

УДК 628.1.033+66.067.124

Т.Ю. Дульнева

## ЗНИЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ІОНІВ $\text{Ca}^{2+}$ У ВОДІ УЛЬТРА- І НАНОФІЛЬТРАЦІЙНИМИ КЕРАМІЧНИМИ МЕМБРАНАМИ

The main regularities of processes of water purification from  $\text{Ca}^{2+}$  ions using ultra- and nanofiltration ceramic membranes, in particular, the influence of the operating pressure, the duration of the experiments, the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the original solution and its temperature to reduce the content of these ions in the filtrate were identified. The cleaning process of the model solution  $\text{CaCl}_2$  was carried out on an experimental installation of baromembranes using ultra- and nanofiltration tubular membranes of ceramic oxide (produced in Germany). By the experimental results characteristics of ceramic membranes: retention coefficient  $R$  (%) of ions  $\text{Ca}^{2+}$  and specific productivity  $J_v$  ( $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ) of membrane were calculated. It has been established that on these results the processes of water purification from  $\text{Ca}^{2+}$  ions ultra- and nanofiltration ceramic membranes is advantageously carried out at a pressure of respectively 0,6 and 1,0 МПа. It was studied that for such membranes with increasing concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  accordingly to 90,0 and 120,0  $\text{mg}/\text{dm}^3$  retention coefficient of these ions was reduced to 22,2 and to 83,33 %. And specific productivity membranes remained almost unchanged. Lowering the temperature of the feed solution  $\text{CaCl}_2$  resulted in a decrease in the specific productivity of the membrane, which is associated with a decrease in solution viscosity and without affecting the degree of its purification from  $\text{Ca}^{2+}$ . It was concluded that studies have shown the high efficiency of water purification from  $\text{Ca}^{2+}$  using ceramic nanofiltration membranes compared with ultrafiltration. On the basis of obtained results, use of ceramic nanofiltration membranes in the first stage water softening, for example, prior to ion exchange to ensure boilers CHP, heating systems and boilers feeding was suggested.

**Keywords:** ceramic membranes, calcium, ultrafiltration, nanofiltration, degree of purification, specific productivity.

### Вступ

Твердість води є важливим показником, який багато в чому визначає її якість і залежить від кількості розчинених у ній солей кальцію та магнію. Для більшої частини території України характерна тверда вода з вмістом у ній солей кальцію та магнію, що перевищують 6,0  $\text{мг-екв}/\text{дм}^3$  [1]. Варто зазначити, що гранично допустима концентрація цих солей для фізично повноцінної питної води становить 6,0–10,0  $\text{мг-екв}/\text{дм}^3$  [2]. У той самий час вода для спеціальних технологічних потреб (живильна вода парових котлів ТЕЦ, тепломереж і бойлерів будинків) повинна відповідати солевмісту на рівні 0,01–0,02  $\text{мг-екв}/\text{дм}^3$  [3].

Тому для вирішення зазначених проблем необхідне зниження твердості води, зокрема, зменшення вмісту в ній іонів  $\text{Ca}^{2+}$  до необхідних норм відповідно до її призначення.

З огляду на аналіз науково-технічної літератури, на сьогодні для одержання глибокопом'якшеної води існують різні методи, найефективнішими з яких вважаються іонний обмін [4], двоступеневі системи  $\text{Na}$ -катионування та зворотного осмосу [1, 3], а також нанофільтрація на полімерних мембранах [5].

Однак застосування іонообмінних методів зіштовхується із проблемою утилізації регенераційних розчинів, яка являє серйозну екологічну небезпеку, а також вимагає високих експлуатаційних витрат на інгібітори, солі, миючі розчини. Крім того, існує проблема регенерації зворотноосмотичних та нанофільтраційних мембран.

На сьогодні в промислово розвинених країнах світу знайшли широке використання для очищення води баромембранні методи на основі керамічних мембран (мікро-, ультра- і нанофільтрація), що пов'язано, насамперед, з їх високою ефективністю й економічністю [6]. Порівняно з ацетилцелюлозними (I покоління) і поліамідними (II покоління) керамічні мембрани мають низку таких переваг [7]:

- хімічна стійкість до розчинів і сумішей, що фільтруються, незалежно від значення їх рН, до розчинників та окислювачів;
- термостійкість, що визначається умовами виготовлення мембран;
- стійкість до дії мікроорганізмів;
- тривалий строк їх експлуатації.

Зазначені властивості керамічних мембран визначають простоту їх регенерації та дезінфекції, можливість роботи при високій температурі, а також із сильнозабрудненими

рідинами. Строк експлуатації таких мембран доволі тривалий (8–10 років).

### Постановка задачі

Метою роботи є визначення основних закономірностей процесів очищення води від іонів  $\text{Ca}^{2+}$  ультра- і нанофільтраційними керамічними мембранами, зокрема, впливу робочого тиску, тривалості експериментів, концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у вихідному розчині та його температури на зниження вмісту цих іонів у фільтраті.

### Методика експерименту

В експериментах були використані модельні розчини солі  $\text{CaCl}_2$ , які містили 60,0–120,0 мг/дм<sup>3</sup> іонів  $\text{Ca}^{2+}$ . Концентрацію іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у вихідному розчині та фільтраті визначали відповідно до методики [8].

Процес очищення модельного розчину  $\text{CaCl}_2$  здійснювали на дослідній баромембранній установці, яка працювала в проточно-рециркуляційному режимі [9].

У дослідній установці застосовували ультра- і нанофільтраційні трубчасті мембрани з оксидної кераміки (виробництво Німеччини) із середнім діаметром пор в активному шарі відповідно 3,0 і 0,9 нм. Робоча внутрішня поверхня кожної мембрани становила  $2,29 \cdot 10^{-3}$  і  $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$  відповідно, а зовнішній і внутрішній діаметр трубок – 10,0 і 7,0 мм.

За результатами експериментів були розраховані розділові характеристики керамічних мембран: коефіцієнт затримки  $R$  (%) іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і питома продуктивність  $J_v$  (м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год) мембрани [10].

Коефіцієнт затримки  $R$  і питому продуктивність  $J_v$  мембрани визначали, відповідно, за формулами:

$$R = \left( \frac{1 - C''}{C'} \right) 100 \%,$$

$$J_v = \frac{\Delta q}{S \Delta t},$$

де  $C'$  – концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у вихідному розчині, мг/дм<sup>3</sup>;  $C''$  – концентрація цих іонів в очищеному розчині, мг/дм<sup>3</sup>;  $\Delta q$  – об'єм

пермеату, що пройшов крізь мембрану, дм<sup>3</sup>;  $S$  – площа мембрани, м<sup>2</sup>;  $\Delta t$  – тривалість процесу, год.

### Результати та їх обговорення

Як видно з рис. 1, зі збільшенням робочого тиску від 0,1 до 0,8 МПа (крива 1) і від 0,4 до 1,4 МПа (крива 2) при концентрації у вихідному розчині іонів  $\text{Ca}^{2+}$  70,0–75,0 мг/дм<sup>3</sup> і тривалості експерименту три години спостерігалося їх зниження у фільтраті до 21,5 і 80,3 % відповідно для ультра- та нанофільтраційної керамічних мембран, що пов'язано з підвищенням процесу проходження крізь них іонів  $\text{Ca}^{2+}$  внаслідок збільшення потоку розчину, що очищувався. При цьому відбувалося підвищення питомої продуктивності цих мембран (рис. 1, криві 1', 2') у результаті зростання рушійної сили процесів – тиску. З огляду на отримані результати, процеси очищення води від іонів  $\text{Ca}^{2+}$  ультра- та нанофільтраційної керамічними мембранами доцільно здійснювати при тиску 0,6 і 1,0 МПа відповідно.

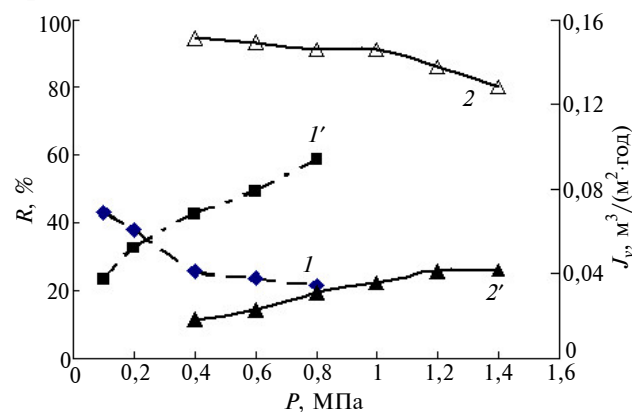


Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримки  $R$  (1, 2) та питомої продуктивності мембрани  $J_v$  (1', 2') від тиску  $P$ . Концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у вихідному розчині, мг/дм<sup>3</sup>: 70,0 – ультрафільтраційна мембрана (1, 1'); 75,0 – нанофільтраційна мембрана (2, 2')

Встановлено, що для ультра- (рис. 2, а) і нанофільтраційної (рис. 2, б) керамічних мембран зі збільшенням концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  від 60,0 до 90,0 і 120,0 мг/дм<sup>3</sup> відповідно при робочому тиску 0,6 і 1,0 МПа значення  $R$  зменшувалося від 24,0 до 22,2 % (крива 1) і від 90,0 до 83,33 % (крива 2). Погіршення за цих умов затримуючої здатності мембран до іонів  $\text{Ca}^{2+}$  можна пояснити посиленням впливу їх кон-

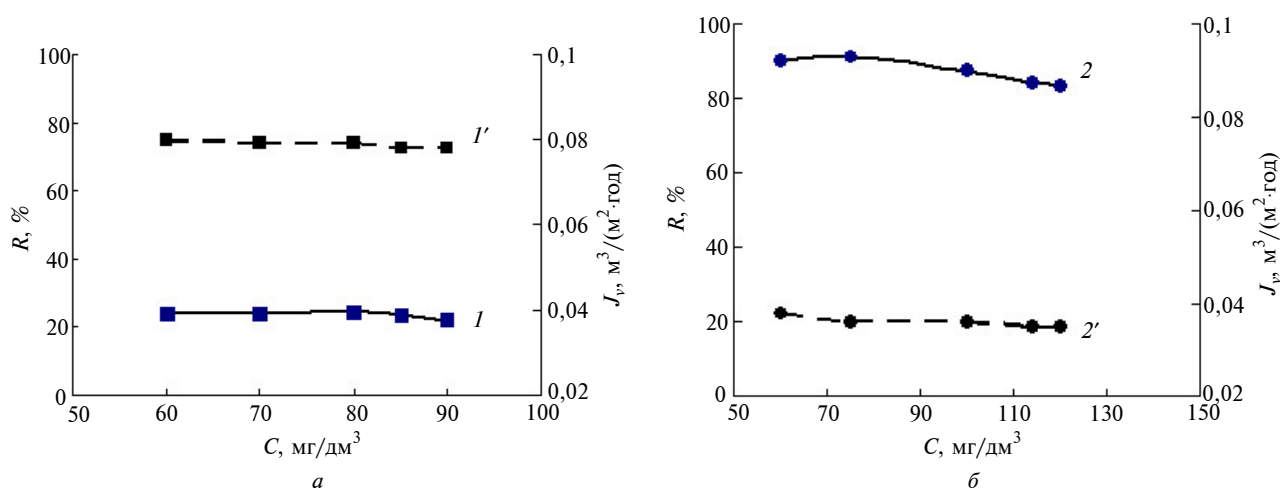


Рис. 2. Залежність значень  $R$  (1, 2) і  $J_v$  мембран (1', 2') від концентрації  $C$  іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у вихідному розчині: а – ультрафільтраційна мембрана,  $P=0,6$  МПа; б – нанофільтраційна мембрана,  $P=1,0$  МПа

центраційної поляризації, при цьому питома продуктивність мембран майже не змінювалася (криві 1', 2').

свідчать результати досліджень, максимальний ступінь очищення розчину  $\text{CaCl}_2$  ультрафільтраційною мембраною при вихідній концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$   $80,0 \text{ мг/дм}^3$  і робочому тиску  $0,6$  МПа було досягнуто після однієї години роботи установки і становив  $24,4$  % (рис. 3, крива 1). Після п'яти годин роботи значення  $R$  і  $J_v$  мембрани залишалися практично стаціонарними. Аналогічні закономірності отримані для нанофільтраційної керамічної мембрани (рис. 3, криві 2, 2'). Відмінною рисою цієї мембрани було те, що вона затримувала

ла на  $92,42$  % іони  $\text{Ca}^{2+}$  (рис. 3, крива 2) при меншому значенні  $J_v$  (рис. 3, крива 2').

У таблиці наведено результати впливу температури ( $T$ ) на ступінь очищення розчину ( $\text{CaCl}_2$ ) від іонів  $\text{Ca}^{2+}$  нанофільтраційною керамічною мембраною при  $P=1,0$  МПа,  $\text{pH}=6,04$  і  $\tau=1,5$  год. Зниження температури вихідного розчину  $\text{CaCl}_2$  від  $40,0$  до  $10,0$  °С призводило до зменшення питомої продуктивності мембрани від  $0,039$  до  $0,018 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , що пов'язано із зменшенням густини розчину [11, 12], практично не впливаючи на ступінь його очищення від іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

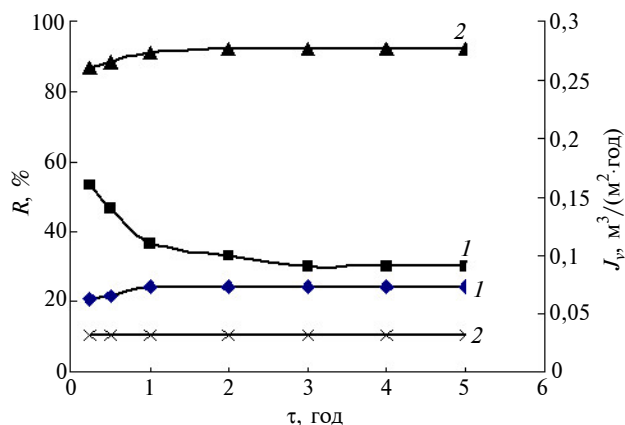


Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримки  $R$  (1, 2) і питомої продуктивності мембрани  $J_v$  (1', 2') від часу  $\tau$ . Концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$  у вихідному розчині,  $\text{мг/дм}^3$ :  $80,0$  – ультрафільтраційна мембрана ( $P=0,6$  МПа) (1, 1');  $100,0$  – нанофільтраційна мембрана ( $P=1,0$  МПа) (2, 2')

Таблиця. Вплив температури вихідного розчину  $\text{CaCl}_2$  з концентрацією іонів  $\text{Ca}^{2+}$   $88,2 \text{ мг/дм}^3$  на розділові характеристики нанофільтраційної мембрани

$T$ , °С	$C \text{ Ca}^{2+}$ , $\text{мг/дм}^3$	$J_v$ , $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$	$R$ , %
10,0	6,68	0,018	92,4
16,0	7,40	0,020	91,6
32,0	8,00	0,036	91,0
40,0	7,55	0,039	91,4

Варто зазначити, що процес очищення води від іонів  $\text{Ca}^{2+}$  супроводжувався значним накопиченням їх у концентраті. Тому такий концентрат, що містить іони  $\text{Ca}^{2+}$ , після зневоднення може бути використаний у виробництві будівельних матеріалів, наприклад, цементу.

## Висновки

Проведені дослідження свідчать про високу ефективність очищення води від іонів  $\text{Ca}^{2+}$  керамічними нанофільтраційними мембранами порівняно з ультрафільтраційними. Визначено вплив різних чинників (робочого тиску, тривалості процесу, температури вихідного розчину і концентрації в ньому іонів  $\text{Ca}^{2+}$ ) на розділові характеристики цих мембран.

З огляду на отримані результати, процеси очищення води від іонів  $\text{Ca}^{2+}$  ультра- та нанофільтраційною керамічними мембранами доцільно здійснювати при тиску 0,6 і 1,0 МПа відповідно. Встановлено, що для таких мембран зі збільшенням концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$  відповідно до 90,0 і 120,0 мг/дм<sup>3</sup> значення коефіцієнта затримання цих іонів зменшувалося від 24,0 до 22,2 % і від 90,0 до 83,33 %. При цьому питома

продуктивність мембран майже не змінювалася. Зниження температури вихідного розчину  $\text{CaCl}_2$  від 40,0 до 10,0 °С призвело до зменшення питомої продуктивності мембрани від 0,039 до 0,018 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год), що пов'язано із зменшенням густини розчину, практично не впливаючи на ступінь його очищення від іонів  $\text{Ca}^{2+}$ .

На основі одержаних результатів запропоновано використовувати керамічні нанофільтраційні мембрани на першій стадії зменшення твердості води, наприклад, перед іонним обміном для забезпечення парових котлів ТЕЦ, підживлення тепломереж і бойлерів.

У подальших дослідженнях планується дослідити доцільність використання нанофільтраційних керамічних мембран для очищення реальних зразків жорстких підземних вод до фізіологічно обгрунтованого рівня вмісту кальцію (50,0–75,0 мг/дм<sup>3</sup>) у питній воді [2].

## Список літератури

1. Гончарук В.В. Наука о воде. – К.: Наук. думка, 2010. – 512 с.
2. Гончарук В.В. Концепция выбора перечня показателей и их нормативных значений для определения гигиенических требований и контроля за качеством питьевой воды в Украине // Хим. и технол. воды. – 2008. – Спец. выпуск, ч. II. – С. 52–111.
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. Первов А.Г., Бондаренко В.И., Жабин Г.Г. Применение комбинированных систем обратного осмоса и ионного обмена для подготовки питательной воды паровых котлов // Энергосбер. и водоподготовка. – 2004. – № 5. – С. 25–28.
5. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2005. – 400 с.
6. V.V. Goncharuk et al., "Watertreatment by baromembrane methods on ceramic membranes", J. Water Chem. and Technol., vol. 31, no. 6, pp. 688–702, 2009.
7. Перспективы развития фундаментальных и прикладных исследований в области физики, химии и биологии воды / Под ред. В.В. Гончарука. – К.: Наук. думка, 2011. – 408 с.
8. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990. – 400 с.
9. T.Yu. Dulneva et al., "Cleaning of waste water from direct dyes by the ultra- and nanofiltration ceramic membranes", J. Water Chem. and Technol., vol. 35, no. 4, pp. 298–306, 2013.
10. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 144 с.
11. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчеты. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
12. F.A.G. Mattheus et al., "Effect of feed temperature and flow rate on permeate flux in spiral wound reverse osmosis systems", Desalination, vol. 144, pp. 367–372, 2002.