

Голованева Надежда Викторовна

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА
И ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ
НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре мембранной технологии ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Каграманов Георгий Гайкович
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: **Волков Владимир Васильевич**
доктор химических наук, профессор
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, зав. лабораторией «Полимерных мембран»

Стариков Евгений Николаевич
кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Гидротех»

Ведущая организация: АО «НИИ ВОДГЕО»

Защита состоится «17» декабря 2015 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в Конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.Т. Новиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Нанофильтрация (НФ) – сравнительно новый баромембранный процесс, изучение и применение которого началось в конце 70-х годов XX века.

Долгое время исследования нанофильтрации не выходили за рамки лабораторий. Однако в настоящее время этот процесс находит все большее применение в водоподготовке и очистке сточных вод различных отраслей промышленности, в медицине и быту.

Несмотря на то, что НФ обладает всем рядом достоинств, присущих баромембранным процессам, инженеры-технологи неохотно используют процесс в технологических схемах даже там, где это оправдано с технико-экономической точки зрения. Что связано, в первую очередь, с тем, что производители нанофильтрационных мембран (НФ мембран) и мембранных модулей сопровождают свою продукцию лишь кратким описанием характеристик: производительностью по дистиллированной воде и селективностью по растворам 0,2 % мас. $MgSO_4$ и 0,15 % мас. $NaCl$, что совершенно недостаточно для расчета и проектирования установок.

Очевидно, что более широкому применению этого процесса препятствует то обстоятельство, что научные и технологические основы НФ изучены недостаточно.

НФ мембраны обладают целым рядом особенностей, например, они более селективны по многовалентным ионам, нежели по одновалентным, что связано, в первую очередь, со спецификой механизма разделения в процессе нанофильтрации. К капиллярно-фильтрационной и диффузионной составляющей переноса, характерным для обратного осмоса, добавляется электростатическое взаимодействие ионов разделяемого раствора с материалом мембраны. А это, в свою очередь, приводит к образованию двойного электрического слоя на поверхности мембраны. Значительное влияние электростатики на свойства НФ мембран связано с наличием заряженных функциональных групп в полимере селективного слоя.

Таким образом, величина и знак заряда рабочей поверхности мембраны оказывают значительное влияние на селективные свойства НФ мембран. А факторы, способные изменять заряд поверхности, влияют и на механизм разделения. Для процесса НФ такими управляющими факторами являются величина рН, концентрация исходного раствора, а также его физико-химическая природа.

Несмотря на относительно большой массив имеющихся в литературе экспериментальных данных о селективности НФ мембран по различным электролитам

и неэлектролитам, подробного и полного описания специфики взаимодействия в системе «НФ мембрана-раствор» существенно не хватает.

Для оценки зарядовых свойств НФ мембран, как правило, используется метод измерения потенциала течения, на основе которого рассчитывается ζ -потенциал, заряд мембраны и оценивается изоэлектрическая точка (ИЭТ). Однако вышеперечисленные величины относятся лишь к конкретному образцу мембраны, поэтому некорректно переносить полученные данные на полноценное изделие – мембранный модуль. Поэтому весьма актуальным является изучение зарядовых характеристик НФ мембран и их корреляция со свойствами мембранных модулей.

Цель работы: выявление особенностей механизма разделения нанофильтрации и исследование влияния основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран и мембранных модулей.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить **следующие задачи:** 1) оценить зарядовые характеристики НФ мембраны: точку нулевого заряда и изоэлектрические точки при очистке от солей тяжелых металлов; 2) установить зависимость влияния следующих факторов: величины рН и концентрации исходного раствора на зарядовые характеристики и селективные свойства мембраны; 3) исследовать влияние основных технологических параметров (температура, величина рН, природа соли и ее концентрация) на удельную производительность и селективность НФ мембраны и модуля на ее основе; 4) определить и изучить взаимосвязь зарядовых характеристик, полученных для НФ мембраны, со свойствами НФ модуля.

Научная новизна: 1) установлены закономерности влияния величины рН и концентрации исходного раствора солей двухвалентных металлов на селективные свойства и зарядовые характеристики НФ мембраны; 2) установлена взаимосвязь зарядовых характеристик и селективных свойств образца НФ мембраны со свойствами мембранного модуля; 3) показано, что температура и концентрация раствора не оказывают влияния на величину рН, при которой наблюдается минимум селективности НФ модуля.

Практическая значимость: 1) определена область оптимального применения НФ (по величине рН, рабочему давлению, температуре, физико-химическим свойствам растворов) для решения задач очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов; 2) получены численные значения селективности и удельной производительности НФ мембран и модулей на их основе, которые могут быть положены в основу расчета

технико-экономических показателей систем регенерации стоков на основе процесса НФ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Всеукраинская научно-техническая конференция молодых ученых и студентов НУХТ, г. Киев, Украина, 27 – 28 октября 2012 г.; Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2013», г. Владимир, РФ, 1–4 октября 2013 г.; Международная научная конференция «Молодежь в науке – 2013», г. Минск, Беларусь, 19-22 ноября 2013 г.; XIV Конференция «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014)» и Третий Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» с международным участием, г. Воронеж, РФ, 9-14 октября 2014г.

Доклад по теме диссертации получил 2 место на VI Конкурсе проектов молодых ученых, Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 25 октября 2012 г.

Публикации результатов исследований.

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 из них в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 3 таблицы, библиографический список из 80 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении дано обоснование актуальности выбранной темы диссертации, определены цель и задачи исследования, изложены новизна и практическая значимость представленной работы.

1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены особенности механизмов массопереноса в процессах обратного осмоса (ОО) и НФ, представлены различные подходы к математическому описанию процессов. Описана роль электростатической составляющей в общем механизме НФ разделения. Даны методы определения ИЭТ НФ мембран, а также методы регенерации их поверхностного заряда. Приведен анализ влияния различных факторов на селективные свойства и зарядовые характеристики НФ мембран из полиамида.

2. Материалы и методы исследования

В данной главе обозначены объекты исследования, представлены методики проведения экспериментов и анализа, описаны конструкции используемых аппаратов и установок на их основе.

В качестве объектов исследования были выбраны НФ мембрана ОПМН-П (ЗАО НТЦ «Владипор») и модуль на ее основе ЭРН-Б-45-350, а также ОО модуль Desal TFM-75 NT (GE Osmonics).

Исследования проводили с использованием водных растворов солей двухвалентных металлов, концентрацию которых измеряли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (выполнены в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева) и комплексонометрического титрования. Концентрацию нитрат-ионов определяли колориметрическим методом.

Электроповерхностные свойства НФ мембран определяли на установке лаборатории тонких слоев жидкостей ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина.

Исследование влияния основных технологических параметров на характеристики НФ и ОО мембран проводили на лабораторной установке.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Как известно, количество свободных заряженных функциональных групп на поверхности и внутри пор селективного слоя НФ мембран, а также степень сшивки полимера его образующего, определяют зарядовые, а, следовательно, и селективные свойства НФ мембран и отличают их от ОО аналогов.

В главе описаны результаты исследований влияния величины рН и концентрации исходного раствора на характеристики НФ и ОО мембран.

3.1. Электроповерхностные свойства образца НФ мембраны

На первом этапе были исследованы электроповерхностные свойства НФ мембраны. Для этого был взят образец мембраны из промышленно выпускаемого модуля ЭРН-Б-45-350, ЗАО НТЦ «Владипор» г. Владимир.

Для исключения влияния сорбции двухзарядных катионов на величину и знак заряда мембраны была определена точка нулевого заряда (ТНЗ) с использованием 0,01 М водного раствора KCl (рис.1).

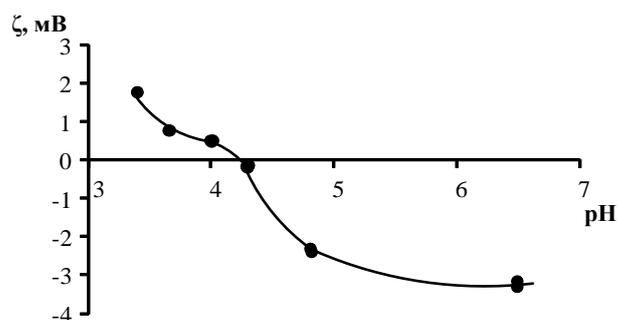


Рис. 1. Зависимость ζ -потенциала от величины pH исходного раствора с использованием 0,01M водного раствора KCl. $pH_{\text{ТНЗ}} \approx 4,3$

Из рис. 1 видно, что потенциал течения меняет знак при значении $pH \approx 4,3$ – это и есть точка нулевого заряда мембраны. В этой точке взаимно скомпенсированы положительные и отрицательные заряды функциональных групп полимера, образующего селективный слой.

При работе с двухвалентными катионами характеристикой взаимодействия системы «мембрана-раствор» является ИЭТ, в которой скомпенсированы как заряды функциональных групп активного слоя мембраны, так и заряды сорбированных на ее поверхности катионов. Для изучения влияния сорбции двухзарядных катионов на потенциал течения НФ мембраны были использованы водные растворы хлоридов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} различных концентраций. Результаты экспериментов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость $pH_{\text{ИЭТ}}$ НФ мембраны от концентраций водных растворов $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $MgCl_2$

Концентрация Кат ²⁺ , мг-экв/л	$pH_{\text{ИЭТ}} Zn^{2+}$	$pH_{\text{ИЭТ}} Ni^{2+}$	$pH_{\text{ИЭТ}} Mg^{2+}$
0,3	4,1	4,1	3,6
1,0	5,1	5,1	4,8
3,0	6,2	Не наблюдается	Не наблюдается
10,0	Не наблюдается	Не наблюдается	Не наблюдается

Из представленных в табл. 1 данных очевидно, что, чем выше концентрация двухвалентного катиона в исходном растворе, тем дальше смещается ИЭТ в сторону щелочной области. При увеличении исходной концентрации раствора двухзарядные катионы, помимо образования ДЭС с отрицательно заряженным селективным слоем мембраны (обусловленным диссоциацией карбоксильных групп полимера), сорбируются на поверхности мембраны, тем самым увеличивая ее положительный заряд. Таким образом, чем больше концентрация катионов в растворе, тем

значительнее их взаимосвязь с материалом мембраны, и тем больше величина заряда комплекса «материал мембраны - катион металла», и тем дальше ИЭТ смещается в сторону щелочной области.

Также было отмечено наличие минимумов селективности НФ мембраны по катионам двухвалентных металлов в области ИЭТ, вызванных перезарядкой ее поверхности при данных величинах рН (рис. 2).

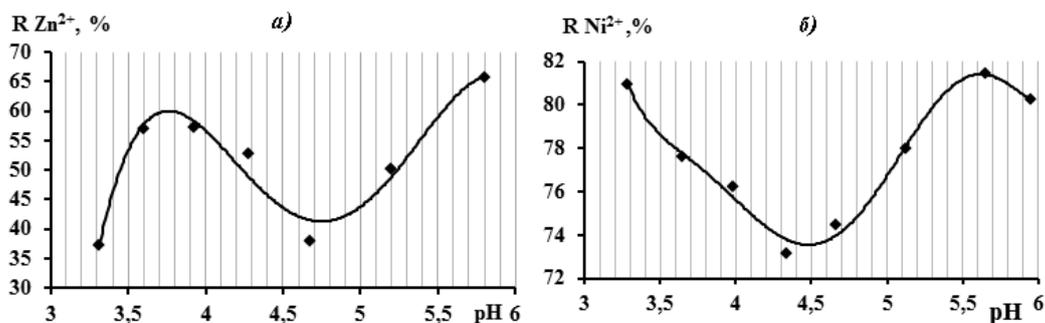


Рис. 2. Зависимость селективности НФ мембраны от величины рН исходного раствора а) по Zn^{2+} , б) по Ni^{2+} . Исходная концентрация 0,3 мг-экв/л

Исследовано влияние концентрации ионов двухвалентных металлов (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+}) на электроповерхностные свойства и селективность НФ мембраны. На рис. 3 представлены данные для хлорида магния. Эксперименты показали, что при концентрации исходного раствора около 2,5 мг-экв/л для каждой из рассмотренных солей происходит перезарядка поверхности мембраны, что говорит о полной компенсации потенциалопределяющих ионов катионами металлов.

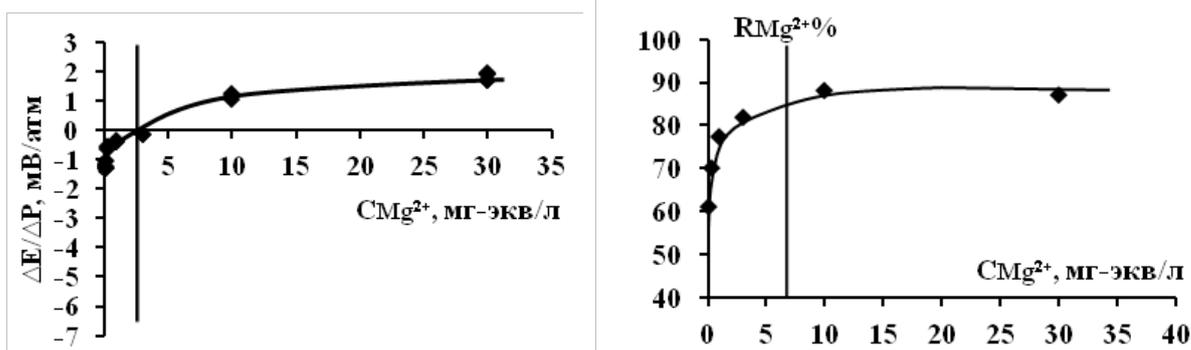


Рис. 3. Зависимость потенциала течения $\Delta E/\Delta P$ и селективности R НФ мембраны от концентрации Mg^{2+} в исходном растворе

Можно отметить также, что после значений концентрации исходного раствора > 7 мг-экв/л график зависимости выходит на «плато» и селективность мембраны по каждому из рассмотренных катионов достигает величины порядка 90%, что связано с преобладанием капиллярно-фильтрационной составляющей механизма селективной проницаемости. Очевидно, что при меньших исходных концентрациях вклад

электростатической составляющей в механизм разделения преобладает (величина и знак заряда поверхности мембраны оказывают определяющее влияние на селективность мембраны).

3.2. Влияние основных технологических параметров на характеристики НФ мембранного модуля

Так как ранее все эксперименты проводились на образце НФ мембраны необходимо проверить их соответствие (сходимость) с характеристиками непосредственно мембранного рулонного НФ модуля.

Перед проведением исследования влияния величины рН исходного раствора на характеристики НФ мембранного модуля необходимо было провести эксперименты по изучению влияния основных технологических параметров на селективность и удельную производительность мембраны.

Была исследована зависимость селективности и удельной производительности НФ мембраны от температуры. Известно, что с увеличением температуры удельная производительность мембраны линейно увеличивается, а селективность падает, что связано с влиянием температуры на составляющие механизма массопереноса: электростатическую, капиллярно-фильтрационную и диффузионную. Увеличение температуры раствора приводит к нарушению «упорядоченности» молекул H_2O в структуре слоя «связанной» воды и уменьшению его толщины, а также к увеличению конвективного потока через мембрану, что вызывает снижение селективности мембраны. Увеличивается коэффициент диффузии и, соответственно, проницаемость катионов через мембрану возрастает. Кроме того, с увеличением температуры уменьшается плотность поверхностного заряда и происходит «разрыхление» ДЭС на поверхности мембраны из-за увеличения теплового движения ионов, что также делает мембрану более проницаемой.

Исследовано влияние типа электролита и его концентрации на характеристики НФ мембраны на примере солей кальция и магния. На рис. 4 представлены данные для солей магния. Показано, что с увеличением исходной концентрации раствора происходит снижение удельной производительности мембраны. Это связано с ростом осмотического давления раствора, а также с ростом величины концентрационной поляризации.

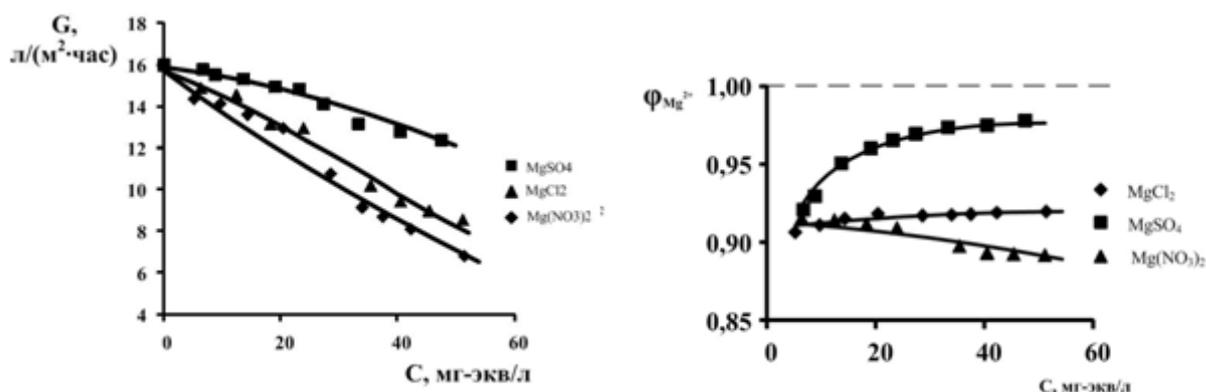


Рис. 4. Влияние природы соли и ее концентрации на характеристики НФ мембраны

Установлено также, что селективность мембраны ниже по солям кальция, чем по солям магния, а электролиты по величине задержки мембраной могут быть расположены в следующий ряд как для солей Mg^{2+} , так и Ca^{2+} :



3.3. Влияние величины pH разделяемого раствора на характеристики ОО и НФ мембран при разделении электролитов типа 2-1 и 2-2

В следующей серии экспериментов было исследовано влияние величины pH исходного раствора на характеристики НФ и ОО мембранных модулей при очистке от хлоридов, сульфатов и нитратов следующих двухвалентных металлов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Эксперименты проводились при постоянной исходной концентрации – 10 мг/л по катиону; рабочем давлении 3,6 бар; температуре 23 °С.

Рассмотрена зависимость величины pH пермеата от pH исходного раствора и показано, что в отсутствие катионов металлов в исходном растворе не наблюдается задержки ионов водорода НФ мембраной. При добавлении в систему солей двухвалентных металлов происходит изменение величины pH пермеата по сравнению с исходным раствором (рис. 5).

При очистке от хлоридов и сульфатов двухвалентных металлов величина pH пермеата смещается в более щелочную область, для нитратов же наблюдается подкисление пермеата. Такие различия связаны, в первую очередь, с соблюдением принципа электронейтральности растворов, обусловленного различной селективностью исследованной мембраны по катионам и анионам. При разделении растворов хлоридов и сульфатов металлов селективность НФ мембраны выше по анионам, и для компенсации избытка катионов в пермеат переходят ионы OH^- . При очистке растворов нитратов мембрана более селективна по катионам, из-за чего

пермеат обогащается ионами водорода. Причем, чем выше исходная концентрация соли, тем больше разница между величинами рН пермеата и исходного раствора.

Для ОО вышеописанного эффекта не наблюдалось.

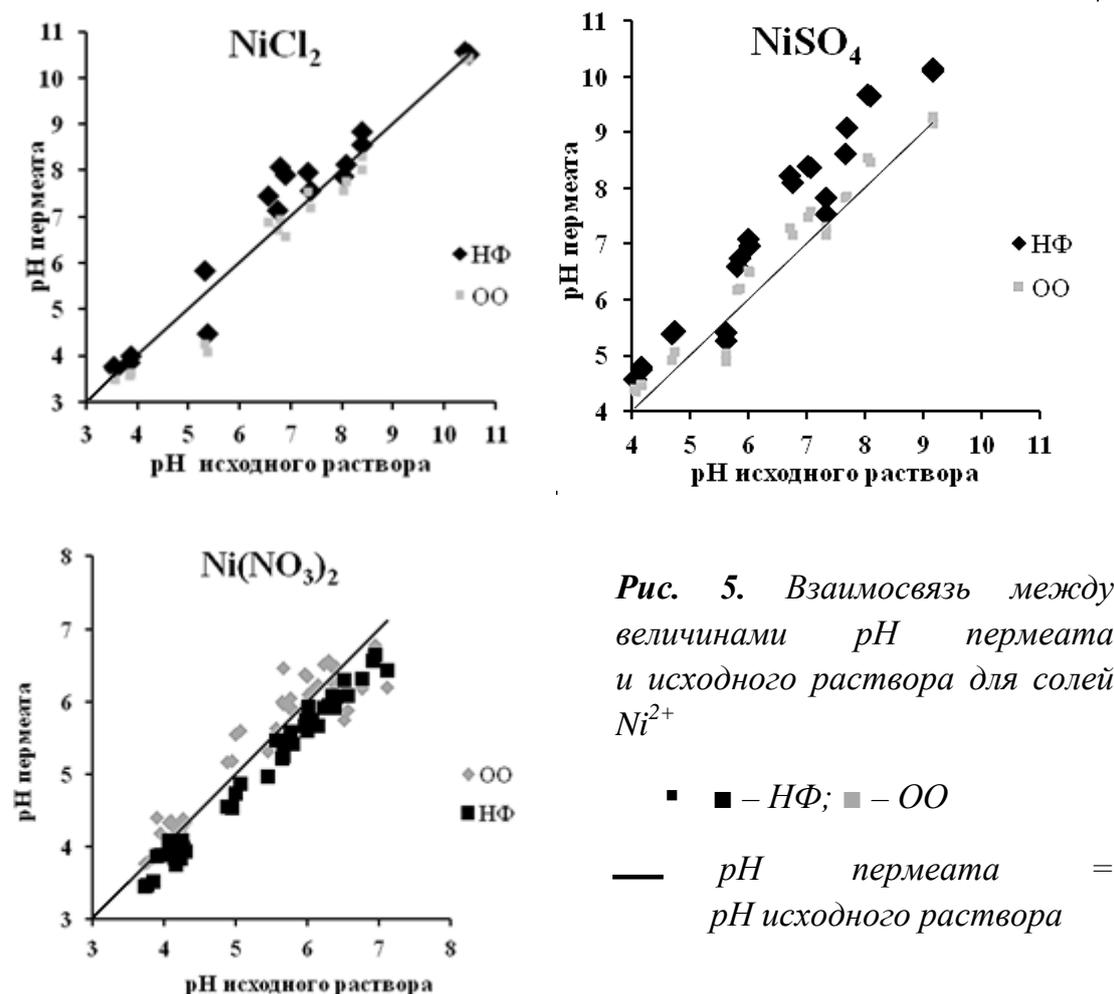


Рис. 5. Взаимосвязь между величинами рН пермеата и исходного раствора для солей Ni^{2+}

■ — НФ; ■ — ОО

— рН пермеата = рН исходного раствора

При рассмотрении влияния величины рН на удельную производительность мембран было установлено, что производительность остается практически постоянной. Удельная производительность ОО составила 12 ± 1 л/($\text{м}^2 \cdot \text{час}$) по хлоридам и сульфатам металлов и 17 ± 1 л/($\text{м}^2 \cdot \text{час}$) по нитратам. Удельная производительность НФ мембраны отмечалась на уровне 32 ± 2 л/($\text{м}^2 \cdot \text{час}$) для всех рассмотренных солей.

Как уже было отмечено в 3.1, величина рН оказывает значительное влияние на зарядовые характеристики и селективные свойства НФ мембраны, поэтому необходимо было проверить соответствие полученных данных характеристикам мембранного модуля в целом. Для этого были изучены зависимости селективности НФ мембраны (модуля) от величины рН исходного раствора при очистке от солей двухвалентных металлов.

Оказалось, что зависимость селективности НФ мембраны проходит через минимум как для хлоридов, так и для сульфатов и нитратов тяжелых металлов. На рис. 6 приведены характерные зависимости на примере солей никеля.

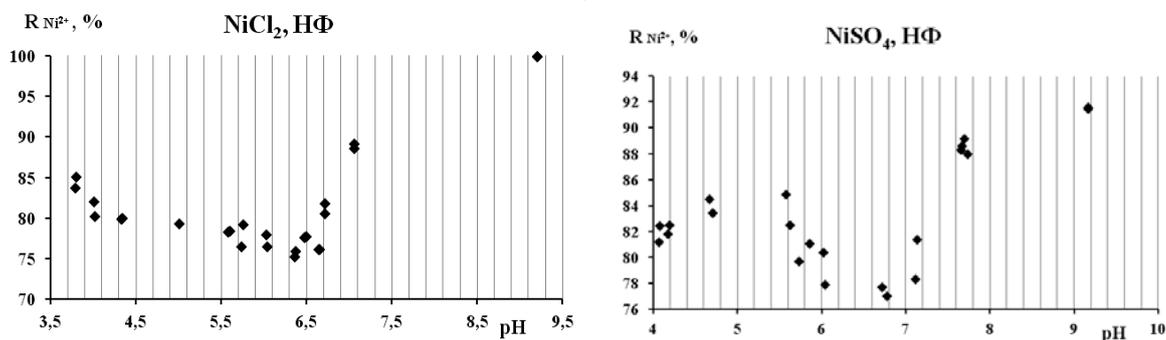


Рис. 6. Зависимость селективности НФ мембраны по солям Ni^{2+} от величины pH исходного раствора

Обнаруженный минимум селективности (рис. 6) имеет «размытый» профиль и отмечается при значениях $pH \approx 5,9-6,5$ для хлорида и при $pH \approx 6,0-6,7$ для сульфата никеля. Объяснить подобное экстремальное снижение селективности можно амфотерной природой полимера, образующего селективный слой мембраны. При уменьшении pH исходного раствора – увеличении концентрации ионов водорода – происходит подавление диссоциации карбоксильных групп пиперазинамида, вследствие чего при определенной величине pH ($pH_{ИЭТ}$) поверхность мембраны становится нейтральной. При $pH_{ИЭТ}$ происходит снижение селективности мембраны из-за отсутствия электростатического взаимодействия между мембраной и ионами растворенных веществ и селективность обеспечивается, главным образом, за счет капиллярно-фильтрационного механизма. При дальнейшем увеличении концентрации H^+ из-за протонизации amino-групп, происходит постепенный рост положительного заряда.

Очевидно, что на положение минимума селективности оказывает влияние анион, входящий в состав соли. Для более полного изучения влияния этого факта было проведено исследование зависимости селективности НФ мембраны по анионам от величины pH . На рис. 7 представлены характерные зависимости на примере $Zn(NO_3)_2$.

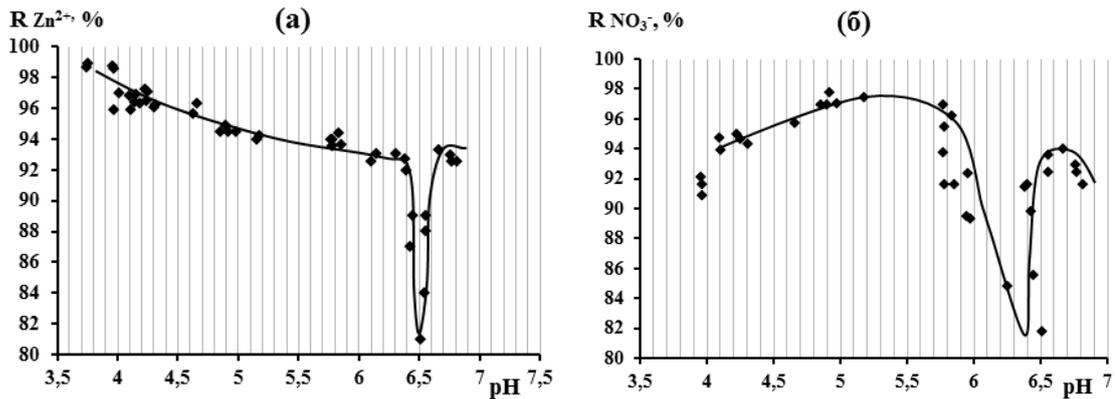


Рис. 7. Зависимость селективности НФ мембраны от величины рН исходного раствора $Zn(NO_3)_2$: а) селективность мембраны по Zn^{2+} , б) селективность мембраны по NO_3^-

Как видно на рис.7, минимум селективности отмечается при одинаковом значении рН $\sim 6,5$ как для катиона, так и для аниона. Таким образом, при анализе положения минимумов селективности в процессе НФ можно говорить о ИЭТ не только по катиону, но и по соли в целом.

Можно отметить, что при величинах рН 4÷5,5 селективность НФ по нитрат-иону снижается, а по катиону, напротив, растет. Это связано с особенностями образования ДЭС на поверхности положительно заряженной мембраны. В кислой области значений рН мембрана приобретает положительный заряд благодаря протонизации N:-групп пиперазинамида. Из-за невысокой плотности заряда на N:-группе, вызванной перераспределением положительного заряда поверхности между большим количеством атомов, и из-за затрудненного приближения противоионов (нитрат-ионов) к положительному заряду группами $-COOH$ и $-COCl$ пиперазина, электростатическое взаимодействие поверхности мембраны с противоионом слабее. Кроме этого, плотность отрицательного заряда самого нитрат-иона также невелика. Это приводит к тому, что ко-ионы (катионы металлов) под действием электростатических сил «отталкиваются» от поверхности мембраны, а нитрат-ионы за счет тех же эффектов проходят через мембрану. Таким образом, селективность по нитрат-иону при кислых значениях рН снижается.

По результатам проведенных исследований по определению влияния величины рН исходного раствора на селективность НФ мембраны были получены данные о положении минимума селективности при очистке от солей тяжелых металлов (табл. 2).

Таблица. 2

Значение pH минимума селективности исследованной НФ мембраны для различных типов электролитов

Катион металла	Величина pH		
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Mg ²⁺	8,2	7,3-7,7	-
Ca ²⁺	7-8	7-8	-
Co ²⁺	6-7	6,0-6,5	6,5-7,5
Ni ²⁺	5,9-6,5	6,3	6-7
Cu ²⁺	5-5,5	-	5,4-6,2
Zn ²⁺	5,6	6,5	5,8
Cd ²⁺	6,6-7,4	6,5-7,0	5,0-5,5

Для сравнения были проведены эксперименты по исследованию влияния величины pH исходного раствора на селективность и для ОО модулей. В результате было показано, что селективность ОО мембран во всем исследуемом диапазоне pH остается практически постоянной (> 98%). Графики зависимостей по всем изученным солям имеют схожий характер: при приближении к щелочной области pH зависимость селективности выходит на плато, что соответствует значениям > 99,5 %. Однако, в некоторых случаях было отмечено наличие небольшого минимума селективности – снижение селективности на величину порядка 1% (рис. 8). Это может быть связано с природой селективного слоя мембраны – полиамида высокой степени сшивки. В ОО вклад электростатической составляющей механизма в общую задерживающую способность минимален, однако, этот эффект незначительно, но проявляется.

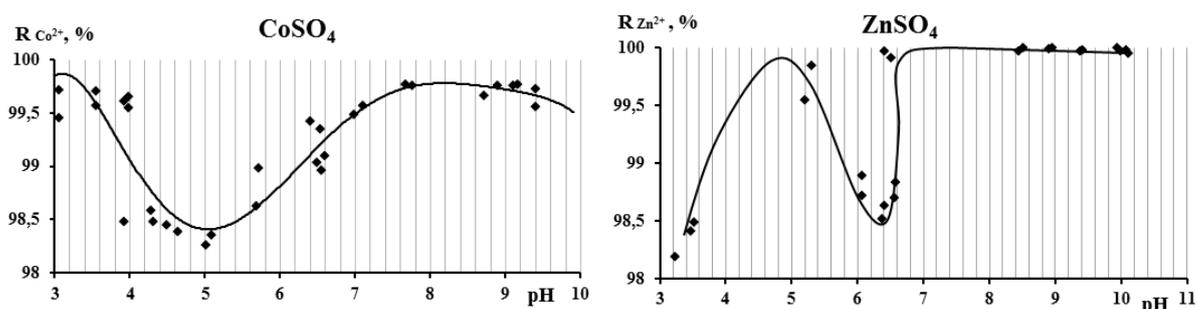


Рис. 8. Влияние величины pH на селективность ОО мембран по сульфатам
а) Co²⁺, б) Zn²⁺

3.4. Влияние технологических параметров на положение точки минимума селективности НФ мембран

Температура является одним из важнейших технологических параметров, оказывающих непосредственное влияние на селективность и удельную производительность мембран. В связи с этим была изучена зависимость положения

точки минимума селективности НФ мембраны от температуры. В исследованном диапазоне температур положение точки минимума селективности практически не меняется, но профиль зависимости селективности от величины рН становится «размытым». Это связано с тем, что при повышении температуры увеличивается тепловое движение ионов, что приводит к «разрыхлению» ДЭС и слоя связанной воды на поверхности мембраны.

Для получения более полной картины соответствия данных, полученных для образца НФ мембраны, было исследовано влияние концентрации электролита на положение точки минимума селективности мембранного модуля. Были проведены эксперименты с использованием водного раствора хлорида цинка при различных концентрациях исходного раствора: 10 мг/л, 20 мг/л, 40 мг/л, 300 мг/л и 500 мг/л.

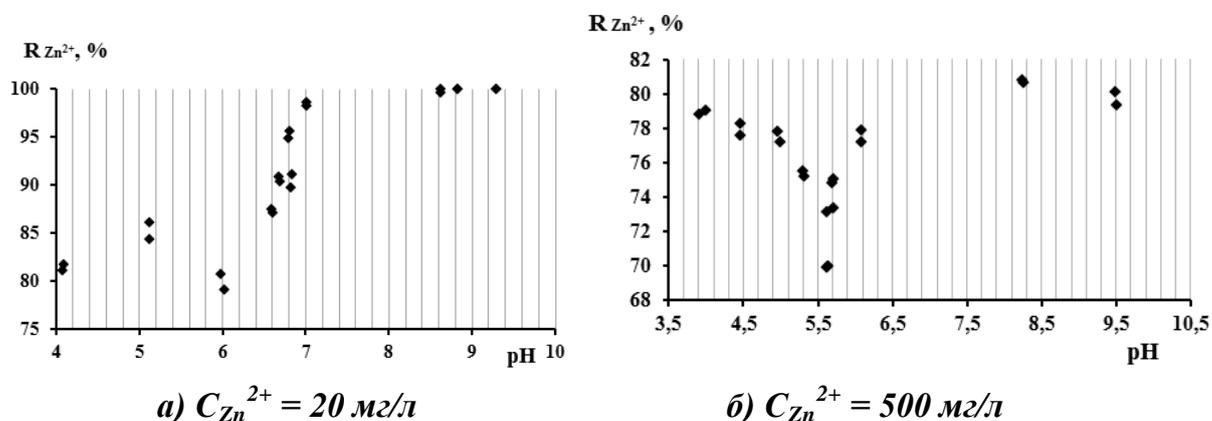


Рис. 9. Влияние концентрации катионов Zn^{2+} в исходном растворе на положение точки минимума селективности НФ мембраны

На рис. 9 показано, что положение точки минимума селективности исследуемой НФ мембраны остается практически постоянным в изученном диапазоне концентраций и отмечается при $pH = 5,5 - 6,0$.

4. Исследование эффективности НФ при очистке многокомпонентного раствора

Приведена оценка эффективности применения процесса НФ при очистке модельного раствора, имитирующего по составу сточные воды ванны промывки гальванического производства (рис. 10). Раствор содержал тяжелые металлы в количестве: $C_{Cu^{2+}} = 6$ мг/л, $C_{Zn^{2+}} = 19$ мг/л, $C_{Ni^{2+}} = 0,6$ мг/л. Для приготовления модельного раствора использовали нитраты металлов. Эксперимент был проведен с использованием как НФ, так и ОО модуля.

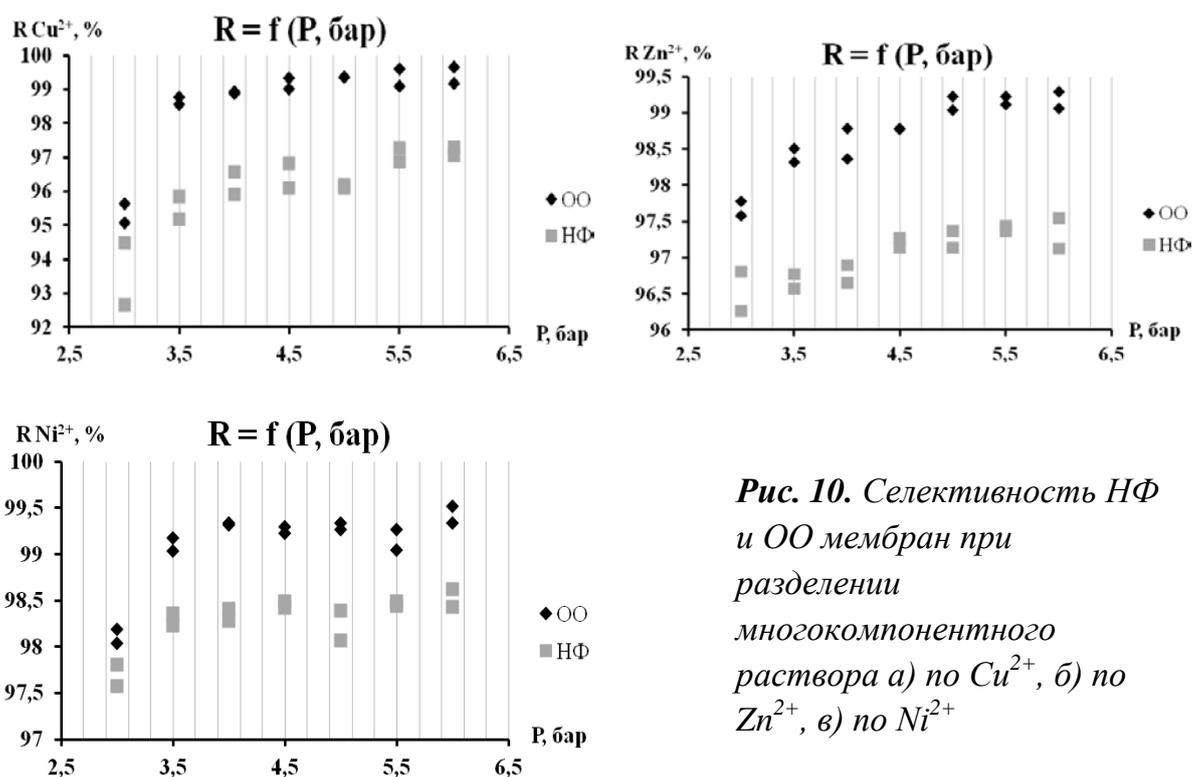


Рис. 10. Селективность НФ и ОО мембран при разделении многокомпонентного раствора а) по Cu^{2+} , б) по Zn^{2+} , в) по Ni^{2+}

Как видно на рис. 10, селективность НФ и ОО мембран при величине рабочего давления > 4 бар достигает величины 96% (и выше) по каждому из тяжелых металлов. При этом селективность обеих мембран по нитрат-иону составила $\sim 92-93 \%$. Полученные данные показывают перспективы промышленного применения НФ для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ

1. Оценен вклад сорбции двухвалентных катионов на электроповерхностные и селективные свойства мембраны. Определена концентрация, при которой вклад электростатической составляющей в общую задерживающую способность НФ мембран снижается. Установлена концентрация двухвалентного катиона, при которой происходит перезарядка поверхности мембраны. Показано, что с ростом исходной концентрации раствора ИЭТ смещается в сторону щелочной области рН.

2. Показано, что селективность НФ мембран по отношению к ионам водорода при очистке растворов двухвалентных металлов зависит от природы соли: при очистке от хлоридов и сульфатов металлов наблюдается подщелачивание пермеата по сравнению с исходным раствором, а при очистке от нитратов величина рН пермеата значительно ниже рН исходного раствора. Причем, чем выше концентрация исходного раствора, тем значительнее проявляется данный эффект.

3. Оценено влияние величины рН исходного раствора на селективность НФ мембран при очистке от солей тяжелых металлов. Установлено, что при нанофильтрационной очистке минимум селективности мембраны как по катиону, так и по аниону наблюдается при одинаковом значении рН раствора.

4. Определено влияние температуры исходного раствора на положение точки минимума селективности НФ мембраны. Показано, что величина рН, при которой наблюдается минимум селективности мембраны, не зависит от температуры исходного раствора, однако, при увеличении температуры профиль зависимости становится «размытым».

5. Установлено, что исходная концентрация раствора электролита не оказывает влияния на положение точки минимума селективности НФ мембранного модуля. Показано, что значения минимумов селективности для мембран и мембранных модулей различны.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Голованева Н. В.**, Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть 1. Механизм мембранного разделения в процессе нанофильтрации. //Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 1. – С. 47-52.
2. **Голованева Н. В.**, Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть II. Влияние основных технологических параметров на процесс разделения нанофильтрации. //Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 3. – С. 54-56.
3. **Голованева Н. В.**, Каграманов Г. Г., Фарносова Е. Н. Нанофильтрационная очистка воды от солей жесткости. //Вода: химия и экология. – 2014. – № 5. – С. 36-41.
4. **Голованева Н. В.** Особенности нанофильтрационной очистки вод от ионов металлов. Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. – Том 28. – №2 (151) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – С. 14.
5. Саббатовский К. Г., Елифанова П. В., **Голованева Н. В.**, Ульянова Е. В., Каграманов Г. Г., Соболев В. Д., Фарносова Е. Н. Влияние рН и концентрации хлорида цинка на селективность нанофильтрационной мембраны. Сборник материалов XIV Конференции «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты-2014)» и Третьего Всероссийского

симпозиума «Кинетика и динамика обменных процессов» с международным участием. 9-14 октября 2014 г., г. Воронеж, Российская Федерация, с. 270-271.

6. Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г., **Голованева Н.В.** Особенности механизма нанофильтрации при очистке сточных вод. Приложение к журналу «Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі» В 5 ч. Ч.1. Серия химических наук. – Минск: Беларуская навука, 2014. – С. 107-110.

7. **Голованева Н. В.**, Фарносова Е. Н., Саббатовский К. Г., Каграманов Г. Г. Закономерности и особенности нанофильтрации. //Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Мембраны-2013», 1–4 октября 2013 г., тез. докл. – Владимир, Российская Федерация. – Стендовый доклад [127].

8. **Голованева Н. В.**, Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г. Разработка комбинированной технологии очистки сточных вод гальванического производства на основе мембранных методов. VI Конкурс проектов молодых ученых: тез. докл. – Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 25 октября 2012 г. – С. 13-14.

9. Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г., **Голованева Н. В.** Нанофильтрация. Механизм, достоинства и возможности. Материалы Международной научной конференции «Молодежь в науке – 2013», 19-22 ноября 2013 г., Минск, с. 789-790.

10. **Голованева Н. В.**, Тютюгина В. В., Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г. Нанофильтрационная очистка воды от солей жесткости. Всеукраинская научно-техническая конференция молодых ученых и студентов: тез. докл. – Киев НУХТ 27 – 28 октября 2012 г. – С. 11-12.