

Обратноосмотическая очистка высокоминерализованных сточных вод с внутрицикловым выделением кристаллических солей

© 2022. А. В. Десятов, д. т. н., профессор,
Т. А. Павлищева, аспирант,
А. В. Колесников, к. т. н., доцент,
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, Россия, г. Москва, Миусская площадь, д. 9,
e-mail: avdesyatov@mail.ru

Статья посвящена проблеме утилизации отходов I–II классов опасности, в ходе которой образуются высокоминерализованные сточные воды с содержанием компонентов выше установленных предельно допустимых концентраций. Предложенная схема обессоливания с применением обратного осмоса позволяет получить пресную воду высокого качества, а также концентрат, из которого путём внутрициклового изогидрической кристаллизации получается дополнительный товарный продукт в виде сульфата натрия. По данной технологии обратноосмотический концентрат поступает в блок кристаллизации сульфата натрия, где он охлаждается до температуры, близкой к 0 °С, после чего в центрифуге соль отделяется от маточного раствора, который, в свою очередь, возвращается в цикл. Данный процесс был смоделирован в программном обеспечении ROSA9, что позволило не только показать принципиальную возможность обессоливания по данной схеме, но и подобрать необходимые мембраны для модельного раствора, имитирующего высокоминерализованную сточную воду, которые позволяют сделать процесс наименее энергозатратным.

Ключевые слова: сточные воды, обратный осмос, обезвреживание, обратноосмотические мембраны, мембранные технологии.

Reverse osmosis treatment of highly mineralized wastewater with intracycle separation of crystalline salts

© 2022. A. V. Desyatov ORCID: 0000-0002-4570-7427
T. A. Pavlishcheva ORCID: 0000-0002-9395-9311
A. V. Kolesnikov ORCID: 0000-0002-4586-6612
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
9, Miusskaya Square, Moscow, Russia, 125047,
e-mail: avdesyatov@mail.ru

The article is devoted to the problem of waste disposal of I and II hazard classes, during which highly mineralized wastewater is formed and the content of components is higher than the established maximum allowable concentrations. Such waters cannot be reused without proper treatment. One of the main tasks of our time is the search for new effective methods of treatment to reduce the anthropogenic load on the environment. Reverse osmosis desalination has high efficiency and is a promising direction. A technology has been developed for deep processing of highly mineralized waters, in which wastewater, after preliminary treatment, is fed to reverse osmosis desalination. The desalination scheme using reverse osmosis makes it possible to obtain high quality fresh water, as well as a concentrate, from which an additional commercial product in the form of sodium sulfate is obtained by intracycle isohydric crystallization. The peculiarity of the proposed scheme is that the reverse osmosis concentrate enters the sodium sulfate crystallization unit, where it is cooled to a temperature close to 0 °C, after which the salt is separated from the mother liquor in a centrifuge. The process of reverse osmosis was simulated in the ROSA9 software, which made it possible not only to show the fundamental possibility of desalination according to this scheme, but also to select the necessary membranes for a model solution that simulates highly mineralized wastewater, which make the process the least energy-consuming. It is proposed to use a microhydroelectric power plant in the technological process to reduce energy consumption, which will provide additional energy.

Keywords: wastewater, neutralization, reverse osmosis, industrial waste, crystallization, reverse osmosis membranes.

Ограниченные ресурсы пресной воды совместно с ужесточением экологических требований предопределяют актуальность вопроса поиска новых, более эффективных методов очистки вод, в частности, способов обессоливания с помощью мембранных технологий. Одним из основных источников загрязнения поверхностных и подземных вод являются сбросы недостаточно очищенных сточных вод промышленности.

Промышленность находится под огромным давлением из-за роста количества сточных вод, которые представляют особую экологическую опасность. Особую угрозу создают отходы I–II классов опасности, составы которых в качестве примера приведены в таблице 1. В рамках реализации Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. создаются системы, минимизирующие количество захораниваемых отходов, обеспечивающие ресурсосбережение и повторное использование утилизируемых компонентов в качестве сырья [1]. В настоящее время ФГУП «ФЭО», являющееся Федеральным оператором по обращению с отходами I–II классов опасности на территории Российской Федерации, разрабатываются проекты четырёх комплексов по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов в Саратовской (объект «Горный»), Кировской (объект «Марадыковский»), Курганской (объект «Щучье») областях и Удмуртской Республике (объект «Камбарка»). Сточные воды таких предприятий характеризуются повышенным уровнем загрязнения и минерализации, и их невозможно использовать для хозяйственно-бытовых нужд, так как концентрации компонентов превышают установленные нормы.

Высокоминерализованные сточные воды необходимо подвергать тщательной очистке и, исходя из требований безопасности, обессоливаю. Поэтому одной из актуальных задач в наше время является создание и внедрение эффективной технологии очистки высокоминерализованных вод, позволяющей должным образом обессоливать воду и снижать антропогенную нагрузку на окружающую среду (ОС).

Среди существующих методов обессоливания высокоминерализованных вод, к которым относятся реагентные, ионообменные, электрохимические, биологические и др. [2], особое внимание уделяется мембранным технологиям, прежде всего, обратному осмосу. Очистка сточных вод методом обратного осмоса не только высокоэффективна, но и оказывает минимально возможное экологическое воздействие на ОС.

Однако обессоливание высокоминерализованных сточных вод методом обратного осмоса вызывает затруднения из-за вероятности загрязнения обратноосмотической мембраны образованными на ней солевыми отложениями. Это может привести к существенному уменьшению срока службы мембран и повысить эксплуатационные затраты [3]. Увеличить срок службы мембран можно, предотвращая процессы осадкообразования на поверхности. Основные отложения, загрязняющие мембраны, – это карбонаты и сульфаты кальция, осадки взвешенных и коллоидных частиц, образование биоплёнки. Такого рода проблемы решаются с помощью предварительной обработки воды перед её подачей на обратноосмотические мембраны.

В результате обратноосмотического обессоливания высокоминерализованных сточных вод образуются значительные объёмы

Таблица 1 / Table 1
Примеры жидких отходов I–II классов опасности, содержащих в себе кислоты по федеральному классификационному каталогу отходов / Examples of liquid wastes of I and II hazard classes containing acids to the federal waste classification catalog

Код Code	Наименование отхода Waste name	Состав отхода, % Waste composition, %	Примечание Note
3 12 229 11 10 2	жидкие отходы зачистки резервуаров хранения серной кислоты liquid waste from stripping sulfuric acid storage tanks	H ₂ O – 61,85 H ₂ SO ₄ – 37,0 взвешенные вещества suspended solids – 1,15	зачистка резервуаров хранения серной кислоты cleaning of sulfuric acid storage tanks
3 63 411 41 10 1	электролит никелирования сульфатный отработанный spent sulfate nickel plating electrolyte	Cl ⁻ – 11,52 Ni ²⁺ – 0,02 SO ₄ ²⁻ – 22,67 H ₂ O – 65,79	обработка металлических поверхностей metal surface treatment

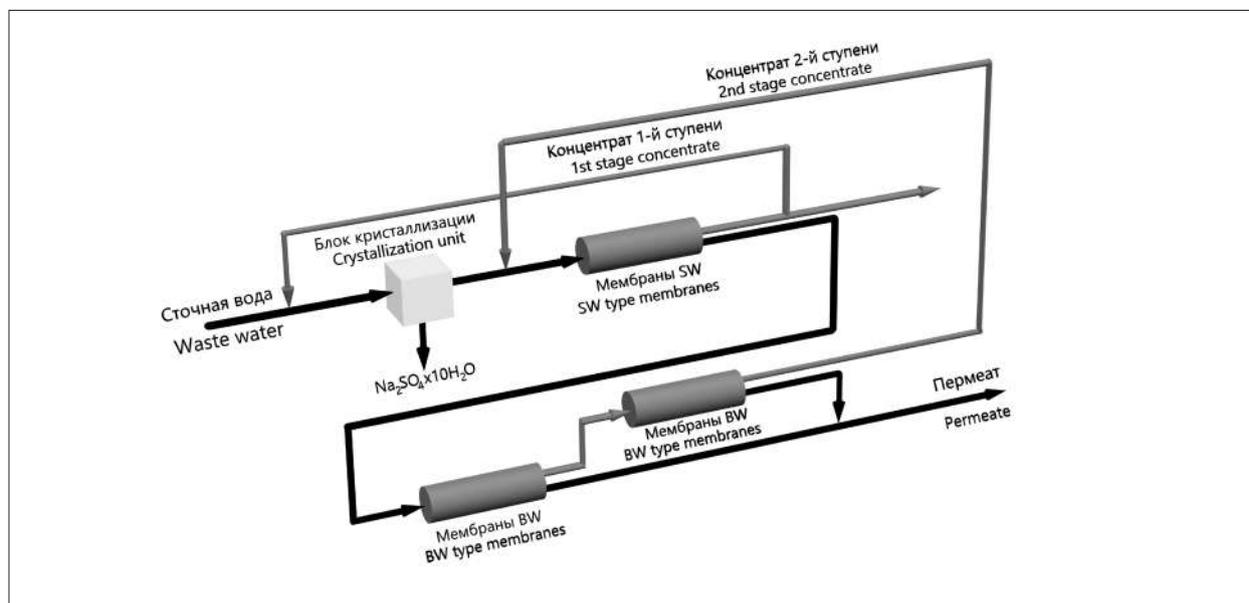


Рис. 1. Краткая технологическая схема обратноосмотической очистки сточных вод с выводом мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
Fig. 1. Technological scheme of reverse osmosis wastewater treatment with crystallization of mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

концентрированных отходов. Некоторые из них характеризуются высоким содержанием сульфатов и не могут быть сброшены в ОС без ухудшения её состояния. Для переработки подобных концентратов известны некоторые способы, среди которых: биологическое восстановление сульфата до серы [4], очистка с использованием извести [5], обработка известью и алюминатом натрия [6], известью и гидроксидом алюминия [7], использование кристаллизатора [8]. При этом утилизация солевых концентратов имеет высокие показатели капитальных затрат, потребления энергии и реагентов.

В процессе же переработки жидких отходов **I и II классов опасности (табл. 1), содержащих в себе кислоты, щёлочи и неорганические соли, используются серная кислота и гидроксид натрия, что приводит к образованию повышенных концентраций сульфата натрия в сточной воде.**

Выделение сульфатов в процессе обратноосмотического обессоливания может снизить затраты на очистку высокоминерализованных стоков, позволяет свести к минимуму проблему утилизации солевых концентратов, а также даёт возможность получить вторичный товарный продукт.

Разработана технология глубокой переработки высокоминерализованных сточных вод с получением высококачественной обессоленной воды и товарного продукта – кристаллического

сульфата натрия путём внутрициклового изогидрической кристаллизации солевого концентрата после обратноосмотической обработки.

По данной технологии [9] (рис. 1) исходная вода предварительно отстаивается, при необходимости умягчается химическим натрий-содовым способом и фильтруется на напорных фильтрах с плавающей загрузкой и через микрофильтры. Далее вода подаётся на вход обратноосмотических мембран высокого давления. Большая часть концентрата после мембран высокого давления направляется в блок изогидрической кристаллизации сульфата натрия. Там, в ходе охлаждения в теплообменнике типа «труба в трубе» до температуры, близкой к $0\text{ }^\circ\text{C}$, образуются кристаллы десятиводного сульфата натрия – мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Полученная суспензия центрифугируется, после чего маточный раствор направляется на вход в установку обратного осмоса, возвращая воду в оборот, смешиваясь с исходной минерализованной водой. Другая часть концентрата может быть направлена на выпарную установку, где дополнительно получают смешанные соли натрия. После блока кристаллизации мирабилит направляется на сушку для получения безводного сульфата натрия (Na_2SO_4). Пермеат после мембран высокого давления направляется на вход мембран низкого давления. Концентрат после мембран низкого давления возвращается в оборот.

Таблица 2 / Table 2

Химический состав вод / Chemical composition of waters

Состав Structure	Содержание в исходной сточной воде, мг/дм ³ Content in the wastewater, mg/dm ³	Содержание в смешанном потоке, мг/дм ³ Content in mixed stream, mg/dm ³	Концентрат на утилизацию, мг/дм ³ Concentrate for utilization, mg/dm ³	Пермеат после 2-й ступени, мг/дм ³ Permeate after 2nd stage, mg/dm ³
NH ₄ ⁺ +NH ₃	50	61,023	69,99	0,81
K ⁺	500	610,231	697,1	16,53
Na ⁺	82600	27798,6	32416	62,03
Mg ²⁺	35	61,15	71,3	0
Ca ²⁺	40	48,82	56,9	0
CO ₃ ²⁻	5,42	8,68	13,0	0,01
HCO ₃ ⁻	5372,8	6354,71	7557,2	83,52
NO ₃ ⁻	3650	4454,69	5096,2	103,7
Cl ⁻	11905	14835,71	17257,5	3,98
F ⁻	0,05	0,06	0,07	0
SO ₄ ²⁻	149970	30760,8	35863,4	0,57
Общая минерализация Total dissolved solids	254128	87235	99102	272

Целью настоящего исследования являлось изучение процесса обратноосмотического обессоливания с выводом соли Na₂SO₄ и подбор наименее энергозатратных высоконапорных мембран на основе полученных данных смоделированного процесса обессоливания высокоминерализованной воды с общей минерализацией более 250 г/дм³ в программном обеспечении ROSA9.

Объекты и методы исследования

Разработанная технология кристаллизации мирабилита из водного раствора смеси солей была экспериментально изучена в работе [10]. Согласно расчётной модели и полученным экспериментальным данным, из 1 м³ минерализованных вод с концентрацией сульфата натрия более 100 г/дм³ может быть получено примерно 53,4 кг безводного сульфата натрия. Концентрация сульфата натрия в маточном растворе не превышает 48 г/дм³.

С помощью программного обеспечения ROSA9 (DOWChemical) разработана модель технологического процесса при обессоливании высокоминерализованных сточных вод завода по утилизации отходов I и II классов опасности. На первую ступень обратного осмоса с высоконапорными мембранами типа SW (рис. 1) поступает смешанный поток с расходом 549,84 м³/сут и составом, представлен-

ном в таблице 1. Из общего потока концентрата с расходом 467,37 м³/сут часть потока с расходом 373,89 м³/сут направляется в кристаллизатор, а другая часть с расходом 93,48 м³/сут – на утилизацию. В кристаллизаторе поток концентрата, смешанный со сточной водой (табл. 2) с расходом 192 м³/сут, охлаждается до температуры, близкой к 0 °С, с выделением кристаллического гидросульфата натрия и поступает в центрифугу, где осадок Na₂SO₄ · 10H₂O отделяется от маточного раствора. Пермеат с расходом 82,47 м³/сут направляется на вторую ступень обратного осмоса с низконапорными мембранами типа BW. Концентрат после низконапорных мембран с расходом 28,87 м³/сут возвращается на вход высоконапорных мембран, где смешивается с маточным раствором после осаждения мирабилита.

Результаты и обсуждение

Для данной схемы было выбрано три варианта высоконапорных мембран: SW30ULE-440i, SW30XLE-440i и SW30XHR-440i, и низконапорная мембрана BW30-4040. Для оценки характеристик изменялось количество высоконапорных мембран в двух корпусах от 2 до 8 на корпус, количество же низконапорных мембран оставалось неизменным – 5 шт. на стадию. Зависимость удельной энергии

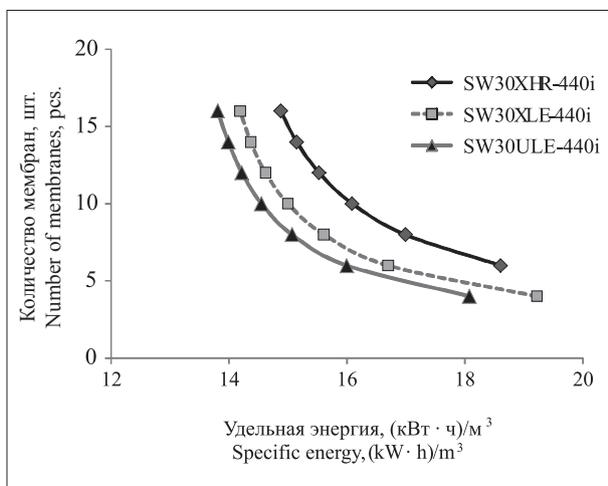


Рис. 2. Зависимость удельной энергии первой ступени от количества высоконапорных мембран
Fig. 2. Dependence of the specific energy of the first stage on the number of high-pressure membranes

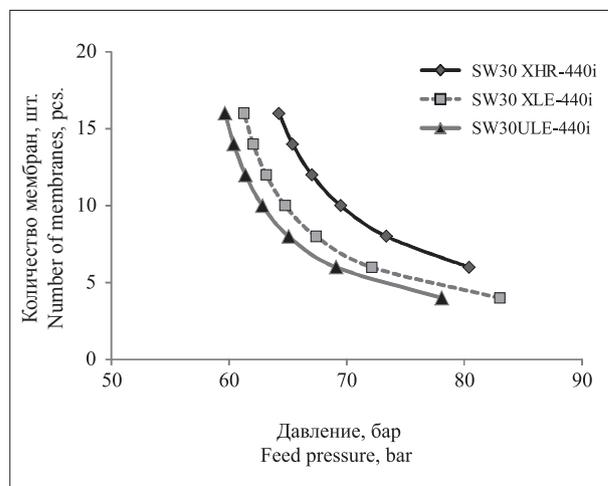


Рис. 3. Зависимость давления на первой ступени от количества высоконапорных мембран
Fig. 3. Dependence of the pressure in the first stage on the number of high-pressure membranes

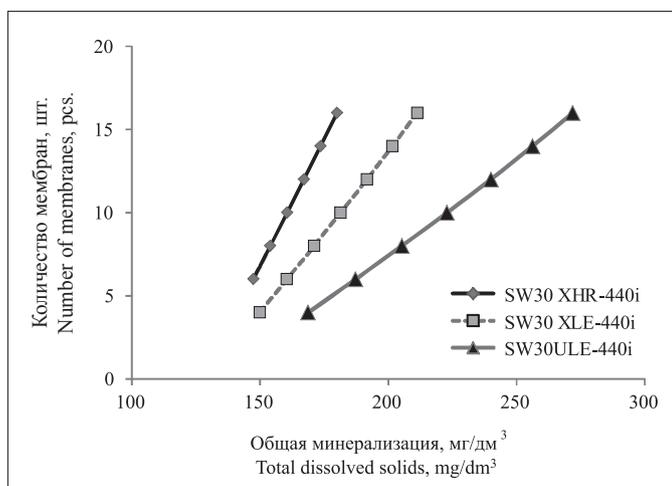


Рис. 4. Зависимость солевого содержания пермеата от количества высоконапорных мембран
Fig. 4. Dependence of permeate salt content on the number of high-pressure membranes

первой ступени от количества высоконапорных мембран представлена на рисунке 2. Зависимость давления подачи воды на первой ступени от количества мембран отражена на рисунке 3. Зависимость солевого содержания пермеата после второй ступени показана на рисунке 4.

Согласно полученным данным, с ростом числа мембран в системе, уменьшается давление поступающей воды (рис. 3) и, соответственно, уменьшается электроэнергия (рис. 2), необходимая для создания этого давления. Наименее энергозатратной высоконапорной мембраной является SW30ULE-440i – не более 16 (кВт·ч)/м³ на 6 мембран, наиболее – SW30XHR-440i, до 18,6 (кВт·ч)/м³ на 6 мем-

бран. При этом пермеат соответствует качеству питьевой воды. Ориентируясь на энергосбережение, которое позволяет снизить стоимость обессоливания, в данном случае рационально использовать мембраны SW30ULE-440i на первой ступени и BW30-4040 на второй.

Наименьшие энергозатраты в данной системе достигаются при использовании мембран высокого давления SW30ULE-440i в количестве 16 шт. (8 шт. на корпус) и составляют 13,81 (кВт·ч)/м³, что существенно выше, чем, например, у процесса опреснения морской воды, энергоёмкость которого составляет не более 5 (кВт·ч)/м³ [11]. Поэтому при больших расходах исходной минерализованной воды существенное значение имеет

вопрос сокращения энергозатрат. Концентрат после первой ступени обратного осмоса имеет высокое давление, и его энергия может быть использована в устройствах ротационного типа для повышения давления в потоке исходной минерализованной воды. Концентрат после второй ступени обратного осмоса имеет относительно низкое давление, и его энергия может быть преобразована в электрическую с помощью турбогенератора. Установка микрогидроэлектростанции, например, фирмы Wespen, источником воды для которой может являться концентрат обратного осмоса, может быть использована в качестве альтернативного или запасного источника электроэнергии.

Следует при этом отметить, что важным промежуточным звеном между системой генерации энергии и системой её распределения и потребления являются накопители энергии. В качестве накопителя энергии, как правило, используются литий-ионные аккумуляторы. Однако в настоящее время одним из перспективных типов перезаряжаемых источников тока являются двойнослойные конденсаторы. Они хорошо подходят в качестве не требующего обслуживания резервного источника питания, благодаря высокой плотности мощности, малому весу, низкой стоимости и длительному сроку службы [12]. Более того, с повышенным вниманием к загрязнению окружающей среды, двойнослойные суперконденсаторы интересны в качестве экологически чистой энергетической технологии [13]. Количество запасаемой энергии напрямую зависит от свойств электродных материалов, в качестве которых чаще всего используют активные угли, электролита [14] и конкретно используемой технологии производства.

Также к настоящему моменту широкое распространение приобрело использование гибридных систем накопления энергии. В качестве основного накопителя энергии выступают литий-ионные аккумуляторы, в то время как суперконденсаторы компенсируют импульсные мощности, защищают аккумуляторы от просадок напряжения и высоких токов [15].

Использование микрогидроэлектростанции в обратноосмотической системе, применяемой для очистки минерализованных сточных вод, в перспективе даёт возможность получения электроэнергии для частичной компенсации энергозатрат, связанных с технологическим процессом, или для использования в других целях.

Заключение

С помощью расчётных исследований показана принципиальная возможность использования технологической схемы (рис. 1) обратноосмотического обессоливания высокоминерализованных сточных вод, полученных при переработке жидких отходов I и II классов опасности. Предложенный способ позволяет получить пресную воду и, путём внутрициклового изогидрической кристаллизации концентрата, дополнительный товарный продукт в виде сульфата натрия. Использование мембраны высокого давления SW30ULE-440i позволяет достигнуть наименьших энергозатрат, которые также можно частично компенсировать с помощью установки турбогенератора в контур системы водоочистки и подключения накопителей для распределения и потребления энергии. Замкнутый цикл водоочистки даёт возможность повторно использовать воду, обеспечивая экологическую безопасность процесса.

References

1. Electronic fund of legal and normative-technical documents. On approval of the Strategy for the development of industry for the processing, recycling and neutralization of production and consumption waste for the period up to 2030, the order of the Government of the Russian Federation of 21.01.2018 [Internet resource] docs.cntd.ru (Accessed: 14.04.2022) (in Russian).
2. Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V., Malkova Yu.O., Kisilenko P.N., Perfileva A.V. Technological solutions and experience of industrial processing of liquid acid-alkaline waste // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 34–42 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-034-042
3. Karakulski K., Gryta M., Sasim M. Production of process water using integrated membrane processes // *Chemical Papers*. 2006. V. 60. No. 6. P. 416–421. doi: 10.2478/s11696-006-0076-y
4. Kinnunen P., Kyllönen H., Kaartinen T., Mäkinen J., Heikkinen J., Miettinen V. Sulphate removal from mine water with chemical, biological and membrane technologies // *Water Science and Technology*. 2017. No. 1. P. 194–205. doi: 10.2166/wst.2018.102
5. Ostovar M., Amiri M. A novel eco-friendly technique for efficient control of lime water softening process // *Water Environment Research*. 2013. V. 85. No. 12. P. 2285–2293. doi: 10.2175/106143013X13807328848333
6. Gomelya N.D., Trus I.N., Nosacheva Y.V. Water purification of sulfates by liming when adding reagents containing aluminum // *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2014. V. 36. No. 2. P. 70–74. doi: 10.15587/1729-4061.2020.20644

7. Trus I., Radovenchik I., Halysh V., Skiba M., Vasylenko I., Vorobyova V., Olena H., Sirenko L. Innovative approach in creation of integrated technology of desalination of mineralized water // *Journal of Ecological Engineering*. 2019. V. 20. No. 8. P. 107–113. doi: 10.12911/22998993/110767
8. Choi Y., Naidu G., Lee S., Vigneswaran S. Recovery of sodium sulfate from seawater brine using fractional submerged membrane distillation crystallizer // *Chemosphere*. 2019. V. 238. P. 1–12. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124641
9. Desyatov A.V., Kruchinina N.E., Novikov S.V. Deep processing of mineralized mine waters with the production of crystalline sodium sulfate // *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2016. No. 30. P. 97–100 (in Russian).
10. Pochitalkina I.A., Desyatov A.V., Pavlishcheva T.A., Sibiryakova I.B., Kostanov I.M., Kolesnikov A.V. Preparation of sodium sulfate by isohydric crystallization during reverse osmotic treatment of mineralized wastewater and solution neutralization // *Theoretical and Applied Ecology*. 2021. No. 4. P. 43–49 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2021-4-043-049
11. Nikolenko I.V., Kotovskaya E.E., Korol I.V. Ways to increase energy efficiency in seawater desalination using reverse osmosis technology // *Economics of Construction and Nature Management*. 2017. No. 64. P. 80–87 (in Russian).
12. Kryukov A.Yu., Desyatov A.V., Kolesnikov V.A., Milyutina A.D. Tests of energy storage devices on the influence of the nature of electrolytes // *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2016. No. 3. P. 16–18 (in Russian).
13. Endo M., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Ishii K. High power electric double layer capacitor (EDLC's): from operating principle to pore size control in advanced activated carbons // *Engineering*. 2001. V. 1. No. 3. P. 117–128.
14. Desyatov A.V., Kolesnikov V.A., Kryukov A.Y., Milyutina A.D., Kolesnikov A.V. Investigation of electrochemical behaviour of storage device prototypes with carbon electrodes // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016. V. 50. No. 6. P. 645–656 (in Russian). doi: 10.7868/S004035711606004X
15. Dougal R.A., Liu S., White R.E. Power and life extension of battery-ultracapacitor hybrids // *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*. 2002. V. 25. No. 1. P. 120–131. doi: 10.1109/6144.991184