

На правах рукописи

БРАЯЛОВСКИЙ ГЕОРГИЙ БОРИСОВИЧ

**РАЗДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА
НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ
МЕМБРАНАХ**

Специальность 05.17.18 – «Мембраны и мембранная технология»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2012

Работа выполнена на кафедре Водного хозяйства и технологии воды в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования "Уральском государственном техническом университете – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина" на кафедре водного хозяйства и технологии воды.

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Мигалатий Евгений Васильевич

Официальные оппоненты: **Первов Алексей Германович**
доктор технических наук, профессор
Московский государственный
строительный университет, кафедра
водоснабжения, профессор

Свитцов Алексей Александрович
кандидат технических наук, доцент
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
кафедра мембранной технологии, доцент

Ведущая организация: ЗАО НТЦ «Владипор»

Защита состоится "4" октября 2012 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) в ауд. _____

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

Автореферат разослан " ____ " _____ 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

В.Т. Новиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Решение экологических проблем России и стран СНГ предполагают реализацию программ, предусматривающих комплексные меры по охране и рациональному использованию водных ресурсов. Важным направлением в решении экологических проблем является разработка технологий очистки сточных вод гальванических производств, в частности, с использованием локальных установок. Современные требования к качеству гальванических покрытий и стремление максимального увеличения срока службы электролитов рабочих ванн ставит вопрос о получении подпиточной воды с низким содержанием примесей в различной форме. Поэтому особую значимость приобретают экологически чистые, универсальные и малоэнергоёмкие баромембранные методы, которые позволяют достигать эффективной очистки и высокой производительности процессов концентрирования неорганических электролитов при низких рабочих давлениях. Наиболее перспективными являются методы с использованием крупнопористых мембран. Среди баромембранных процессов особенно интенсивно развиваются ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос. Ультрафильтрационные и нанофильтрационные процессы нуждаются в дальнейшем развитии имеющихся теоретических и экспериментальных данных.

Цель работы и задачи исследования.

Целью работы является разработка технологий очистки сточных вод гальванических производств от солей тяжелых металлов и получение подпиточной воды с использованием баромембранных методов.

Поставленная цель достигается за счет решения следующих задач:

- изучение основных физико-химических закономерностей баромембранной очистки водных растворов солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов;
- разработка модели селективной проницаемости через заряженные нанофильтрационные и ультрафильтрационные мембраны.
- разработка методологии реализации баромембранных процессов извлечения растворенных веществ с учетом разработанных моделей селективной проницаемости;
- научное обоснование, экспериментальное подтверждение и внедрение в практику комплексных технологий очистки сточных вод

гальванических производств, а также изучение возможности получения подпиточной воды с низким содержанием на основе сочетания баромембранных методов.

Научная новизна работы. В диссертации получены следующие результаты, характеризующиеся научной новизной:

1. Обнаружен эффект очистки водных растворов (свыше 90%) от низкомолекулярных неорганических электролитов при фильтровании через полисульфонамидные ультрафильтрационные мембраны имеющие фиксированные или наведенные заряды при концентрациях ниже 10^{-3} моль/дм³.

2. Разработана математическая модель определения селективности по неорганическим электролитам на заряженных полисульфонамидных ультрафильтрационных мембранах. Модель носит полуэмпирический характер, введенные коэффициенты зависят только от вида мембран.

3. Предложена и экспериментально подтверждена модель селективной проницаемости неорганических электролитов на заряженных полисульфонамидных нанофильтрационных мембранах, сочетающая капиллярно-фильтрационные и электрохимические механизмы. Модель объясняет изменение селективности при содержании менее 10^{-3} моль/дм³.

4. Предложены безреагентные технологические схемы по очистке сточных вод гальванических производств и природных вод от солей тяжелых и щелочноземельных металлов с применением заряженных полисульфонамидных мембран.

Практическая значимость. Обнаружены высокие эффекты очистки сточных вод от солей щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов на заряженных полисульфонамидных мембранах.

Разработана методика модификации полисульфонамидных ультра- и нанофильтрационных мембран с целью перезарядки их поверхности.

Предложены теоретические основы расчета нанофильтрационных и ультрафильтрационных аппаратов для очистки сточных вод гальванических производств и подготовки подпиточной воды.

Обоснованы алгоритмы выбора ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран в процессах очистки растворов от

неорганических электролитов, учитывающие заряд мембран, заряды коиона и противоиона, энергии гидратации коиона и противоиона.

Разработаны и внедрены технологические схемы по переработке сточных вод линий обезжиривания, блестящего никелирования, гальванопластики на основе ультрафильтрационного и нанофильтрационного концентрирования. Рассчитаны основные параметры предложенных технологических схем: рабочие площади мембран, концентрации растворенных веществ в фильтрате и концентрате, время переработки электролита.

Разработана технология получения подпиточной воды с электропроводностью ниже 10^{-6} См/м на основе нано- и ультрафильтрационных мембран. Рассчитаны комбинации технологических параметров (коэффициентов разделения потоков) для обеспечения наиболее экономичного получения воды необходимой электропроводности.

Проведены промышленные испытания и внедрены технологические процессы очистки сточных вод гальванических участков от хлоридов и сульфатов никеля, фосфатов на ЗАО «Машиностроительный завод им. Калинина», г.Екатеринбург.

Апробация работы. Научные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: на международных симпозиумах «Чистая вода России – 2005», «Чистая вода России – 2007», «Чистая вода России -2008» (Екатеринбург); «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии», 2005 (Краснодар); международном рабочем семинаре «Мембранные беседы – 2006» (Санкт-Петербург); международном конгрессе «Экватэк -2006» (Москва); всероссийской научной конференции «Мембраны-2007», 2007 (Москва); региональной конференции IWA «Мембранные технологии для обработки природных и сточных вод», 2008 (Москва); международных научно-практических конференциях «Чистая вода – 2008», «Чистая вода – 2009» (Кемерово).

Публикации результатов исследований. По теме диссертации опубликованы 20 научных работ, включая 3 статьи в ведущих рецензируемых научно-технических журналах, 13 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка использованной

литературы. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 44 рисунка, 8 таблиц. Библиографический список использованной литературы включает 110 источников, из них 79 отечественных и 31 иностранных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные защищаемые положения.

В первой главе приведены наиболее известные модели массопереноса через полупроницаемые мембраны. Рассмотрены основные группы сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Приведены методы очистки сточных вод от тяжелых металлов. Особое внимание уделено баромембранным методам: мицелярно-усиленной ультрафильтрации, нанофильтрации и обратному осмосу.

Во второй главе обозначен объект исследований, изложены методики выполнения экспериментов, описаны конструкции используемых установок и аппаратов.

Объектами исследований являются отечественные ультрафильтрационные (УФМ-20) и нанофильтрационные (ОФМН-П) мембраны производства ЗАО НТЦ «Владипор».

Количественные характеристики мембранного разделения, такие как удельная производительность мембраны (G) и селективность (φ) мембраны по выделяемому компоненту определены по формулам:

$$G = V / (\tau S), \text{ дм}^3 / (\text{м}^2 \text{ ч}), \quad (1)$$

$$\varphi = (C_{\text{исх}} - C_{\text{пер}}) * 100 / C_{\text{исх}}, \%, \quad (2)$$

где V – объем фильтрата, прошедшего через мембрану во время замера, дм³;

τ – длительность замера, час;

S – рабочая площадь поверхности мембраны, м².

C_{исх} – концентрация определяемого вещества в исходном растворе, моль/дм³;

C_{пер} – концентрация определяемого вещества в пермеате, моль/дм³.

Поскольку удельная производительность мембраны напрямую зависит от давления над мембраной, то в работе была использована приведенная производительность мембраны:

$$A = G / p, \text{ дм}^3 / (\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{ат}), \quad (3)$$

где p – давление над мембраной, ати.

Решение поставленных задач потребовало разработки метода модификации поверхности мембраны с целью изменения ее заряда. Изменение заряда поверхности осуществляли с помощью катионоактивного СПАВ - алкилбензилдиметиламмонийхлорида (АБДМ) и анионоактивного СПАВ - додецилбензолсульфаната натрия (ДБСН). Модификацию поверхности мембраны проводили растворами ионогенных СПАВ различной концентрации. Работа в области относительно высоких концентраций СПАВ позволила достичь стабильных свойств модифицированных мембран без необходимости дальнейшего введения СПАВ в водный раствор. Далее мембраны отмывались дистиллятом в течение нескольких часов. Таким образом, на поверхности и внутри пор исследуемых мембран были нанесены ионогенные СПАВ с определенным зарядом.

Коэффициенты проницаемости немодифицированных и полученных модифицированных мембран приведены в таблице 1.

Таблица 1. Приведенная производительность мембран

Мембрана	$A, \text{дм}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ат})$
ОПМН-П	10,5
ОПМН-П-АБДМ	6,5
ОПМН-П-ДБСН	9,9
УПМ-20	129,5
УПМ-20-АБДМ	44,0
УПМ-20-ДБСН	8,8

Примечание: приведенная производительность A определена для дистиллированной воды при температуре 25°C .

Результаты табл. 1 показывают изменение характеристик мембран после их модификации СПАВ.

Третья глава содержит результаты исследований, направленных на изучение физико-химических закономерностей массопереноса неорганических электролитов через ультрафильтрационную мембрану УПМ-20 и ее модификации катионоактивным СПАВ АБДМ (УПМ-20-АБДМ) и анионоактивным СПАВ ДБСН (УПМ-20-ДБСН).

Зависимости селективности ультрафильтрационных мембран от концентрации неорганических электролитов представлены на рис. 1.

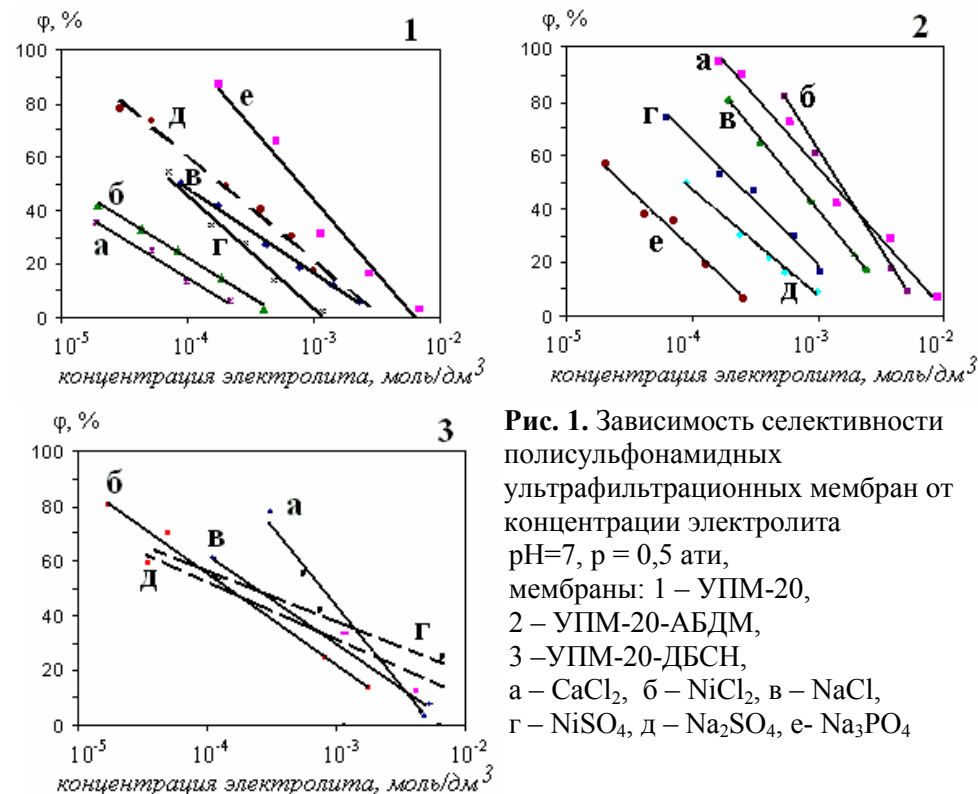


Рис. 1. Зависимость селективности полисульфонамидных ультрафильтрационных мембран от концентрации электролита $\text{pH}=7$, $p = 0,5$ ати, мембраны: 1 – УПМ-20, 2 – УПМ-20-АБДМ, 3 – УПМ-20-ДБСН, а – CaCl_2 , б – NiCl_2 , в – NaCl , г – NiSO_4 , д – Na_2SO_4 , е- Na_3PO_4

Немодифицированная мембрана УПМ-20 имеет селективности выше 90% при концентрациях ниже $10^{-3,5}$ моль/дм³ по солям валентного типа 1-2, а модифицированная мембрана УПМ-20-АБДМ – по солям валентного типа 2-1.

Электролиты, исследованные в работе, по величине задержания на мембране УПМ-20 располагаются в ряд:



для мембраны УПМ-20-АБДМ этот ряд следующий:



Для электролитов валентного типа 2-1 характерны низкие эффекты очистки на отрицательно заряженной немодифицированной мембране УПМ-20. Для модифицированной положительно заряженной мембраны УПМ-20-АБДМ наименьшие эффекты очистки наблюдались для электролитов валентного типа 1-2.

Полученные результаты по извлечению неорганических электролитов крупнопористыми ультрафильтрационными мембранами, по нашему мнению, обусловлены наличием заряда на поверхности мембраны и, как следствие, потенциального поля внутри капилляра. Согласно электрохимическому механизму селективность заряженных мембран определяется толщиной ДЭС внутри ее пор. Мембрана является полупроницаемой при условии перекрытия поры диффузной атмосферой противоионов. Толщина ДЭС зависит от концентрации и валентности присутствующих в растворе ионов.

Экспериментальные исследования, проведенные на ультрафильтрационной мембране УПМ-20 и ее модификациях (рис.1), показали, что зависимостью селективности мембраны от концентрации электролита над ней является логарифмическая функция:

$$\varphi = a \cdot \lg C + b, \% \quad (6)$$

где a , b – эмпирические коэффициенты, зависящие от вида электролита и марки мембраны;

C – концентрация электролита над мембраной, моль/дм³.

В ходе обработки результатов экспериментов был выявлен зависимости коэффициентов a и b (6) от введенной в работе величины

$$W = \lg \left(\frac{\Delta H_K}{\Delta H_{\text{ПР}} \cdot Z_{\text{ПР}}} \right),$$

которую назвали «электрохимический показатель электролита», и где

где $\Delta H_{\text{ПР}}$ – энергия гидратации противоиона, кДж/моль,

ΔH_K – энергия гидратации коиона, кДж/моль,

$Z_{\text{ПР}}$ – заряд противоиона.

На основе полученных зависимостей была впервые выведена **математическая модель определения селективности** на заряженной ультрафильтрационной мембране, согласно которой селективность мембраны (φ) зависит от концентрации электролита следующим образом:

$$\varphi = \frac{10(\lg C - k_1 W - k_2)}{(k_3 - k_1)W + k_4 - k_2}, \% \quad (7)$$

где C – концентрация электролита, моль/дм³,

k_1, k_2, k_3, k_4 – эмпирические коэффициенты, зависящие только от типа мембраны.

Согласно модели (7) определено следующее условие выбора ультрафильтрационной мембраны для достижения наибольших значений селективности по неорганическим электролитам: **заряд противоиона должен быть меньше, чем у коиона.**

В четвертой главе рассмотрены физико-химические закономерности массопереноса неорганических электролитов через нанопористую мембрану ОПМН-П и ее модификации ионообменными ПАВ: АБДМ и ДБСН. В процессе очистки растворов от неорганических солей на мембране ОПМН-П была исследована зависимость селективности мембраны от давления. Наибольшая селективность обнаружена при давлении над мембраной свыше 4 ати, все последующие исследования по мембранному разделению на данной мембране проводили при давлении 4 ати. Производительность мембраны не оставалась постоянной, как в случае с ультрафильтрационными мембранами, а линейно падала с увеличением содержания.

Зависимости селективности от концентрации на немодифицированной мембране ОПМН-П являются сложными, расположение электролитов по селективности не соответствует ни капиллярно-фильтрационной модели селективной проницаемости, ни теории зарядового механизма (рис. 2).

Это несоответствие, а также дальнейшие исследования процесса массопереноса на нанопористых мембранах привели к построению модели, объединяющей капиллярно-фильтрационный и зарядовый механизмы. Ее предложено называть объединенной моделью селективной проницаемости.

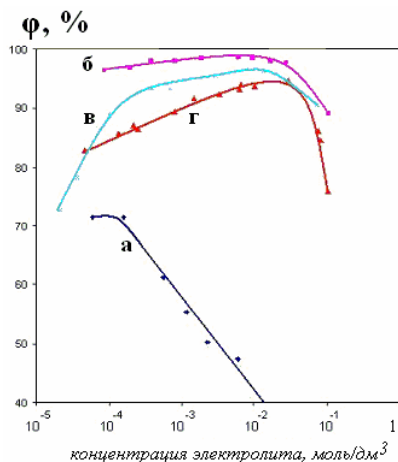


Рис 2. Зависимость селективности нанофильтрационной мембраны ОПМН-П от концентрации неорганических электролитов
 а – NaCl,
 б – Na₂SO₄,
 в – NiCl₂,
 г – CaCl₂
 рН = 7,
 р = 4 ати

Основные положения объединенной модели селективной проницаемости:

1. На нанофильтрационной мембране действуют одновременно зарядовый и капиллярно-фильтрационный механизм селективной проницаемости (рис.3).

2. Действие зарядового механизма увеличивается с уменьшением концентрации электролитов, а действие капиллярно-фильтрационного – постоянно в пределах исследуемых концентраций.

3. В области концентраций более 10⁻² моль/дм³ преобладает капиллярно-фильтрационный механизм (рис.3), который основан на образовании слоя связанной воды на гидрофильной поверхности мембраны.

4. Возможно две модели селективной проницаемости в соответствии с зарядовой и капиллярно-фильтрационной моделями:

а) аддитивный принцип проницаемости

Противоион обладает меньшей величиной энергии гидратации, чем коион. Порядок распределения ионов в ДЭС по зарядовому и капиллярно-фильтрационному принципу будет одинаков: мембрана – противоион – коион, поэтому при снижении концентрации селективность остается такой же высокой. Этот частный случай предложено называть **аддитивным принципом проницаемости**.

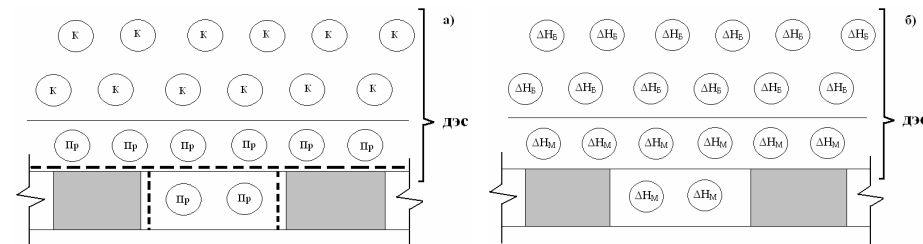


Рис. 3. Схема построения двойного электрического слоя по зарядовой модели (а) и капиллярно-фильтрационной модели проницаемости (б). К – коионы; Пр – противоионы; ΔН_М – ионы с меньшей энергией гидратации; ΔН_Б – ионы с большей энергией гидратации)

б) антагонистический принцип проницаемости

Противоион обладает большей величиной энергии гидратации, чем коион. Порядок распределения ионов в ДЭС по зарядовому механизму будет: мембрана – противоион – коион, а по капиллярно-фильтрационному принципу: мембрана – коион – противоион. Порядок построения ДЭС по одной модели массопереноса не соответствует строению слоя по второй модели, поэтому, при снижении концентрации, когда вклад зарядового механизма все более возрастает, все больше противоионов будет проникать в приповерхностный слой мембраны, и все больше коионов будут покидать его, сжимая ДЭС, вследствие чего селективность будет снижаться. Этот частный случай получил название **антагонистического принципа проницаемости**.

Результаты экспериментов подтверждают предположения объединенной модели массопереноса в случае модификации мембран анионными и катионными ПАВ. Модификация нанофильтрационной мембраны катионным АБДМ снижает селективные свойства мембраны по отношению к сульфату натрия, а модификация анионным ДБСН – улучшает. Селективные свойства по отношению к хлориду никеля и кальция при модификации нанофильтрационной мембраны катионным АБДМ улучшаются, при модификации анионным ДБСН – ухудшаются.

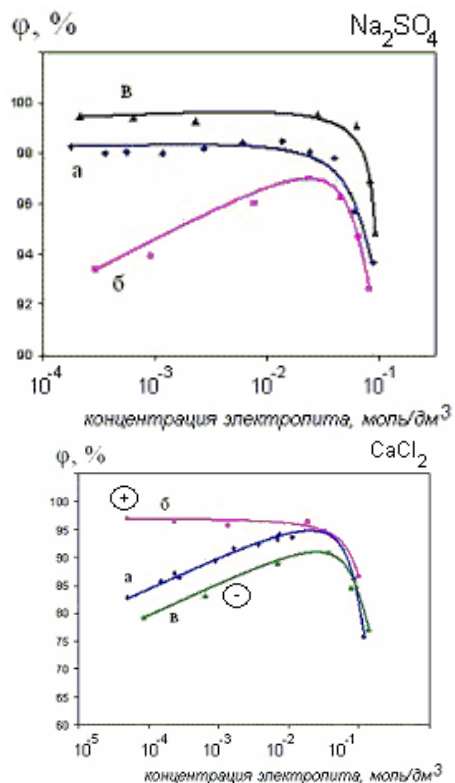


Рис. 4. Зависимость селективности нанофильтрационных мембран от концентрации неорганических электролитов рН=6,5; а – ОПМН-П; б – ОПМН-П-АБДМ; в – ОПМН-П-ДБСН

Согласно предложенной «объединенной модели селективной проницаемости», подтвержденной экспериментальными данными на заряженных полисульфонамидных нанофильтрационных мембранах (рис.4), определено условие выбора знака заряда мембраны для очистки воды от растворенных веществ, который обеспечивает наибольшую селективность при концентрациях ниже 10^{-2} моль/дм³: **противоион (по отношению к поверхности мембраны) соли должен обладать меньшей энергией гидратации, чем коион.** Это условие обеспечивает аддитивный принцип проницаемости.

Результаты по модификации мембран СПАВ подтвердили «объединенную модель селективной проницаемости» и высокие (более 90%) эффекты задержки растворенных веществ, что послужило основой для разработки технологий очистки сточных вод

гальванических производств на основе нанофильтрационных и ультрафильтрационных мембран.

В пятой главе рассмотрены баромембранные технологии переработки электролитов ванн улавливания и промывных ванн линий никелирования.

Полисульфонамидные нанофильтрационные мембраны обладают высокой селективностью в широком диапазоне исследуемых концентраций: от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л (рис.5) по многовалентным электролитам, что позволяет их использовать для многократного концентрирования растворов ванн улавливания гальванических производств. Полисульфонамидные ультрафильтрационные мембраны обладают высокой селективностью по отношению к неорганическим электролитам при концентрациях менее $10^{-3,5}$ моль/дм³ (рис.2), что допускает их использование при низком солесодержании для эффективного ультрафильтрационного концентрирования в процессах доочистки фильтрата нанофильтрационных мембран.

Рассчитаны основные технологические параметры нанофильтрационной и ультрафильтрационной переработки растворов: содержание соли в концентрате, средняя концентрация соли в фильтрате (пермеате), время концентрирования.

В диссертационной работе предложен ряд технологий переработки электролитов ванн улавливания линий нанесения гальванических покрытий.

Технология переработки промывных вод участка гальванопластики разработанная для ООО «Уральский электронный завод» представлена на рис.5.

Промывные воды, содержащие сульфат никеля, периодически подаются в электролизер БК-Э (рис.5). Выделение металлического никеля в БК-Э приводит к снижению концентрации сульфата никеля, что делает работу электролизера менее эффективной. Восстановление рабочих концентраций солей никеля (порядка 1000 мг/л) производится двухступенчатым мембранным концентрированием.

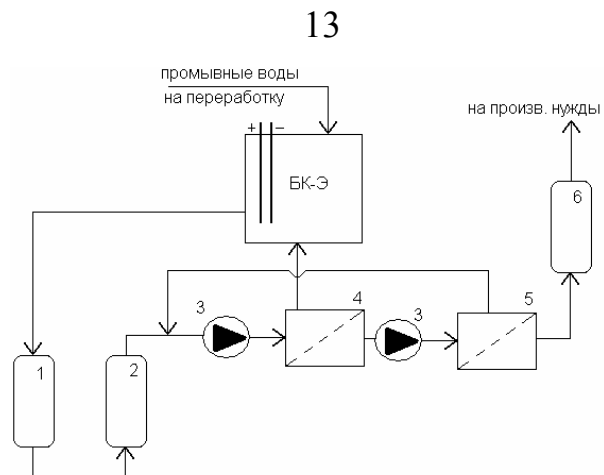


Рис. 5. Технологическая схема переработки промывных вод участка гальванопластики

1 – блок грубой механической очистки; 2 – блок тонкой механической очистки; 3 – насос; 4 – мембранный блок нанофильтрации; 5 – мембранный блок ультрафильтрации; 6 – катионообменный фильтр;
БК-Э – бак концентрирования – электролизер

В работе рассмотрен вопрос использования ультрафильтрационных мембран для получения подпиточной воды для гальванических производств (рис.6).

Для первой ступени принята нанофильтрационная мембрана ОПМН-П. Селективность данной мембраны по общему солесодержанию составляет 90 %. Мембрана ОПМН-П обладает отрицательным зарядом, экспериментально подтверждена высокая селективность (более 95%) по отношению к солям валентного типа 1-2 и 2-2. В качестве второй ступени обессоливания была выбрана модифицированная ультрафильтрационная мембрана УПМ-20-АБДМ, которая обладает положительным зарядом и в большей степени задерживает ионы валентного типа 2-1.

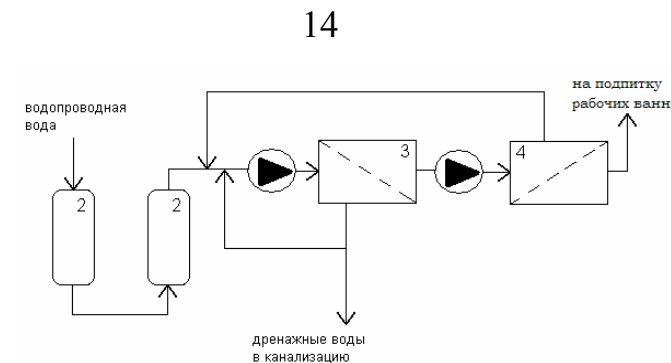


Рис. 8. Технологическая схема аппарата двухступенчатого мембранного обессоливания (АДМО) для получения подпиточной воды гальванических производств

1 – блок грубой механической очистки; 2 – блок тонкой механической очистки; 3 — мембранный блок нанофильтрации; 4 – мембранный блок ультрафильтрации

Получено уравнение баланса по солям для установки двухступенчатого обессоливания:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_И \cdot Q_{\phi 2} \left[1 + \frac{k_{p,n,2}}{(k_{p,n,2} - 1)(k_{p,n,1} - 1)} \right] + \frac{Q_{\phi 2}}{(k_{p,n,2} - 1)} \cdot 10^J = \\ = \mathcal{E}_{ВХ} \cdot Q_{\phi 2} \left[\frac{k_{p,n,2}}{(k_{p,n,2} - 1)(k_{p,n,1} - 1)} + \frac{k_{p,n,2}}{(k_{p,n,2} - 1)} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где $\mathcal{E}_И$ – электропроводность исходной воды (для воды города Екатеринбурга $\mathcal{E}_И = 400 \cdot 10^{-8}$ См/м);

$\mathcal{E}_{ВХ}$ – электропроводность смешанного потока, поступающего на 1 блок обессоливания, 10^{-8} См/м;

J – показатель степени;

$k_{p,n,1}$ и $k_{p,n,2}$ – коэффициенты разделения потока на первой и второй ступенях очистки $k_{p,n} = Q_{исх}/Q_{конц}$

Выражение (8) является рекурсивным и может быть вычислено только численными методами. Специально для его решения нами была создана программа на базе MS Excel, которая позволяет вычислить электропроводность фильтрата после второй ступени обессоливания.

В работе были определены коэффициенты разделения потока на мембранных блоках необходимые, для того чтобы работа установки была наиболее экономичной.

Выводы

1. Обнаружено, что ультрафильтрационная мембрана УПМ-20 обладает селективностью свыше 90% по отношению к неорганическим электролитам валентного типа 1-2 при солесодержании менее $10^{-3,5}$ моль/дм³. Высокие эффекты очистки при данных концентрациях объяснены наличием заряда на поверхности мембраны.

2. Обнаружено снижение селективности (на 10-15%) по неорганическим электролитам валентного типа 2-1 на нанофильтрационной мембране ОПМН-П в диапазоне концентраций от 10^{-4} до 10^{-2} моль/дм³. Снижение селективности объяснено наличием заряда на поверхности мембраны.

3. Предложена методика модификации нанофильтрационных и ультрафильтрационных мембран анионными и катионными ПАВ с целью перезарядки или увеличения заряда мембранной поверхности. Модификация катионным ПАВ (АБДМ) мембраны УПМ-20 позволяет получить ультрафильтрационную мембрану, обладающую высокой (свыше 90%) селективностью по отношению к асимметричным солям тяжелых металлов при солесодержании ниже 10^{-3} моль/дм³. Модификация катионным ПАВ (АБДМ) нанофильтрационной мембраны ОПМН-П позволяет сохранить селективность выше 95 % при солесодержании ниже 10^{-2} моль/дм³.

4. Предложена объединенная модель селективной проницаемости на заряженных нанофильтрационных мембранах, сочетающая капиллярно-фильтрационный и электрохимический механизмы задержки электролита. Введены понятия антагонистического и аддитивного массопереноса для асимметричных электролитов, благодаря которым объяснено изменение селективности при солесодержании менее 10^{-2} моль/дм³ на заряженных нанофильтрационных мембранах. Аддитивный принцип проницаемости для асимметричных электролитов и высокая селективность при низком солесодержании возможна при условии, что противоион соли должен обладать меньшей энергией гидратации, чем коион.

5. Впервые предложена универсальная математическая модель определения селективности по бинарным неорганическим

электролитам на заряженных ультрафильтрационных мембранах. Согласно предложенной модели, на селективность ультрафильтрационных мембран влияют заряд противоиона и энергии гидратации коиона и противоиона электролита. Модель носит полуэмпирический характер, введенные коэффициенты зависят только от вида мембраны и знака заряда ее поверхности;

6. Рассчитаны основные характеристики процесса концентрирования неорганических электролитов на заряженных ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембранах: солесодержание концентрата, среднее солесодержание концентрата, среднее солесодержание фильтрата, время концентрирования.

7. Проведены промышленные испытания и внедрены мембранные аппараты очистки сточных вод от солей никеля и фосфатов на линиях блестящего никелирования и электрохимического обезжиривания на ОАО «Машиностроительный Завод им. Калинина» производительность 0,1 м³/ч. Внедрение технологий позволило многократно снизить вынос загрязнений на общезаводские очистные сооружения и вернуть компоненты рабочих растворов в технологические процессы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ОТРАЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

Публикации в ведущих рецензируемых научно-технических журналах:

1. Мигалатий Е.В., Браяловский Г.Б. Комплексный метод баромембранной очистки сточных вод участков обезжиривания и блестящего никелирования. // Экология и промышленность России, 2008, №8, с. 4-6.

2. Мигалатий Е.В., Браяловский Г.Б. Применение ультрафильтрационных мембран УПМ-20 для доочистки сточных вод. // Водоочистка, 2011, №2, с. 28-30.

3. Мигалатий Е.В., Никифоров А.Ф., Шишмаков С.Ю., Аникин Ю.В., Браяловский Г.Б. Разработка технологии и совершенствование конструкции водоочистных установок «Акварос» // Вестник УГТУ-УПИ. Строительство и образование: сб. научных трудов / ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2004. -№ 11(41). - С. 230-232.