

УДК 66.081.6+628.16

**М. В. Коновальчик, канд. техн. наук, В. В. Лихачева, канд. техн. наук,  
О. Ю. Ятченко**

**Автомобильно-дорожный институт  
ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка**

## **ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ И УВЕЛИЧЕНИЕ СРОКА СЛУЖБЫ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Очистка воды с помощью обратного осмоса является перспективным направлением водоподготовки. В процессе эксплуатации рулонные мембранные элементы подвергаются загрязнению, вследствие чего их срок службы сокращается. Предлагается увеличить продолжительность эксплуатации мембран путем восстановления, за счет промывки пульсирующим потоком раствора кислоты (использовался промывочный раствор лимонной кислоты). Данный метод позволяет ускорить разрушение слоя осадка загрязнений и практически не оказывает влияния на селективность мембран.*

**Ключевые слова:** обратный осмос, рулонные мембранные элементы, обратная промывка, восстановление мембран, пульсационная промывка, кавитация, пермеат, ретенат

### **Введение**

Загрязнение поверхности мембран является основной проблемой при эксплуатации обратноосмотических установок для очистки воды. Особенно актуальным является вопрос сохранения и восстановления эффективных и широко распространенных рулонных обратноосмотических мембранных элементов, конструкция которых исключает механическое удаление загрязнений.

**Цель исследования:** анализ способов сохранения рулонных обратноосмотических мембран, и выбор эффективного способа восстановления их производительности без уменьшения селективных свойств.

### **Изложение основного материала**

За период эксплуатации обратноосмотических установок их мембранные элементы подвергаются загрязнению суспендированными либо малорастворимыми соединениями, которые присутствуют в питательной воде. Чаще всего это отложения карбоната кальция, сульфата кальция, оксидов металлов, кремниевой кислоты, а также органические и биологические отложения.

Природа и скорость образования отложений зависит от состава питательной воды и эксплуатационных условий. Отложения приводят к снижению производительности мембранного элемента за весьма непродолжительный промежуток времени. Контроль основных технологических параметров работы обратноосмотической установки является важным для своевременного обнаружения начала образования различных отложений на поверхности мембран [1].

Эффективным и наиболее распространенным способом обеспечения стабильной работы обратноосмотических мембран является предварительная обработка исходной воды. Этапы предварительной обработки используются для предотвращения преждевременного разрушения мембран, для минимизации их загрязнения, а также для предотвращения роста бактерий на мембранах и внутри них.

Системы обратного осмоса не являются устройствами для удаления взвешенных частиц и быстро загрязняются. Для правильной работы систем обратного осмоса дисперсность

взвешенных частиц в питательной воде не должна превышать 5–10 мкм, и для предварительной очистки питательной воды могут использоваться различные физические и химические методы [2].

Фильтрация является наиболее распространенным этапом предварительной обработки для уменьшения загрязнения мембраны твердыми частицами. Для повышения эффективности удаления взвешенных веществ используются смешанные антрацито-кварцевые загрузки, активированный уголь, макропористые смолы и т. п., в зависимости от конкретного применения и соответствующих экономических соображений [2, 3].

Если питательная вода с высокой концентрацией взвешенных частиц коллоидной степени дисперсности обрабатывается с использованием обратного осмоса, возникает необходимость удаления указанных частиц. Коагуляция обеспечивает нейтрализацию зарядов на поверхности частиц и дестабилизирует суспензию, так что медленное перемешивание на стадии флокуляции обеспечивает агрегацию частиц и улучшает их удаление посредством седиментации и фильтрации [4].

Доступен ряд вариантов химических методов для контроля образования химических осадков, отложения которых происходят внутри и на внешней поверхности обратноосмотической мембраны.

Для предотвращения образования накипи гидроксидов и карбонатов в зависимости от произведения растворимости накипеобразующих соединений используется корректировка pH питательной воды в пределах от 5,0 до 6,5.

При поддержании pH питательной воды от 4 до 1 обеспечивается защита мембраны от разрушения путем гидролиза, что является дополнительным преимуществом, однако регулировка pH питательной воды не эффективна для предотвращения образования отложений фторидов и сульфатов кальция ( $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaSO}_4$ ), поэтому требуется применение дополнительных мероприятий [5].

Гексаметафосфат натрия действует как средство, образующее растворимые комплексы, которые удерживают соли кальция, магния и железа в растворе. Гексаметафосфат натрия широко используется в установках обратного осмоса, особенно для ингибирования осаждения сульфата кальция [2].

Окисленные формы железа и марганца могут откладываться на мембранах обратного осмоса в виде частиц, коллоидов или слоев слизи и могут вызывать серьезное повреждение мембран. Для их предотвращения чаще всего применяют аэрацию, ионный обмен, умягчение исходной воды.

Аэрация. Аэрацию можно использовать для окисления железа и марганца до нерастворимого гидроксида железа и оксида марганца. Для окисления 1 мг/дм<sup>3</sup> железа требуется 0,14 мг/дм<sup>3</sup> кислорода, а для 1 мг/дм<sup>3</sup> марганца необходимо 0,24 мг/дм<sup>3</sup> кислорода. Растворимое железо легко окисляется посредством аэрации, а для эффективного окисления марганца требуется каталитический эффект контакта с предварительно осажденным оксидом марганца.

Железо и марганец могут быть удалены ионным обменом. При использовании ионообменного удаления железа и марганца необходимо позаботиться о том, чтобы предотвратить окисление растворимых форм железа и марганца с целью ограничения загрязнения ионообменного слоя.

Железо и марганец также могут быть удалены путем осаждения известью и кальцинированной содой. Железо окисляется до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а марганец – до гидроксида марганца. Для повышения эффективности осаждения используется флокуляция перед подачей на аппараты обратного осмоса [4].

При длительном отключении установки обратного осмоса на мембранах может появляться бактериальная слизь. Увеличение микробного загрязнения и перемещение разлагающих бактерий через мембрану обратного осмоса для колонизации и пролиферации внутри

мембраны (в частности, при износе мембраны) также может происходить и во время работы систем обратного осмоса. Чтобы противодействовать микробному росту и биологическому загрязнению мембран, необходимо обеззараживание питательной воды [6].

Несмотря на предварительную обработку исходной воды, установки обратного осмоса требуют периодической очистки и промывки. Регулярная очистка увеличит срок службы мембраны и сохранит номинальную производительность мембраны [2, 6].

Очистка или промывка мембранных элементов обычно осуществляется со стороны подачи, поскольку обратный поток или обратная промывка могут привести к необратимому повреждению мембранных модулей.

Процедуры очистки обычно рекомендуется выполнять в следующих случаях:

- при изменении канала концентрата на 50 % от нормального рабочего уровня;
- если расход концентрата или пермеата уменьшается более чем на 5 % при постоянной температуре и условиях давления;
- перепады давления мембранного модуля увеличиваются на 50 % [2].

Если один цикл очистки не может улучшить производительность, следует выполнить дополнительные циклы очистки. Если очистка не удалась, необходимо определить причины загрязнения и принять правильные меры, прежде чем приступать к работе с мембранными элементами.

В результате проведения экспериментальных исследований было установлено, что максимальной эффективности восстановления обратноосмотических мембранных элементов можно достичь путем их промывки раствором лимонной кислоты (концентрацией 4–7 г/дм<sup>3</sup>). Если предположить, что движение промывочной жидкости в канале концентрата приближено к ламинарному, то удаление образовавшегося осадка целесообразно интенсифицировать, применяя различные способы промывки, например обратную промывку или пульсационный режим. Обратная промывка может быть реализована различными способами, например, в [7] описывается двухстадийная обратная промывка мембранных элементов: 1) при высокой скорости потока за относительно короткий промежуток времени для разбавления (размягчения) слоя; 2) при низкой (по сравнению с первой стадией) скорости, которая постепенно снижается во времени.

Учитывая то, что при загрязнении происходит блокирование пор мембраны, были выполнены эксперименты с использованием обратной (со стороны пермеата) промывки мембранных элементов и пульсационной (разной частоты) промывки со стороны концентрата. Производительность восстановленных (указанными выше способами) мембранных элементов была измерена.

В данной работе исследовались мембраны марки Dow FILMTEC TW30-1812-50 (рисунок 1), с характеристиками, представленными в таблице 1 [8]. Зависимость производительности данных мембран по пермеату от давления и температуры представлены на рисунках 2 и 3.

Мембраны искусственно загрязняли, пропуская сквозь них водопроводную воду с общим солесодержанием до 720 мг/дм<sup>3</sup> и жесткостью 6,8–7 мг·эquiv/дм<sup>3</sup> (характерными для нашего города) в течение 48 часов на лабораторной установке (рисунок 4).

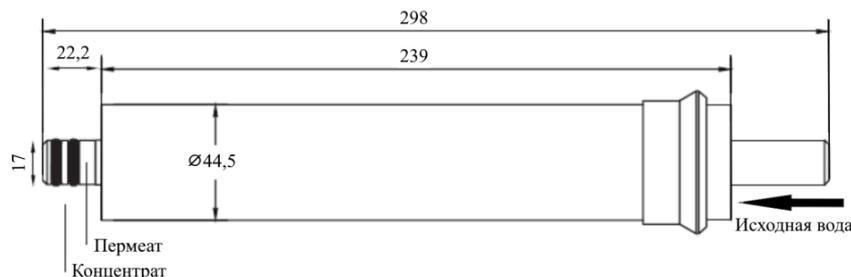


Рисунок 1 – Мембранный элемент Dow FILMTEC TW30-1812-50 (размеры в мм) [8]

Таблица 1 – Характеристики мембраны марки Dow FILMTEC TW30-1812-50

Тип мембраны	Полиамидный тонкопленочный композит
Максимальная рабочая температура	113 °F (45 °C)
Максимальное рабочее давление	150 psig (10 бар)
Номинальная производительность	50 галлон/сут (7,9 дм <sup>3</sup> /ч)
Диапазон pH рабочего режима	2...11
Максимальное значение показателя SDI	5
Максимальное содержание свободного хлора	< 0,1 мг/дм <sup>3</sup>

Промывка мембранных элементов выполнялась как со стороны концентрата, так и со стороны пермеата при температуре 35 °С двумя способами: 1) обратной промывкой потоком пермеата при длительности циклов промывки и рабочего режима 1:5, 1:10 и 1:20 (с длительностью промывки 60; 30 и 15 секунд соответственно), а также с последующим ступенчатым уменьшением давления в циклах; 2) промывкой пульсирующим потоком раствора лимонной кислоты (со стороны ретентата) с концентрацией от 4,5 до 5,5 г/дм<sup>3</sup>, с увеличением давления до шести раз (в сравнении с начальным), однако не превышая значения 0,3 МПа. Пульсирующий поток разной, изменяющейся частоты (за счет применения самодельного генератора импульсов) частично инициирует образование кавитационных эффектов, которые ускоряют разрушение слоя осадка загрязнений, что практически не сказывается на селективности мембран.

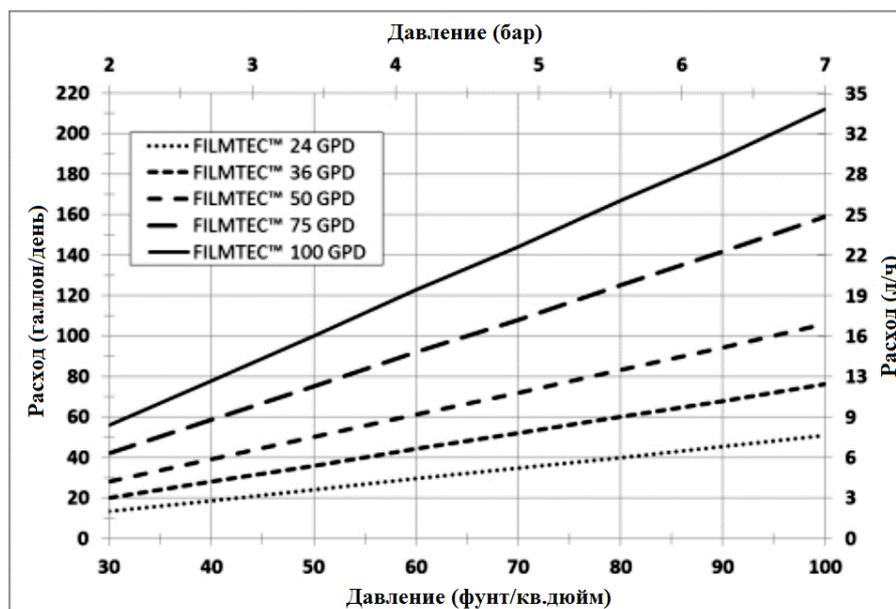


Рисунок 2 – Влияние давления на производительность мембран по пермеату (постоянная температура и выход по пермеату) [8]

Удельный поток через мембрану до и после ее восстановления определялся по формуле:

$$J_w = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi), \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}), \quad (1)$$

где  $A$  – коэффициент проницаемости воды для данной мембраны, величина которого зависит от коэффициентов растворимости и диффузии воды через мембрану;

$\Delta P$  – приложенное давление;

$\Delta \pi$  – перепад осмотического давления на мембране, бар.

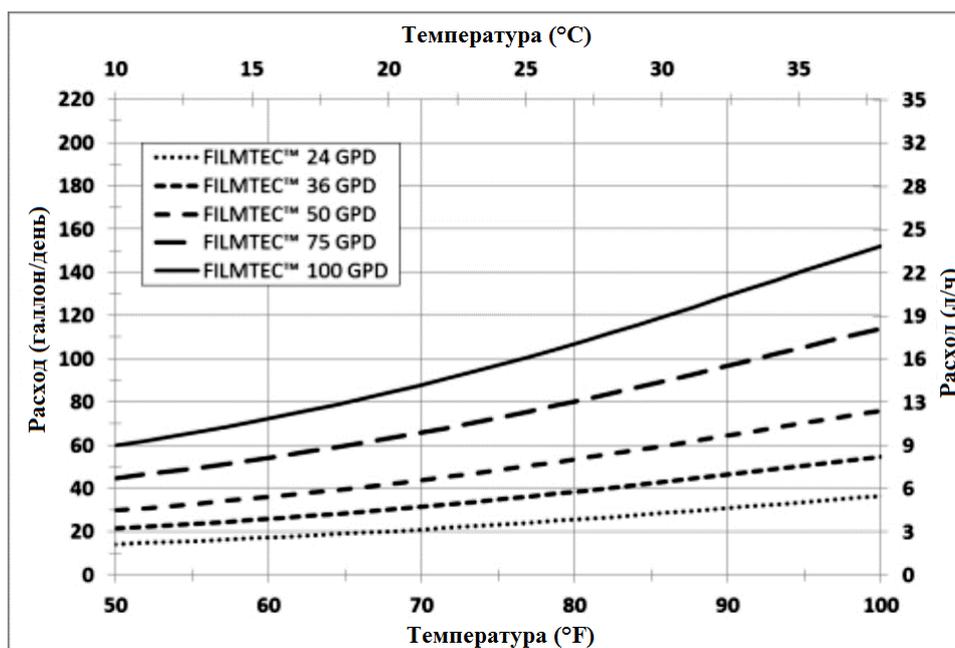


Рисунок 3 – Влияние температуры на производительность мембран по пермеату (постоянная температура и выход по пермеату) [8]

Таким образом, поток очищенной воды через обратноосмотические мембраны  $J_w$  в первую очередь зависит от разницы приложенного давления и осмотического давления на мембране. При этом осмотическое давление прямо пропорционально общему содержанию исходной воды:

$$\pi = R \cdot T \cdot C, \text{ бар}, \quad (2)$$

где  $\pi$  – осмотическое давление, бар;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура, К;

$C$  – концентрация, мг/дм<sup>3</sup>.

Принято считать, что на каждые 100 мг/дм<sup>3</sup> твердых веществ, растворенных в воде, приходится приблизительно 0,07 бар (1 psi) осмотического давления.

Поскольку содержание пермеата достаточно низкое, а его давление несколько выше атмосферного, то осмотическим давлением со стороны пермеата обычно пренебрегают при обессоливании пресных и солоноватых вод.

Удельная солепроницаемость (т. е. проницаемость растворенных твердых веществ) мембраны  $J_s$ , описывается выражением:

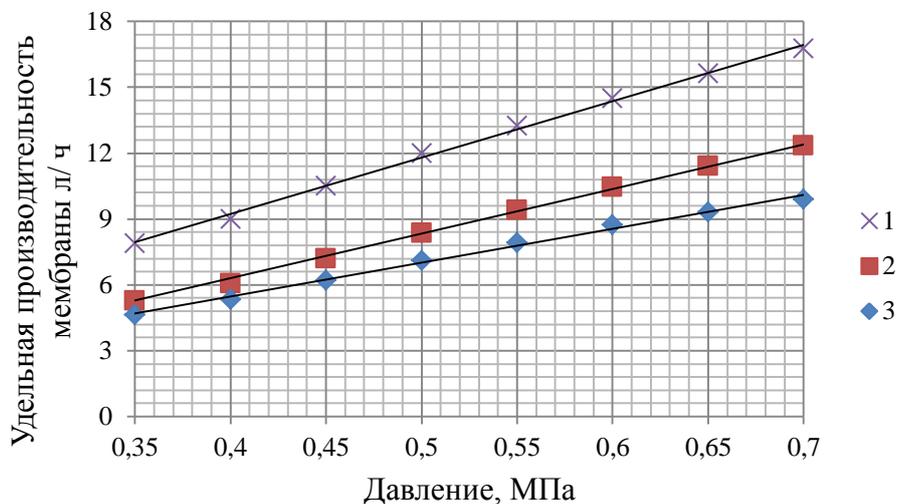
$$J_s = B \cdot \Delta C, \%, \quad (3)$$

где  $B$  – коэффициент проницаемости для определенного растворенного вещества для данной мембраны, величина которого зависит от коэффициентов растворимости и диффузии этого растворенного вещества через мембрану;

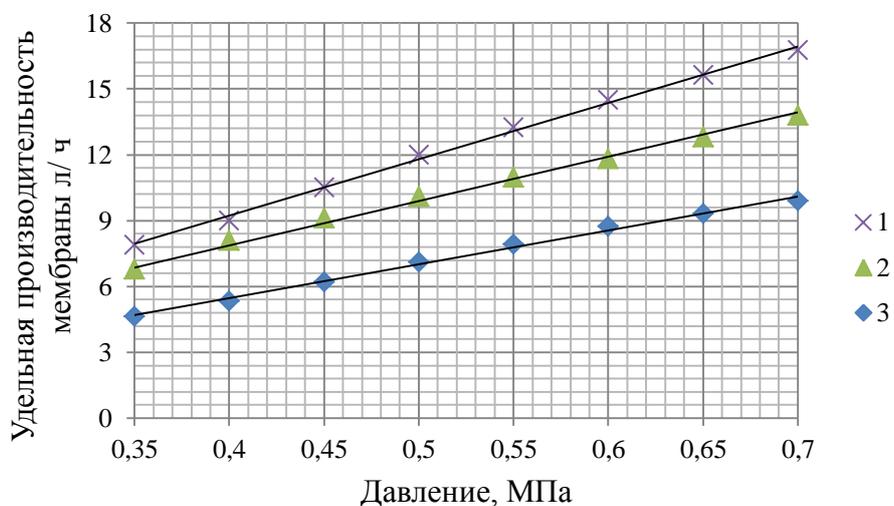
$\Delta C$  – разность концентраций определенного растворенного вещества по обе стороны мембраны ( $\Delta C = C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}$ ), мг/дм<sup>3</sup>.

Очевидно, что в первую очередь поток проходящего через мембрану определенного растворенного вещества напрямую зависит от его концентрации на каждой стороне мембраны и практически не зависит от разности давлений на мембране.

Измерения проводились для трех мембранных элементов и полученные результаты усреднялись. После проведенных исследований было установлено, что наиболее эффективным является восстановление мембранных элементов путем пульсационного промывания (рисунки 4, 5), а также, что после него удельная производительность модуля выросла на четверть, тогда как селективные свойства мембраны практически не изменились.



1 – новая мембрана; 2 – после обратной промывки; 3 – загрязненная мембрана  
Рисунок 4 – Показатели восстановленной производительности мембранных элементов после обратной промывки без использования пульсационного режима



1 – новая мембрана; 2 – после пульсационной промывки; 3 – загрязненная мембрана  
Рисунок 5 – Показатели восстановленной производительности мембранных элементов после использования пульсационной промывки разной частоты

### Выводы

1. Проанализированы основные способы сохранения и улучшения эксплуатационных характеристик обратноосмотических мембранных элементов.
2. Выполнено теоретическое обоснование предложенного способа промывки мембранных элементов.

3. Выявлено преимущество применения пульсационного режима разной частоты (в зависимости от характера отложений на поверхности мембраны) в сравнении с промывкой под разрежением для восстановления производительности мембранных элементов.

4. Установлено, что после промывки мембран раствором лимонной кислоты при заданных параметрах производительность исследуемого обратноосмотического элемента соответствовала не менее 50 % от номинальной.

### **Список литературы**

1. Vysotskii, S. P. Improvement of Water Desalination Technologies in Reverse Osmosis Plants / S. P. Vysotskii, M. V. Konoval'chik, S. E. Gul'ko // Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 64, № 7. – P. 542–548.
2. Dow Filmtec Reverse Osmosis. Technical Manual. – Текст : электронный // Dow Water & Process Solutions Filmtec. – 2018. – № 609-00071-0416. – 181 p. – URL: <https://www.rainmandesal.com/wp-content/uploads/2018/09/dow-filmtec-sw30-manual.pdf>.
3. Высоцкий, С. П. Проблемы выбора технологий обессоливания воды / С. П. Высоцкий, М. В. Коновальчик // Энергосбережение и водоподготовка. – 2016. – № 2 (100). – Москва, 2016. – С. 29–35.
4. Высоцкий, С. П. Сравнительный анализ эффективности обработки воды с использованием различных коагулянтов / С. П. Высоцкий, Т. И. Степаненко // Строительство-2016 : материалы II Брянского международного инновационного форума, 1 декабря 2016 г., Брянск : Брянский государственный инженерно-технологический университет, 2016. – Т. 2. – С. 118–122.
5. Water Chemistry and Pretreatment Calcium Carbonate Scale. Tech Manual Excerpt Form. – Текст : электронный. – DuPont, 2019. – № 609-02017, Rev. 2. – 10 p. – URL: <https://www.dupont.com/content/dam/Dupont2.0/Products/water/literature/609-02017.pdf>.
6. Zhang, W. Effects of Tannic Acid on Membrane Fouling and Membrane Cleaning in Forward Osmosis / W. Zhang, L. Wang, B. Dong // IWA Publishing 2017. Water Science & Technology. – 2017. – № 76.11. – P. 3160–3170.
7. Sagiv, A. Backwash of RO Spiral Wound Membranes / A. Sagiv, R. Semiat // Desalination. – 2005. – № 179. – P. 1–9.
8. DOW FILMTEC TW30-1812-50 Membranes Element. Product Data Sheet. – Текст : электронный. – URL: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dow-Filmtec-TW30-1812-50.pdf>.

**М. В. Коновальчик, В. В. Лихачева, О. Ю. Ятченко**

*Автомобильно-дорожный институт*

**ГОУВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Горловка**

**Восстановление производительности и увеличение срока службы  
обратноосмотических мембранных элементов**

Системы обратного осмоса являются востребованным и эффективным решением для получения очищенной воды высокого качества. При их эксплуатации приходится решать проблему загрязнения рулонных обратноосмотических мембранных элементов. Внутри и на внешней поверхности обратноосмотической мембраны происходит отложение осадка (в основном солей, твердых частиц и коллоидов, а также бактериальной слизи).

Значительно продлить срок службы мембранных модулей помогают методы предварительной подготовки воды и проведения промывочных циклов.

В работе предлагается увеличить длительность работы мембранных элементов за счет их промывки раствором лимонной кислоты. Опытным путем определены значения концентрации промывочного раствора и режимы промывки (обратной и пульсационного режима).

Исследования проводились на мембранах марки Dow FILMTEC TW30-1812-50 для конкретных условий, характерных для водопроводной воды в городской сети с общим солесодержанием до 720 мг/дм<sup>3</sup> и жесткостью 6,8–7,0 мг·экв/дм<sup>3</sup>.

Для разрушения слоя осадка загрязнений использовался метод промывки пульсирующим потоком с постепенным увеличением давления, что, в том числе, инициировало появление кавитационных эффектов, ускоряющих процесс.

Показаны возможные способы сохранения эксплуатационных характеристик мембранных элементов. Рассмотрены способы промывки мембранных элементов и выполнены соответствующие экспериментальные исследования. Установлена целесообразность применения пульсационного режима разной частоты для восстановления производительности мембранных элементов по сравнению с обратной промывкой. Применение пульсационного режима требует подбора частоты в зависимости от характера отложений на поверхности мембраны. После осуществления указанной промывки производительность исследуемого обратноосмотического элемента

соответствовала не менее 50 % от номинальной. Это позволяет продлить срок службы фильтрующих элементов и в перспективе даст значительный эколого-экономический эффект.

ОБРАТНЫЙ ОСМОС, РУЛОННЫЕ МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ОБРАТНАЯ ПРОМЫВКА, ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕМБРАН, ПУЛЬСАЦИОННАЯ ПРОМЫВКА, КАВИТАЦИЯ, ПЕРМЕАТ, РЕТЕНТАТ

***M. V. Konovalchik, V. V. Likhacheva, O. Yu. Iatchenko***  
***Automobile and Road Institute of Donetsk National Technical University, Gorlovka***  
**Productivity Restoration and Service Life Increase of Reverse Osmosis Membrane Elements**

Reverse osmosis systems are needed and effective solution for obtaining high-quality purified water. During their operation, it is necessary to solve the problem of contamination of roll reverse osmosis membrane elements. Sedimentation occurs inside and on the outer surface of the reverse osmosis membrane (mainly salts, solids and colloids, as well as bacterial mucus).

Methods of preliminary water treatment and washing cycles help significantly extend the life of membrane modules.

The paper proposes to increase the duration of the membrane elements due to their washing with a solution of citric acid. Concentration values of the washing solution and washing modes (reverse and pulsation mode) are empirically determined.

The studies were carried out on Dow FILMTEC TW30-1812-50 brand membranes for specific conditions typical of tap water in a city network with a total salinity of up to 720 mg/dm<sup>3</sup> and a hardness of 6,8–7,0 mg-equiv/dm<sup>3</sup>.

To destroy the sediment layer of the contamination, a washing method by the pulsating flow with a gradual increase in pressure was used. This in particular, initiated the appearance of cavitation effects that accelerate the process.

Possible ways to maintain the operational characteristics of the membrane elements are shown. Ways to wash membrane elements are considered and relevant experimental studies are carried out. The expediency of using a pulsating mode of different frequencies to restore the performance of membrane elements as compared with backwashing is established. The use of a pulsation regime requires the selection of a frequency depending on the nature of deposits on the membrane surface. After performing the indicated washing, the productivity of the studied reverse osmosis element corresponded to at least 50 % of the nominal value. This allows to extend the life of the filter elements and in the future will give a significant environmental and economic effect.

REVERSE OSMOSIS, ROLL MEMBRANE ELEMENTS, BACKWASHING, MEMBRANE RESTORATION, PULSATING WASHING, CAVITATION, PERMEAT, RETENTATE

**Сведения об авторах:**

**М. В. Коновальчик**

SPIN-код: 1616-9285  
 ORCID ID: 0000-0002-3943-2922  
 ResearcherID: I-2733-2016  
 Телефон: +38 (071) 364-33-43  
 Эл. почта: max.k30@mail.ru

**В. В. Лихачева**

SPIN-код: 1784-9410  
 ORCID ID: 0000-0002-0175-1020  
 Телефон: +38 (071) 379-75-92  
 Эл. почта: lixachova@mail.ru

**О. Ю. Ятченко**

Телефон: +38 (071) 406-68-50  
 Эл. почта: motakudji@list.ru

*Статья поступила 17.09.2019*

*© М. В. Коновальчик, В. В. Лихачева, О. Ю. Ятченко, 2019*

*Рецензент: А. П. Карпинец, канд. хим. наук, доц., АДИ ГОУВПО «ДОННТУ»*