

ХЕЙН ТХУ АУНГ

**РАЗРАБОТКА МЕМБРАНЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ  
МИКРОПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА ТЕРМОМЕМБРАННЫМ  
МЕТОДОМ**

05.17.18 – мембраны и мембранная технология

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии изотопов и водородной энергетики

**Научный руководитель:** кандидат технических наук, доцент  
Варежкин Александр Владимирович,  
доцент кафедры технологии изотопов и  
водородной энергетики, РХТУ  
им. Д.И. Менделеева

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
Каграманов Георгий Гайкович  
заведующий кафедрой мембранной технологии,  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И.Менделеева

кандидат технических наук  
Гуляева Елена Сергеевна  
Ведущий эксперт центра мониторинга  
состояния недр, Госкорпорация «Росатом»

**Ведущая организация** ГНЦ РФ ФГУП "НИИ ВОДГЕО"

Защита состоится 10 октября 2013 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9).

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

Автореферат разослан «\_\_\_»\_\_\_\_\_2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

В.Т. Новиков

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Мышьяк – токсичный и канцерогенный элемент чрезвычайно опасный для здоровья человека даже на низких уровнях воздействия. Токсичность мышьяка, главным образом, определяется сродством к сере, что вызывает его взаимодействие с тиоловыми группами ферментов с последующей их инактивацией.

В природной среде чаще всего мышьяк встречается в виде арсенитов и арсенатов. Трехвалентный мышьяк термодинамически стабилен и доминирует в мягких анаэробных условиях, пятивалентные формы преобладают в богатых кислородом аэробных условиях.

Присутствие мышьяка в природных водах обусловлено процессом его выщелачивания из материнских пород и отложений и, как правило, определяется геохимической средой: типом вулканических и аллювиальных отложений, а также выносом природных соединений с геотермальными водами.

Основной источник потребления человеком мышьяка в наиболее токсичных неорганических формах является питьевая вода.

В ряде стран Юго-Восточной Азии концентрация мышьяка в воде большинства шахтных колодцев находится на уровне 1000 – 3000 мкг/л. В мировом масштабе загрязнение грунтовых вод мышьяком приводит к смерти порядка 270 тыс. человек в год, что выдвинуло мышьяк в число глобальных проблем общественного здравоохранения.

В 1993 году Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ), на основании анализа статистики заболеваний населения специфическими формами рака, снизила ПДК по мышьяку в питьевой воде с 50 до 10 мкг/л.

При повышении требований к глубине очистки воды от мышьяка выяснилось, что обычная процедура подготовки питьевой воды, которая состоит из стадий химической обработки, осаждения крупных частиц, фильтрации и дезинфекции, не обеспечивает нужного уровня ПДК, главным образом из-за сложностей удаления трехвалентного мышьяка. Это факт вызвал интенсивные поиски и развитие альтернативных методов глубокой очистки воды от мышьяка, в том числе и баромембранных методов.

С учетом того, что большинство населения подверженного воздействию высоких концентраций мышьяка в воде, проживает в зоне высокой (более 400 Вт/м<sup>2</sup>) инсоляции, представляется возможным рассмотрение термомембранных методов с использованием прямого солнечного света, как источника энергии для фазового перехода.

**Цель работы.** Исследование закономерностей термомембранного метода очистки воды от микропримесей мышьяка и эффективности его использования с минимальными технологическим оформлением и энергетическими затратами.

Для достижения поставленной цели необходимо: 1. Определить вид термомембранного процесса, который может быть использован для глубокой очистки воды от микропримеси мышьяка; 2. Разработать принципиальную схему осуществления данного процесса; 3. Разработать мембрану для данного процесса; 4. Определить характеристики выбранной мембраны в операционных условиях разработанной схемы процесса.

**Научная новизна.** В диссертационной работе впервые:

- 1) разработана принципиальная схема процесса очистки воды от микроконцентраций мышьяка методом вакуумной мембранной дистилляции (ВМД) с использованием напрямую солнечного света для создания движущей силы процесса трансмембранного переноса;
- 2) установлена связь между составом полимерного раствора, структурой и сепарационными характеристиками мембраны для процесса ВМД;
- 3) получены данные по основным закономерностям трансмембранного переноса процесса ВМД в зависимости от операционных параметров установки в условиях низких величин движущей силы.

**Практическая значимость работы.** 1) Полученные экспериментальные зависимости, могут быть использованы при проектировании пилотных мембранных установок очистки питьевой воды от мышьяка. 2) Полученные закономерности формирования мембраны могут быть использованы при разработке технологии формирования мембран для ВМД.

**Апробация работы.** Основные материалы работы были представлены на международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2011» (Москва -2011) и III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва 2012 г.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 4-х глав и списка литературы. Работа изложена на \_\_\_ страницах машинописного текста, содержит \_\_\_ таблиц и \_\_\_ рисунков.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 3 работы, в том числе одна статья в рецензируемом журнале, из перечня ВАК и тезисы 2-х докладов.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Глава 1** посвящена обзору литературы по теме диссертации. Рассматриваются основные свойства мышьяка, последствия воздействия мышьяка на здоровье людей, источники попадания мышьяка в питьевую воду. Проведен анализ существующих методов удаления микропримесей мышьяка из воды, указаны преимущества и недостатки различных методов, в том числе и мембранных. Отмечено, что обычные баромембранные методы в одностадийном процессе не обеспечивают необходимой

глубины очистки по мышьяку при его концентрации в сырьевом потоке свыше 500 мкг/л.

**Глава 2** посвящена описанию принципиальной схемы установки очистки воды от мышьяка термомембранным методом с использованием напрямую солнечного света.

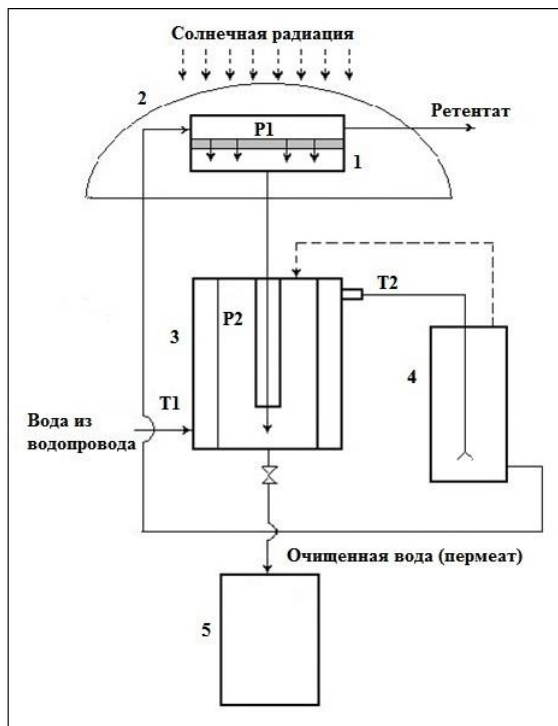
Реализация термомембранного способа очистки воды возможна либо на основе первапорации (ПВ), либо – вакуумной мембранной дистилляции (ВМД).

В случае ПВ транспорт через мембрану обуславливается разницей давлений паров воды в зонах сырьевого потока и пермеата, которая поддерживается охлаждением зоны пермеата. Для процесса ПВ необходима асимметричная мембрана с плотным селективным слоем. Разделение смеси идет по механизму - растворение диффузия, то есть вещества сначала растворяются в материале мембраны, а затем диффундируют через нее.

В случае ВМД мембрана является только селективным барьером и не управляет скоростью транспорта вещества через мембрану. В данном случае нужна пористая гидрофобная мембрана, которая гарантирует трансмембранный перенос воды исключительно в виде пара. При вакуумировании из пор мембраны удаляется воздух, что облегчает молекулярную диффузию водяного пара, поток которого пропорционален разнице давлений паров в зонах сырьевого потока и пермеата.

Таким образом, для осуществления процессов ПВ и ВМД требуются мембраны, которые принципиально различаются по структуре.

Принципиальная схема термомембранного процесса с использованием прямого



солнечного света представлена на рис. 1.

**Рис.1. Принципиальная схема очистки воды от микропримесей мышьяка термомембранным методом с использованием прямого солнечного света**

Блок мембранных модулей (1), размещается в прозрачном контейнере (2) на участке с высокой инсоляцией. Этот узел описан в литературе, запатентован и поэтому в данной работе его не обсуждается. Согласно литературным данным его конструкция позволяет нагреть воду до 343К только за счет солнечного света. Система должна быть подключена к источнику воды с принудительной подачей, например к

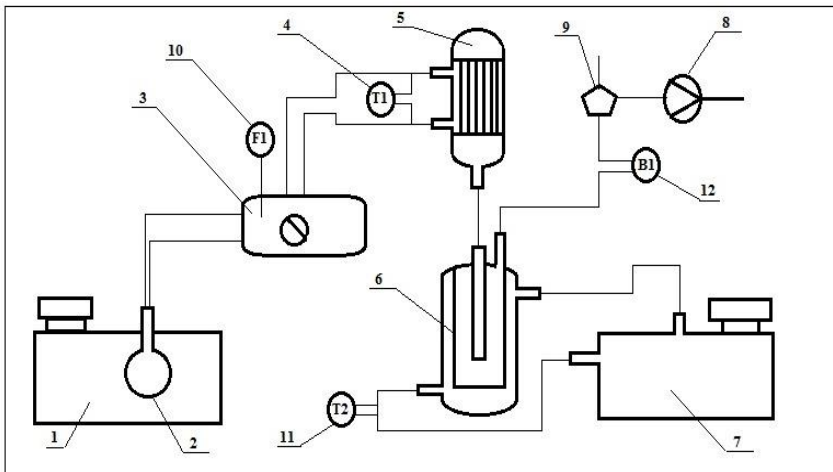
водопроводу. Вода поступает в рубашку конденсатора (3) при температуре  $T_1$ , охлаждает зону пермеата и нагревается до температуры  $T_2$ . Далее вода проходит через

водяной вакуумный насос, создавая разрежение в зоне пермеата, и таким образом способствует молекулярной диффузии паров воды внутри тела мембраны. При поступлении в зону контейнера (2) вода нагревается до температуры  $T_3$ , которой соответствует давление паров  $P_1$ .

В результате того, что в зоне пермеата поддерживается более низкая температура (порядка 293 К), возникает движущая сила переноса паров воды через мембрану ( $P_1 > P_2$ ). В зоне пермеата большая часть паров конденсируется и поступает в сборник продукта (5).

Работоспособность такой установки определяется возможностью селективной проницаемости воды через мембрану в условиях относительно низких значений движущей силы трансмембранного переноса.

**Глава 3** посвящена выбору мембраны для реализации термомембранного процесса. Экспериментальная установка по определению проницаемости и селективности мембраны представлена на рис.2.



**Рис.2. Схема экспериментальной установки**

Температура входящего потока поддерживалась термостатом (1), в который помещалась колба (2) с исходным раствором. Этот раствор перистальтическим насосом (3) подавался в мембранный модуль (5) и

затем возвращался в колбу (2). Пары воды, прошедшие сквозь мембрану, конденсировались в ловушке пермеата (6), охлаждаемой жидкостью из криостата (7). Вакуум для создания движущей силы трансмембранного переноса поддерживался при помощи вакуумного насоса (8). Вакуумная система с атмосферой связана через кран (9). Все коммуникационные линии закрыты тепловой изоляцией. Циркулирующий поток воды контролировался ротаметром (10), а его температура на входе в мембранный модуль и на выходе из него - датчиком температуры (4).

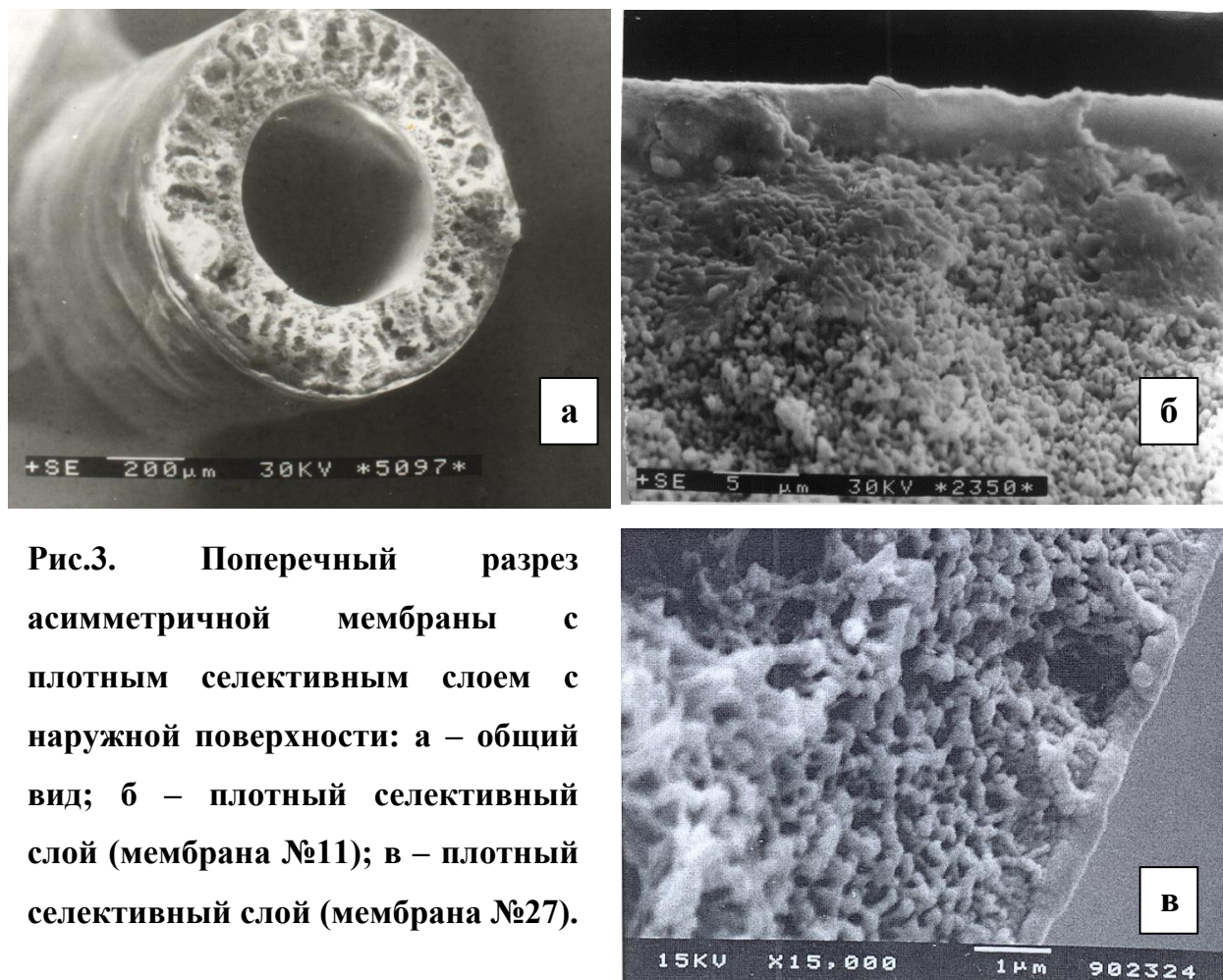
В качестве вакуумного насоса (8) использовался либо электрический вакуумный насос, либо водоструйный насос, которые поддерживали вакуум на входе в зону пермеата соответственно на уровне порядка 10 и  $3 \cdot 10^4$  Па. Вакуум контролировался вакуумметром (12) в точке входа в зону пермеата. При использовании электрического вакуумного насоса охлаждение ловушки (6) осуществлялось с помощью жидкого азота, при работе с водоструйным вакуумным насосом использовали криостат (7).

Для приготовления растворов использовались дистиллированная вода и ГОС раствора  $As^{+3}$  с концентрацией  $0,1 \text{ мг/см}^3$ .

Для конструирования мембранного модуля была выбрана мембрана в виде полого волокна. Формование мембран проводилось методом двойной коагуляционной ванны<sup>\*)</sup>. Метод позволяет получать любую асимметричную структуру мембраны в одностадийном процессе формования с использованием одного полимера.

В качестве материала первоначально использовались два полимера: полисульфон (ПС) и полиэфирсульфон (ПЭС), которые обладают относительно высокой термостойкостью и умеренной (поверхностная энергия  $E_{\text{п}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ Н/м}$ ) гидрофобностью.

Для процесса ПВ были изготовлены асимметричные мембраны с плотным селективным слоем - Рис.3.



**Рис.3. Поперечный разрез асимметричной мембраны с плотным селективным слоем с наружной поверхности: а – общий вид; б – плотный селективный слой (мембрана №11); в – плотный селективный слой (мембрана №27).**

<sup>\*)</sup> Варезкин А.В., Артемов С.В., Лысов А.А. Способ формования асимметричных газоразделительных и первапорационных мембран в виде полых волокон. Патент №2140812 от 04.11.97.

Главными рассмотренными в работе факторами, определяющими свойства изготавливаемой мембраны, были составы полимерного раствора и коагуляционных ванн.

В таблице 1 представлены результаты проницаемости мембраны по воде для различных составов формовочных полимерных растворов, из которых эти мембраны были изготовлены. При изготовлении мембран № 11 – 18 в качестве полимера использовался ПС, а растворителя – *N*-метил-2-пирролидон ( $C_5H_9NO$ , НМП), в случае мембраны № 27 – соответственно ПЭС и *N, N* диметилацетамид ( $CH_3C(O)N(CH_3)_2$ , ДМА). Как видно из представленных данных проницаемость мембраны по воде находится в сильной зависимости от концентрации полимерного раствора из которого формируется мембрана.

Таблица 1

**Проницаемость различных мембран по воде. Температура – 327К. Вакуум на входе в зону пермеата – 10 Па**

№ п.п.	№ мембраны	Состав полимерного раствора, мас.%, %			Поток воды через мембрану, кг/м <sup>2</sup> *час $J = \frac{m}{S \cdot t}$
		Полимер	Нерастворитель (глицерин)	Растворитель	
1	11	35	0	65	0,061±0,002
2	12	33	10	57	0,12±0,006
3	16	28	10	62	0,44±0,03
4	18	27	10	63	0,48±0,03
5	27	30	10	60	0,99±0,02

$m$  – масса пермеата, собранного в ловушке

$S$  – площадь рабочей поверхности мембраны

$t$  – длительность сбора пермеата

Рецептуры для мембран №18 и №27 – предельные для конкретного растворителя, так как при дальнейшем уменьшении концентрации полимера вязкость раствора уменьшается настолько, что пропадает сплошность его потока на выходе из фильеры, то есть нарушается необходимое условие осуществления процесса формирования мембраны.

Толщину плотного селективного слоя мембраны можно изменять путем варьирования различных параметров формирования мембраны: на рис.3 б, в показаны мембраны с различной толщиной селективного слоя. Минимальная толщина плотного селективного слоя, при которой не наблюдалось дефектов, составила 0,5 мкм (Рис.3в). При меньшей толщине наблюдали резкое снижение селективности мембраны, что свидетельствовало о появлении проникающих дефектов в селективном слое.

Все данные представленные в таблице 1 получены в условиях вакуума в зоне пермеата порядка 13 Па. При проведении эксперимента в условиях, которые имитировали операционные, то есть при давлении на входе в зону пермеата на уровне  $3 \cdot 10^4$  Па, ни одна из асимметричных мембран с плотным селективным слоем не



показала приемлемого значения величины потока. Очевидно, что в этих условиях движущая сила оказалась недостаточной для осуществления процесса трансмембранного переноса.

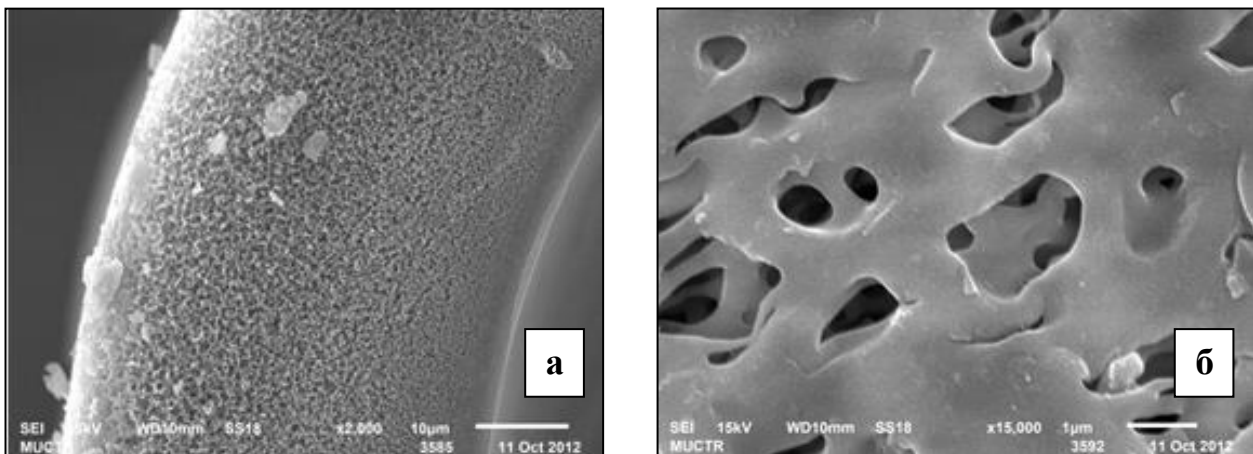
Таким образом ПВ с использованием асимметричных мембран с плотным селективным слоем из полимеров с умеренной гидрофобностью не может быть применена в процессе по схеме, которая представлена на рис.1.

Возможность протекания разделительного процесса по механизму ВМД определяется уравнением Лапласа

$$\Delta P = -\frac{2\sigma}{r} \cos \theta,$$

которое показывает, что для жидкости с величиной межфазного поверхностного натяжения  $\sigma$  продавливание через мембрану возможно только при достижении определенного значения перепада давлений по разные стороны мембраны  $\Delta P$ , причем эта величина растет по мере уменьшения радиуса пор мембраны ( $r$ ) и уменьшения сродства между жидкостью и материалом мембраны ( $\cos\theta$ ), где  $\theta$  – краевой угол смачивания. Соответственно, если перепад давлений ниже величины  $\Delta P$ , то трансмембранный перенос воды происходит только в виде пара с поверхности границы раздела фаз жидкость – пар, которая образуется на входе в поры, благодаря чему и реализуется высокая селективность по неорганическим примесям, у которых значительно более низкая летучесть по сравнению с водой.

Поскольку специальные мембраны для процессов ВМД промышленностью не выпускаются, в данной работе в качестве исходной была использована стандартная промышленная мембрана из ПС, структура которой представлена на рис.4.



**Рис.4. Поперечный разрез стенки (а) и наружная поверхность (б) промышленной микрофильтрационной мембраны из полисульфона**

Как видно из рис.4 мембрана представляет собой симметричную пористую структуру, состоящую из связанных в систему пор с диаметром порядка 1-2 мкм.

Результаты тестирования данной мембраны представлены в таблице 2.

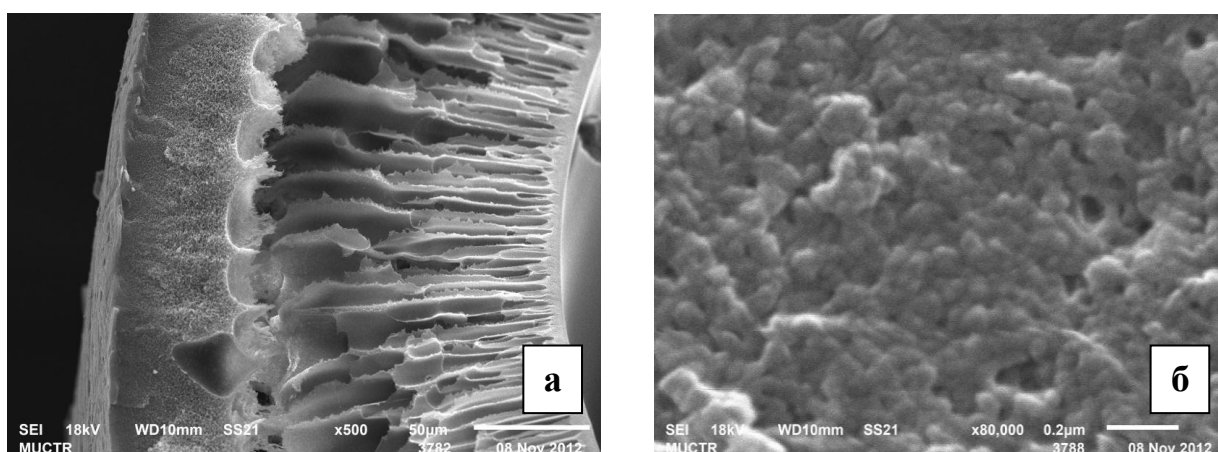
**Сепарационные показатели промышленной микрофильтрационной мембраны при различных температурах. Давление на входе в зону пермеата  $3 \cdot 10^4$  Па**

№ п.п.	Температура, К.	Поток через мембрану, $J$ , кг/(м <sup>2</sup> ·час)	Концентрация мышьяка, мкг/л		Коэффициент удержания, $R=(1-C_p/C_f)$
			в сырьевом потоке, $C_f$	в пермеате, $C_p$	
1	333	3,59	1660	1480	0,1084
2	323	1,99		1470	0,1144
3	313	1,49		1470	0,1144

Низкое значение коэффициента удержания показывает, что трансмембранный перенос воды в данном случае происходит в виде потока жидкости, что приводит к практически полному отсутствию эффекта очистки от мышьяка.

Как видно из уравнения Лапласа отсутствие селективности в равной мере может быть вызвано, при прочих равных условиях, либо слишком большим диаметром пор, либо слишком высокой поверхностной энергией полимера.

С целью выяснения определяющего фактора была сформована мембрана из того же полимера (ПС), но с о значительно меньшим диаметром наружных пор и более развитой асимметрией структуры (Рис.5).



**Рис.5. Структура асимметричной мембраны из полисульфона (№28). Наружный диаметр - 1300 мкм; внутренний диаметр – 900 мкм**

**а) поперечный разрез стенки; б) наружная поверхность мембраны**

Появление в структуре радиальных макропор (Рис.5а) существенно снизило сопротивление трансмембранному переносу, что выразилось в увеличении потока воды. Тем не менее сужение пор на наружной поверхности мембраны до диаметра менее 0,1 мкм (Рис.5б) не привело к появлению селективности. Это свидетельствует о

преобладающем влиянии эффекта смачивания на селективность процесса ВМД по сравнению с диаметром пор (Таблица 3).

Таблица 3

**Сепарационные показатели лабораторного образца микрофильтрационной мембраны из ПС при различных температурах. Давление на входе в зону пермеата  $3 \cdot 10^4$  Па**

№ п.п.	Температура, К.	Поток через мембрану, $J$ , кг/(м <sup>2</sup> ·час)	Концентрация мышьяка, мкг/л		Коэффициент удержания $R$ , $R=(1-C_p/C_f)$
			в сырьевом потоке, $C_f$	в пермеате, $C_p$	
1	333	213,97	590	520	0,1186
2	323	103,31		530	0,1017
3	313	68,57		520	0,1186

Таким образом проведенные эксперименты показали, что ПС имеет слишком высокую энергию взаимодействия по отношению к воде (поверхностная энергия  $E_{\text{п}} = 4,5 \cdot 10^{-2}$  Н/м), что делает невозможным его использования в качестве материала мембраны для процесса ВМД.

На следующем этапе работы в качестве полимера для изготовления пористой мембраны был использован поливинилиденфторид (ПВДФ) марки «Фторопласт 2М».

ПВДФ - один из наиболее гидрофобных полимеров ( $E_{\text{п}} = 3,03 \cdot 10^{-2}$  Н/м) среди тех, которые могут быть переведены в вязкотекучее состояние через раствор, что является необходимой стадией в процессе формирования мембраны.

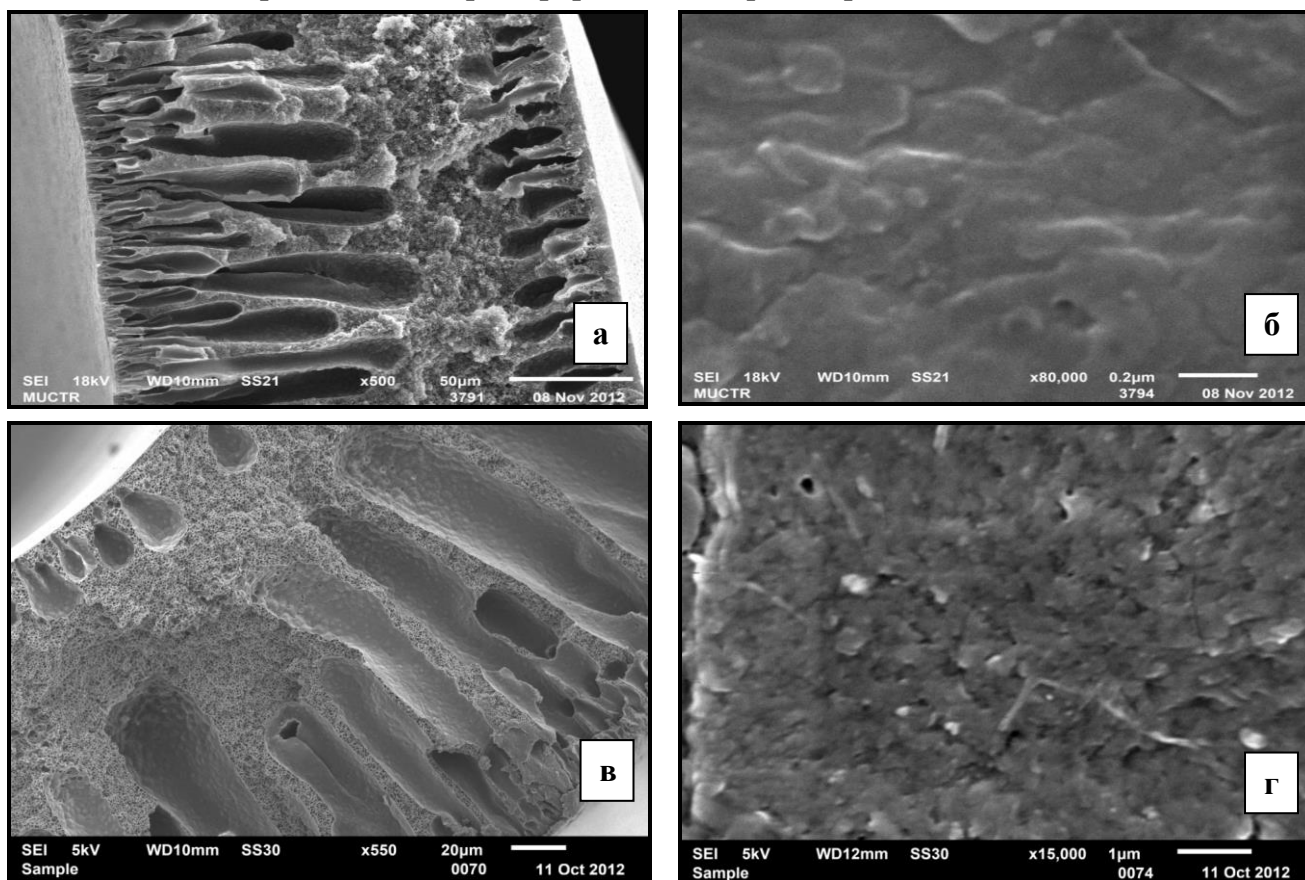
Были изготовлены 3 вида мембран, которые отличались только составом исходного полимерного раствора (Таблица 4). В качестве жидкости обеих коагуляционных ванн использовалась деминерализованная вода при температуре 293 К.

Таблица 4

**Проницаемость различных мембран из ПВДФ по воде. Температура сырьевого потока – 327К. Давление на входе в зону пермеата  $3 \cdot 10^4$  Па**

№ п.п.	№ мембраны	Состав полимерного раствора, мас. %			Поток воды через мембрану, $J$ , кг/м <sup>2</sup> ·час
		Полимер	Нерастворитель (этиленгликоль)	Растворитель (НМП)	
1	29	27	4	69	0
2	30	23	4	73	0,41±0,03
3	31	22	4	74	0,44±0,03

Нулевая проницаемость мембраны №29 объясняется отсутствием видимых пор на наружной поверхности полого волокна – рис.6б, что свидетельствует о слишком высокой концентрации полимера в формовочном растворе.



**Рис.6. Структура различных асимметричных мембран из ПВДФ. Наружный диаметр - 1330 мкм; внутренний диаметр – 890 мкм**

**Мембрана № 30: а) поперечный разрез стенки; б) наружная поверхность; Мембрана № 31: . в) поперечный разрез стенки; г) наружная поверхность**

При снижении концентрации полимера в растворе на поверхности появляются поры размером порядка 0,1 мкм. На рис.6г эти поры выглядят как более темные участки поверхности. Как видно из рисунка, пористость данной мембраны – низкая.

Сепарационные характеристики данной мембраны представлены в таблице 5.

**Таблица 5**

**Селективность мембраны при температуре 323 К**

№ п.п.	Концентрация $A_s$ в очищаемом потоке, $C_f$ , мкг/л	Тип анализа	Концентрация иона в пермеате, $C_p$	Коэффициент удержания $R = (1 - C_p/C_f)$	Логарифмический коэффициент очистки $LRF = -lg(C_p/C_f)$
1	980	1*)	< 10 мкг/л	0,989	1,991
2	2000	1	< 10 мкг/л	0,995	2,301
3	980	2***)	< 2 мкг/л	0,998	2,690

\*<sup>1</sup>) Вольтамперометрия (Экотест-ВА)

\*\*<sup>2</sup>) Атомно-адсорбционный с гидридной приставкой (Thermo Scientific ICE 300)

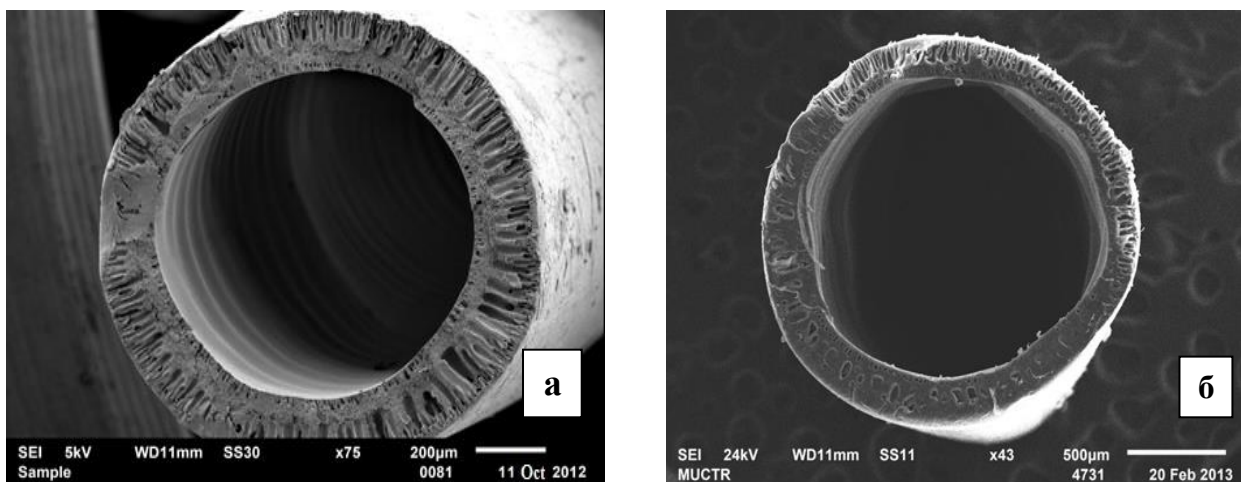
Ни в одном из случаев в пределах точности определения мышьяка в пермеате обнаружено не было, и измерить селективность не представлялось возможным, но во всех случаях его концентрация в пермеате была ниже нормы рекомендованной ВОЗ (10 мкг/л).

Давление под мембраной можно вычислить по следующему уравнению:

$$P_l/P_s = \left\{ (P/P_s) + AB(L/d)^2 [1 - (P/P_s)^2] \right\}^{0,5},$$

где  $P$  – давление на входе в полое волокно;  $P_l$  – давление внутри волокна на длине  $l$ ;  $L$  – длина волокна;  $d$  – внутренний диаметр полого волокна;  $A$  и  $B$  – безразмерные коэффициенты, зависящие от вязкости проникающего вещества и проницаемости мембраны. Очевидно, что, при прочих равных условиях, увеличение внутреннего диаметра волокна приводит к уменьшению давления  $P_l$ , что означает увеличение движущей силы процесса.

В соответствии с этим была сформована мембрана с меньшим отношением наружного диаметра  $D_n$  к внутреннему диаметру  $D_{вн}$  – рис.7.



**Рис.7. Поперечный разрез мембран а – №30:  $D_n/D_{вн} = 2$ ; б – №31:  $D_n/D_{вн} = 1,2$ .**

Проведенные эксперименты показали, что уменьшение этого отношения приводит к потере мембраной механической прочности, что не позволило ее использовать в условиях повышения температуры сырьевого потока выше 313К и вакуума в зоне пермеата.

Для целевых экспериментов была выбрана мембрана №30 из ПВДФ.

**Глава 4** посвящена проверке работоспособности схемы в условиях, которые имитируют операционные.

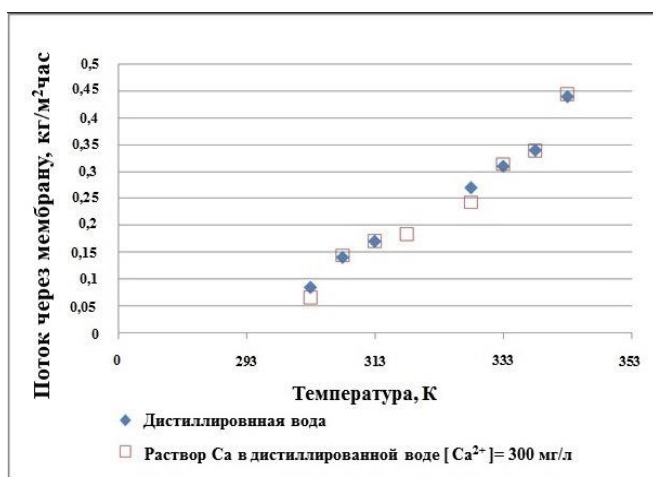
Массоперенос в установке, схема которой изображена на рис.1, происходит при низких значениях движущей силы. В этой связи важно определить предельные значения

возможных изменений операционных условий поскольку минимальное уменьшение движущей силы может привести к полному прекращению процесса.

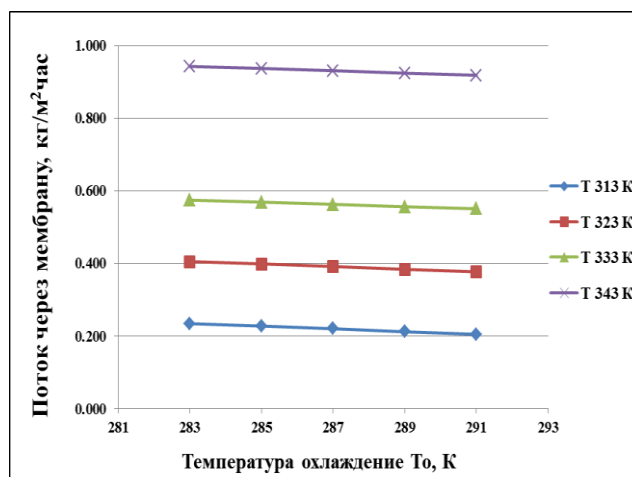
В реальных условиях в процессе ВМД принимает участие не дистиллированная вода, а солевой раствор, что, естественно, снижает давление паров воды над раствором. Таким образом важно оценить насколько упадет в связи с этим движущая сила процесса переноса паров воды через мембрану.

Для оценки влияния состава разделяемой смеси на проницаемость мембраны был изготовлен модельный раствор, содержащий  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  с концентрацией ионов кальция 300,1 мг/л.

Сравнение зависимости потока от температуры для дистиллированной воды и солевого раствора представлены на рис.8. Анализ данных показывает практическое отсутствие снижения проницаемости по воде для солевого раствора по отношению к дистиллированной воде при данной концентрации хлорида кальция. Величина потока попадает в диапазон  $\pm 20\%$  от измеряемой величины с надежностью 0,99.



**Рис.8. Зависимость проницаемости мембраны по воде от температуры**



**Рис.9. Поток воды через мембрану в зависимости от температуры в зоне пермеата**

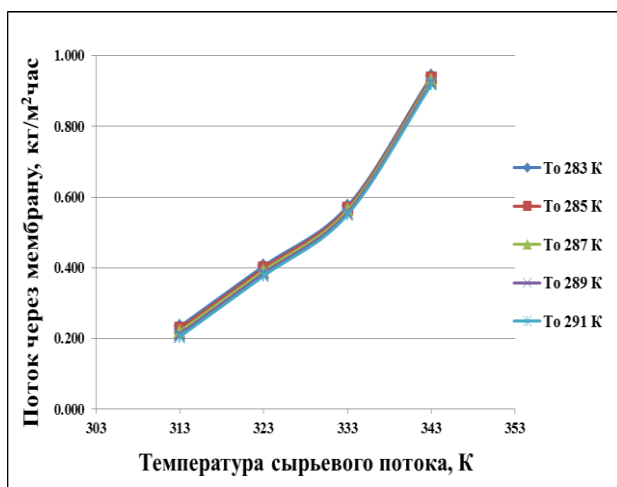
Эта закономерность наблюдалась для всех случаев, когда разделение проходило по механизму ВМД. В случае если трансмембранный перенос воды осуществлялся в виде потока жидкости, то для солевого раствора наблюдалось быстрое уменьшение проницаемости практически до нуля. Этот факт также служил критерием качества мембраны.

Величина движущей силы, фактически, определяется температурой в зоне пермеата, так как возможный диапазон изменений этой величины в реальных условиях сильно ограничен. В работе было принято, что реалистический температурный диапазон зоны пермеата составляет 283 – 291 К.

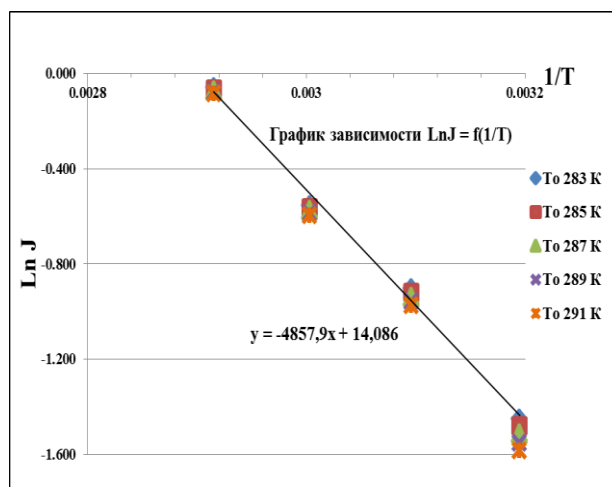
Зависимость потока воды через мембрану от температуры в зоне пермеата представлена на рис.9, где видно, что при увеличении температуры охлаждения зоны

пермеата от 283К до 291К при постоянной температуре сырьевого потока наблюдается уменьшение потока пермеата в пределах 5%.

Производительность мембраны находится в сильной зависимости от температуры сырьевого поток, что соответствует характеру температурной зависимости давления равновесного водяного пара. Так при увеличении температуры сырьевого потока с 313 до 343К поток пермеата растет с 0,22 до 0,96 кг/м<sup>2</sup>·час. Вверху этого температурного диапазона производительность мембраны практически не зависит от температуры охлаждения зоны пермеата. Внизу диапазона предполагаемых операционных температур эти различия укладываются в  $\pm 15\%$  от измеряемой величины (Рис.10).



**Рис.10. Зависимость потока через мембрану от температуры сырьевого потока**



**Рис.11. Графическое определение энергии трансмембранного переноса**

Перенос воды через мембрану в виде пара подтверждается анализом зависимости  $\ln J = f(T^{-1})$ . Предполагалось, что эта зависимость описывается функцией вида  $\ln J = A - \frac{B}{T}$ , где  $B = \frac{E}{R}$ , где  $E$  – энергия, необходимая для осуществления трансмембранного переноса, а  $R$  – газовая постоянная.

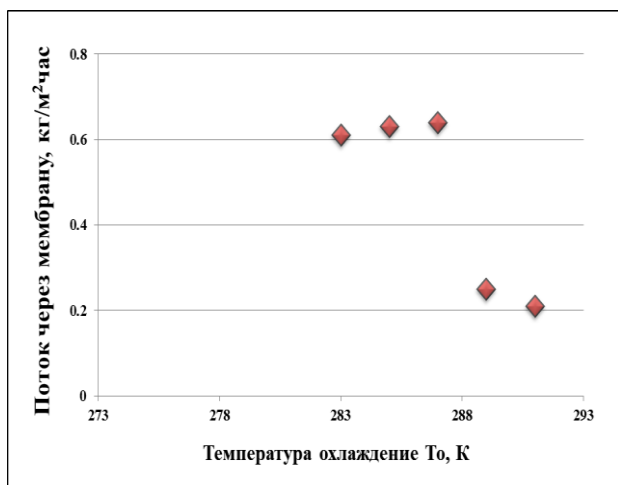
Пример такой зависимости приведен на рисунке 11, где, в частности, представлено уравнение, которое описывает линейную зависимость  $\ln J = f(T^{-1})$  при температуре 283К.

Расчетные значения величины  $E$  в диапазоне изменений температуры зоны пермеата находятся в пределах 2240 – 2420 кДж/кг, что, с учетом точности измерений, соответствует теплоте парообразования воды (2260 кДж/кг).

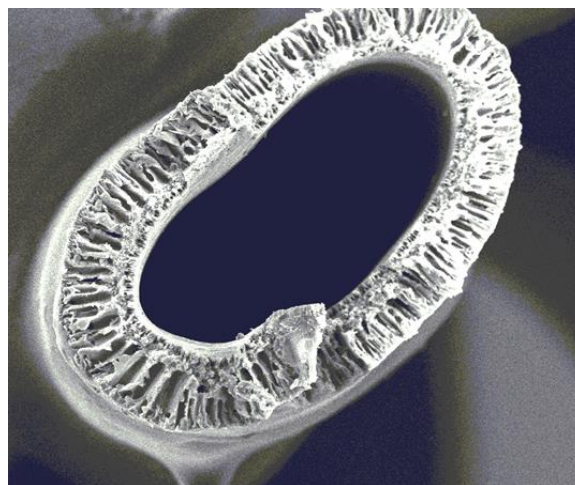
Как показали проведенные исследования температура 343 К является предельной для мембраны данного типа. При увеличении температуры до 348 К при снятии зависимости потока от температуры в зоне пермеата неоднократно было зафиксировано резкое уменьшение потока воды через мембрану – рис.12.

Разборка модуля с последующим электронно-микроскопическим исследованием структуры мембраны показали, что произошла ее необратимая деформация – рис.13.

В дальнейших опытах верхний предел температуры сырьевого потока был ограничен и не превышал 343К.

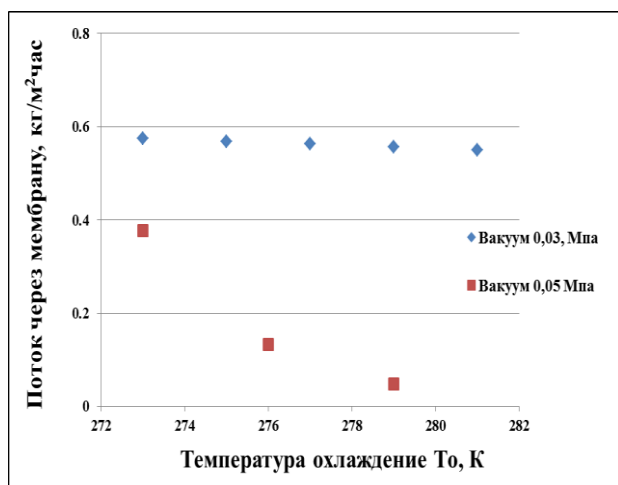


**Рис.12. Зависимость потока воды от температуры в зоне пермеата. Температура сырьевого потока – 348 К**

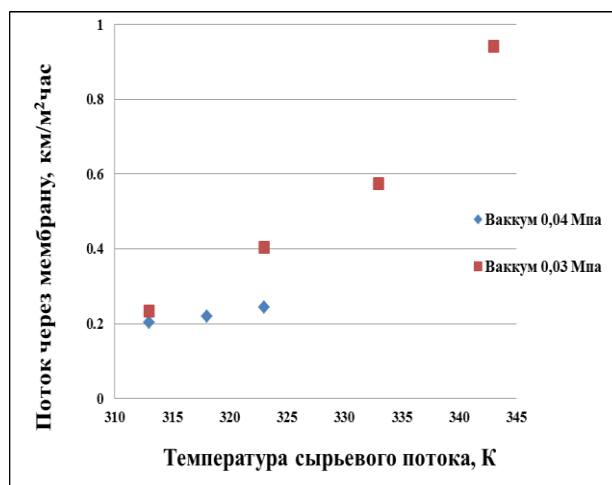


**Рис.13. Поперечный разрез мембраны №31 после ее эксплуатации при температуре 348 К**

На рисунках 14-15 приведены экспериментальные данные зависимости потока воды через мембрану от величины разряжения в зоне пермеата. Как видно из представленных данных (Рис.14) при переходе от вакуума 0,03 МПа к 0,05 МПа производительность мембраны резко падает. При температуре сырьевого потока 323 К разница в потоке через мембрану для разряжения 0,03 и 0,04 МПа составляет 1,7 раза с тенденцией увеличения этой разницы по мере увеличения температурного градиента через мембрану (Рис.15).



**Рис.14. Зависимость потока воды через мембрану от температуры и разряжения в зоне пермеата. Температура сырьевого потока 333 К**



**Рис.15. Зависимость потока воды через мембрану от температуры сырьевого потока при различном разряжении в зоне пермеата. Температура в зоне пермеата 283 К**



Если давление под мембраной достигает атмосферного, то процесс полностью прекращается при любой температуре сырьевого потока.

Таблица 6

**Зависимость проницаемости мембраны от величины вакуума в зоне пермеата при температуре сырьевого потока 333 К**

№ п.п.	Давление, кПа	Поток, $J$ , кг/(м <sup>2</sup> ·час)
1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,61
2	30,4	0,57
3	40,5	0,24
4	50,7	0,13
5	101,3	0

Результаты измерения потока пермеата через мембрану при фиксированной температуре сырьевого потока представлены в таблице 6. Как видно из представленных данных наиболее резко проницаемость мембраны начинает уменьшаться при разряжении хуже 0,03 МПа. Поэтому для целевых экспериментов было выбрано разряжение 0,03 МПа.

Результаты эксперимента проведенного при максимальном значении движущей силы процесс представлены в таблице 7. Как видно из представленных данных во всех случаях концентрация мышьяка в пермеате была ниже пределов детектирования.

Таблица 7

**Сепарационные характеристики мембраны при различной концентрации мышьяка в питающем потоке**

№ п.п.	Концентрация, мкг/л		Температура, К		Вакуум, кПа	Поток, $J$ кг/(м <sup>2</sup> ·час)	Логарифмический коэффициент очистки $LRF = -lg(C_p/C_f)$ (не менее)
	Вход	Пермеат	Вход	Пермеат			
1	990	< 2	343	283	30,4	0,94	2,69
2	2010					0,93	3,00
3	6010					0,94	3,47

Оценочный расчет показывает, что стандартный полволоконный мембранный модуль с размерами 70 x 750 мм и площадью рабочей поверхности 3 м<sup>2</sup> в указанных операционных условиях позволит произвести 2,5 л/час питьевой воды.

## **ВЫВОДЫ**

- 1 Показано, что очистка воды от микропримеси мышьяка до ПДК 10 мкг/л может быть осуществлена методом ВМД;
2. Установлено, что в исследованном диапазоне концентраций мышьяка 1000 – 6000 мкг/л достижение ПДК по мышьяку в пермеате не зависит от его концентрации в очищаемом потоке;
3. Исследован процесс формирования пористой мембраны специально для процесса ВМД. Показано, что пористую мембрану для процесса ВМД можно изготовить из полимера, поверхностная энергия которого не превышает  $3,03 \cdot 10^{-2}$  Н/м.
4. Для метода ВМД разработана мембрана из ПВДФ с производительностью по воде до 1 кг/(м<sup>2</sup>·час) с коэффициентом удержания по неорганическому мышьяку не менее 0,999.
5. Установлен предельный уровень эксплуатационной температуры для данной мембраны, который составляет 343К.
6. Показано, что для работы установки очистки воды от мышьяка методом ВМД необходимо в зоне пермеата поддерживать разряжение не хуже 0,03 МПа.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. **Хейн Тху Аунг**, Панюшкин В.Н., Варежкин А.В. Очистка воды от микропримесей мышьяка методом испарения через мембрану // Химическая технология, 2012, №10. - С.618 - 622.
2. **Хейн Тху Аунг**, Мью Мин Тун, Варежкин А.В. Очистка воды от микропримесей мышьяка методом испарения через мембрану / Успехи в химии и химической технологии: Сб.науч.тр. Том XXV, № 7 (12), 2011, С. 79 - 84.
3. **Хейн Тху Аунг**, Варежкин А.В, Иванов М.В., Макаров А.О. Очистка воды от микропримесей мышьяка методом испарения через мембрану /III Всероссийская молодёжная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». Москва. 28 мая – 1 июня 2012 г. / Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, 599 - 600.