

**О.О. Семинская, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук**

## **ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАТНО-ОСМОТИЧЕСКОГО ДЕФОСФАТИРОВАНИЯ ВОДЫ**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского  
НАН Украины, г. Киев  
olya.sunshine@gmail.com

*Изучены рабочие характеристики обратноосмотических мембран низкого давления ESPA-1 и TFC-75 при очистке водных растворов от фосфатов в диапазоне их концентраций 10 – 490 мг/дм<sup>3</sup>. Показано, что при незначительном отличии селективности исследованных мембран в отношении фосфат-ионов удельная производительность мембраны ESPA-1 заметно превышает такую мембраны TFC-75.*

**Ключевые слова:** мембрана, обратный осмос, очистка воды, сточные воды, фосфаты.

**Введение.** К наиболее распространенным методам очистки воды от фосфатов относится биологический [1]. Однако в ряде случаев, особенно при повышенных концентрациях фосфатов, этот метод не позволяет добиться стабильного дефосфатирования воды до нормативных требований ПДК (ПДК фосфатов на сброс в комплекс сооружений систем водоотведения (КССВ) составляет 8, а для питьевой воды – 3 мг/дм<sup>3</sup>). Кроме того, громоздкость оборудования, значительные площади иловых полей и необходимость дополнительных узлов доочистки воды значительно увеличивают затраты на реализацию этого метода.

Из всего многообразия известных методов глубокой очистки (доочистки) воды от фосфатов чаще всего используют реагентные (до или после биологической очистки) [1, 2].

Следует отметить, что благодаря высокой эффективности и универсальности в удалении загрязняющих веществ различной природы, простоте и компактности установок альтернативой известным методам очистки воды стал один из мембранных методов – обратный осмос [3, 4]. Экономичность обратноосмотических процессов значительно

© О.О. Семинская, М.Н. Балакина, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук, 2016

зависит от давления, при котором они проводятся: чем ниже давление, тем меньше энергетические затраты и проще технологическое оборудование. Поэтому на сегодняшний день применяют обратный осмос высокого (5,0 – 10,0 МПа), среднего (до 3,0 МПа) и низкого давления (0,5 – 1,5 МПа) [5]. Исходя из экономических представлений, наибольшего внимания при решении задачи дефосфотирования воды заслуживает обратный осмос низкого давления.

Цель данной работы – исследование основных закономерностей дефосфатирования воды с использованием обратноосмотических мембран низкого давления.

**Методика эксперимента.** Опыты осуществляли в лабораторной ячейке тупикового типа с магнитной мешалкой ( $Re = 7100$ ) с использованием мембран ESPA-1 ("Co Nitto Denko", США) и TFC-75 ("GE Osmonics Desal", США), а также на опытно-промышленной установке рулонного типа.

Исследования проводили на модельных растворах двухзамещенного фосфата натрия с исходной концентрацией фосфат-ионов ( $C_{PO_4^{3-}}$ ) в диапазоне от 10,0 до 490 мг/дм<sup>3</sup> и сточных водах г. Киева.

Содержание фосфат-ионов в исходных растворах и пермеате определяли фотометрическим методом [8].

**Результаты и их обсуждение.** Исследования зависимости рабочих характеристик мембраны TFC-75 от величины рабочего давления ( $P$ ) показали, что с повышением последнего от 0,5 до 1,5 МПа при исходном содержании фосфат-ионов в растворе 10,5 мг/дм<sup>3</sup> задерживающая способность по отношению к фосфат-ионам ( $R_{PO_4^{3-}}$ ) данной мембраны оставалась неизменной и составляла 92,9%. Дальнейшее повышение давления до 2,5 МПа приводило к снижению  $R_{PO_4^{3-}}$  до 89,5%, что связано с концентрационной поляризацией мембраны (см. рис. 1, *a*, кривая 1). Рост исходной концентрации фосфат-ионов до 490,0 мг/дм<sup>3</sup> при давлении 0,5 МПа сопровождался увеличением значений  $R_{PO_4^{3-}}$  до 99,1% (см. рис. 1, *a*, кривые 2 – 4).

Как видно из рис. 1, *a*, удельная производительность ( $J_w$ ) мембраны TFC-75 с повышением давления от 0,5 до 2,5 МПа и исходных концентраций фосфатов от 10,5 до 490,0 мг/дм<sup>3</sup> возрастала в 4,4 – 5,2 раза, что связано с увеличением движущей силы процесса. Одновременно с повышением  $C_{PO_4^{3-}}$  в диапазоне заданных концентраций величина  $J_w$  мембраны уменьшалась вследствие снижения градиента рабочего давления. Линейный характер кривых 1' и 2' на рис. 1, *a*, соответствующих

исходному содержанию фосфатов 10,5 и 98,0 мг/дм<sup>3</sup>, свидетельствует об отсутствии усадки и деформации пористой структуры мембраны. Дальнейшее повышение концентрации фосфат-ионов до 490,0 мг/дм<sup>3</sup> приводило к усилению влияния концентрационной поляризации, что выражалось в отклонении полученных зависимостей от линейной (см. рис. 1. а, кривые 3' – 4').

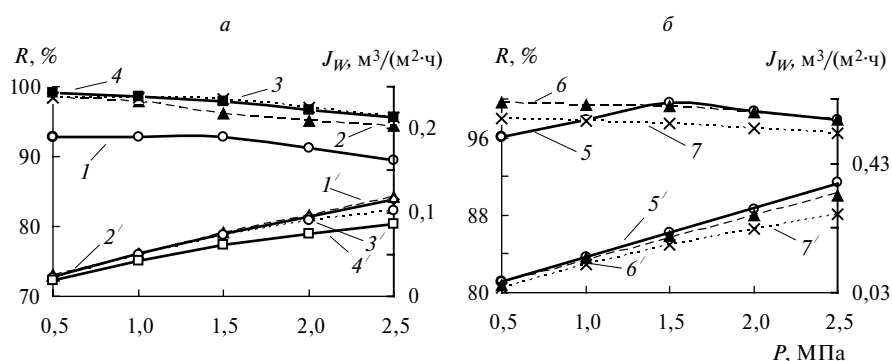


Рис. 1. Зависимость задерживающей способности ионов  $PO_4^{3-}$  (1 – 7) и удельной производительности (1' – 7') мембран TFC-75 (а) (1, 1' – 4, 4') и ESPA-1 (б) (5, 5' – 7, 7') от величины рабочего давления при отборе пермеата ( $k = 10\%$ ) и исходной концентрации  $PO_4^{3-}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1, 1' – 10,5; 2, 2' – 98,0; 3, 3' – 247,5; 4, 4' – 490,0; 5, 5' – 10,3; 6, 6' – 132,4; 7, 7' – 482,0.

Исследование влияния величины рабочего давления на характеристики мембраны ESPA-1 при дефосфатировании воды показало, что рост  $P$  от 0,5 до 1,5 МПа при  $C_{PO_4^{3-}} = 10,3$  мг/дм<sup>3</sup> приводит к повышению задерживающей способности мембраны от 97,8 до 99,6%. Снижение  $R_{PO_4^{3-}}$  до 97,8% при повышении давления до 2,5 МПа является следствием усиления влияния концентрационной поляризации мембраны (см. рис. 1. б, кривая 5). Повышение исходной концентрации фосфат-ионов до 132,4 мг/дм<sup>3</sup> при давлении 0,5 МПа сопровождалось увеличением  $R_{PO_4^{3-}}$  до 99,7% (см. рис. 1. б, кривая 6), что, как и в случае мембраны TFC-75 (см. рис. 1. а, кривые 2 – 4), можно объяснить повышением задерживающей способности мембраны в интервале относительно невысоких концентраций [9]. Дальнейший рост давления до 2,5 МПа при повышении концентрации фосфатов до 482 мг/дм<sup>3</sup> в исходном растворе приводил к снижению  $R_{PO_4^{3-}}$ , вызванному усилением влияния концентрационной поляризации мембраны (см. рис. 1, б, кривая 7).

Как видно из рис. 1, б (кривые 5 – 7'), повышение  $P$  от 0,5 до 2,5 МПа в диапазоне заданных концентраций способствует росту удельной производительности мембраны в 5 – 6 раз, в то время как повышение  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  от 10,2 до 482,0 мг/дм<sup>3</sup> сопровождалось снижением  $J_w$  мембраны вследствие уменьшения эффективного давления. К тому же зависимости удельной производительности от давления при  $C_{\text{PO}_4^{3-}} \leq 150$  мг/дм<sup>3</sup> имели линейный характер, что свидетельствует об отсутствии деформационных явлений (см. рис. 1, б, кривые 5' – 6'). Отклонение кривой 7' на рис. 1, б от линейной зависимости указывает на усиление влияния концентрационной поляризации мембраны.

При дефосфатировании воды мембранами TFC-75 и ESPA-1 в качестве рабочего может быть выбрано давление, составляющее 1,5 МПа, так как оно обеспечивает значительную селективность мембран по фосфат-ионам при относительно высокой удельной производительности, что подтверждается приведенными выше данными.

Зависимость рабочих характеристик  $R$  и  $J_w$  мембран от коэффициента отбора пермеата  $k$  является одной из важнейших, так как исследование данного показателя позволяет уточнить границы применения мембран, т.е. оптимизировать процесс дефосфатирования воды, обеспечивая как надлежащее качество пермеата, так и эффективность утилизации ретентата, например, его использование в качестве минерального удобрения.

Из рис. 2, а видно, что задерживающая способность мембраны TFC-75 практически не изменялась относительно своих первоначальных значений вплоть до  $k = 70\%$ . Дальнейший отбор пермеата сопровождался снижением  $R_{\text{PO}_4^{3-}}$  на 3 – 7%, что вызвано усилением влияния концентрационной поляризации мембраны. При невысоких значениях  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  (10,2 мг/дм<sup>3</sup>) и  $k$  от 10 до 90% удельная производительность данной мембраны практически не изменялась и составляла 0,07 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) (см. рис. 2, б, кривая 1'). Повышение исходной концентрации фосфат-ионов от 48,0 до 254 мг/дм<sup>3</sup> способствует незначительному уменьшению величины  $J_w$  и отклонению функции  $J_w - k$  от линейности, что свидетельствует об усилении концентрационных явлений (см. рис. 2, б, кривые 2' – 4'). При этом концентрация фосфат-ионов в пермеате возрастает. Так, при исходном содержании фосфат-ионов в воде 10,2; 48,0 и 102,0 мг/дм<sup>3</sup>  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  в пермеате повышалась соответственно от 1,0 до 1,5; 1,5 до 3,2 и 2,0 до 7,0 мг/дм<sup>3</sup> при 90%-ной конверсии пермеата, оставаясь при этом в пределах ПДК на сброс в КССВ (см.

рис. 2, в, кривые 1'' – 3''). При повышении исходной концентрации фосфат-ионов до 254 мг/дм<sup>3</sup> необходимое качество пермеата обеспечивалось лишь при 60%-ном его отборе (см. рис. 2, в, кривая 4''). При дальнейшем повышении исходного содержания фосфатов использование данной мембраны становится нецелесообразным.

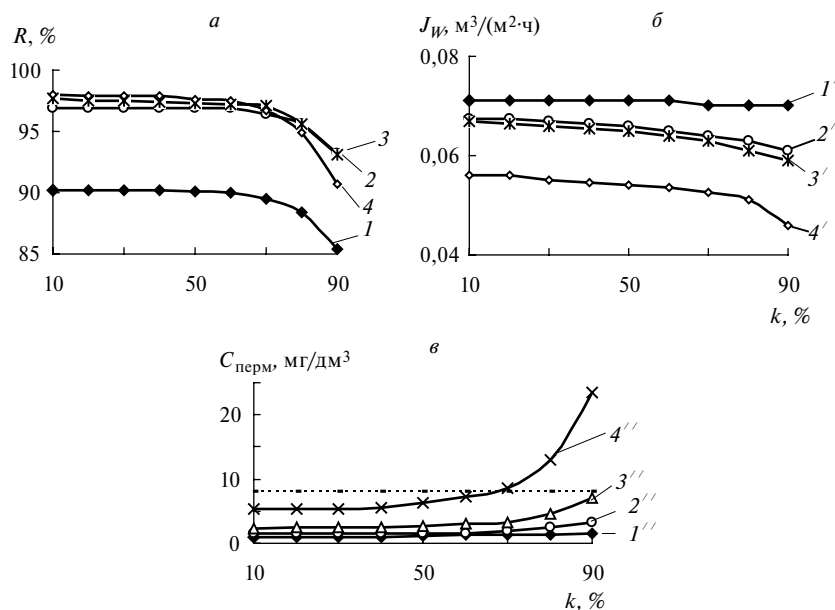


Рис. 2. Влияние коэффициента отбора пермеата на задерживающую способность  $\text{PO}_4^{3-}$  (1 – 4) (а), удельную производительность (1' – 4') мембраны TFC-75 (б), содержание  $\text{PO}_4^{3-}$  в пермеате (1'' – 4'') (в) при  $P = 1,5$  МПа и исходную концентрацию  $\text{PO}_4^{3-}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1, 1', 1'' – 10,25; 2, 2', 2'' – 48,0; 3, 3', 3'' – 102,0; 4, 4', 4'' – 254. Пунктирная линия соответствует ПДК фосфатов на сброс в комплекс сооружений систем водоотведения.

С ростом исходной  $C_{\text{PO}_4^{3-}}$  и значений  $k$  задерживающая способность мембраны ESPA-1 и ее удельная производительность снижаются (рис. 3, а, б), что можно объяснить, как и в случае мембраны TFC-75 (см. рис. 2, а, б), усилением их концентрационной поляризации. В результате возрастает концентрация фосфат-ионов в очищенном растворе. Так, при исходной  $C_{\text{PO}_4^{3-}} = 200$  мг/дм<sup>3</sup> и  $k = 10 \div 90$  % обеспечивается необходимое качество пермеата, концентрация фосфат-ионов в котором составляет 2,36 – 6,42 мг/дм<sup>3</sup> (см. рис. 3, в, кривая 1''). Дальнейшее повышение исходного содержания фосфат-ионов до 250; 300 и 350 мг/дм<sup>3</sup> позволяет достичь необходимого качества пермеата (соответственно 5,7; 7,2 и

7,5 мг/дм<sup>3</sup>) при 80; 80 и 60% -ном его отборе по фосфат-ионам (см. рис. 3, в, кривые 2'' – 4'').

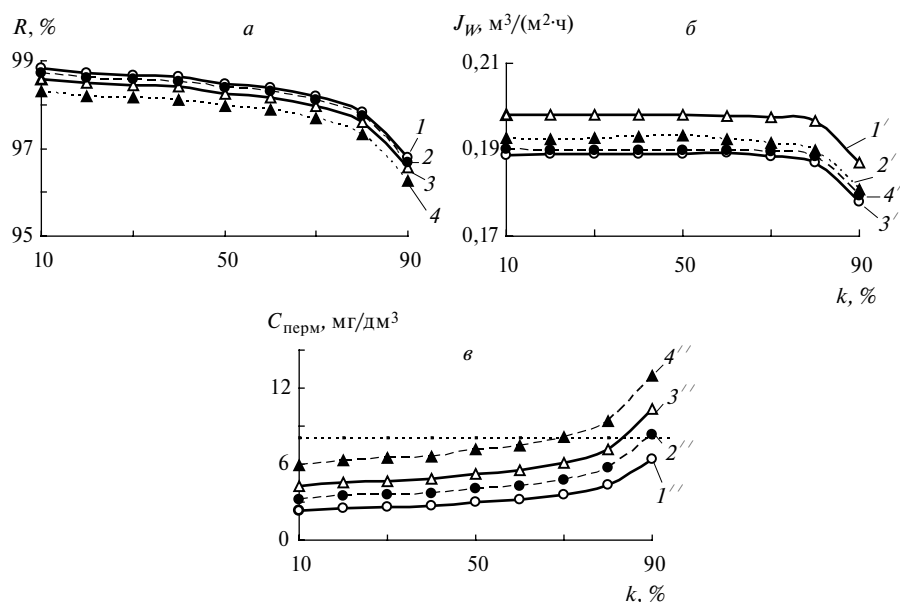


Рис. 3. Влияние коэффициента отбора пермеата на задерживающую способность  $PO_4^{3-}$  (1 – 4) (а), удельную производительность (1' – 4') (б) мембраны ESPA-1, содержание  $PO_4^{3-}$  в пермеате (1'' – 4'') (в) при  $P = 1,5$  МПа и исходную концентрацию  $PO_4^{3-}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1, 1', 1'' – 200; 2, 2', 2'' – 250; 3, 3', 3'' – 300; 4, 4', 4'' – 350. Пунктирная линия соответствует ПДК фосфатов на сброс в комплекс сооружений систем водоотведения.

Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности дефосфатирования воды мембранами ESPA-1 и TFC-75 при максимальном отборе пермеата, обеспечивая очистку воды до ПДК. Отличие в значениях  $J_w$  исследованных мембран, по-видимому, вызвано неодинаковой природой материалов их разделяющих слоев и разными технологиями производства этих мембран. Селективность указанных мембран при низких концентрациях фосфатов ( $C \sim 10$  мг/дм<sup>3</sup>) рассматривать нецелесообразно в связи с низкой эффективностью обратного осмоса в этих условиях [9].

Эффективность очистки воды от фосфатов подтверждается на примере сточной воды, отобранной до и после первичных отстойников Бортнической станции аэрации (БСА) г. Киева. Исследования проводили на опытно-промышленной установке рулонного типа. Перед

обратноосмотической обработкой сточную воду подвергали микрофильтрационной (МФ) и ультрафильтрационной (УФ) обработке.

Влияние коэффициента отбора пермеата на рабочие характеристики рулонного элемента при очистке воды, отобранной перед первичными отстойниками БСА г. Киева представлены в табл. 1.

*Таблица 1. Влияние коэффициента отбора пермеата на производительность рулонного элемента и задерживающую способность мембраны по различным показателям при очистке воды, отобранной перед первичным отстойником Бортичской станции аэрации г. Киева*

$k, \%$	$Q, \text{ м}^3/\text{ч}$	$\text{PO}_4^{3-}, \text{ мг}/\text{дм}^3$	$R_{\text{PO}_4^{3-}}, \%$	$\text{NH}_4^+, \text{ мг}/\text{дм}^3$	$R_{\text{NH}_4^+}, \%$	$\text{ООУ}, \text{ мг}/\text{дм}^3$	$R_{\text{ООУ}}, \%$
6	0,0167	1,5	93,5	1,8	93,9	0,5	98,5
12	0,0167	1,25	94,6	1,6	94,5	0,47	98,6
18	0,0167	1,0	95,7	1,1	96,2	0,42	98,7
24	0,0167	1,0	95,7	1,05	96,4	0,38	98,9
30	0,0167	1,0	95,7	1,25	95,7	0,35	98,9
36	0,0167	1,0	95,7	1,35	95,3	0,34	99,0
42	0,0167	0,75	96,7	1,7	94,1	0,32	99,0
48	0,0167	0,5	97,8	1,8	93,8	0,28	99,1
54	0,0167	0,5	97,8	1,9	93,5	0,36	98,9
60	0,0167	0,5	97,8	3,25	88,8	0,47	98,5
66	0,0156	0,5	97,8	3,65	87,4	0,69	97,9
72	0,0109	0,5	97,8	4,25	85,3	2,14	93,4

Как видно из полученных данных, с увеличением  $k$  до 70% повысилась  $R_{\text{PO}_4^{3-}}$  и при  $k \geq 48\%$  составляла 97,8%, что соответствует содержанию фосфат-ионов в пермеате, равному 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. В то же время  $R_{\text{NH}_4^+}$  возрастала на 2,5% относительно первоначальных значений с последующим снижением на 11,1% при  $k > 24\%$ . Полученные отличия приведенных выше значений согласуются с капиллярно-фильтрационной моделью селективной мембранной проницаемости, согласно которой мембрана эффективнее задерживает ионы с большей способностью к гидратации, которую можно оценить по теплоте гидратации ( $\Delta H$ ) [9]. Для фосфат-ионов и ионов аммония данная величина составляет соответственно 1284,1 и 132,8 Дж/г-ион. Одновременно происходит



очистка и от других примесей, в том числе и органических, количество которых оценивали по содержанию общего органического углерода (ООУ) в воде. Так, при  $k \leq 48\%$   $R_{\text{ООУ}}$  увеличивалась от 98,5 до 99,1%, что являлось следствием формирования слоя поллютантов на поверхности мембраны – возникает дополнительный барьер для других примесей. Дальнейший отбор пермеата до 65% приводил к снижению задерживания ООУ вследствие влияния концентрационной поляризации, что подтверждается значениями производительности ( $Q$ ) рулонного элемента: при  $k < 65\%$   $Q$  мембраны не изменялась и составляла 0,0167 м<sup>3</sup>/ч, при  $k = 65\%$  снижалась на 6,5% и при  $k > 65\%$  – на 35%.

Исследование влияния величины отбора пермеата на обратноосмотическую очистку воды, отобранной после первичных отстойников БСА г. Киева, свидетельствует о более полном извлечении фосфат-ионов (при  $k < 60\%$ ,  $R \sim 99,0$ ) (табл. 2).

*Таблица 2. Влияние коэффициента отбора пермеата на производительность рулонного элемента и задерживающую способность мембраны при очистке воды, отобранной после первичных отстойников Бортнической станции аэрации г. Киева*

$k, \%$	$Q, \text{ м}^3/\text{ч}$	$\text{PO}_4^{3-}, \text{ мг}/\text{дм}^3$	$R_{\text{PO}_4^{3-}}, \%$	$\text{NH}_4^+, \text{ мг}/\text{дм}^3$	$R_{\text{NH}_4^+}$
6	0,0164	<0,25	99,2	4,0	92,6
12	0,0164	<0,25	99,2	3,95	92,7
18	0,0164	<0,25	99,2	3,6	93,3
24	0,0164	<0,25	99,2	3,6	93,3
30	0,0164	<0,25	99,2	3,95	92,7
36	0,0164	<0,25	99,2	4,35	91,9
42	0,0164	<0,25	99,2	4,35	91,9
48	0,0164	<0,25	99,2	4,35	91,9
54	0,0164	0,3	99,1	4,35	91,9
60	0,0164	0,3	99,1	4,8	99,1
66	0,0133	0,5	98,4	5,65	89,5
72	0,0049	0,75	97,6	5,9	89,1

При дальнейшем увеличении коэффициента отбора до 70% вследствие усиления концентрационных явлений задерживающая спо-



способность мембраны относительно фосфат-ионов снижается на 1,5%. Извлечение ионов аммония из воды после первичных отстойников проходило аналогично описанному выше для воды, отобранной перед первичными отстойниками. Отличия в значениях задерживающей способности мембраны по отношению к различным ионам объясняется тем, что при отстаивании воды часть взвешенных веществ удалась и практически не оказывала влияния на процесс обратноосмотического фильтрования. Отметим, что производительность мембраны при очистке данной воды была также, как в предыдущем случае, практически постоянной (до  $k < 65\%$ ) и составляла  $0,0164 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Дальнейший отбор пермеата привел к снижению  $Q$  на 18,9% при  $k = 65\%$  и на 70,1% при  $k = 70\%$ , что делает нецелесообразным применение данной мембраны для очистки воды при отборе пермеата, превышающем 65%.

**Выводы.** Изучена возможность очистки воды от фосфат-ионов в диапазоне исходных концентраций  $10 - 490 \text{ мг/дм}^3$  обратным осмосом низкого давления с применением мембран ESPA-1 и TFC-75. Показано, что их использование обеспечивает дефосфатирование сточных вод г. Киева до ПДК на сброс в комплекс сооружений систем водоотведения при отборе пермеата не более 65 – 70%. При исходном содержании фосфатов, превышающем  $350 \text{ мг/дм}^3$ , необходима предмембранная обработка воды.

**Резюме.** Досліджено робочі характеристики зворотноосмотичних мембран низького тиску ESPA-1 та TFC-75 при очищенні водних розчинів від фосфатів у діапазоні концентрацій  $10 - 490 \text{ мг/дм}^3$ . Показано, що при незначній відмінності селективності даних мембран по відношенню до фосфат-іонів, питома продуктивність мембрани ESPA-1 значно перевищує таку мембрани TFC-75.

*O.O. Seminskaya, M.N. Balakina, D.D. Kucheruk, V.V. Goncharuk*

## COMPARISON OF REVERSE OSMOSIS MEMBRANES CHARACTERISTICS BY WATER TREATMENT FROM PHOSPHATES

### Summary

The comparison of low pressure reverse osmosis membranes characteristics ESPA-1 and TFC-75 by aqueous solutions treatment from phosphates in the

concentration range 10,3 – 490 mg/dm<sup>3</sup> is carried out. It is shown that small differences in selectivity of these membranes relative to phosphate ion specific membrane productivity of ESPA-1 is much higher than that of the membrane TFC-75.

#### Список использованной литературы

- [1] *Хенце М., Армозс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э.* Очистка сточных вод. – М.: Мир, 2006. – 480 с.
- [2] *Podorvan N.I., Globa L.I., Kulikov N.I., Gvozdyak P.I.* // J. Water Chem. and Technol. – 2004. – **26**, N 6. – P. 44 – 54.
- [3] *Первов А.Г.* Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. – М.: МГСУ, 2009. – 232 с.
- [4] *Свиццов А.А.* Введение в мембранную технологию. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 208 с.
- [5] *Vaker R.W.* Membrane Technology and Applications. – [3<sup>rd</sup> ed.]. – Chichester: John Wiley and Sons Ltd, 2012. – 588 p.
- [6] *Мембранные элементы серии ESPA.* – Каталог "Со HYDRANAUTICS", 2000. – 8 с.
- [7] *Каталог* фирмы "GE Osmonics Desal." – Minnetoka: GE Osmonics Desal., 2001. – 207 p
- [8] *Басова Е.М., Иванов В.М.* // Вест. Моск. ун-та. – 2012. – **53**, №3. – С. 165 – 180
- [9] *Кочаров Р.Г.* Теоретические основы обратного осмоса /Учеб. пос. – М.: РХТУ им. Менделеева, 2007. – 143 с.

Поступила в редакцию 20.05.2015 г.