
НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗРАБОТКЕ СОВРЕМЕННЫХ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ВЫСОКОГО КАЧЕСТВА: ОБЗОР

А.Г. Первов, А.П. Андрианов, Р.В. Ефремов, Ю.В. Козлова

МГСУ, каф. Водоснабжения

Наночелювтрэционные мембраны имеют огромные перспективы при применении их в системах подготовки питьевой воды. Этому способствуют и ухудшающееся качество воды в природных источниках, и ужесточающиеся требования к качеству питьевой воды, и недостаток в эффективных технологиях. Особенно эффективен процесс наночелювтрэции при обработке вод с высокими показателями цветности. Мембранные технологии обратного осмоса и наночелювтрэции изучены достаточно широко, и достаточно глубоко проработаны. Однако начало широкомасштабного применения наночелювтрэции в питьевом водоснабжении требует от разработчиков упрощения и удешевления технологий очистки воды, повышения их надежности и эффективности. В обзоре рассмотрены основные достижения в совершенствовании систем наночелювтрэции, полученные в результате исследований, проведенных за последние 8-10 лет в области синтеза новых мембран, новых конструкций аппаратов, изучения процессов загрязнения мембран.

Ключевые слова: наночелювтрэция, питьевая вода, синтез мембран, органические загрязнения, осадкообразование на мембранах, ингибиторы.

Nanofiltration techniques have strong perspectives in drinking water production. This promoted by constant deterioration of water quality water in natural sources, and the lack of efficient water treatment techniques. Nanofiltration process is very helpful when high color water is treated. Nanofiltration and reverse osmosis techniques are widely investigated and thoroughly developed. Nevertheless, wide-scale application of NF in water industries requires simplification and cost reduction of water treatment techniques, as well as increasing of efficiency and reliability. This article reviews main innovations in nanofiltration process design, achieved as result of research, conducted during last 8 – 10 years in the fields of membrane preparation, novel module design, fouling research.

Keywords: nanofiltration, drinking water, membrane manufacturing, organic fouling, membrane fouling, antiscalants.

1. Введение

За годы использования систем обратного осмоса и наночелювтрэции в практике очистки поверхностных и подземных вод достигнуты серьезные успехи в создании мембранных технологий очистки воды. Сложилось определенное представление о типах применяемых мембран, о технологических схемах предварительной очистки воды перед мембранными установками, о требованиях к качеству подаваемой в установки воды, о применяемых реагентах для регенерации мембран и предотвращения отложений на мембранах, о типах и конструкциях применяемых аппаратов.

Последние годы показали важность проблемы получения воды питьевого качества и необходимость всё более широкого применения

метода наночелювтрэции для решения проблем питьевого водоснабжения: удаления из воды гуминовых веществ, образующих цветность, хлорорганических соединений, фторидов, мышьяка, стронция, радионуклидов, нитратов, пестицидов и т.д. [1-6]. Такое широкомасштабное внедрение мембранных систем требует изменения технологии очистки, упрощения технологических схем, снижения капитальных и эксплуатационных затрат.

В последние годы наметились новые тенденции в разработке наночелювтрэционных систем очистки воды, которые требуют от специалистов пересмотра многих из устоявшихся представлений о процессе обратного осмоса. Прежде всего, это касается химического состава воды, очищенной с помощью мембран. Большое

внимание уделяется разработке различных типов мембран, позволяющих для разных случаев состава исходной воды получить фильтрат с оптимальным ионным составом. Задерживая органические соединения или фториды, важно сохранить в фильтрате определенные (с гигиенической точки зрения) концентрации ионов жесткости, бикарбонат-ионов и др.

Наличие в исходной воде веществ, образующих осадки на мембранах, не обязательно требует создания «многоступенчатых» схем предочистки. Ведутся разработки мембран с модифицированными поверхностями, «отторгающими» органические, коллоидные и бактериальные загрязнения, стойкие к хлору и т.д.

Разработка новых мембран требует новых методик их изучения и оценки заданных свойств, углубленного исследования механизмов взаимодействия различных веществ с поверхностью мембраны и формирования селективных свойств мембран. Качество очищенной воды зависит не только от селективности мембран, но и от формирования слоя загрязнений на поверхности мембран. Поэтому не теряют актуальности разработки моделей прогноза качества очищенной воды, учитывающие состав исходной воды, возможности осадкообразования и его влияния на изменение качества питьевой воды.

Конструктивные особенности различных мембранных аппаратов (рулонных элементов, половолоконных модулей и др.) вносят свою «лепту» в процесс загрязнения мембран и снижения надежности систем. Серьезность проблемы качества питьевой воды и успехи нанофильтрации побудили к поиску новых решений при очистке поверхностных вод. В последние годы появляются нанофильтрационные установки с трубчатыми и капиллярными мембранами, не требующими предочистки и химических реагентов для регенерации. Эти новые тенденции в разработке нанофильтрационной технологии отражены в предлагаемом обзоре.

2. Области применения нанофильтрационных установок подготовки питьевой воды

Большой прогресс в области разработки новых мембран и аппаратов нанофильтрации про-

изошел благодаря ужесточению требований к составу питьевой воды.

Во многих случаях мембраны оказываются единственно доступной технологией, позволяющей снизить цветность, хлорорганические соединения, а также микроэлементы: фториды, стронций, мышьяк, радионуклиды и т.д.

Большая часть населения живет в небольших городах и поселках, снабжающихся водой из артезианских скважин. В подземной воде, кроме традиционно встречающихся железа и жесткости, часто могут оказаться фториды, стронций, мышьяк, бор, бром, нитраты, радионуклиды и т.д. Применение таких вод в питьевых целях часто противоречит требованиям World Health Organization (WHO). Эффективным решением проблемы является использование мини-систем обратного осмоса и нанофильтрации для подготовки питьевой воды. К примеру, в США применение таких систем принимают огромные масштабы. Сообщается, например, [7-15], что рынок сменных мембранных элементов и картриджей к домашним мембранным водоочистителям только в США составляет 250 млн. долларов в год! Высокий уровень жизни с высоким уровнем здравоохранения побуждает в широких масштабах использовать мембранные системы «у крана» в тех местах, где есть сомнения по поводу качества питьевой воды.

Применению мембранных систем и обоснованию их эффективности при очистке подземных вод от трудно удаляющихся загрязнений в ионной форме (фторидов, мышьяка, селена, нитратов, стронция, радионуклидов) посвящены многие работы в зарубежной литературе [9, 16-19]. Многие из них носят рекламный характер, поскольку решение проблем питьевой воды давно стало уже предметом бизнеса [16].

Кроме «местного» применения нанофильтрационных установок, известны случаи применения их в больших промышленных масштабах – в системах централизованного водоснабжения [1-3], поскольку существующие очистные сооружения, основанные на традиционных технологиях коагуляции и сорбции, не могут обеспечить требуемого качества воды.

Исходя из этого, складывается область применения таких установок. В первую очередь это:

1) доочистка водопроводной воды в городах. Эта проблема делится на несколько аспектов:

а) создание мини-установок для улучшения качества воды в квартирах, офисах, ресторанах, пищеблоках и т.д.;

б) создание крупных систем для централизованного водоснабжения объектов: дома, офисные и общественные здания, микрорайоны;

в) создание крупных очистных сооружений;

2) обработка подземных вод для получения питьевой воды:

а) коттеджи, сауны, дома отдыха, сельскохозяйственные объекты;

б) крупные станции умягчения и обезжелезивания воды.

Внутри каждой группы имеются свои различия и особенности в применении мембранной технологии из-за состава исходной воды. Составы исходной воды и, соответственно, проблемы подразделяются на:

1) вода поверхностного происхождения, обработанная на муниципальных сооружениях водоочистки (с применением коагуляционных методов), которая может содержать: хлорорганические вещества, избыток окисляемости;

2) вода подземных водоисточников, содержащая жесткость, железо, и в ряде случаев стронций, фториды, мышьяк;

3) вода северных районов, имеющая повышенное значение цветности при низких значениях жесткости и общего соледержания, содержащая также железо, сероводород и метан.

Идеально, если каждому составу воды соответствует свой тип технологии и тип мембран, обеспечивающий оптимальный состав очищенной воды.

Настоящая работа описывает существующие проблемы нанофильтрации и намечает новые пути их решения.

Главными проблемами современной нанофильтрационной технологии получения питьевой воды можно считать:

1) оценку селективных свойств и подбор мембран;

2) изучение осадкообразования и выбор методов борьбы с ними.

Здесь можно наметить следующие направления исследований:

– виды осадкообразования, критерии качества воды, подаваемой на мембранные установки;

– влияние осадка и прогноз качества воды в процессе работы установки;

– методы борьбы с осадкообразованием.

3. Основные проблемы, связанные с применением нанофильтрации

3.1. Подбор оптимальных свойств мембран

При использовании в питьевом водоснабжении указанных технологий, важной проблемой является возможность использования мембран для получения воды заданного качества, в первую очередь, для снижения органических загрязнений (гуминовых веществ, образующих цветность, хлорорганических соединений), а также неорганических: фторидов, стронция, нитратов, бора и т.д. Степень задержания тех или иных веществ определяется рядом факторов, зависящих от материала, заряда и селективных свойств мембран, а также параметров работы установки: величины рабочего давления и выхода фильтрата. Поэтому большое значение для получения качественной питьевой воды имеет выбор типа мембран и требуемого режима их работы.

В зависимости от своего молекулярного веса загрязнения по-разному задерживаются мембранами. В работах [19-22] сообщается о возможностях нанофильтрационных мембран по задержанию органических загрязнений. Снижение гербицидов и пестицидов с помощью нанофильтрационных мембран рассматривается в работах [22, 23]. Важным при подготовке питьевой воды является задержание хлорорганических соединений – продуктов дезинфекции, находящихся в природных поверхностных водах или образующихся в процессе хлорирования воды. Как показано в работе [20], нанофильтрационные мембраны успешно справляются с хлорорганическими соединениями с молекулярной массой более 2000 Дальтон.

При оценке эффективности НФ мембран по задержанию органических веществ необходимы аналитические методы. Наиболее удачным при исследованиях органических растворов представляется получение и сравнение результатов молекулярно-массового распределения (ММР)

исходной воды и воды, прошедшей через мембраны [27, 28, 39].

На рис. 1 показан пример ММР речной воды, полученный в работе [28]. Применение методов хроматографии позволяет определить селективность мембран по различным соединениям в зависимости от их молекулярного веса. Как показано в работе [28], гуминовые вещества, содержащиеся в испытуемой поверхностной воде, могут быть разделены на 3 группы (рис. 1): с молекулярным весом более 6000 Да, 2000 Да и менее чем 500 Да.

Селективность по органическим веществам зависит и от материала мембраны, и от свойств самих веществ. Как показано в [27] задержание органических молекул зависит от их полярности.

Наиболее распространенные типы нанофильтрационных и обратноосмотических мембран эффективно задерживают природные органические соединения, и картина молекулярно-массового распределения не позволяет обнаружить «пиков». На рис. 2 показано молекулярно-массовое распределение, проведенное для природной речной воды [27], и фильтрата, полученного на мембранах NTR-7410 (фирма «Нитто-денко»). Этот тип мембран имеет самый большой размер пор ($r > 2$ нм) среди нанофильтрационных мембран с селективностью по солям на уровне 5-10%. Как видно из рис. 2, первый «пик» в исходной воде соответствует содержанию в пробе крупных молекул (4000-5000 Да), а второй «пик» - содержанию молекул

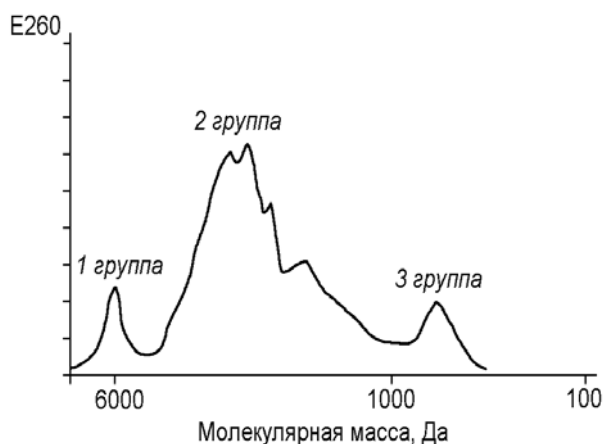


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ в пробе воды из поверхностного водисточника [28].

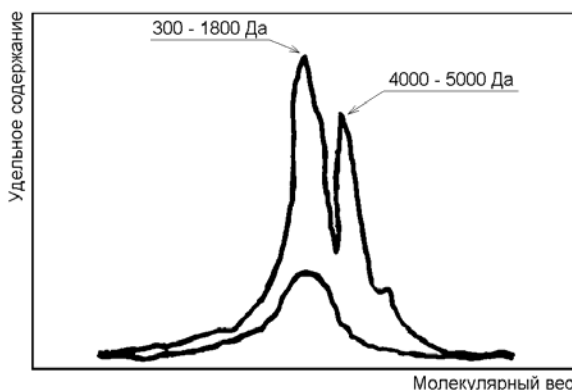


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение исходной воды и фильтрата мембранного нанофильтрационного аппарата марки NTR-7410 (Nitto-Denko) [27].

меньшего размера (300-1800 Да). В фильтрате мембраны NTR-7410, «пик» на графике относится к «малым» органическим молекулам (300-1800 Да), что показывает, что эти соединения слабо задерживаются данным типом мембран, что не мешает эффективно их использовать для снижения цветности. Для большинства других типов нанофильтрационных мембран, обладающих более высокими селективными свойствами и меньшим размером пор ($< 0,5$ нм) спектры молекулярно-массового распределения не имеют «пиков» и не позволяют судить о составе органического фона фильтрата.

На задерживающие способности мембран оказывают влияние и адсорбционные свойства мембран. Органические вещества сорбируются поверхностью мембран, что вызывает увеличение их селективности [38].

В работах [27, 28] разработаны механизмы селективностей, включающие диффузию и сорбцию, и представлены мембраны, наиболее эффективные для снижения хлорорганических соединений и цветности.

Подбор свойств мембран представляет достаточно сложную задачу: с одной стороны, необходимо извлечь из воды заданные загрязнения, с другой стороны, требуется «невысокая» селективность для достижения оптимального состава питьевой воды по минеральным солям. Практически во всех случаях требуется решать задачи оптимизации: добиваться эффективности задержания загрязнений при общем соответствии состава очищенной воды требованиям СанПиН по общему солесодержанию.

Анализ публикаций по применению НФ мембран для различных случаев (очистка от хлорорганики, цветности, мышьяка и т. д.) показывает применение различных типов мембран с различными значениями селективностей [29, 30, 66, 67].

Поэтому для разных случаев получения питьевой воды требуются мембраны с различными свойствами.

Получению мембран с заданными свойствами посвящено много работ [58-63]. Исследователи идут по разным направлениям: можно получать новые мембраны, используя новые мономеры, а можно модифицировать поверхность существующих, придавая им различные новые свойства. Модификацию выполняют с помощью ряда приемов как химическим путем [30], так и используя физические методы (например, фотохимические [67]); часто модифицирование поверхности производится с целью изменения свойств (агрегатных, сорбционных, заряда) мембраны с целью снижения её склонности к загрязнению [61].

Растущее разнообразие свойств и селективностей новых мембран заставляет задуматься о разработке универсальных моделей, позволяющих быстро и эффективно подобрать оптимальный тип мембран для различных случаев очистки исходной воды.

Теоретически описать зависимости селективностей нанофильтрационных мембран по различным ионам при разделении многокомпонентных растворов. В работе [32] описывается теоретический подход к прогнозу качества фильтрата при разделении смесей NaCl и Na₂SO₄, на основании уравнения Нернста-Планка с учетом влияния заряда и концентрационной поляризации. Производительность по фильтрату рассчитывалась на основании значений концентраций различных ионов у поверхности мембраны.

На рис. 3 показана иллюстрация модели переноса через мембрану ионов Na⁺, Cl⁻ и SO₄²⁻, из которых состоит модельный раствор. Концентрационная поляризация у поверхности мембраны имеет место в примембранном слое толщиной δ, которая зависит от условий массопереноса. Для системы, содержащей заряженные

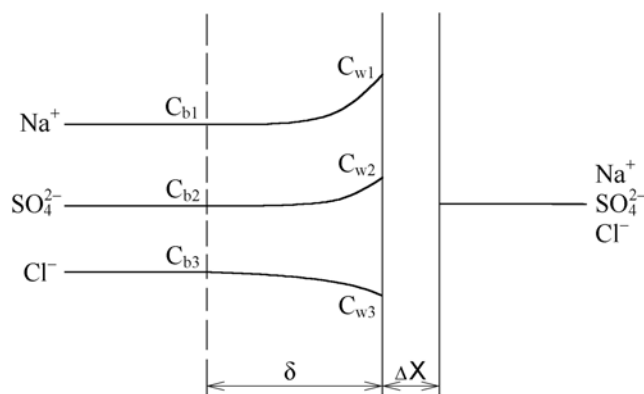


Рис. 3. Схема образования примембранного слоя при разделении трехкомпонентного раствора [32].

ионы, условия массового баланса описываются уравнением [32]:

$$j_i = -D_{i,\infty} \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F}{RT} C_i D_{i,\infty} \frac{d\psi}{dx} + C_i J_V$$

где:

$D_{i,\infty}$ - коэффициент диффузии иона i в растворе;

C_i - концентрация в растворе, моль/м³;

z_i - валентность;

F - число Фарадея;

$\Delta\psi$ - разность потенциалов, В.

Уравнение решается для граничных условий при $x = -\delta$, $C = C_{bi}$ и при $x = 0$, $C = C_{wi}$.

На рис. 4 показаны результаты расчетов по предлагаемой модели для различных соотношений концентраций NaCl : Na₂SO₄. На рис. 4а показаны зависимости производительности мембраны по фильтрату от величины рабочего давления, а на рис. 4б даны графики зависимости селективностей мембраны по различным ионам от производительности по фильтрату.

В [19] экспериментально изучались возможности моделирования процесса задержания фторид-ионов нанофильтрационными мембранами.

Как отмечается в обзоре [66], работа по моделированию многокомпонентного состава фильтрата не должна ограничиваться учетом уровня концентрационной поляризации у поверхности мембраны. Модель должна учитывать и образование осадка на поверхности мембраны, и качество адсорбированного органического материала и другие следствия присутствия в исходной воде различных неорганических, органических и биологических загрязнений. Та-

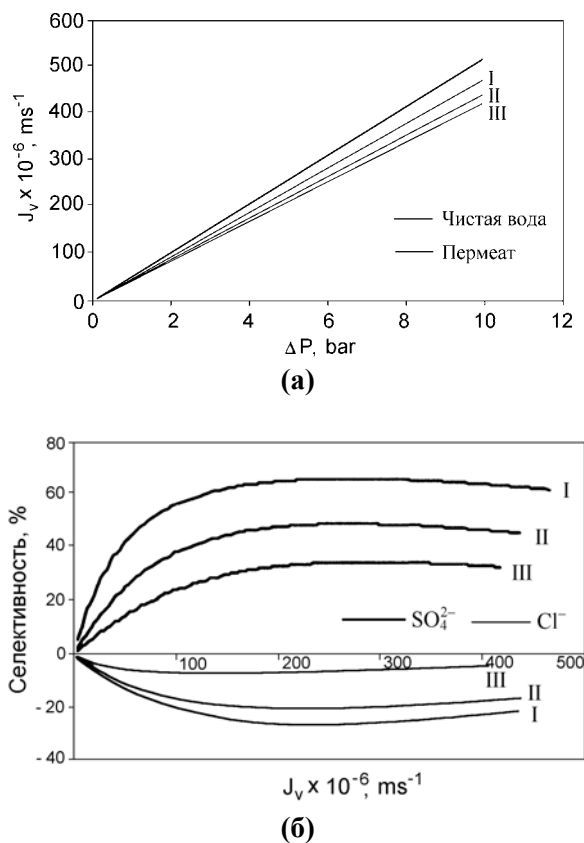


Рис. 4. Зависимость производительности нанофильтрационной мембраны от давления (а) и селективности по ионам SO_4^{2-} и Cl^- от производительности для различных соотношений $NaCl : Na_2SO_4$. I – 10:40; II – 25:25; III – 40:10. Общая концентрация – 50 моль/м³ [32].

кое моделирование должно быть дополнено эмпирическими зависимостями, учитывающими сложность состава природных вод. Кроме того, такие прогнозы обязательно должны учитывать специфику конструкций мембранных аппаратов [66]. Попытка построить прогноз состава фильтрата и его изменение в процессе эксплуатации нанофильтрационных установок с рулонными элементами на основании экспериментально полученных зависимостей предпринята авторами [56, 57].

В зависимости от решаемой задачи можно “разграничить” типы мембран, которые следует использовать для:

- 1) обработки поверхностных вод (снижение цветности, хлорорганических веществ);
- 2) доочистки водопроводной воды;
- 3) обработки подземных вод (снижение жесткости, железа, ряда дополнительных загрязнений – стронция, мышьяка, фторидов);

4) обработки подземных или поверхностных вод с высокой цветностью (до 200 град ПКШ).

Основную задачу для каждого типа мембран представляет прогноз качества очищенной воды. И если по основным компонентам солевого состава воды такая задача, в общем, решена, то по микроэлементам и по органическим веществам до решения еще далеко. Особенно важна проблема изменения селективности мембран со временем в процессе ее загрязнения. Поэтому процессы осадкообразования являются предметом глубокого изучения.

3.2. Осадкообразование на мембранах

Несмотря на очевидную эффективность мембранных процессов в очистке воды от органических, биологических и коллоидных загрязнений, серьезные опасения вызывает именно наличие этих загрязнений в воде и влияние их на работоспособность мембран.

Снижение характеристик мембран в процессе их работы происходит, в первую очередь, вследствие загрязнения поверхности мембран осадками различной природы. Осадкообразованию на обратноосмотических и нанофильтрационных мембранах посвящено много работ.

3.2.1. Осадки малорастворимых солей.

Ингибиторы

Как известно, при решении проблемы осадкообразования рассматривают различные виды осадков, прежде всего кристаллические осадки малорастворимых веществ.

В большинстве случаев при применении низконапорного обратного осмоса или нанофильтрации основным видом осадка является карбонат кальция. В ряде случаев имеют место осадки силикатов и сульфата кальция. Важной проблемой контроля образования осадка $CaCO_3$ является применение эффективных ингибиторов [47, 70-74]. Серьезным направлением в этой области науки является испытание ингибиторов, оценка их эффективности. Методика испытаний ингибиторов применительно к мембранным процессам должна моделировать условия образования солей жесткости в камерах мембранных аппаратов.

Кристаллические осадки образуются в мембранных аппаратах в силу конструктивных

особенностей [56, 57] и процесс накопления, структурирования и влияния осадков на снижения производительности и селективности мембран – достаточно долгий, особенно в присутствии ингибиторов. Поэтому методики, использующие высококонцентрированные пересыщенные растворы с целью «ускорения» процесса, малоэффективны, поскольку вызывают «спонтанное обрушение» гомогенного зародышеобразования на поверхности мембран. Механизм снижения производительности в таких случаях не имеет ничего общего с потерей производительности установок в процессе их эксплуатации, а свойства образующегося осадка далеки от реальных.

Описанные в [42] методики определения скорости на основе массового баланса в процессе циркуляционных экспериментов дают наиболее достоверную картину. Сходная методика использовалась и в последних работах Хассона и Семиата [50]. Однако модели, описывающие влияние осадка на снижение производительности мембран, «страдают» тем же недостатком (см. рис. 5). Заслуживают внимания работы по исследованию ингибиторов для силикатов [75].

В [57] описан экспериментальный подход к определению скоростей роста осадка карбоната кальция непосредственно в мембранных аппаратах и предложена экспериментальная методика прогноза снижения производительности и селективности, а также сравнение эффективностей

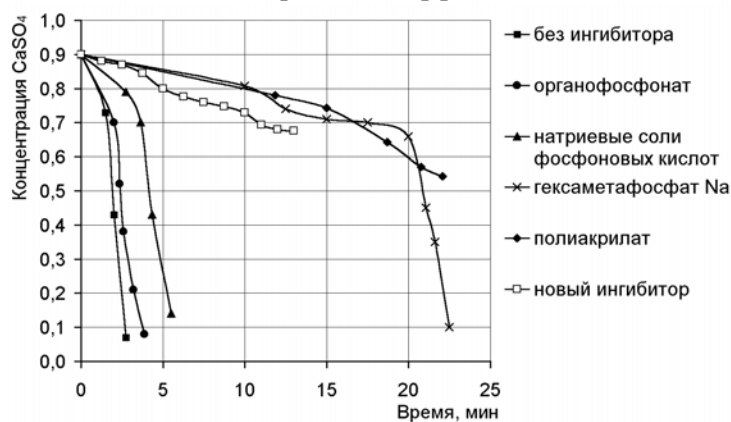


Рис. 5. Пример экспериментальной методики оценки эффективности ингибиторов циркуляцией пересыщенного по CaSO₄ раствора: снижение производительности от времени [72].

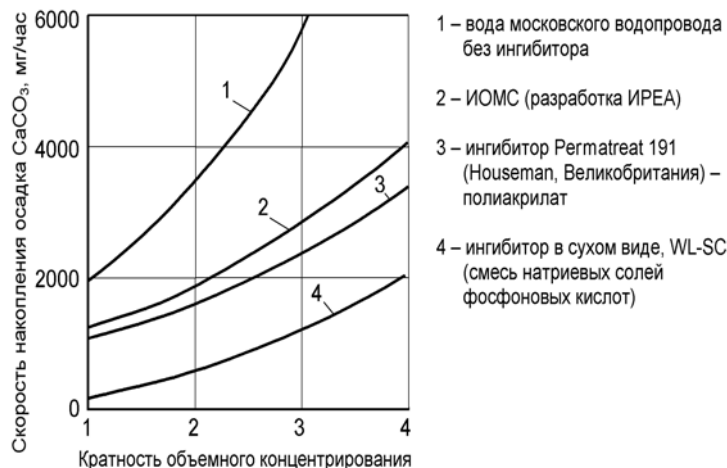


Рис. 6. Пример экспериментального определения эффективности ингибиторов по предотвращению образования осадка карбоната кальция по методике, предложенной в [57].

различных ингибиторов по скорости накопления осадка CaCO₃ (рис. 6).

Обычно предотвращение образования осадков идет в сочетании с промывками мембран различными растворами, удаляющими осадки с поверхности мембран.

3.2.2. Осадки взвешенных и коллоидных веществ

Особую группу составляют осадки взвешенных и коллоидных веществ. Этой проблеме, и особенно оценке эффективности предочистки и различным индексам, характеризующим степень загрязнения исходной воды, посвящено много работ. Индексы также не всегда эффективно моделируют условия осадкообразования на мембранах. В значительной степени интерес к этой проблеме упал. Во-первых, для случаев обработки поверхностной воды вопросы предочистки обычно уже решены взвешенные и коллоидные вещества задерживаются сооружениями предподготовки, микрофилтрами и ультрафилтрами. Во-вторых, в случае улучшения качества водопроводной воды используется уже очищенная вода. Наконец, при подготовке подземной воды проблемы загрязнения коллоидной гидроокисью железа отпадают благодаря использованию систем обезжелезивания.

3.2.3. Органическое загрязнение мембран

Даже для случаев обработки поверхностных вод главную проблему уже составляют не взвешенные вещества, а растворенные органические вещества, проходящие через сооружения предочистки и не учитываемые индексами загрязнения. Поэтому в последнее время исследователи особо выделяют проблему загрязнения мембран осадками растворенных органических веществ, образующих цветность природных вод. Эта проблема подробно рассматривается в [27, 28, 38, 39], где представлены материалы многих исследований в этом направлении.

Механизм образования органических отложений также достаточно глубоко изучен. Согласно [38], на мембранах образуется адсорбционный слой, который практически не снижает характеристик мембран. Однако, как показывает практический опыт, органические загрязнения со временем все же приводят к снижению селективности и производительности. Это вызвано, очевидно, тем, что растворенная органика очень разнообразна по свойствам и имеет сложную картину молекулярно-массового распределения.

Если органические вещества малого размера не оказывают существенного влияния на мембраны, то высокомолекулярные вещества, накапливаясь, создают осадок, в состав которого обычно входит железо, карбонат кальция и др. Поэтому для окончательного вывода о применимости мембранной технологии необходимо проводить пилотные испытания и изучение совместного влияния различных осадков.

При этом важно понять, какие молекулы адсорбируются на мембране и с какой интенсивностью. В последних работах [52] сообщается об экспериментах по сравнению интенсивностей сорбции органического материала на мембранах. Однако мало говорится о процессе накопления адсорбционного слоя и влиянии его на свойства мембран.

Взаимодействие поверхности мембран и растворенных молекул органических соединений – достаточно серьезная проблема, требующая глубокого изучения. Механизмы взаимодействия определяются свойствами мембран и типом растворенных молекул (их размера, заряда, полярности и т. д.)

Как отмечается в работах Т. Фейна с сотрудниками [38], интенсивность органического загрязнения мембран определяется, в первую очередь, размером пор, и механизмы загрязнения разрабатываются «под каждый конкретный случай» для определенного состава воды.

Органические молекулы и кальциевые комплексы адсорбируются в порах и на поверхности мембраны и меняют степень ее гидрофильности, то есть «модифицируют» ее поверхность. Как пишет Т. Фейн [38], при нанофильтрации увеличивается концентрация высокомолекулярных веществ в примембранном слое. Крупные органические молекулы с малым значением коэффициента диффузии быстрее и в большей степени загрязняют мембраны благодаря низкой растворимости и более высоким значениям концентрации, достигаемой в примембранном слое [28].

Осадки адсорбированных веществ приводят к увеличению селективности за счет снижения размера пор [38]. Механизмы обратнодиффузионного транспорта различных веществ низкомолекулярных органических соединений, макромолекул и коллоидов различны.

Решающее значение при загрязнении мембран оказывает уровень концентрационной поляризации. Чем больше скорость транзитного потока, тем меньше вероятность загрязнения мембран. Степень использования воды (величина выхода фильтрата) может достигать до 96%, если приняты меры по борьбе с концентрационной поляризацией. Крупные органические молекулы могут быть отведены с поверхности благодаря высоким скоростям потока и усиленной диффузии. Менее крупные молекулы не осаждаются на мембранах, а отводятся за счет Броуновского движения [28].

Исследования, проведенные в [52], используют методику определения количества сорбции органических веществ из природных вод. Для этого применялись эксперименты по циркуляции в замкнутом объеме испытуемой воды через мембранный аппарат. При этом фильтрат и концентрат направлялись обратно в циркулирующий исходный раствор. Как показано на рис. 7, исследователям удалось получить зависимость концентрации органических веществ в циркулирующем растворе от времени, и на основе массового баланса получить зависимости коли-

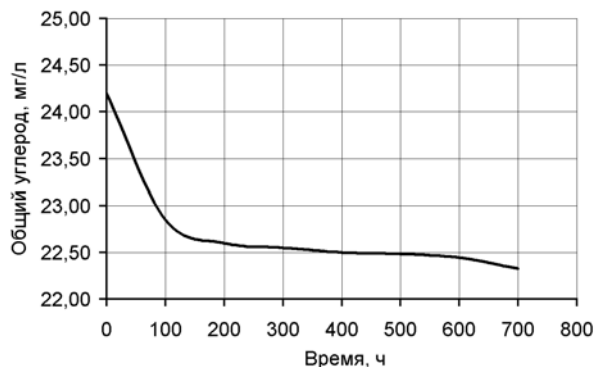


Рис. 7. Результаты экспериментов в циркуляционном режиме по определению общего углерода в циркулирующем растворе [52].

чества адсорбированных загрязнений от времени (рис. 8). Полученные зависимости, к сожалению, не привели к дальнейшим исследованиям: определению скоростей сорбции, изменению этих скоростей с течением времени в процессе накопления осадка.

Поэтому главным «выводом» работы оказалось необходимость предочистки и задержания частиц размером менее 1 мкм, т. е. вместо патронных микрофильтров использовать метод УФ.

Современные мембраны, как обратноосмотические, так и нанофильтрационные имеют, как правило, композитную структуру на основе полисульфона или других полимеров. Такой селективный слой имеет обычно отрицательный поверхностный заряд. Благодаря этому органические молекулы эффективно адсорбируются на поверхности мембран. Интенсивности адсорбции органических соединений на поверхности мембран изучались рядом авторов [52, 56] на основе экспериментов в режиме циркуляции. В

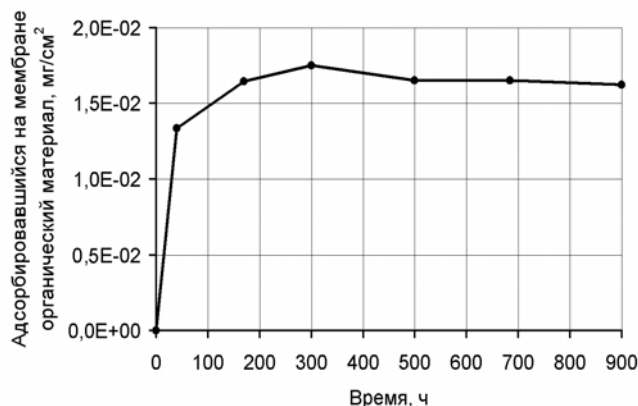


Рис. 8. Определение количества органического материала (в мг общего углерода на см²), адсорбированного на нанофильтрационной мембране в течение эксперимента [52].

этих экспериментах заданный объем исходного раствора (природная вода или имитат на основе торфяной вытяжки) циркулировал через мембранный аппарат. В процессе циркуляции в растворе с помощью различных методов определялись концентрации органических соединений (фотоэлектроколориметрия [56], определение общего органического углерода [52], газожидкостная хроматография [56] и др.). Наблюдаемое снижение концентрации органических веществ в циркулирующих растворах в процессе экспериментов свидетельствует об осаждении (или сорбировании) органических соединений на поверхности мембран. Многократное повторение экспериментов в режиме циркуляции позволило экспериментально определить закономерности накопления органических соединений на поверхности мембран.

Органические соединения адсорбируются на поверхности мембраны, образуя на ней тонкий слой, практически не оказывающий влияния на производительность и селективность мембран. После покрытия всей поверхности мембраны, адсорбционный слой больше не растет, и скорости адсорбции органических веществ падают (рис. 9). Экспериментальное определение скоростей сорбции органических веществ дало возможность измерить сорбционную емкость мембранной поверхности (для композитных НФ и ОО мембран). Возможно, что при совместном загрязнении поверхности мембран осадками коллоидных и органических веществ имеет место их взаимная коагуляция и увеличение массы осадка. Однако доказано, что при отсутствии взвешенных веществ и других загрязнений, растворенные вещества менее 100-150 кДа могут считаться не опасными для мембран [56].

3.2.4. Биологические осадки

Биологические осадки не очень интенсивно образуются в нанофильтрационных системах при очистке природных вод [48-50]. Это объясняется низкими значениями «общего счета» бактерий и невысоким содержанием органических веществ. Однако биологическое загрязнение имеет основание все же вызывать определенные опасения. Поскольку в установках НФ для предочистки используется ингибитор

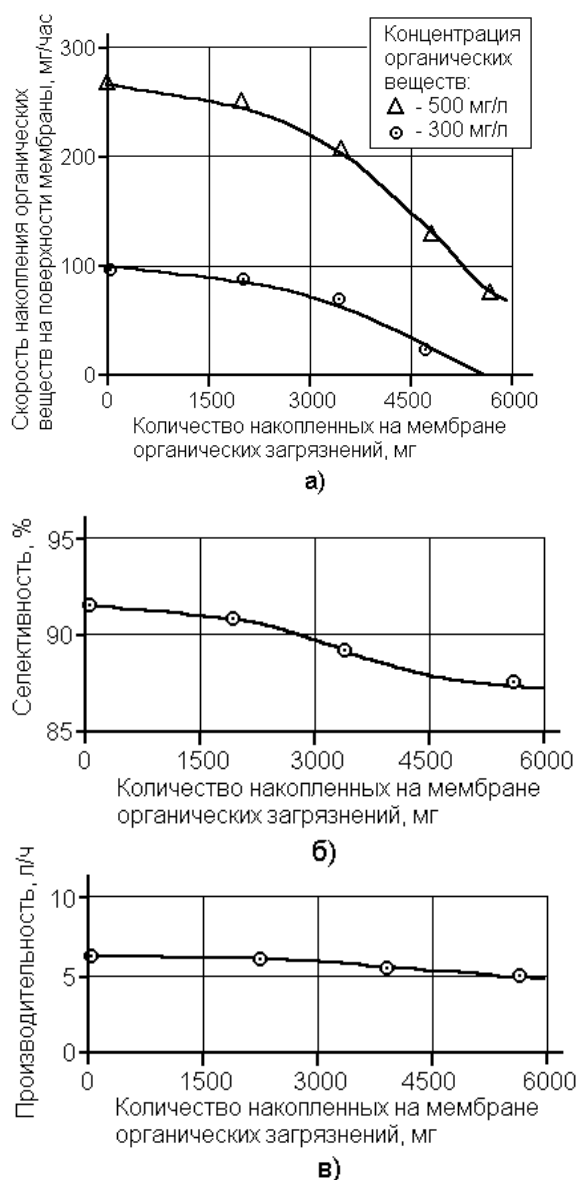


Рис. 9. Определение влияния природных органических веществ на работу обратноосмотических мембран: а) снижение скорости осаждения органических веществ на мембранах с ростом накопленного осадка; б) снижение селективности обратноосмотического элемента; в) снижение производительности обратноосмотического элемента [56].

(органический полимер), то его нахождение в исходной воде может способствовать бактериальному росту, поскольку ингибитор является питательной средой для микроорганизмов.

Этот процесс является предметом изучения и достаточно подробно изучен в [48]. Установлено, что малые концентрации ингибитора (обычно 1-5 мг/л) могут считаться безопасными с биологической точки зрения. Гораздо опаснее может считаться хранение разбавленного рас-

творителя ингибитора в расходных баках в условиях способствующих биологическому росту. Это может вызвать потерю свойств ингибитора и загрязнение исходной воды. С этой точки зрения перспективны ингибиторы в сухом виде, находящиеся в анаэробных условиях. Методика оценки интенсивности биологических загрязнений и их прогноза предложена в [56].

4. Контроль за осадкообразованием на мембранах

4.1. Индексы осадкообразования

Серьезную задачу представляет спрогнозировать, как поведет себя мембранная система с течением времени при работе на воде данного состава. Для этого разрабатываются критерии оценки качества воды, или «индексы», которым посвящено множество работ.

Проблема «предсказания» интенсивности загрязнений остается, и становится еще более важной в связи с широким распространением мембран для подготовки питьевой и технической воды из поверхностных водоисточников, содержащих все виды загрязнений, опасных для нанофильтрационных мембран.

В основе разработки индексов лежат представления о механизме загрязнения мембран, и по мере развития этих представлений меняются сами разработки. Ниже даны краткие характеристики наиболее распространенных индексов загрязнения мембран.

Для контроля кристаллических осадков карбоната кальция используют индекс Ланжелье, индекс Стиф и Девис. Для контроля взвешенных веществ – индекс SDI (Silt Density Index), модифицированный индекс загрязнений MFI (Modified Fouling Index) [54]. Для контроля биологических осадков применяют AOC-test (oxygen consumption), SOCR (Specific Oxygen Consumption Rate)

4.2. Описание существующих индексов загрязнений и их недостатки

4.2.1. Индекс SDI

Несмотря на широкое распространение мембранных систем в сфере подготовки воды и разработанные общие принципы создания мембранных установок и систем предочистки, осадкообразование на мембранах продолжает оста-

ваться серьезной проблемой, особенно при очистке вод поверхностного происхождения. Уровень содержания в воде коллоидных и взвешенных веществ определяется индексом плотности осадка SDI.

Необходимые требования по предочистке на основании данных о значениях индекса SDI часто оказываются недостаточными для прогноза возможности и скорости осадкообразования на мембранах. Несмотря на неукоснительное выполнение требований по содержанию взвешенных и коллоидных веществ в исходной воде, оцениваемых значения индекса $SDI < 3$, осадкообразование на мембранах все же имеет место.

Это объясняется, по-видимому, образованием на мембранах осадков органических веществ и осадков биологического происхождения, не учитываемых индексом SDI. На это неоднократно указывается в исследованиях многих авторов. Более того, уже давно замечается, что индекс SDI используется только для качественной характеристики воды – «грязная» или «чистая», но не дает количественной оценки интенсивности и скорости возможного осадкообразования. Использование для определения индекса SDI микрофильтров с размерами пор 0,45 мкм, не учитывает наличие в воде органического и биологического загрязнения.

4.2.2. Модифицированный индекс загрязнения

Модифицированный индекс загрязнения MFI подразумевает построение зависимости в координатах t/v от v (рис. 10), где t - время

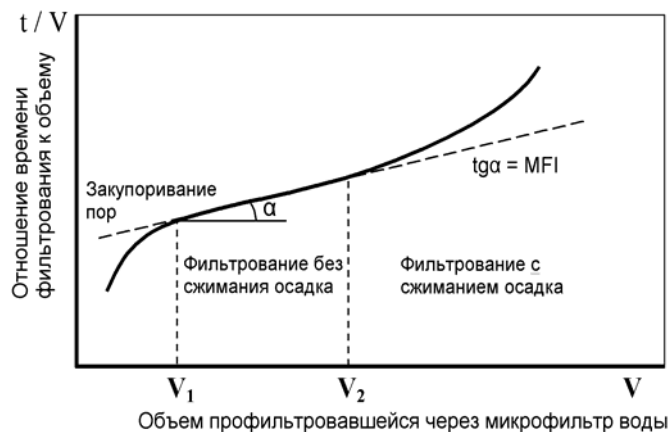


Рис. 10. Вид кривой фильтрации в координатах t/v от v для определения индекса MFI [55].

фильтрации, а v - объем профильтрованной воды.

В зависимости от угла наклона прямого участка зависимости t/v от v делается прогноз снижения производительности обратноосмотических (нанофильтрационных) мембран с течением времени. Как уже говорилось выше, использование в определениях MFI мембранных фильтров с размером пор 0,45 мкм не учитывает влияние органических и бактериальных составляющих, так как частицы меньшего размера «проскакивают» через поры микрофильтра и не участвуют в формировании осадка на мембране. Этот недостаток пытаются преодолеть путем разработки нового модифицированного индекса MFI - UF на основе ультрафильтрационных мембран. Применение ультрафильтрационных мембран с отсечением 1000-10 000 Да вместо микрофильтра, с размером пор 0,45 мкм по замыслу разработчиков [54], позволяет более правильно моделировать состав и свойства осадка, поскольку УФ мембраны задерживают и высокомолекулярные органические вещества, и бактерии.

В работе [54] предложены измерения MFI с использованием ультрафильтрационной мембраны с отсечением по молекулярной массе на уровне 13 000 Да.

Процесс фильтрации через мембрану с образованием осадка описывается известным уравнением:

$$\frac{dv}{A dt} = \frac{\Delta P}{\eta(R_m + R_b + R_c)} \quad (2)$$

где:

- v – объем фильтрата,
- t – время фильтрации,
- A – площадь мембраны,
- ΔP - величина давления,
- η - вязкость воды,
- R_m, R_b и R_c - сопротивления мембраны, сопротивление за счет «закупорки» пор и сопротивление осадка.

Уравнение (2) после интегрирования при $\Delta P = \text{const}$, имеет вид:

$$\frac{t}{v} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A} + \frac{\eta I}{\Delta P A^2} v \quad (3)$$

где I – удельное сопротивление слоя осадка.

Модифицированный индекс загрязнений линейно зависит от концентрации в воде частиц, образующих осадок, а также от их размеров и природы.

Однако даже такая модернизация индекса MFI не дает правильной картины накопления осадка на обратноосмотических мембранах. Достаточно подробно эта проблема рассмотрена в [55]. Представления о механизме накопления осадка коллоидных веществ и снижение вследствие этого производительности мембран, заложенные в основу модели, не соответствуют действительности. Механизм прироста сопротивления осадка в зависимости от его толщины, имеющий место в системах микро- и ультрафильтрации, подразумевает, что сопротивление мембраны ничтожно по сравнению с сопротивлением осадка. Даже при построении зависимости t/v от v при использовании микрофильтров с различным размером пор и, соответственно, различными значениями сопротивления, прямому наклонному участку графика предшествует участок, параллельный оси абсцисс (рис. 11). Длина этого участка характеризует объем воды, пропущенной через мембрану, достаточный для формирования на мембране слоя осадка, сопротивление которого превышает сопротивление мембраны. В случае использования обратноосмотических мембран длина такого участка увеличится во много раз.

Кроме того, как было показано выше, органические вещества накапливаются, следуя другому, адсорбционному, механизму, что имеет совершенно другие закономерности, отличные от механизма прироста сопротивления слоя

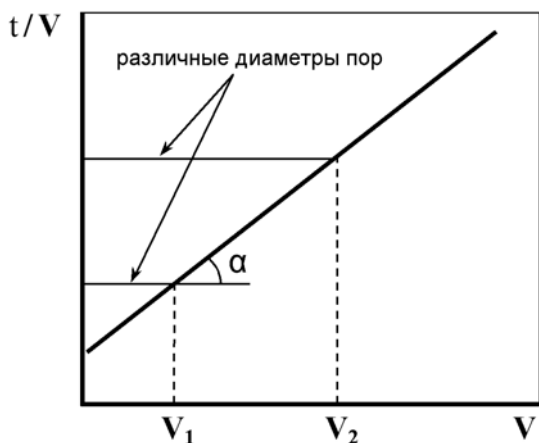


Рис. 11. Объяснение прогноза падения производительности мембран при помощи индекса MFI [55].

осадка взвешенных веществ. Наконец, определение индексов SDI и MFI производится в тупиковом режиме, тогда как нанофильтрационные и обратноосмотические аппараты работают в режиме фильтрации из потока и при давлениях в разы превышающих давление эксперимента.

4.2.3. Индекс Ланжелье

Индекс Ланжелье дает также лишь качественную оценку о возможности или «невозможности» образования осадка карбоната кальция. В современной практике в исходную воду, которая практически всегда имеет положительный индекс Ланжелье, дозируются ингибиторы. Поэтому значение индекса Ланжелье дает сведения лишь об потенциальной опасности образования осадка. При решении вопроса о режиме работы установки вводится значение о допустимой кратности концентрирования (или выхода фильтрата) исходной воды данного состава или о значении индекса Ланжелье, которое можно поддерживать без опасности осадкообразования. Тем не менее, эти значения не дают количественных сведений о той картине осадкообразования, которая все равно имеет место, несмотря на действие ингибитора. Подробно этот вопрос рассмотрен в работах [56, 57]. Как известно из практики, и как справедливо отмечается в [37, 74], осадков на мембранах не удастся избежать, несмотря на все меры по предочистке.

4.2.4. Индексы контроля биологического загрязнения

Для контроля биологических загрязнений используются различные методы: АОС-test – биологическое потребление кислорода и BFR (Biofilm Formation Rate) – мониторинг биологического роста. Для выяснения наличия биопленки в аппаратах используют методику определения интенсивности потребления кислорода SOCR для доказательства наличия и количественной оценки биомассы в аппарате [49].

Методики оценивают потенциальную способность воды к биологическому загрязнению. Например, в работе [56] сообщается, что наличие в исходной воде органических ингибиторов, дозируемых для предотвращения осадкообразования, провоцирует образование биопленки. Описанные индексы биологических загрязнений лишь качественно свидетельствуют о наличии

загрязнений или их возможном появлении, не давая возможность сделать прогноз их влияния на работу мембранной установки. Попытка описать процесс накопления биопленки на основе экспериментальных данных и предложить методику прогноза снижения производительности мембран дана в [56].

4.3. Пилотные испытания установок

Для контроля осадкообразования наиболее приемлемым и доступным путем является путь «пилотных» испытаний. До пуска крупного объекта и во время его работы проводятся наблюдения за работой пилотной установки. В процессе работы производятся контрольные «вскрытия» мембранных аппаратов, позволяющие точно «поставить диагноз» и определить виды осадков и динамику их роста. Например, при работе крупнейшей в мире нанофильтрационной установки производительностью 10000 м³/час для доочистки водопроводной воды в пригороде Парижа Мегу-sur-Oise [1] проводились наблюдения за пилотной установкой. Как показали исследования, накапливаемые загрязнения в основном представляли собой смесь органических и коллоидных отложений. Весной происходили «вспышки» образования биологических отложений. Важным выводом из пилотных наблюдений, описанных в [1, 37], является то, что не все органические загрязнения удаляются с поверхности мембран с помощью химических промывок.

Пилотные испытания модулей в промышленных условиях предлагаются и в качестве методики (индекса) оценки качества воды. Такой является, например, методика «Test Guard» – методика оценки загрязняемости мембран. В соответствии с этой методикой используются мини-модули, устанавливаемые на концентрате установки, находясь в наихудших условиях с точки зрения осадкообразования. Изменение показателей работы мини-модулей является сигналом, что установка работает в «опасных» условиях. Такие «тест-модули» обычно используются для оптимизации подбора наиболее эффективных значений кратности концентрирования (величины «выхода фильтрата»), для оценки эффективности действия ингибиторов и других методов предотвращения осадкообразования [74].

4.4. Совершенствование конструкций аппаратов и разработка новых типов мембран

Знания о природе загрязнения, закономерностях и механизмах этого процесса заставляют искать пути преодоления этого явления. Причем в последнее время борьба с этим явлением перестает быть «прямой» – непосредственно с помощью предочистки.

Проведенные исследования и накопленный опыт показывают, что состав мембран, конструкции аппаратов и загрязнения – процессы взаимосвязанные. Поэтому в настоящее время большое значение приобретает применение мембран с новым составом, поверхностным зарядом, поверхностными свойствами, позволяющими снизить загрязнение, изменить сорбционные свойства, создать хлоростойкие мембраны [58 - 67].

Современные исследования ведутся в области расширения области применения нанофильтрации – использования ее для «прямой» очистки вод из поверхностных источников, снижения «чувствительности» нанофильтрационных мембран к загрязнению взвешенными веществами.

Огромное значение имеют конструкции аппаратов, позволяющие удачно избежать застойных зон. Например, фирма Norit (Нидерланды) осваивает нанофильтрационные аппараты на основе капиллярных мембран и технологии очистки с их помощью поверхностных вод «напрямую» без предочистки, с использованием гидравлических промывок [68, 69].

Стойкость к загрязнению обеспечивается конфигурацией мембран – трубчатая форма в виде полых волокон (капилляров), что полностью исключает застойные зоны. Удаление накапливающихся на внутренней поверхности капилляров осадков взвешенных веществ производится регулярно с помощью гидравлических промывок («продувок») со сбросом давления.

Для очистки поверхностных вод с высокой цветностью также эффективно применяют аппараты с трубчатыми нанофильтрационными мембранами [68]. Такие установки, разработанные фирмой PCI (Великобритания) начинают широко применяться и хорошо зарекомендова-

ли себя в эксплуатации. Технология очистки воды с применением трубчатых мембран получила название «Fyne Process». Используются трубчатые мембраны диаметром 12 мм из триацетата целлюлозы. Технология предполагает обработку поверхностной воды без предочистки. Химические регенерации мембран производятся редко, в основном применяется механическая очистка мембран.

5. Выводы

При разработке проектов питьевого водоснабжения необходим оптимальный подбор типа мембран и режима их эксплуатации с целью:

- 1) получить оптимальное качество питьевой воды, с оптимальным солесодержанием и минимальным содержанием нежелательных загрязнений;
- 2) обеспечить максимально долгую и стабильную работу мембран;
- 3) обеспечить наилучшие экономические показатели: минимальную величину давления, минимальный сброс концентрата, минимальный расход реагентов.

Важным выводом является необходимость изучения процессов мембранной очистки во взаимосвязи, особенно связи состава мембран с их селективными свойствами и эксплуатационными характеристиками, в частности, вопросах осадкообразования и химической стойкости. То есть для каждого типа вод подбираются «свои» мембраны, соответствующие конструкции мембранных аппаратов и режимы ведения процесса.

Литература

1. *Ventresque Claire, Gisclon Valerie, Bablon Guy, Chagneau Gerard.* An outstanding feat of modern technology: the Mery-sur-Oise Nanofiltration Treatment Plant (340,000 m³/d). //Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Paris, France, 3-6 October 2000. V 1, p.1-16.
2. *Riitta Kettunen, Pertti Keskitalo* Combination of membrane technology and limestone filtration to control drinking water quality. //Presented at the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V1, p. 467-479.
3. *Nederlof M.M., Kruitho J.C., Taylor J.S., D. van der Kooij, J.C.* Schippers Comparison of NF/RO membrane performance in integrated systems. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Paris, France, 3-6 October 2000. V 1, p. 453—465.
4. *Mohsen Mousa S., Al-Jayyousi Odeh R.* Brackish water desalination: an alternative for water supply enhancement in Jordan. // Presented at the Conf. on Desalination and the Environment, Las Palmas, November 9-12, 1999. p. 163-174
5. *Glucina K., Alvarez A., Laine J.M.* Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment. //Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Paris, France, 3-6 October 2000. V 2, p. 113-122.
6. *Khalik Agus, Praptowidodo V.S.* Nanofiltration for drinking water production from deep well water. //Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Paris, France, 3-6 October 2000. V 2, p. 549-554.
7. *Matt Mass.* Filter Findings. Water technology, Feb. 2001. P. 28-30.
8. *Tony Padliaro.* Plumbing impotant in kitchen installations. Water tehnology, October 1998. P. 71-
9. *Z.Lahlon.* Rounding up radionuclides. Water technology, September 2000. V. 23, N 9.
10. *Douglas Page.* Now successful is your in-house warranty program. Water technology, Feb 1998. V. 21, N 2. P. 116-119
11. *Patric Peterson, Chris Peilly.* Competing in the water treatment market. Water technology, Feb 1998. V. 21, N 2. P. 18
12. *David Walling.* Proper under-sink Ro installations ease ather water treatment needs. Water conditioning and Purification magazine, Feb. 1998, p. 80-82
13. *Tony Pagliaro.* RO come and from under the sink. Water tehnology, Sept. 1998, p. 69-72.
14. *Randy Truby.* It's all in the choosing, Proper Selection of RO membranes is elemental to quality water. Water tehnology, Sept. 1996, p. 36-42.
15. *Joseph Harrison.* RO disinfection important installation step. Water tehnology, August. 1998, p. 67-70.
16. *Keth Reid.* Arsenic means business. Water tehnology, April. 1999, p. 41-46.
17. *Robert Russo.* POU/POE technologies available for arsenic removal. Water tehnology, August. 1998, p. 72-76.
18. *Fred Laurent.* Chloramines complicate whole-house water treatment. Water tehnology, Feb 1998. V. 21, N 2. P. 116-119.
19. *M. Pontie et all.* Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration – application to selective defluorination of blackisa drinking water. Desalination Vol. 157, (2003). P. 127-134.
20. *Ducom Gaelle, Cabassud Corinne.* Interests and limitations of nanofiltration for the removal of volatile organic compounds in drinking water production. //Presented at the Conf. on Desalination and

- the Environment, Las Palmas, Gran Canaria, November 9-12, 1999. p. 115-123
21. *Itoh Masaki, Kunikane Shoichi, Magara Yasumoto.* Evaluation of nanofiltration for disinfection by-products control in drinking water treatment. // Presented at the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V 2, p. 41-52
 22. *BoussaheF R., Bouland S., Moussaoui K.M., Montiel A.* Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. // Presented at the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 435-439
 23. *Bonne P.A.C., Beerendonk E.F., van der Hoek J.P., Hofman J.A.M.H.* Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes. // Presented at the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 411-415
 24. *Kang Meea, Kawasaki Mutsuo, Sinya Tamada, Tasuku Kamei, Yasumoto Magara.* Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. // Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p. 489-494
 25. *Schutte.* The rejection of specific organic compounds by reverse osmosis membranes. Des. (2003) 285-294.
 26. *Reiss C. Robert, Taylor James S., Robert Christophe.* Surface water treatment using nanofiltration — pilot testing results and design considerations. // Presented at the Conf. on Desalination and the Environment, Las Palmas, November 9-12, 1999. p. 97-112.
 27. *Thanuttamavong M., Oh J.I., Yamamoto K., Urase T.* Comparison between rejection characteristics of natural organic matters and inorganic salts in ultra low pressure nanofiltration for drinking water production. //Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Paris, France, 3-6 October 2000. V 1, p. 269-282
 28. *Bian R., Yamamoto K., Watanabe Y.* The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p. 421-432
 29. *L. Ahmad.* Preparation and characterization of copolyamide thin film composite membrane from piperazine and 3.5 diaminolenzoic acid. Des. 158 (2003) 101-108.
 30. *Wahab Mohammed.* A study on producing composite nanofiltration membranes with optimized properties. Des. 158 (2003) 73-78
 31. *M. Pontie.* Seawater nanofiltration (NF): fiction or reality. Des. 158 (2003) 277-280.
 32. *Abdul Wahab Mohammad, Mohd Sobri Takriff.* Predicting flux and rejection of multicomponent salts mixture in nanofiltration membranes. //Presented at the European Conference on Desalination and the Environment: Fresh Water for All, Malta, 4 — 8 May 2003. p. 105-111
 33. *C. Bartels et all.* Pretreatment on RO Performance for Colorado River Water. Desalination and Water Reuse, Vol. 10/2, Aug-Sept. 2000. P. 52-53
 34. *Wayne T. Bates.* Avoid fleling found over RO maintenance. Water tehnology, Feb. 1998. P. 64-66.
 35. *Keith Summerford and Ben Quartermaine.* The importance of Pretreatment for RO systems. Water conditioning and purification magazine, Feb. 1998, p. 84-87.
 36. *Vrouwenvelder J.S., Kappelhof J.W.N.M., Heijman S.G.J., Schippers J.C., van der Kooij D..* Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water. //Presented at the European Conf. on Desalination and the Environment: Fresh Water for All. Malta. 4-8 May 2003. p. 361-365
 37. *Plottu Anne, Houssais Beatrice, Democrate Christian, Gatel Dominique, Cavard Jacques.* Autopsies of membranes fouled on Mery-sur-Oise pilot units: many lessons for the behaviour of the water treatment plant. // Presented at the European Conf. on Desalination and the Environment: Fresh Water for All, Malta, 4-8 May 2003. p. 367
 38. *A.I. Shafer, A.G. Fane, T.D. Waite.* Fouling effects on rejection in the membrane filtration of natural waters.
 39. *Her Namguk, Amy Gary, Jarusutthirak Chalor.* Seasonal variations of nanofiltration (NF) foulants; identification and control. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 257-274
 40. *Abbas Abderrahim, Al-Bastaki Nader.* Flux enhancement of RO desalination processes. //Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000 p. 611-617
 41. *Wright Scott, Ranville James, Amy Gary.* Relating complex solute mixture characteristics to membrane fouling. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p. 207-214
 42. *Darton E.G.* Membrane chemical research: centuries apart. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France. 3-6 October 2000. V. 2, p. 161-171
 43. *Bonne P.A.C., Hofman J.A.M.H., van der Hoek J.P.* Scaling control of RO membranes and direct treatment of surface water. // Proc. of the Conf. on

- Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 149-159
44. *van de Lisdonk C.A.C., van Paassen J.A.M., Schippers J. C.* Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 141-148
 45. *Drak Alexander, Glucina Karl, Busch Markus, Hasson David, Laine Jean-Michel, Semiat Raphael.* Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters. // Presented at the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 483-492
 46. *Sheikholeslami R., Ong H.W.K.* Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M. // Presented at the European Conf. on Desalination and the Environment: Fresh Water for All, Malta, 4-8 May 2003. p. 217-234
 47. *Bremere Ingrida, Kennedy Maria, Michel Peter, van Emmerik Rani, Witkamp Geert-Jan, Schippers Jan.* Controlling scaling in membrane filtration systems using a desupersaturation unit. // Presented at the Conf. on Desalination and the Environment, Las Palmas, Gran Canaria, November 9-12, 1999. p. 51-62
 48. *Vrouwenvelder J.S., Manolarakis S.A., Veenendaal H.R., van der Kooij D.* Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p. 575-584
 49. *Al-Ahmad M., Abdul Aleem F.A., Mutiri A., Ubaisy A.* Biofouling in RO membrane systems Part 1: Fundamentals and control. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V 2, p. 389-395
 50. *Semiat Raphael, Sutzkover Iris, Hasson David.* Scaling of RO membranes from silica supersaturated solutions. // Presented at the European Conf. on Desalination and the Environment: Fresh Water for All, Malta, 4-8 May 2003. p. 169-191.
 51. *Alessandro Bossoli.* Biofouling in pretreatment Systems: Problem and Solution. EDS Newsletter, Issuer2, September 1996.
 52. *Champlin Tory L.* Using circulation tests to model natural organic matter adsorption and particle deposition by spiral-wound nanofiltration membrane elements. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p. 155-165
 53. *Dalvi Abdul Ghani I., Al-Rasheed Radwan, Javeed Mohammad A.* Studies on organic foulants in the seawater feed of reverse osmosis plants of SWCC. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 459-474
 54. *Boerlage Siobhan F.E., Kennedy Maria D., petros Aniyé Meseret, Abogrean Elhadi M., El-Hodali Dima E.Y., Tarawneh Zeyad S., Schippers Jan C.* Modified Fouling Index to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p. 397-410
 55. *Pervov A.G., Melnikov A.G.* The determination of the required foulant removal degree in RO feed pretreatment, proceedings of the IDA Conference (26-31 Aug. 1992, Washington), Vol. II.
 56. *Pervov A.G. et. all.* A simplified RO process design based on understanding of fouling Mechanisms. Desalination 126 (1999) 227 – 247.
 57. *Pervov A.G. et. all.* RO and NF membrane systems for drinking water production and there maintenance techniques. Desalination 132 (2000) 315 – 321.
 58. *Kilduff James E., Mattaraj Supatpong, Pieracci John P., Belfort Georges.* Photochemical modification of poly(ether sulfone) and sulfonated poly(sulfone) nanofiltration membranes for control of fouling by natural organic matter. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 239-248
 59. *Bequet S., Abenoza T., Aptef P., Espenan J.-M., Remigy J.-C., Ricard A.* New composite membrane for water softening. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October. V. 1, p.495-501
 60. *Belfer S., Gilron J., Kedem O.* Characterization of commercial RO and UF modified and fouled membranes by means of ATR/FTIR. // Presented at the Conf. on Desalination and the Environment, Las Palmas, Gran Canada, November 9-12, 1999. p. 175-180
 61. *WilP Mark, Alt Steven.* Application of low fouling RO membrane elements for reclamation of municipal wastewater. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 1, p. 585-593
 62. *Fox Ron, Peters Thomas.* Industrial applications of membranes manufactured with improved fouling resistance. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 501-503
 63. *Coker Steven, Sehn Peter.* Four years field experience with fouling resistant reverse osmosis membranes. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October. V. 2, p. 447-451
 64. *Weber Ralph, Chmiel Horst, Mavrov Valko.* Characteristics and application of new ceramic nanofiltration

- tion membranes. // Presented at the European Conf. on Desalination and the Environment: Fresh Water for All, Malta, 4-8 May 2003. p. 113-125
65. *M. Wet and Steven Alt.* Lower membrane Fouling and Improving Elements Integrity in Municipal Wastewater Reclamation. Desalination and Water Reuse, p.51 Aug-Sept. 2000, Vol. 10/2
 66. *N.Hilal et all.* Using atomic force spectroscopy towards improvement in nanofiltration membrane properties for desalination pretreatment: a review Desalination 157 (2003) 137 – 144.
 67. *N. Hilal.* Fotochemical madefication of membrane surfaces for (bio) fouling reduction, f nano-scale study using AFM. Des., vol 157 (2003)
 68. *M. Futselaar et all.* Direct capillary nanofiltration for surface water/ Desalination v. 157 (2003) p. 135-136
 69. *Irvine Ed, Welch David, Smith Alan, Rachwal Tony.* Nanofiltration for colour removal - 8 years operational experience in Scotland. //Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Paris, France, 3-6 October 2000. V 1, p. 247-255
 70. *Gill Jasbir S.* A novel inhibitor for scale control in water desalination. //Presented at the Conf. on Desalination and the Environment, Las Palmas, November 9-12, 1999. p. 43-50
 71. *Al-Rammah Ahmed.* The application of acid free antiscalant to mitigate scaling in reverse osmosis membranes. // Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, Paris, France, 3-6 October 2000. V. 2, p. 123-127
 72. *Hasson David, Drak Alexander, Semiat.* Raphael Induction times induced in an RO system by antiscalants delaying CaSO₄ precipitation. //Presented at the European Conf. on Desalination and the Environment: Fresh Water for All, Malta, 4-8 May 2003. p. 193-207
 73. *Patel Suresh, Finan Michael A.* New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants. //Presented at the Conf. on Desalination and the Environment, Gran Canaria, Las Palmas, November 9-12, 1999. p. 63-74
 74. *C.A.C. van de Lisdonketal.* Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems. Proceedings of the conference on membranes on drinking and industrial water problem. Vol. 2 p. 141-148, Oct. 2000, Desalination publications.
 75. *Linda Y. Dudley.* Combating the threat of silica fouling in RO plants – Practical Experiences. Desalination and Water Reuse, Vol. 12/4, Feb.-March. 2003.
 76. New tendencies in development of state-of-the-art nanofiltration systems for quality drinking water production Review.