

УДК 66.081.63:66-963

## РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА РУЛОННЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКИХ И СОЛОНОВАТЫХ ВОД

© 2018 г. В. Г. Дзюбенко<sup>а, \*</sup>, П. А. Вдовин<sup>а</sup>, А. Р. Сидоров<sup>а</sup>, И. И. Шишова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>АО “РМ Нанотех”, 600031, г. Владимир, ул. Добросельская 224Д, Россия

\*e-mail: info@membranum.com

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

Представлены результаты модификации композитных мембран, предназначенных для опреснения морской воды и для обессоливания поверхностных вод. Показано, что модификация селективного слоя мембраны для опреснения морской воды позволило значительно стабилизировать селективность мембраны при повышении температуры исходной воды до 40°C. Модификация мембраны для обессоливания поверхностных вод позволила поднять селективность по кремнию при температуре 35°C до уровня 99.78%.

**Ключевые слова:** полимеры, мембраны, модификация, полиамид, полиэфирсульфон, карбодиимид, опреснение, обессоливание

**DOI:** 10.1134/S2218117218040065

В сентябре 2013 г. в Российской Федерации был осуществлен пуск единственного на настоящий момент завода по производству мембранного полотна и рулонных элементов на его основе для ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса. Производственные мощности предприятия значительно превышают потребности российского рынка, поэтому около половины производимой продукции экспортируется более чем в 30 стран мира от Латинской Америки до Новой Зеландии.

Наработка опыта эксплуатации обратноосмотических элементов выявила ряд проблем в характеристиках выпускаемой продукции в части селективности по специфическим компонентам, содержащимся в морской воде (бор) и подготовленной воде на объектах энергетики (кремний). Кроме этого, принимая во внимание повышенные температуры эксплуатации элементов в установках водоподготовки на ТЭЦ, ГРЭС и т.д. (до 35°C) и опреснительных заводах в арабских странах (до 40°C), потребовалось проведение исследовательских работ по повышению термостабильности мембранного полотна.

Согласно [1] в селективном полиамидном слое обратноосмотических мембран присутствуют свободные амино- и карбоксигруппы, образующие так называемые “нанодфекты”, через которые проникают молекулы борной кислоты, имеющие размер меньший (4 Å), чем гидратированные ионы натрия (6 Å). Кроме этого упомянутые “нанодфекты” приводят к увеличению подвижности

звеньев полиамида при повышении температуры, что снижает селективность мембраны (рис. 1).

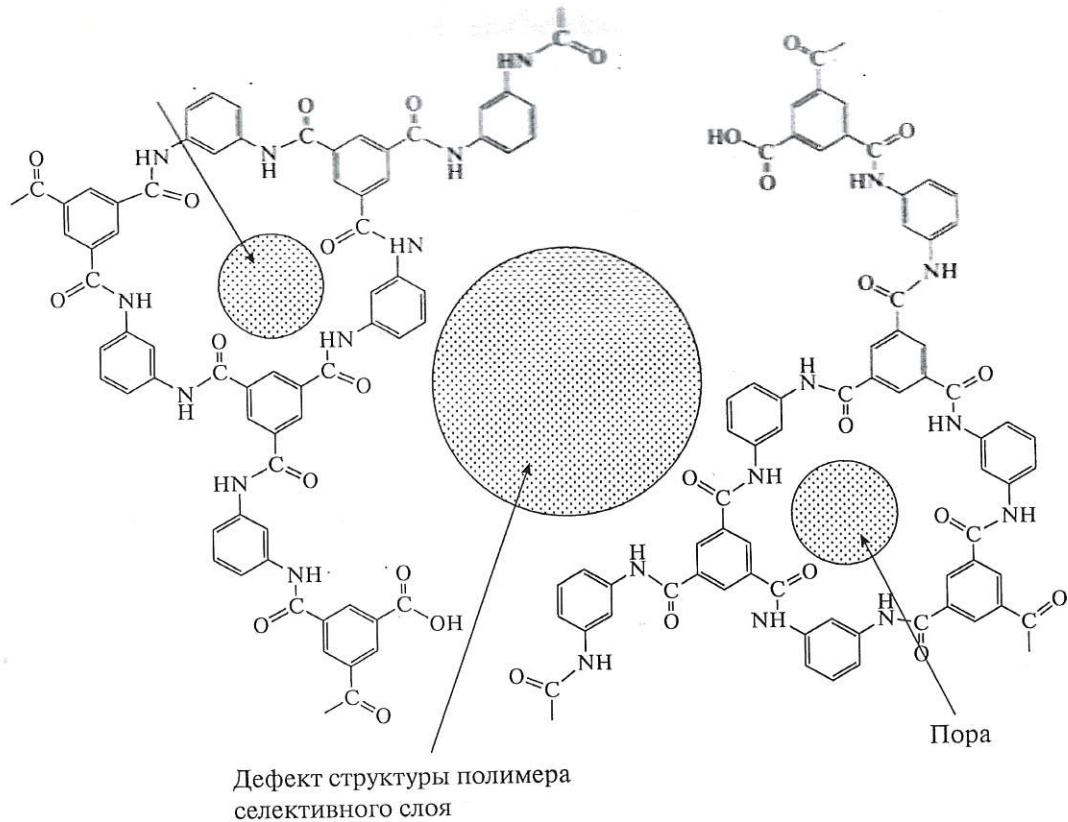
Для устранения этих негативных эффектов необходимо провести дополнительную сшивку селективного слоя.

Принимая во внимание технологические ограничения проведения реакции межфазной поликонденсации в производственных условиях нашего предприятия, дополнительным сшивающим агентом были выбраны карбодиимиды.

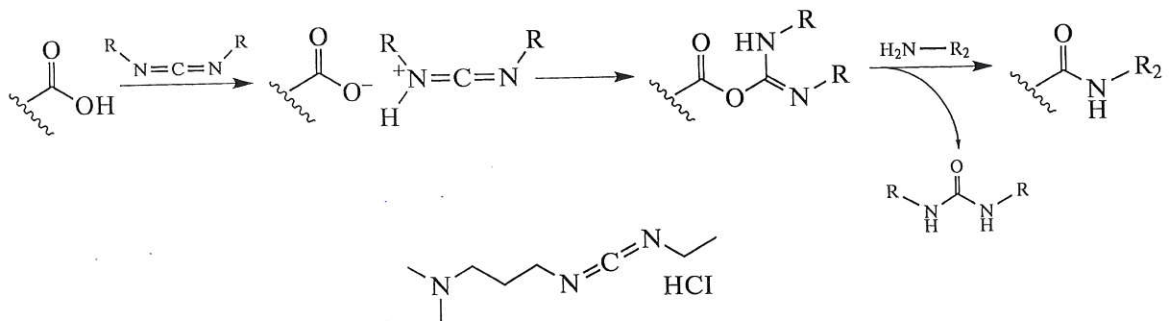
Известно [3], что карбоксильная группа ароматического полиамида может образовывать прочную амидную связь со свободной аминогруппой, например, остаточного метафенилендиамина с помощью карбодиимида, катализирующего эту реакцию путем образования промежуточного соединения. Аминогруппа вытесняет остаток карбодиимида в виде производного мочевины, а сама образует амидную связь по карбонилу концевой группы полиамида. Реакция протекает в кислой среде. В качестве водорастворимого карбодиимида используют чаще всего 1-Этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодиимид (EDC) (рис. 2).

На рынке есть готовые продукты на основе карбодиимидов:

- PICASSIAN® XL-701, XL-702, XL-725, XL-732 (Stahl polymer);
- XL-1 V and CX-300® (DSM Coating Resins);
- CARBODILITE® V-02, V-04, E-02, and SV-02 (GSI Exim America);



**Рис. 1.** Тонкопленочный слой ОО мембраны имеет химическую структуру частично сшитого ароматического полиамида, который состоит из сшитой части, обладающей только амидной связью и линейной части, содержащей свободную карбоксильную группу. Линейные части полимера образуют "нанодфекты" селективного слоя [2].



**Рис. 2.** Механизм реакции сшивки карбоксильных групп [4].

– UCARLINK® XL-29SE (Union Carbide Corporation);

– ZOLDINE® XL-29SE Crosslinker (ANGUS).

После проведенных лабораторных экспериментов из двух образцов PICASSIAN® XL-702 и XL-732 (фирма Stahl polymer) был выбран водорастворимый PICASSIAN® XL-702.

Нанесение раствора дополнительного сшивающего агента было осуществлено на поверхность

селективного слоя путем контакта поверхности мембраны и раствора смеси поливинилового спирта и сшивающего агента с последующей сушкой.

Сравнительные свойства стандартного мембранного полотна и модифицированного представлены в табл. 1.

Для исследований сравнительных свойств мембран были изготовлены рулонные элементы типа 4040. Тесты были осуществлены на исследовательском стенде, позволяющем варьировать

**Таблица 1.** Сравнительные характеристики стандартного и модифицированного мембранного полотна

Тип мембраны	Селективность <sup>а</sup> , %	Производительность <sup>а</sup> , л/(м <sup>2</sup> ч)
Стандартная	99.75 ± 0.05	53 ± 2
Модифицированная	99.81 ± 0.05	35 ± 2

<sup>а</sup> Условия тестирования: 3.2% раствор хлорида натрия, температура 25°C, давление 5.5 МПа.

**Таблица 2.** Сравнительные характеристики стандартных и экспериментальных элементов

Тип мембраны	Селективность <sup>в</sup> , %	Производительность <sup>в</sup> , GPD
Стандартные РФЭ	99.57–99.74	2400
Экспериментальные РФЭ	99.79–99.81	1750

<sup>в</sup> Условия тестирования: 3.2% раствор хлорида натрия, температура 25°C, давление 5.5 МПа, pH 7–7.5.

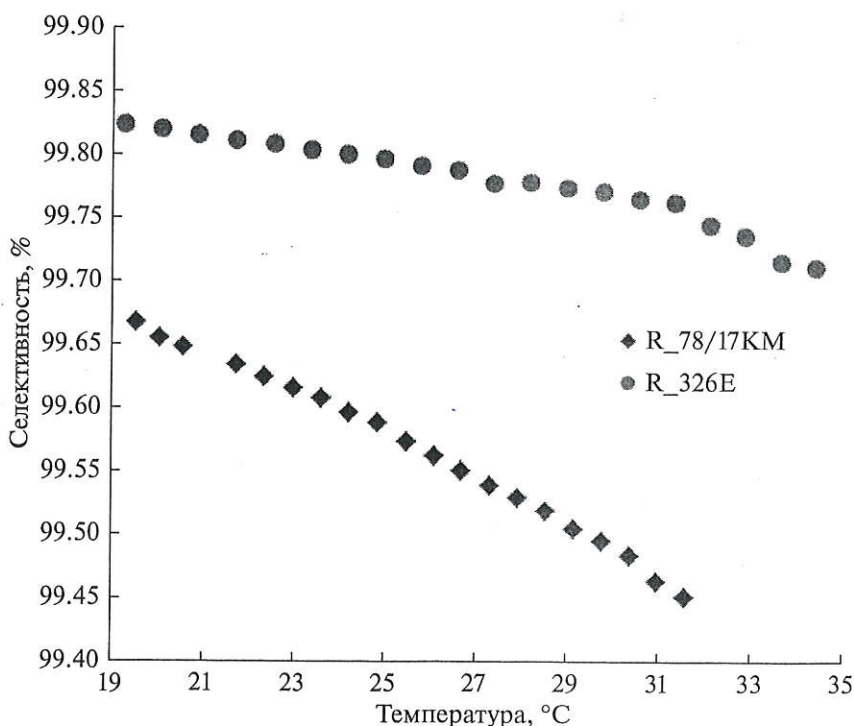
как составы тестовых растворов, так и условия испытаний. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

На рис. 3 приведены результаты сравнительных испытаний мембранных элементов для опреснения морской воды, изготовленных из стандартной и модифицированной мембран при различных температурах.

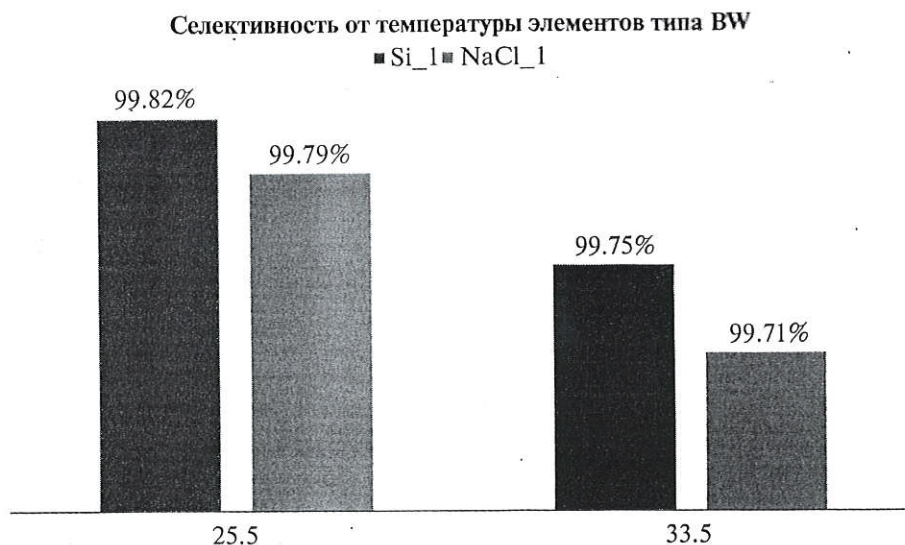
При этом селективность по бору при pH 8 выросла с 88 (для стандартной “морской” мембраны) до 91% для модифицированной (326E).

Таким образом, в результате произведенной модификации селективного слоя стандартной обратноосмотической мембраны для опреснения морской воды были разработаны новые РФЭ, которые можно использовать в странах с повышенной температурой эксплуатации опреснительных установок.

При водоподготовке на объектах энергетики пристальное внимание уделяется содержанию кремния в пермеате. Опыт эксплуатации на этих объектах стандартных элементов серии КС, пред-



**Рис. 3.** Зависимость селективности мембранных элементов для опреснения морской воды типа КМ4040-С, изготовленных из стандартной (78/17КМ) и модифицированной (326Е) мембраны от температуры. Условия испытаний : тестовый раствор : 3.2%-раствор хлорида натрия в обессоленной воде, pH 7, давление P= 5.5 МПа, степень извлечения пермеата (СИП) – 15%.



**Рис. 4.** Зависимость селективности по кремнию (Si\_1) и по хлориду натрия (NaCl\_1) от температуры для элементов типа BW (для обессоливания поверхностных вод – Brackish Water) ближайших конкурентов. Условия испытаний: тестовый раствор: 0.15%-раствор хлорида натрия в обессоленной воде, pH 7, давление  $P = 1.5$  МПа, степень извлечения пермеата (СИП) – 15%, содержание кремния в исходной воде 50 мг/л.

назначенных для обессоливания воды с содержанием до 5 г/л показал, что, несмотря на высокую селективность по хлориду натрия, продукция АО “РМ Нанотех” уступает в селективности по кремнию аналогичной продукции зарубежного производства. При повышении температуры эксплуатации до 35°C эта разница существенно увеличивалась. Отличительной особенностью элементов конкурентов является тот факт, что селективность по кремнию у них выше, чем по хлориду натрия во всем диапазоне температур (см. рис. 4). Стандартные элементы серии К имели обратную картину (рис. 5).

Однако элементы, изготовленные из мембраны для опреснения морской воды, демонстрировали зависимости селективности по хлориду натрия и по кремнию аналогичные элементам ближайших зарубежных конкурентов.

Таким образом, задача заключалась в сохранении структуры селективного слоя “морской” мембраны, демонстрирующего требуемую зависимость, и придании композитной мембране повышенной производительности, которой обладают элементы серии КС, используемые на объектах энергетики.

Для этого потребовалось создание новой ультрафильтрационной подложки, получение которой является первой стадией производства композитных обратноосмотических мембран.

Отличительной особенностью этого процесса является внедрение системы регулируемой газовой среды (РГС) в зоне нанесения формовочного раствора полимеров на нетканую подложку при

изготовлении ультрафильтрационной (УФ) мембраны. При этом в зону нанесения подается фиксированный объемный поток воздуха со стабильной регулируемой влажностью. Исходный воздух проходит через 4-х ходовой газоразделительный аппарат и насыщается парами воды до 98–100%. Затем поток воздуха направляется во второй 4-х ходовой газоразделительный аппарат, где происходит удаление избытка паров воды до требуемого уровня, далее поток равномерно поступает в зону нанесения раствора полимера через распределительное устройство, при этом контролируется величина потока воздуха, его температура и влажность.

Использование системы регулируемой газовой среды с фиксированным объемным потоком и влажностью (90–92% – относительная и 20–21 г/см<sup>3</sup> – абсолютная) повысило стабильность свойств ультрафильтрационной подложки, ее воспроизводимости и значительно понизило сопротивление пористого слоя потоку очищенной воды.

На рис. 6 представлены фотографии срезов ультрафильтрационных подложек, полученных с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX для обратноосмотических мембран КС – (стандартной) и подложки для модифицированной КС, изготовленной при повышенной влажности в зоне формирования с помощью системы РГС. Бездефектность УФ подложки для обратноосмотических мембран напрямую зависит от содержания растворенных газов (в основном кислорода и углекислого газа) в воде, подаваемой в ванну осаждения при ее получении.

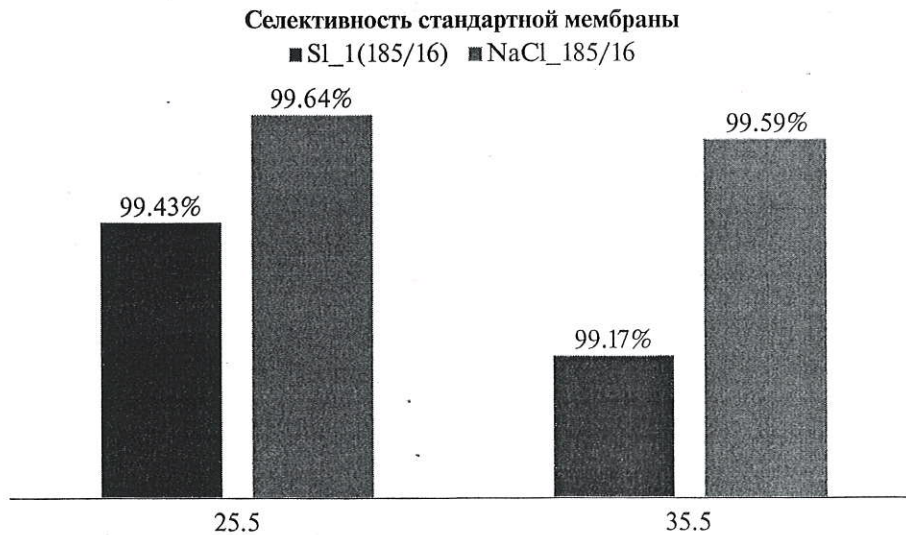


Рис. 5. Зависимость селективности по кремнию (Si<sub>1</sub>) и по хлориду натрия (NaCl) от температуры для элементов К 4040-С (партия мембраны 185/16). Условия испытаний: тестовый раствор: 0.15%-раствор хлорида натрия в обессоленной воде, рН 7, давление  $P = 1.5$  МПа, степень извлечения пермеата (СИП) – 15%, содержание кремния в исходной воде 50 мг/л.

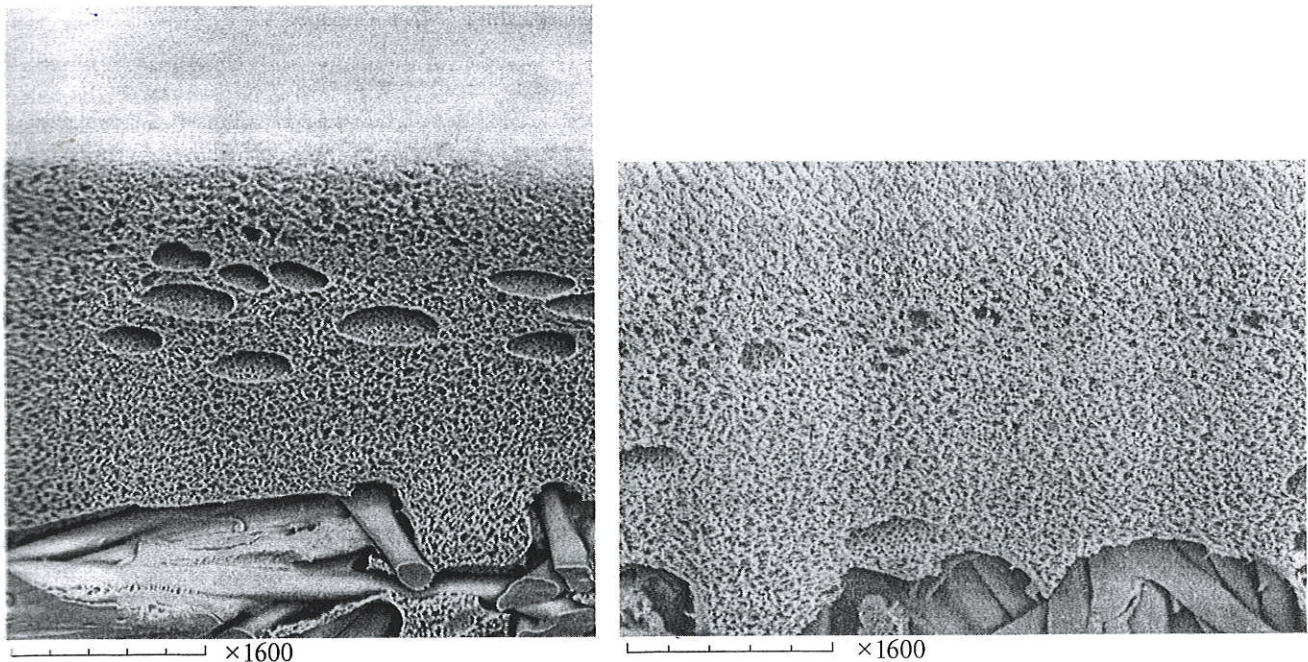


Рис. 6. Слева: Губчатая структура среза УФ подложки со значительным количеством макропор (стандартная подложка). Справа: Срез УФ подложки с равномерной, менее плотной губчатой структурой, значительно снижающей сопротивление пористого слоя потоку жидкости (РГС).

Поэтому, несмотря на то, что равновесное значение концентрации растворенного кислорода в воде при нормальных условиях 8–9 мг/л, для производства ультрафильтрационных полимерных мембран мокрым способом его содержание в воде должно быть снижено до уровня менее 1 мг/л.

Растворенные газы в воде осадительной ванны в зоне формирования мембраны необходимо прак-

тически полностью удалить, так как при погружении жидкой пленки (раствора полимера) в ванну осаждения, при наличии в ней мельчайших пузырьков, образуются дефекты в виде проколов (лопнувших пузырьков газов).

Система дегазации обессоленной воды для ванны осаждения позволяет обезвоздушивать ее и регулировать температуру.

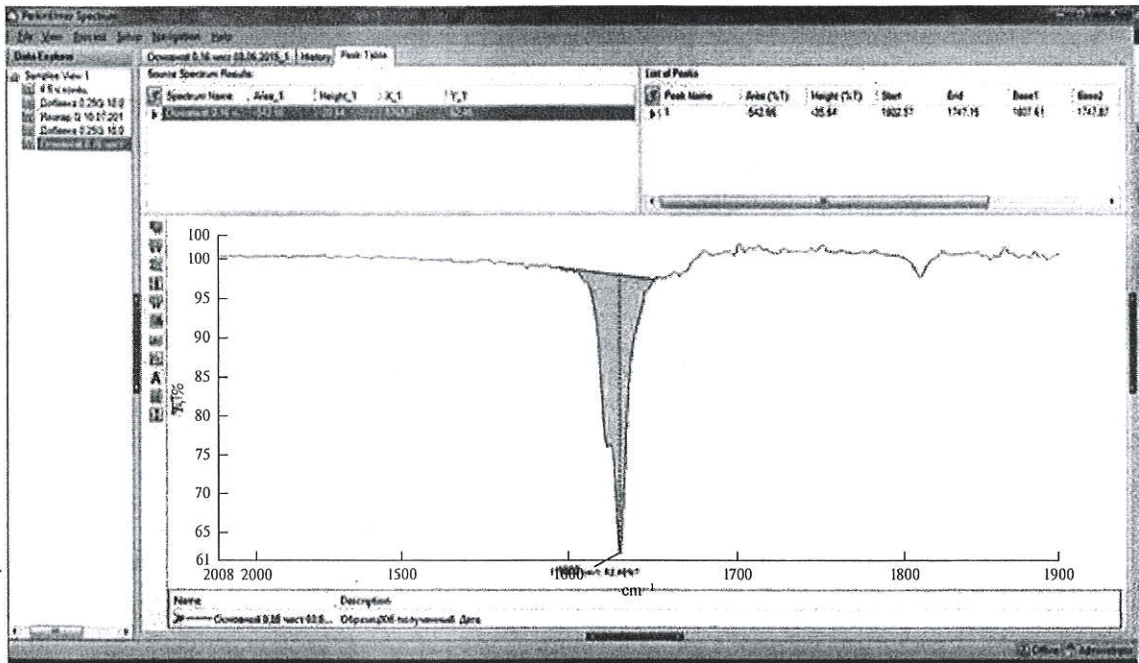


Рис. 7. Область ИК спектра при анализе содержания ТМХ в изопаре.

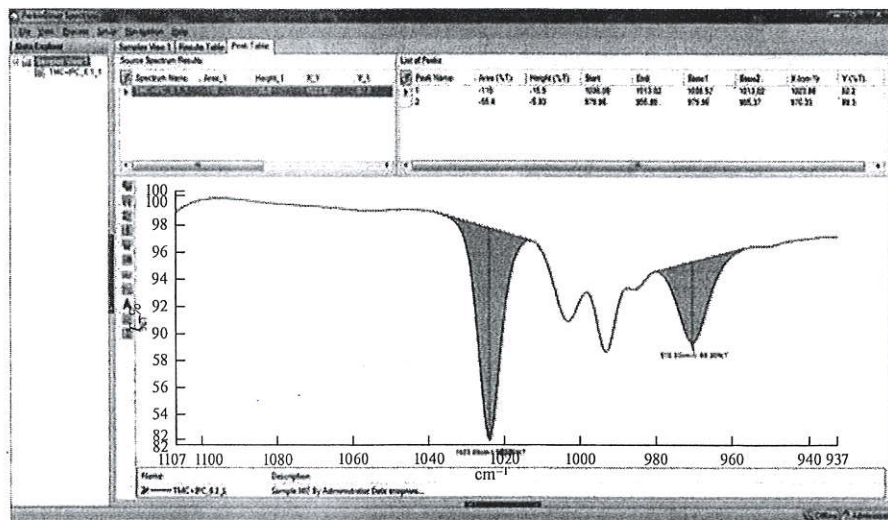


Рис. 8. Область ИК спектра при анализе содержания смеси ТМХ и ИФХ в изопаре.

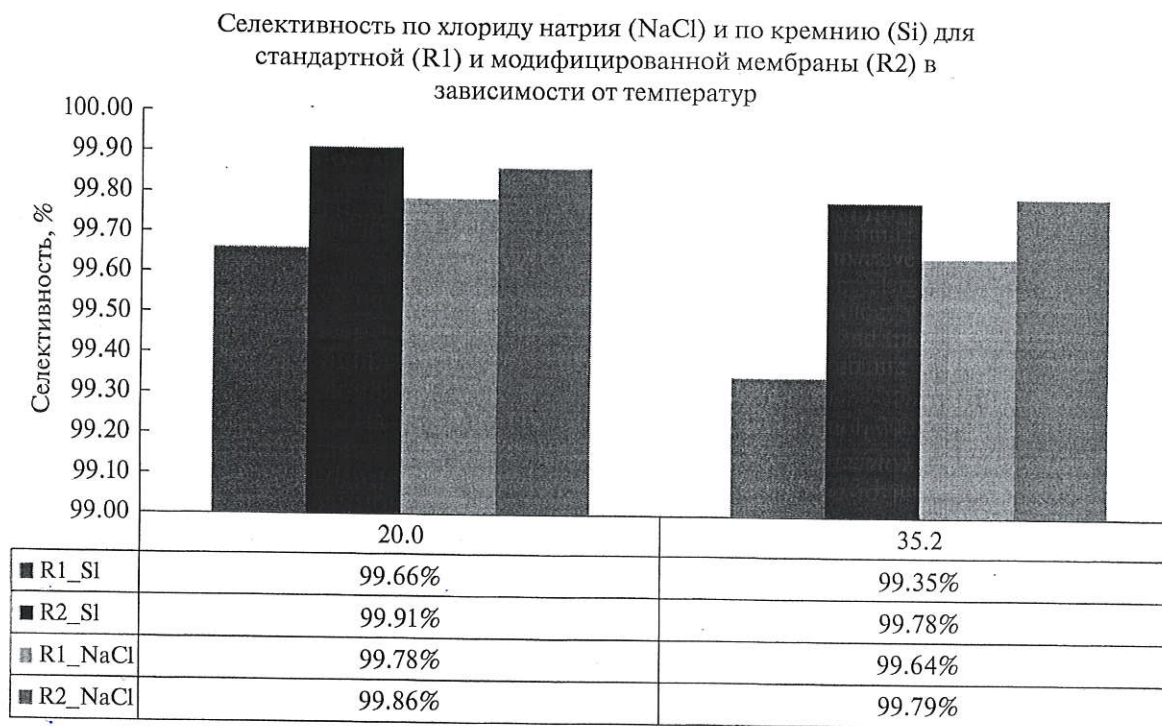
В автоматическом режиме оборудованием управляет программируемый логический контроллер без участия оператора, реализуя заданный алгоритм.

Использование мембранного дегазатора — установки удаления растворенного кислорода из воды “Энерго-3.5ДГ-К-У” компании ООО “Гидротех” позволило практически полностью удалить растворенные газы, значительно повысить качество ультрафильтрационной подложки, и как следствие, селективность обратноосмотических

мембран не только по хлориду натрия, но и кремнию, бору.

С использованием новой УФ подложки разработан процесс межфазной поликонденсации, обеспечивающий нужную структуру селективного слоя и требуемую производительность.

Одной из проблем наладки аналитического контроля производственного процесса стал анализ смеси двуххлорангидридов, имеющих одинаковые реакционные группы, — тримезоилхлорида (ТМХ) и изофталойлхлорида (ИФХ).



**Рис. 9.** Зависимость селективности по хлориду натрия (NaCl) и по кремнию (Si) от температуры для элементов КС 4040-С из стандартной (R1) и модифицированной мембраны (R2). Условия испытаний : тестовый раствор : 0.15%-раствор хлорида натрия в обессоленной воде, рН 7, давление  $P = 1.5$  МПа, степень извлечения пермеата (СИП) – 15%, содержание кремния в исходной воде 50 мг/л.

С применением ИК Фурье спектроскопии была разработана методика контроля отдельного содержания ТМХ и ИФХ в смеси, заключающаяся в идентификации данных веществ по полосам поглощения деформационных колебаниям СН-связей бензольного кольца, характерным только для одного из хлорангидридов:  $1023\text{ см}^{-1}$  – полоса поглощения СН-связи в молекуле ТМХ,  $970\text{ см}^{-1}$  – в молекуле ИФХ (рис. 7 и 8). Это позволило произвести партию модифицированной мембраны с улучшенными свойствами и изготовить на ее основе экспериментальные рулонные элементы. Производительность модифицированной мембраны снизилась примерно на 10%, селективность по хлориду натрия в стандартных условиях возросла до 99.8%.

Результаты сравнительных испытания элементов, изготовленных из стандартной и модифицированной мембраны ОРМ31К, предназначенной для производства элементов серии КС, в зависимости от температуры представлены на рис. 9.

Как видно из рис. 9, поведение селективности по кремнию модифицированной мембраны ОРМ-31К, предназначенной для производства элементов серии КС, аналогично поведению селективности по кремнию мембраны ОРМ-45КМ, которая используется для производства элемен-

тов, предназначенных для опреснения морской воды (серия КМ).

Таким образом, в результате выполненных работ были созданы новые поколения мембран с улучшенными свойствами по селективности, которые имеют более стабильные свойства при высоких температурах.

В настоящее время наше предприятие выпускает РФЭ, полностью соответствующие лучшим зарубежным аналогам для опреснения морской воды и применяемым в обратноосмотических установках при водоподготовке в энергетике.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kurihara M.* Innovative desalination technology “Mega-ton water system”, large scale desalination system for 21st century key technology with low energy and low environmental impact // 2nd International Conference on Desalination Using Membrane Technology (MEMDES2015).
2. *Sung Ho Kim, Seung-Yeop Kwak, Takenori Suzuki* // Environ. Sci. Technol. 2005. 39. 1764–1770.
3. *Guodong Kang, Haijun Yu, Zhongnan Liu, Yiming Cao* // Desalination. V. 275. Issues 1–3. 15 July 2011. P. 252–259.
4. Thermo Scientific. Crosslinking Technical Handbook. Easy molecular bonding crosslinking technology. Reactivity chemistries, applications and structure references p. 4. <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/1602163-Crosslinking-Reagents-Handbook.pdf>.