиметрическим методом. Концентрацию натрия определяли атомно-адсорбционным методом. «Сухой остаток» определяли весовым методом. Значения электропроводности, TDS и температуры определяли с помощью лабораторного кондуктометра модели «Конд. 730» (поставщик ВНЗ «Инолаб-Аквилон», Москва, Россия). Значения рН определяли с помощью лабораторного рН-метра HI 2215 (Hanna Instruments, Vohringen, Germany).

Для оценки содержания хлороформа в исходной воде и пермеате использовался метод газожидкостной хроматографии. Использовался газожидкостный хроматограф (Модель «ЦВЕТ-500», производства «Компания ЦВЕТ», Москва) с электрозахватным детектором.

Для оценки содержания хлороформа в исходной воде и пермеате использовался метод газожидкостной хроматографии. Использовался газожидкостный хроматограф (Модель «ЦВЕТ-500», производства «Компания ЦВЕТ», Москва) с электрозахватным детектором.

В первой серии определялись параметры воды для схемы водоподготовки 1 (вариант 1), представленной на рис. 1, а. На первом этапе были проведены эксперименты с рулонным элементом 1812 с нанофильтрационной мембраной 90NE. В процессе эксперимента объем исходной воды в баке 1 (см. рис. 3) был уменьшен в 5 раз. Очищенная вода (пермеат) собиралась в баке 4. После того как объем исходной воды в баке 1 сократился до 6 литров, был проведен эксперимент с использованием мембраны 90NE, а объем питательной воды был уменьшен до 1 л. Результаты изменения концентраций кальция, хлороформа и значения общего солесодержания представлены на рис. 3 и 4, кривая 1. Вторая серия экспериментов была проведена с целью получения очищенной воды в соответствии с технологической схемой 2 (вариант 2), представленной на рис. 1, б. В ходе экспериментов определялись расходы пермеатов в зависимости от величины коэффициента K (кратности сокращения объема исходной воды в баке 1). Зависимости снижения удельной производительности одного квадратного метра мембранной поверхности) в процессе эксперимента от значения K на разных этапах проведения экспериментов и для обеих технологических схем представлены на рис. 5.

В процессе проведения экспериментов были определены скорости образования осадка карбоната кальция в каналах мембранных элементов с целью разработки рекомендаций по проведению химических промывок [25–27]. Для определения скоростей образования осадков малорастворимых солей в напорных каналах рулонных элементов была использована методика, основанная на определении массового баланса [28–32]. Основные этапы определения скоростей образования отложений карбоната кальция подробно описаны в публикациях [28,32]. Результаты представлены на рис 6. Для прогнозирования снижения производительности мембран вследствие образования на них кристаллических отложений и определения графика проведения сервисных мероприятий были использованы результаты исследований, в которых изучалось влияние осадка на эффективность работы мембран [31,32].







Рис. 4. Зависимости значений концентраций различных веществ в концентрате от К: а – концентрации иона кальция от К; б – концентрации хлороформа от К; в – зависимость значений величины общего солесодержания от К; 1 – первая ступень, схема 1 (см. рис. 1, а); 2 – третья ступень, схема 1 (см. рис. 1, а); 3 – первая и третья ступени, схема 2 (см. рис. 1, б); 4 – четвертая ступень, схема 2 (см. рис. 1, б); 5 – пятая ступень, схема 2 (см. рис. 1, б); 6 – вторая ступень, схема 2 (см. рис. 1, б)

Результаты исследований. На рис. 4, 5 представлены результаты определения значений концентраций кальция, хлороформа и величины общего солесодержания в зависимости от значения коэффициента *К*. Технологическая схема водоподготовки, соответствующая схеме 1 (см. рис. 1, а), представлена кривыми 1 и 3 (см. рис. 4). Как следует из рисунка, при достижении в значения *К*=100 значение величины общего солесодержания концентрата в схеме 1 (кривая 2, см. рис. 4) оказывается почти в два раза выше, чем концентрата, полученного при использовании схемы 2 (кривая 5, см. рис. 4). Это связано с более высоким значением величины общего солесодержания очищенной воды, полученной в соответствии со схемой 2, (рис. 5, кривая 4), чем в случае получения очищенной воды в соответствии со схемой 1 при традиционном использовании мембран с высокой селективностью (см. рис. 4, кривая 1).

Результаты определения скоростей роста карбоната кальция на разных ступенях очистки представлены на рис. 6.

Для расчета требуемого количества мембранных элементов в установке подготовки питьевой воды производительностью 1000 м³/ч авторы использовали разработанную ранее методику [30].

На рис. 7 показаны результаты расчетов площадей поверхности мембран на каждой ступени и определения необходимого количества мембранных элементов стандарта 8040. Расчеты основаны на результатах вычисления удельной производительности мембран и представлены в табл. 2. В таблице производительность мембран по пермеату обозначена как Q_{ϕ} , площадь мембранной поверхности – как F, удельная производительности мембран (производительность одного квадратного метра мембраны) – как SF, количество мембранных модулей стандарта 8040 обозначено буквой N.

2023



Рис. 5. Зависимости значений концентрации различных веществ в пермеате от К: а – концентрация кальция от К; б – концентрация хлороформа от К; в – значение общего солесодержания от К; 1 – первая ступень, схема 1 (см. рис. 1, а); 2 – третья ступень, схема 1 (см. рис. 1, а); 3 – первая и третья ступени, схема 2 (см. рис. 1, б); 4 – четвертая ступень, схема 2 (см. рис. 1, б); 5 – пятая ступень, схема 2 (см. рис. 1, б); 6 – вторая ступень, схема 2 (см. рис. 1, б)

АГРАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

213



Скорость образования на мембранах, осадка карбоната кальция, мг - экв / м². час



Рис. 6. Результаты определения скоростей роста карбоната кальция на разных ступенях очистки: 1 – обработка исходной воды на первой ступени (схема 1, см. рис. 1, а) с применением обратноосмотических мембран BLN для эффективного удаления хлороформа [14]; 2 – сокращение расхода концентрата на 3 ступени (схема 1, см. рис. 1, а); 3 – обработка исходной воды на первой ступени и сокращение расхода концентрата на третьей ступени (схема 2, см. рис. 1, б); 4, 5 – обработка смеси пермеата второй ступени и концентрата третьей ступени: получение очищенной воды и сокращение расхода концентрата (схема 2, см. рис. 1, б); 6 – обработка пермеата первой ступени на второй ступени очистки (схема 2, см. рис. 1, б)

Метод определения требуемой площади поверхности мембран состоит в интегрировании функции зависимости удельной производительности мембран от значения коэффициента K во всем диапазоне изменения K. Вся область изменения значения коэффициента K на оси абсцисс (от 1 до 100) разделена на диапазоны, в которых происходит концентрирование исходной воды: 5–10; 10–20; 20–30 и т.д. Для каждого диапазона выбиралось среднее значение удельного расхода пермеата (см. рис. 7, а). Далее для установки производительностью 1000 м³/ч вычисляли объем пермеата, полученного при изменении значения K в заданном диапазоне (например, при изменении K от 10 до 20), т.е. определялась разница объемов пермеата, полученных в течение одного часа при изменении K с 10 до 20. Зная среднее значение удельной производительности мембран в этом диапазоне, было определено значение требуемой поверхности мембран. Считая, что средняя площадь мембран в рулонном элементе стандарта 8040 составляет 40 м², были определены количества мембранных элементов типа 8040, требуемых для достижения проектного значения K. Как показано на рис. 7, общее количество необходимых рулонных элементов для достижения значения K = 100 для варианта 1 оказывается выше, чем для схемы 2 (вариант 2), включающей в себя 5 ступеней очистки: 1, 2, 3, 4 и 5.

Для технологической схемы 1 (см. рис. 1, а) необходимая площадь мембран и количество мембранных элементов оказалось больше, чем для технологической схемы 2 (см. рис. 1, б). Это связано с меньшим значением величины общего солесодержания в концентрате первой ступени и, следовательно, с меньшим количеством мембранных элементов, требуемых для уменьшения объема концентрата в 100 раз. На первой ступени очистки (вариант 2) использовались мембраны 70NE, обладающие более высокой проницаемостью по сравнению с мембранами 90NE, и меньшей селективностью по солям. Таким образом, исходная вода может быть сконцентрирована в 100 раз с применением мембран 70NE при меньшей площади поверхности мембран. В табл. 2 представлены результаты расчетов площадей поверхности мембран на каждой ступени очистки. Для каждого диапазона изменения K расход пермеата промышленной установки определялся в процентах от расхода исходной воды, поступающей в установку. В табл. 3 показаны результаты определения количеств мембранных аппаратов, необходимых для обработки и концентрирования фугата после обезвоживания осадка для разных величин общего солесодержания концентратов, полученных при использовании технологических схем, показанных на рис. 1, а, 1, б.

2023

Таблица 2

Основные этапы определения требуемых площадей поверхности мембраны, необходимой для сокращения

				расхода	гонцент	грата дл	я Вариа	инта 1 (С	xema 1)	и Вариа	нта 2 (С	хема 2)						
	Значение	$[{Q}_{\phi}^{*},{Q}_{\phi}^{*}]$	Схема 1 1-й и 3-	(см. рис й ступен	. 1, а), ап ей Q _ф = ,	параты 19 м ^{3/ч}	Схема 2 3-й	ступени	.1, б), ап $Q_{\phi}=3~{ m N}$	параты [³ /ч	Схема 2-й с	12 (рис.1. ступени ((б), аппај 2 _ф = 40 м	раты 1 ³ /ч	Схема 4-й и 5-ј	ı 2 (рис.1 й ступен	.б), аппа ей, $\mathcal{Q}_{\phi}^{}=$	раты 50 м ³ /ч
№ п/п	коэффициента снижения объема исходной воды К	~ 0 OT $\mathcal{U}_{\rm hcx}$	\mathcal{Q}_{ϕ}	SF	F	N	$\mathcal{Q}_{_{\Phi}}$	SF	F	Ν	$\mathcal{Q}_{_{\Phi}}$	SF	F	N	$arepsilon_{\phi}$	SF	F	N
		%	₽/٤M	л/M ² · ч	M ²	ШТ.	h∕₂M	л/M ² ·ч	M^2	ШТ.	M³∕4	л/M ² · ч	M ²	ШТ.	₩ ³ /म	л/м²-ч	M^2	ШТ.
1	1-5	80	39	18	1777	45	24	28	857	21	32	50	640	16	40	36	1111	30
5	5-10	10	5	25	160	4	3	25	120	3	4	40	100	ŝ	5	27	185,1	5
ς	10–20	5	2,5	20	100	ŝ	1,5	15	100	ŝ	2	I	1	I	2,5	22	113	n
4	20–30	2,7	1,5	15	87	2	0,7	13	53	2	1,3	I	I	I	1,5	17	88	2
5	30-40	0,8	0,39	10	32	1	0,18	Ι	I	I	0,32	I	I	I	0,4	12	33	1
9	4050	0,5	0,25	7	28,57	1	0,15	Ι	Ι	Ι	0,2	I	I	I	0,25	10	25	1
7	50-60	0,4	0,2	5	32	1	0,9	Ι	Ι	Ι	0,16	I	I	I	0,2	8	25	1
8	60-80	0,3	0,15	4	32,5	1	0,06	I	I	I	0,13	I	I	I	0,15	6	25	1
6	80–100	0,2	0,1	3	27	1	0,04	Ι	Ι	I	0,08	I	I	I	0,1	4	25	1
10	100-120	0,1	0,05	2,5	16	I	0,02	I	I	I	0,04	I	I	I	0,05	3	16	I
Общеє	; количество	100	39	I		59	30		I	29	40,2		I	19	50	I	I	45

215

АГРАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

10 2023

[©]Первов А. Г., Спицов Д. В., 2023 215



Количество рулонных элементов типа 8040, шт



Рис. 7. Принципы расчета площади мембраны и количества мембранных элементов для достижения расчетной степени извлечения: а – зависимости удельного расхода мембранного продукта от значения K; б – выбор средних удельных значений расхода продукта в пределах каждого интервала изменения значения K; в – рост количества мембранных элементов 8040 с увеличением значения K: 1 – первая и третья ступени (схема 2, см. рис. 1, б), мембрана 70NE; 2 – вторая ступень (схема 2, см. рис. 1, б), мембрана 70NE; 3 – третья ступень (схема 1, см. рис. 1, б), мембрана 70NE; 4,5 – четвертая и пятая ступени (схема 2, см. рис. 1, б), мембрана 70NE; 4,5 – четвертая и пятая ступени (схема 2, см. рис. 1, б), мембрана 70NE; 7 – вторая ступень обработки фугата (схема 2, см. рис. 2, б), мембрана 90NE; 7 – вторая ступень обработки фугата (схема 1, см. рис. 2, а), мембрана BLN; 8 – первая ступень обработки фугата (схема 1, см. рис. 2, а), мембрана 90NE; 9 – первая ступень обработки фугата (схема 2, см. рис. 2, б), мембрана 90NE; 10 – первая ступень (схема 1, см. рис. 1, а), мембрана 90 NE.

Балансовые схемы обработки фугатов показаны на рис. 2. В табл. 3 расход очищенной воды (пермеата) обозначен как Q_{ϕ} , площадь поверхности мембран – как F, удельная производительность мембран – как SF, количество мембранных элементов стандарта 8040 – как N.

В табл. 2 показано общее количество мембранных элементов 8040, используемых в установке очистки воды для подачи 1000 м³ очищенной воды в сутки и получения 5–10 м³ концентрата в сутки. Результаты расчета необходимого количества элементов 8040 для переработки отходов после обезвоживания осадка для вариантов 1 и 2 представлены в табл. 3. В табл. 2 представлены все необходимые данные для оценки эксплуатационных затрат мембранной установки очистки воды с использованием концентрата, такие как количество мембранных элементов водоподготовки для достижения проектного значения расхода продукта и расчетного значения расхода концентрата;

10

2023

количество мембранных элементов, необходимое для очистки сбросной воды после обезвоживания осадка для обеспечения проектной влажности осадка; годовой объем чистящих реагентов для удаления карбоната кальция и органических отложений с поверхности мембраны; годовое количество антинакипина, добавляемого в питательную воду для предотвращения образования накипи карбоната кальция; общее потребление электроэнергии.

Таблица 3

Результаты расчета количества мембранных элементов типа 8040, необходимых для обработки фугата после обезвоживания осадка для схем, показанных на рис. 2, а (схема 1, см. рис. 1, а) и на рис. 2, б (схема 2, см. рис. 1, б).

				Вари	ант 1			Вари	ант 2	
Ступень	K	%	Q_{ϕ}	SF	F	N	Q_{ϕ}	SF	F	Ν
1 g anumany waveframe 70NE	1–5	80	1,5	5	300	8	1,5	10	150	4
1-я ступень, мемораны /оне	5-10	10	0,15	2	75	2	0,15	5	30	1
2 g anunau Marénau DI N	1–5	80	1,2	2	600	15	1,2	3	400	10
2-я ступень, мемораны BLN	5-10	10	0,1	—	_	—	-	—	_	_
Общее количество						25				15

Расчетные значения основных эксплуатационных параметров мембранной установки очистки производительностью 1000 м³/сут. представлены в табл. 4. Выбор технологической схемы (варианты 1 и 2) и требуемые расходы реагентов (ингибиторов и моющих растворов) определяются на основании экспериментально полученных результатов оценки скоростей осадкообразования в промышленных мембранных элементах для различных значений выхода пермеата [28]. При расчете эксплуатационных затрат стоимость мембранных элементов типа 8040 была принята 50 000 руб./шт., стоимости одного килограмма ингибитора и моющей композиции – 1000 руб./кг, стоимость одного кВт · ч электроэнергии – 5 руб. (табл. 4).

Таблица 4

Результаты оценки основных технико-экономических показателей установки нанофильтрации для очистки поверхностных вод производительностью 1000 м³/сут.

	-	
Параметры	Вариант 1 (см. рис. 1, а)	Вариант 2 (см. рис. 1, б)
Количество мембранных элементов (тип 8040), шт.	ступень 1 – 45 ступень 3 – 30 Всего: 75	ступень 1 – 21 ступень 3 – 8 ступень 2 – 19 ступень 4 – 35 ступень 5 – 10 Всего: 93
Стоимость замены мембран в год, руб.	750 000	930 000
Годовой расход ингибитора (антискаланта), кг/год	1800	—
Годовые затраты на ингибиторы (антискаланты), руб.	1 800 000	—
Годовой расход моющих средств, кг/год	600	330
Годовые затраты на очистку мембраны, руб.	600 000	330 000
Суммарная мощность насосов, кВт	60	72
Суммарное годовое потребление энергии, кВт·ч/год	420 000	504 000
Годовые затраты на электроэнергию, руб.	2 100 000	2 520 000
Годовые эксплуатационные расходы, руб.	5 670 000	4 284 000

Как видно из табл. 4, значения суммарных количеств мембранных элементов для обоих вариантов отличаются. Для первого варианта требуется меньше мембран. Но эксплуатационные затраты выше для традиционного подхода (схема 1, см. рис. 1, а), так как на первой ступени используются мембраны с высоким показателем селективности и, соответственно, с более высокой скоростью осадкообразования и с более высоким значением эксплуатационных расходов на ингибиторы и моющие реагенты [14, 32]. Сокращение расхода концентрата, его утилизация и очистка фугата также оказывают существенное влияние на общие эксплуатационные затраты. В таблице 4 не учтены стоимости мембран в установке очистки фугата и расходы на проведение химических промывок мембран, которые в случае использования новой предлагаемой техноло-





гической схемы (схема 2, см. рис. 1, б, табл. 3) будут в два раза ниже, чем в случае традиционного использования нанофильтрационных мембран с высокой селективностью.

По результатам проведенных экспериментов составлена табл. 5, в которой представлены: основные показатели поверхностной воды, прошедшей предварительную очистку воды с применением коагуляции, отстаивания и фильтрования, перед обработкой с применением мембранной установки нанофильтрации, а также достигнутые в процессе мембранной подготовки показатели качества очищенной воды и концентрата (ретентата).

Таблица 5

Показатели качества исходной поверхностной воды, а также пермеата и концентрата (ретентата)
после ее обработки с применением нанофильтрационных мембран при традиционном подходе
и с применением предлагаемой технологии

		Обработка воды	с применением	Обработка воды	с применением
Помородоти	Исходная	нанофильтраци	онных мембран	нанофильтраци	онных мембран
Показатель	вода	при традицио	нном подходе	с применением пред.	пагаемой технологии
		Пермеат	Концентрат	Пермеат	Концентрат
Кальций Са, мг/л	56	2,4	6500	6,0	5600
Окисляемость, мг/л	6,0	3,0	—	4,9	—
Цветность, град ПКШ	17	1,6 –		_	—
Хлориды Сl-, мг/л	22,7	2,4	_	4,7	—
Хлороформ CHCl ₃ , мг/л	0,12	0,05	2,4	0,05	1,0
Общее солесодержание, мг/л	300	32	33000	120	21000

Заключение. Необходимость достижения качества очищенной воды, соответствующего стандартам ВОЗ, для ряда трудноудаляемых загрязняющих веществ (таких, как хлорорганические загрязнения), требует применения нанофильтрационных мембран с высоким значением селективности. Это требует дополнительных затрат на предотвращение образования осадков малорастворимых солей, а также кондиционирование и утилизацию концентрата.

Для снижения расхода концентрата и затрат на его утилизацию предложен новый способ повышения величины общего солесодержания пермеата и, соответственно, снижения общей минерализации концентрата, заключающийся в использовании нанофильтрационных мембран с низкой селективностью. Способ основан на том, что селективность мембран по одновалентным ионам и хлорорганическим соединениям существенно ниже, чем по двухвалентным ионам. Благодаря этому при многократном концентрировании воды кратность увеличения концентраций двухвалентных ионов оказывается в 2–3 раза выше кратности увеличения концентраций одновалентных ионов и хлорорганических соединений. При разбавлении концентрата деионизованной водой, были получены пробы воды с более высоким значением соотношения концентраций ионов жесткости и хлороформа, чем в исходной воде.

Разработан новый метод разделения содержащихся в воде загрязнений по принципу их селективности (величине задержания их мембранами) с целью повышения величины общего солесодержания и жесткости очищенной воды при сохранении высокого эффекта очистки воды от хлороформа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ventresque C., Gisclon V., Bablon G., Chagneau G. An outstanding feat of modern technology: the Mery-sur-Oise Nanofiltration Treatment Plant (340,000 m(3)/d). *Desalination* 2000; 131: 1–16. DOI:10.1016/S0011-9164(00)90001-8.

2. Watson B.M., Hornburg C. Low-energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies. *Desalination*. 1989; 72: 11–22.

3. Suratt W.B., Adrews D.R., Pujals V.J., Richards S.A. Design considerations for major membrane treatment facility for groundwater. *Desalination*. 2000; 131: 37-46. DOI:10.1016/S0011-9164(00)90004-3.

4. Lopes C., Petrus J., Riella H. Color and COD retention by nanofiltration membranes. *Desalination*. 2005; 172: 77–83.

5. Al-Qadami E., Ahsan A., Mustafa Z., Abdurrasheed S., Yusof K., Shah S. Nanofiltration membrane technology and its applications in surface water treatment: A review. *Journal of Desalination and Water Purification*. 2020; 18: 3–9. http://ababilpub.com/download/jdwp18-2/.

6. Tian J., Zhao X., Gao S., Wanng X., Zhang, R. Progress in Research and Application of Nanofiltration(NF) Technology for Brackish Water Treatment. *Membranes*. 2021; 11(9): 662. DOI:10.3390/membranes11090662.

218

10 2023

219

7. Guo H., Yang W., Li, X., Yao Z. Nanofiltration for drinking water treatment: A review. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021; 15: 681–698.

8. Li S., Wang X., Guo Y., Hu J., Lin S., Tu Y., Chen L., Ni Y., Huang L. Recent advances on cellulose-based nanofiltration membranes and their applications in drinking water purification: A review. *J. Clean. Prod.* 2022; 333: 130171.

9. Jamaly S., Darwish N., Ahmed I., Hasan S.W. // A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. *Desalination*. 2014; 354: 30–38. DOI:10.1016/j.desal.2014.09.017.

10. Mohammad A., Hilal N., Darwish N., Al-Zoubi H. Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*. 2006; 289:40–50, DOI:10/1016/j.memsci.2006.11.035.2006.

11. Hedayatipour M., Jaafarzadeh N. Removal optimization of heavy metals from effluent of sludge dewatering process in oil and gas well drilling by nanofiltration. *J. Environ. Manag.* 2017; 203 Pt 1: 151–156.

12. Alghamdi A. Recycling of Reverse Osmosis (RO) Reject Streams in Brackish Water Desalination Plants Using Fixed Bed Column Softener. *Energy Procedia*. 2017; 107: 205–211.

13. Turek M., Mitko K., Dydo P., Laskovska E., Jakobic-Kolon A. Prospects for high water recovery membrane desalination. *Desalination*. 2017; 401: 180–189. DOI:10.1016/j.desal.2016.07.047.

14. Pervov A., Spitsov D. Production of Drinking Water with Membranes with Simultaneous Utilization of Concentrate and Reject Effluent after Sludge Dewatering. *Membranes*. 2023; 13, 133. DOI:10.3390/membranes13020133.

15. Mohamed E., Ali A. Nanofiltration process for Enhanced Treatment of RO Brine Discharge. *Membranes*. 2012; 11, 312. DOI:10.3390/membranes11030212.

16. Van der Bruggen B., Koninckx A., Vandecasteele C. Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. *Water Research*. 2004; 38, 1347–1353 DOI:10.1016/j.watres.2003.11.008.

17. Fengrui, Y., Zhi W., Fanglei Y., Jixiao W. Progress in separation of monovalent/divalent inorganic salt solutions by nanofiltration. *CIESC Journal*. 2021; 72, 799–813. DOI:10.11949/0438-1157.20200570.

18. Marchetti P., Jimenes M., Szekely G., Livingston A. Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review. ACS Publications. *Chem. Rev.* 2014; 114, 21, 10735–10806. DOI:10.1021/cr00006j.

19. Van Linden N., Shang R., Stockinger G., Heijman B., Spanjers H. Separation of natural organic matter and sodium chloride for salt recovery purposes in zero liquid discharge. *Water Resources and Industry*. 2020; 23, 100117. DOI:10.1016/j.wri.2019.100117.

20. Talaeipour M., Nouri J., Hassani A.H., Mahvi A.H. An investigation of desalination by nanofiltration, reverse osmosis and integrated (hybrid NF/RO) membranes employed in brackish water treatment. *Journal of Environmental Health Science Engineering*. 2017; 21, 15–18. DOI:10.118/s402010170279.

21. Wang Z., Deshmukh A., Du Y., Elimelech M. Minimal and zero liquid discharge with reverse osmosis using low-salt-rejection membranes. *Water research*. 2020; 170, 115317. DOI:10.1016/j.watres.2019.115317.

22. Ayoub G.M., Korban L., Al-Hindi M., Zayyat R. Removal of fouling species from brackish water reverse osmosis reject stream. *Environmental Technologies*. 2018; 39 (6), 804V813. DOI:10.1080/09593330.2017.1311946.

23. Wang Z., Deshmukh A., Du Y., Elimelech M. Minimal and zero liquid discharge with reverse osmosis using low-salt-rejection membranes. *Water Research*. 2019; 170 (20), 115317. DOI:10.1016/j.watres.2019.1153417.

24. Cwikla J., Konieczny K. Treatment of sludge water with reverse osmosis. *Environment Protection Engineering*. 2011; 37 (4), 21-34.

25. Anis S., Hashaikeh R., Hilal H. Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review. *Desalination*. 2019; 452, 159–195.

26. Jiang S., Li Y., Ladewig B.P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science Total Environ*. 2017; 595, 567–583. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.03.235.

27. Goh P., Lau W., Othman M., Ismail A. Membrane fouling in desalination and its mitigation strategies. *Desalination*. 2018; 425, 130–155. DOI:10.1016/j.desal.2017.10.018.

28. Spitsov D., Aung H.Z., Pervov A. The selection of Efficient Antiscalant for RO Facility, Control of Its Quality and Evaluation of the Economical Efficiency of Its Application. *Membranes*. 2023; 13, 85. DOI:10.3390/ membranes 13010085.

29. Pervov A., Shirkova T., Tikhonov K. Design of reverse osmosis and nanofiltration membrane techniques to treat landfill leachates and increase recoveries. *Membr. Technol.* 2020; 2, 296–309.

30. Pervov A., Tikhonov K., Dabrowski W. Application of reverse osmosis to teat high ammonia concentrated reject from sewage sludge digestion. *Desalination and Water Treatment*. 2018; 110, 1–9.

31. Pervov A., Andrianov A., Efremov R., Golovesov V. New Technique for Reducing Reverse Osmosis Concentrate Discharge. *Membr. Technol.* 2021; 3, 178–185.

32. Pervov A. Removal of calcium carbonate from reverse osmosis plant concentrates containing inhibitory substances. *Membr. Technol.* 2017; 3, 192–205.

Статья поступила в редакцию 10.04.2023; одобрена после рецензирования 11.05.2023; принята к публикации 21.05.2023. The article was submitted 10.04.2023; approved after reviewing 11.05.2023; accepted for publication 21.05.2023.

