На правах рукописи

Фарносова Елена Николаевна

Разработка комбинированной технологии очистки вод от тяжелых металлов с использованием мембранных методов

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре мембранной технологии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

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

Официальные оппоненты: доктор технических наук, главный научный сотрудник
Рябчиков Борис Евгеньевич
ЗАО «НПК Медиана-фильтр»

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

Ведущая организация: Московский государственный университет инженерной экологии

Защита состоится «____» _____ 2011 г. в ____ 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 диссертации разослан «____» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета В.Т. Новиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Индустриальная деятельность сопровождается непрерывным сбросом многообразных по своему химическому составу сточных вод, которые, попадая в источники питьевой воды, создают серьезную угрозу природной среде и здоровью людей. В такой ситуации правительства многих стран вынуждены усиливать требования к качеству сбросных вод и осуществлять их строгий контроль, что приводит к удорожанию себестоимости питьевой и технологической воды. Поэтому возникает необходимость инновационных, научно-обоснованных подходов в водоочистке и водоподготовке.

Перспективным для решения бóльшей части проблем водоочистки и водоподготовки является применение технологий на основе мембранных методов. Основные преимущества мембранных процессов: высокая степень очистки, достигаемая уже на первой ступени разделения, малые расходы реагентов, компактность оборудования, легкость его монтажа, простота в управлении, возможность полной автоматизации. Прогресс в технологии мембран привел к тому, что постоянно увеличивается предложение высокопроизводительных и высокоселективных мембран, работающих при всё меньшем перепаде давления. Все перечисленные достоинства ведут к снижению капитальных и эксплуатационных затрат предприятия, что, в свою очередь, уменьшает срок окупаемости оборудования.

Оценить эффективность того или иного мембранного процесса, а также подобрать оптимальные характеристики работы установки невозможно без глубокого изучения научных основ процессов, а именно: типа и материала мембраны (свойства её поверхности, устойчивости к температурным колебаниям, механической, химической и биологической устойчивости и т.д.); знания состава разделяемого раствора и возможных взаимодействий компонентов между собой; свойств системы «мембрана-раствор».

Очистка сточных вод, как и любой технологический процесс, включает в себя несколько стадий, тип и количество которых зависит от состава и расхода исходной воды и требований к качеству очистки.

Исследования проводились в рамках международного контракта № K8A01 - 070321 /002/SS «Universal Surface Decontamination Formulation» with the Department of Public Works and Government Services Canada (PWGSC), acting on behalf of

Environmental Canada with Authorized representative of Minister и Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева., а также в соответствии с государственным контрактом № 14.740.12.0863 по теме: «Разработка энергоэффективных технологий получения высокочистых веществ и новых материалов в химии и химической технологии» в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Цель работы заключалась в разработке комбинированной технологии очистки вод от тяжелых металлов (ТМ) с использованием мембранных методов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: - установить зависимость основных характеристик процессов очистки от типа и материала мембран, состава очищаемого раствора и свойств системы «мембрана-раствор»; - оценить эффективность процессов очистки вод от ТМ (флотация, ультрафильтрация (УФ), обратный осмос (ОО) и нанофильтрация (НФ) с применением соответствующих мембран); - провести технико-экономический анализ процесса очистки вод от ТМ на основе мембранных методов.

Научная новизна. - Установлены оптимальные условия проведения флотационной и УФ очистки сточных вод от соединений ТМ (*pH* раствора, исходная концентрация целевого компонента, тип и концентрация флокулянта); - установлены основные закономерности изменения селективности ОО и НФ мембран в зависимости от состава раствора и его физико-химических характеристик. Впервые обнаружены локальные минимумы селективности НФ мембран и описано изменение селективности ОО мембран в зависимости от соотношений теплот гидратации коионов и целевых компонентов; - установлено, что при возрастании средней геометрической теплоты гидратации соли уменьшается диффузионная составляющая переноса растворенного вещества через мембрану.

Практическая значимость. Доказана эффективность процесса флотации при очистке стоков, содержащих соли жесткости. Определены области наиболее эффективного применения процессов флотации, УФ, ОО и НФ. Полученные в результате работы данные позволяют рассчитать оптимальную последовательность стадий и условия их работы для получения воды требуемого качества из вод различного происхождения.

На защиту выносятся: - результаты оценки влияния определяющих технологических параметров на эффективность процесса флотации, УФ, ОО и НФ.

- технико-экономические показатели комбинированного процесса очистки стоков на основе мембранных методов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях: NATO Advanced Research Workshop «Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants», 2008 (Kosice, Slovakia); NATO ATC Course «Water Purification and Management in Mediterranean Countries», 2009 (Oviedo, Spain); Всероссийская конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 2009 (Москва, Россия); XI Всероссийская научная конференция «Мембраны - 2010», 2010 (Москва, Россия).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, 2 из них – в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на ___ страницах машинописного текста, содержит ____ рисунков, ___ таблиц, библиографический список из _____ наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, поставлена цель и сформулированы задачи, которые необходимо решить для ее достижения, показаны научная новизна и практическая значимость представленной работы.

1. Обзор литературы

В обзоре литературы проведен анализ различных методов очистки вод от ТМ, установлены основные достоинства и недостатки каждого из них. Показано, что наиболее эффективным решением задачи очистки технологических вод является разумная комбинация «традиционных» и мембранных методов. Приведены физико-химические аспекты, лежащие в основе описания механизмов разделения в процессах флотации, УФ, ОО и НФ. Показаны примеры эффективного применения вышеупомянутых процессов в технологических схемах очистки сточных вод.

2. Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали водные растворы солей ТМ (целевые компоненты – кадмий, цинк, медь, никель, кобальт, стронций), концентрация которых в исходном и очищенном растворе измеряли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (спектрометр «Квант-АФА» с пламенным атомизатором), в качестве флокулянтов применяли анионогенный марки «Праестол-2530» и катионогенный «Праестол-650».

Для определения величин ζ-потенциала и заряда поверхности НФ мембран использовали статическую мембранную ячейку со встроенными хлорсеребряными электродами.

Для проведения исследований процесса флотации применяли аппарат, сочетающий в себе прямоточную мембранно-флотационную камеру объемом 5,7 л (насыщение исходного раствора воздухом происходит в трубчатом керамическом мембранном элементе с внутренним селективным слоем со средним диаметром пор в 1 мкм) и противоточную электрофлотационную камеру объемом 11 л.

Изучение эффективности УФ проводили на лабораторной установке, способной осуществлять работу как в «тупиковом», так и в «тангенциальном» режимах фильтрации и оснащенной 5 модулями с половолоконными мембранами, характеризуемыми «отсечками» по молекулярной массе 10; 30; 50; 100; 150 кДа.

Исследование эффективности высокоселективного мембранного разделения проводили на установке, включающей в себя два параллельно работающих промышленно производимых рулонных (ОО и НФ) модуля.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Стадия флотации

Первым этапом изучения стадии флотации стало определение оптимального значения *pH* исходного раствора. Установлено, что степень очистки растворов увеличивается при повышении *pH*, при этом зависимости степени очистки от цинка и меди достигают максимальных значений при $pH \approx 10$, а от кадмия и никеля – при $pH \approx 11$.

Интенсифицировать образование дисперсной фазы, а, значит, увеличить эффективность флотационной очистки возможно введением флокулянтов. Исследования влияния типа и концентрации вводимых реагентов показали, что наилучшими, как и ожидалось, являются анионогенные флокулянты (Праестол-2530) с концентрацией 1,5-2 мг/л.

Эффективность процесса флотации зависит от исходной концентрации присутствующих в растворе компонентов (рис.1).

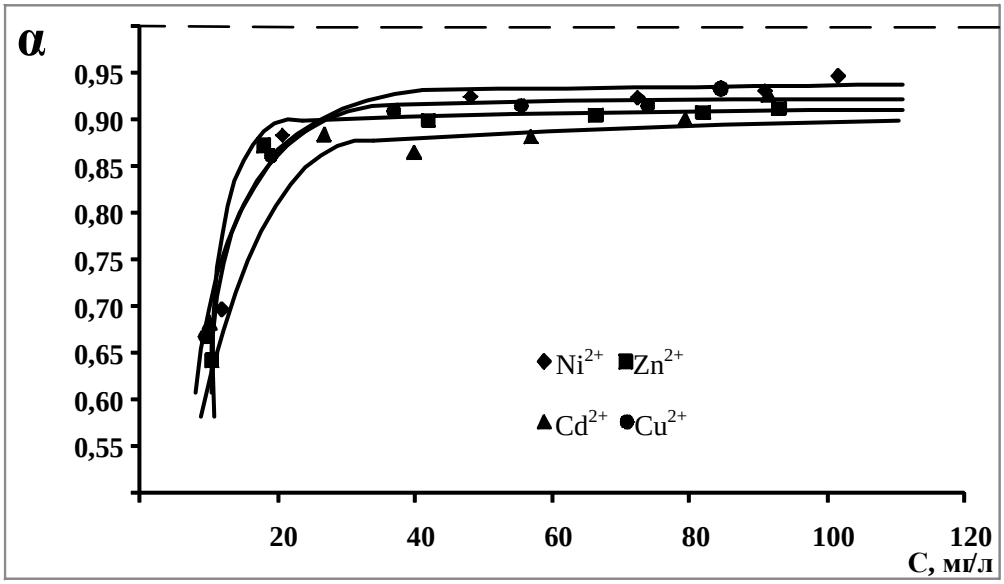


Рис.1. Влияние исходной концентрации на степень очистки от тяжелых металлов. Время пребывания очищаемого раствора в аппарате $\tau_{преб}$ = 15 мин; газосодержание в мембранной камере φ_g = 20%; температура 20 ^{0}С.

Из рис.1 видно, что степень очистки становится достаточно высокой при исходной концентрации тяжелых металлов не менее 30 мг/л.

Это связано с тем, что при малых (до 30-40 мг/л) концентрациях тяжелых металлов на степень очистки влияет относительная растворимость гидроксидов металлов и уменьшение вероятности столкновения частиц с пузырьками.

Так как одной из самых распространенных проблем при водоподготовке и очистке сточных вод является повышенная жёсткость воды, то на следующем этапе исследования было установлено, что флотация является эффективным методом для извлечения соединений ТМ из жёстких вод без предварительного умягчения, а так же для удаления самих катионов жёсткости.

3.2. Стадия ультрафильтрации

УФ – баромембранный процесс разделения, в котором мембрана задерживает высокомолекулярные частицы. Однако, в современной литературе ультрафильтрацией зачастую называют процесс очистки растворов при помощи УФ мембран. Поэтому в дальнейшем мы будем называть процесс микрофильтрации (МФ) с применением УФ мембран термином «ультрафильтрация».

Седиментационный анализ размеров дисперсной фазы, которая и задерживается УФ мембраной, показал узкое распределение частиц по размерам

(1-10 мкм). Поэтому, исследование процесса УФ очистки проводили на примере растворов хлорида кобальта.

Важным фактором, определяющим степень очистки раствора, является значение величины *pH* (рис. 2).

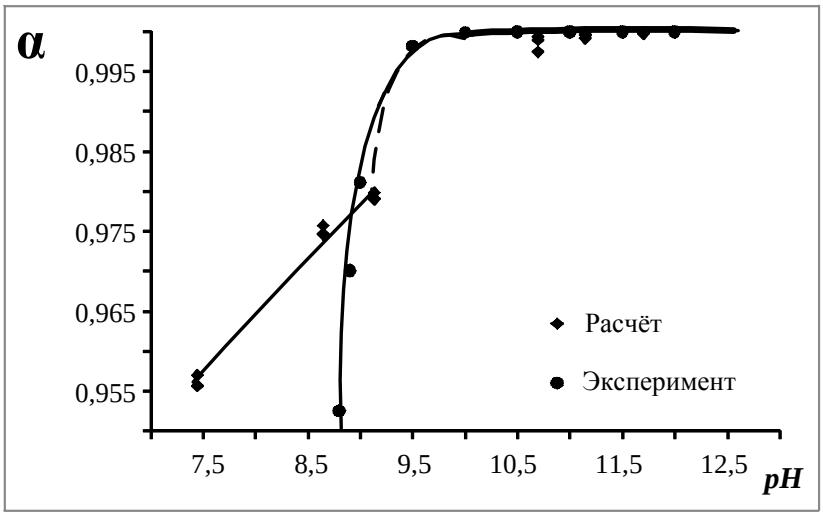


Рис.2. Зависимость степени очистки от величины pH. Мембрана с молекулярной отсечкой 30 кДа; ΔP=1,5 бар; температура 20 ^{0}C.

При небольших значениях *pH* экспериментально найденная степень очистки выше, чем это предполагалось, исходя из расчетных данных. Очевидно, мембрана является дополнительным центром агрегации частиц, увеличивая, тем самым, содержание в растворе дисперсной фазы. При возрастании величины *pH* экспериментальные данные хорошо согласуются с расчётными значениями.

Следующим этапом исследования стало изучение зависимости степени очистки от исходной концентрации компонентов и величины *pH* среды (рис. 3).

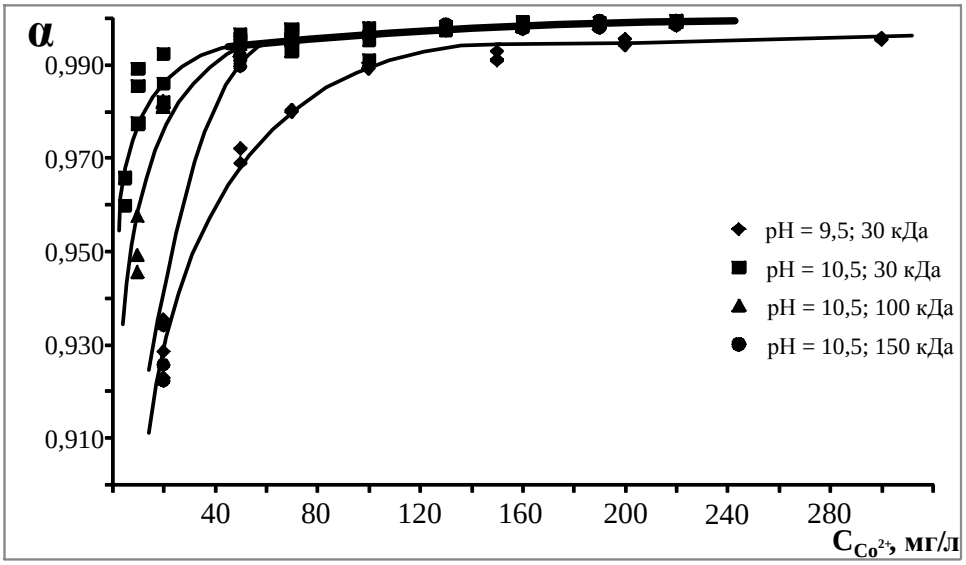


Рис.3. Зависимость степени очистки от концентрации ионов кобальта и величины pH исходного раствора. ΔP=1,5 бар; температура 20 ^{0}C.

Как видно из рис. 3, степень очистки увеличивается при повышении концентрации соединений кобальта в исходном растворе. Начиная с концентрации ≈ 100 мг/л, степени очистки всех мембран достигают максимальных значений. Поэтому, для очистки вод, содержащих 100 и более мг/л загрязнений, рекомендуется применять мембрану с наибольшей молекулярной отсечкой, так как она имеет максимальную из всех образцов удельную производительность.

При величинах *pH* исходного раствора близких к 11,5 даже при невысоких концентрациях (≈20 мг/л) степень очистки УФ близка к единице. Применение УФ в данных условиях позволяет очистить стоки до требуемых норм ПДК (химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования) без последующей доочистки другими методами.

3.3. Стадия обратного осмоса и нанофильтрации

Исследования проводили с использованием следующих мембран и модулей на их основе: ОО - производитель GE Osmonics (модель Desal TFM–75 NT (№1)), НФ - производитель DOW Filmtec (NF 270-400 (№2)) и ЗАО НТЦ «Владипор» (ЭРН-Б-45-300 (№3)).

Исследование основных характеристик мембран

Определение истинной селективности (доля вещества, задерживаемого мембраной в условиях отсутствия концентрационной поляризации), проведенной на статической ячейке при интенсивной турбулизации разделяемого раствора (табл. 1), показало, что эффективность мембраны «Владипор» (№3) по всем типам солей значительно выше, чем у её зарубежного аналога NF 270-400 (№2).

Таблица 1

Истинная селективность НФ мембран. Исходная концентрация соли - 10 мг/л (по катиону); ΔP=2,4 бар; pH=6,5; температура 20 ^{0}C.

	ЭРН-Б-45-300 (№3)	**NF 270-400 (№2)**
NaCl	0,579	0,450
Na_2SO_4	0,700	0,682
$CdCl_2$	0,879	0,659
$CuSO_4$	0,998	0,996

Известно, что электрокинетическое взаимодействие вносит определяющий вклад в общую задерживающую способность НФ мембран. Очевидно, что различие в величинах селективности нескольких образцов мембран невозможно объяснить без анализа механизма стадии НФ. Для этого по стандартной методике были

определены электрокинетический потенциал и заряд поверхности обоих типов НФ мембран. Результаты эксперимента показали, что среднее значение заряда поверхности образца №3 (-3,3 мКл/м^2) более чем в два раза ниже, чем у образца №2 (-6,9 мКл/м^2).

Механизм селективности НФ мембран основывается на факте присутствия заряженных функциональных групп на поверхности пор селективного слоя. Эти представления основаны на доннановском исключении коионов из порового пространства мембраны вследствие перекрытия двойных диффузных слоев, что приводит к снижению концентрации коионов. Концентрация коиона зависит от степени перекрытия диффузных слоев в порах селективного слоя и плотности поверхностного заряда σ; она снижается при увеличении σ. Именно поэтому мембраны Filmtec (№2) при бóльшем заряде поверхности имеют меньшую селективность по сравнению с образцом № 3.

Изучение влияния концентрации исходного раствора на истинную селективность НФ мембран показало, что при увеличении концентрации соли в исходном растворе (от 3 до 30 мг/л) происходит сжатие двойного электрического слоя. Однако, значения селективности при изменении исходной концентрации с 30 до 150 мг/л практически не изменялись.

Влияние исходной концентрации и типа противоиона на селективность ОО и НФ мембран

Дальнейшую серию экспериментов проводили с использованием НФ модуля ЗАО НТЦ «Владипор».

Таблица 2

Наблюдаемая селективность ОО и НФ мембран. ΔP=3,6 бар; температура 20 ^{0}C; pH=6,5.

	ОО, 50 мг/л	ОО, 400 мг/л	НФ, 50 мг/л	НФ, 400 мг/л
$CdCl_2$	0,968	0,982	0,708	0,822
$(CdNO_3)_2$	0,971	0,984	0,829	0,879
$CdSO_4$	0,984	0,992	0,865	0,957

Наблюдаемая селективность (далее – селективность) - доля вещества, задерживаемого мембраной в условиях наличия концентрационной поляризации. Эффективность разделения в обоих процессах возрастает с ростом концентрации целевого компонента в исходном растворе, при этом на эффективность НФ исходная концентрация компонентов оказывает бóльшее влияние. Как и ожидалось, селективность по сульфатам солей выше, чем по нитратам и хлоридам.

Эти факты ярко иллюстрируют особенности и различия механизмов разделения при ОО и НФ. Если в случае ОО большую роль играет растворимость солей в слое так называемой «связанной воды», то при НФ определяющее значение имеет зарядовый механизм. Поэтому, и селективность по соли двухвалентного аниона будет значительно выше, чем по соли одновалентного. Характер изменения селективности для солей никеля, меди, кобальта и стронция аналогичен описанному выше.

Влияние концентрации одновалентных коионов на селективность ОО и НФ мембран

Одновалентные соли натрия являются неотъемлемой частью любых вод и очистка растворов от них с помощью отстаивания, флотации, УФ и МФ невозможна. Поэтому, следующим этапом исследования стало определение влияния концентрации катионов натрия на эффективность очистки от ТМ (рис. 4).

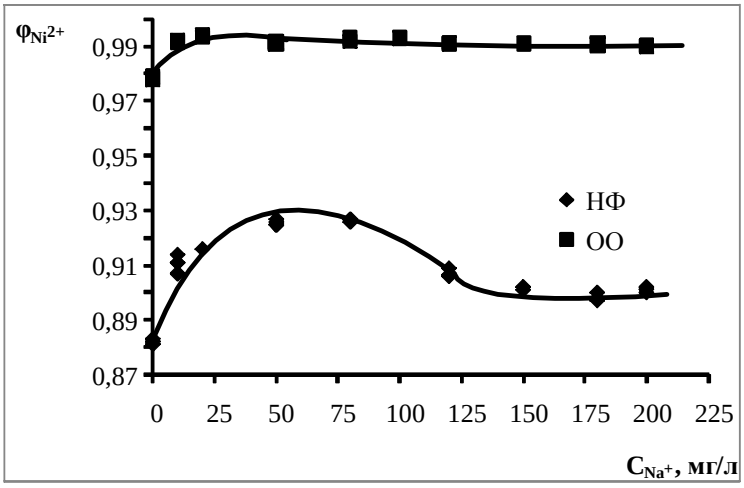


Рис.4. Влияние концентрации катиона натрия на селективность ОО и НФ мембран по никелю. ΔP=3,6 бар; температура 20 ^{0}C; pH=6,5.

Как видно из рис. 4, селективность ОО очистки с увеличением концентрации хлорида натрия, после небольшого возрастания, остается практически постоянной. Данное явление, очевидно, объясняется различием в величинах теплот гидратации (ΔH) исследуемых компонентов. Одновалентный катион натрия (ΔH_{Na^+}=423 кДж/кмоль), по сравнению с двухвалентным никелем ($\Delta H_{Ni^{2+}}$=2140 кДж/кмоль), имеет существенно меньшую теплоту гидратации, а, следовательно, и меньший радиус гидратной оболочки. Натрий легче проникает в упорядоченную структуру слоя связанной воды у поверхности и внутри пор мембраны, тем самым увеличивая (в момент введения добавки) селективность по

целевому компоненту (катиону никеля). Дальнейшее увеличение концентрации хлорида натрия не оказывает влияния на величину селективности ОО мембран.

В случае НФ, селективность по целевому компоненту возрастает с увеличением концентрации катионов натрия в исходном растворе и достигает максимума при C_{Na+}=50-75 мг/л. Возрастание селективности, вероятно, связано с различиями теплот гидратации компонентов. Падение селективности может быть объяснено сжатием двойного электрического слоя, что связано с ростом ионной силы исходного раствора. Это явление приводит к снижению вклада электростатического механизма в общую задерживающую способность НФ мембран. Аналогичные зависимости получены при изучении влияния концентрации ионов натрия на селективность по катионам кадмия.

Влияние концентрации двухвалентных коионов на селективность ОО мембран

Характер влияния концентрации и типа коиона на селективность ОО мембран обусловлен соотношением теплот гидратации «целевого» компонента и «добавки». При этом можно чётко выделить три вида зависимости: (рис. 5):

а) добавление к целевому двухвалентному компоненту одновалентного катиона или кальция – увеличение селективности; б) добавление к целевому двухвалентному компоненту коионов с бóльшей теплотой гидратации – увеличение селективности; в) добавление к целевому двухвалентному компоненту коиона с меньшей теплотой гидратации – уменьшение селективности.

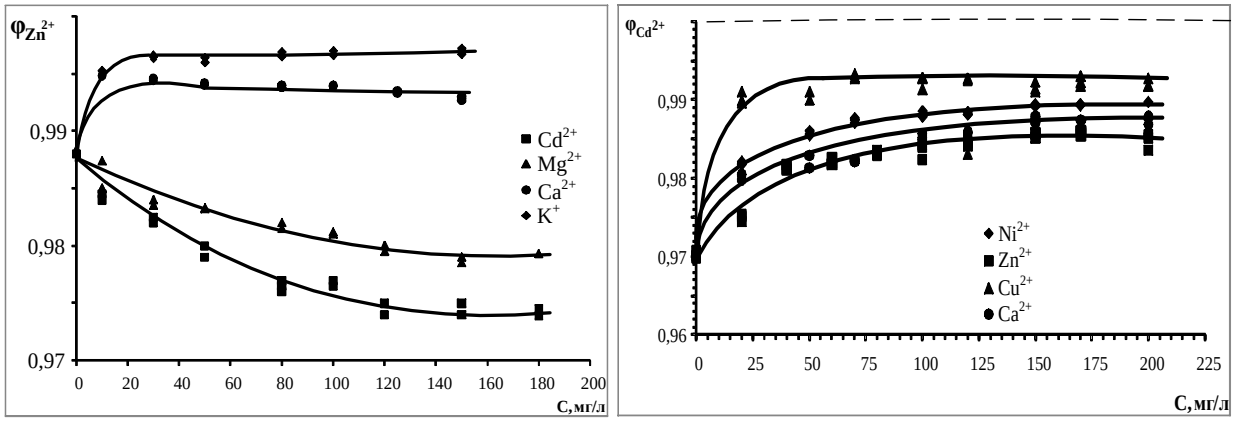


Рис.5. Влияние концентрации коионов на селективность ОО мембран. ΔP=3,6 бар; температура 20 ^{0}C; pH=6,5.

Очевидно, что в первом случае определяющую роль в общем механизме задержания играет разница в растворимости катионов в слое т.н. «связанной воды», обусловленная различием в теплотах гидратации. Во втором - решающим фактором является электрокинетическая составляющая, а именно – образование

двойного электрического слоя на поверхности пор полиамидной мембраны. В третьем - снижение селективности ОО мембран, вероятно, связано с физико-химическими взаимодействиями близких по своей природе двухвалентных компонентов раствора. Таким образом, в зависимости от состава разделяемого раствора и соотношения физико-химических свойств целевого компонента и коиона лимитирующим фактором в общей задерживающей способности мембран может быть любой из вышеперечисленных факторов.

Влияние концентрации двухвалентных коионов на селективность НФ мембран

При изучении влияния концентрации двухвалентных катионов на селективность НФ мембран по целевому компоненту было обнаружено, что в присутствии в очищаемом растворе катиона кадмия наблюдаются локальные минимумы селективности (рис.6).

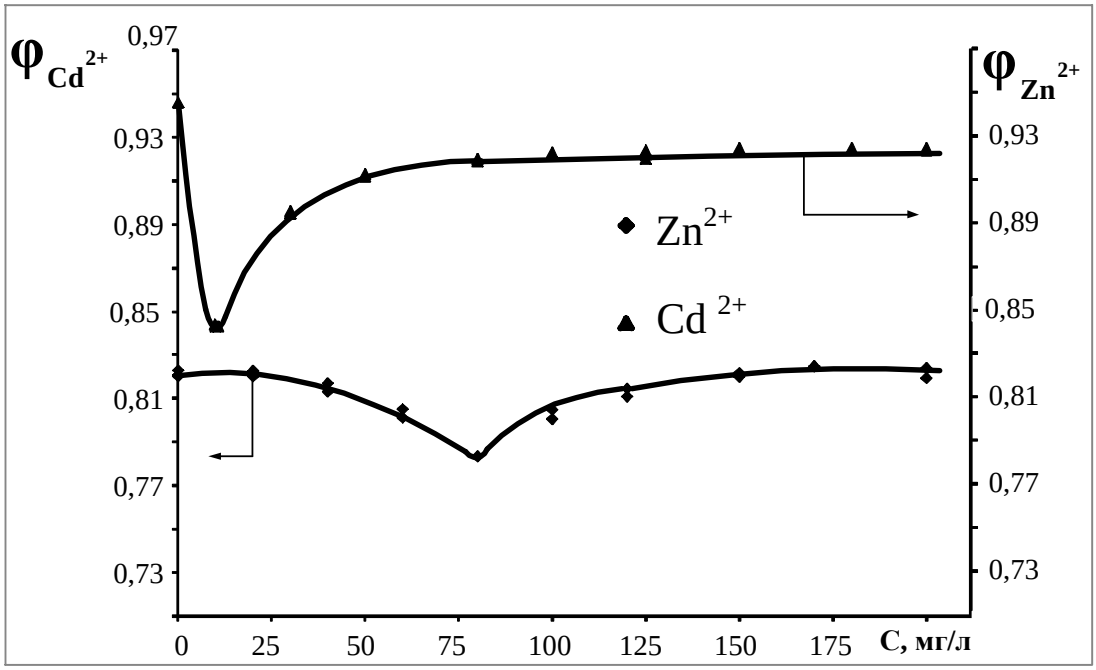
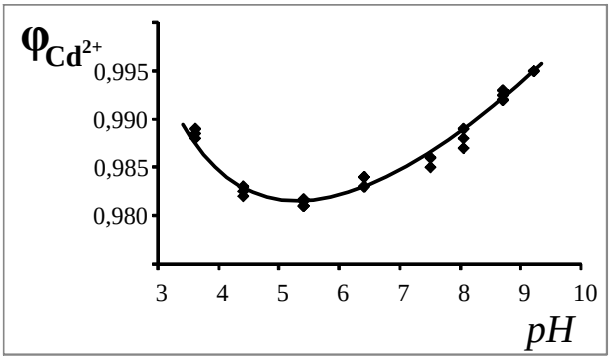


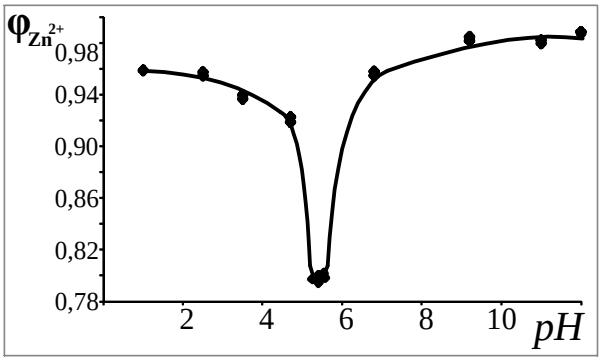
Рис.6. Влияние концентрации коионов на селективность НФ мембран по целевому компоненту. ΔP=3,6 бар; температура 20 ^{0}C; pH=6,5.

Очевидно, что в данном случае имеет место специфическое взаимодействие катиона кадмия с материалом мембраны. Происходит перезарядка поверхности мембран, в момент которой наблюдаются минимумы селективности.

Влияние *pH* исходного раствора на эффективность очистки

Для более полного изучения ОО и НФ мембран было проведено исследование влияния величины *pH* разделяемого раствора на эффективность процессов очистки (рис.7).





а) ОО б) НФ

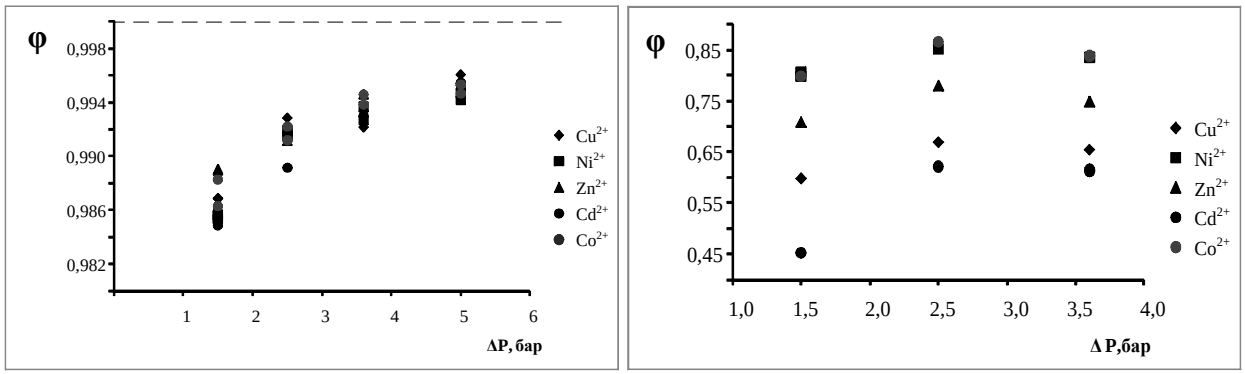
Рис.7. Влияние величины pH на селективность мембран. ΔP=3,6 бар; температура 20 ^{0}C; pH=6,5.

В процессе НФ зависимости селективности мембран от величины *pH* проходят через минимум, который отмечается при *pH* ≈5,4 (для катионов цинка и кадмия). При уменьшении *pH* раствора происходит подавление диссоциации карбоксильных групп и одновременная протонизация >NH групп, что приводит к перезарядке и, далее, к росту положительного заряда (первоначально отрицательно заряженной) мембраны. Обнаруженные минимумы задержки солей мембраной могут быть интерпретированы как результат снижения потенциала поверхности пор мембраны в изоэлектрической точке. Однако, как объясняют этот факт Саббатовский К.Г. и коллеги, амфотерная поверхность мембраны в ИЭТ является нейтральной лишь в макромасштабе, где положительные и отрицательные заряды взаимно скомпенсированы. В то же время на поверхности пор мембраны, вероятно, существуют микроучастки, обладающие как положительным, так и отрицательным зарядами. Эти локальные заряды и наличие слоя «связанной воды» обеспечивают селективность мембраны в ИЭТ.

Зарядовые явления в ОО играют меньшую роль. Однако, селективный слой обеих мембран состоит из полиамида, поэтому и в ОО наблюдается небольшое снижение селективности мембран в области ИЭТ при *pH*≈5,5.

<u>Оценка эффективности ОО и НФ мембран при разделении многокомпонентных растворов</u>

В работе проведена оценка эффективности ОО и НФ мембран при разделении двух вариантов многокомпонентных растворов, содержащих хлориды кадмия, никеля, меди, кобальта и цинка: 1) раствор, содержащий по 10 мг/л каждого из катионов; 2) раствор, содержащий по 100 мг/л каждого из катионов (рис. 8)



а) ОО б) НФ

Рис.8. Селективность мембран при разделении многокомпонентных растворов. Исходная концентрация каждой соли – 100 мг/л (по катиону); pH=6,5; температура 20 ^{0}C.

Найдено, что селективности НФ мембран по никелю и кобальту остаются достаточно высокими (~0,86) вне зависимости от концентрации присутствующих в растворе коионов. Однако, эффективность очистки от ионов кадмия и меди (особенно в концентрированных растворах) невысока.

<u>Проницаемость НФ мембран</u>

Транспорт растворенного вещества через НФ мембрану в соответствием с подходом Кедем-Качальского описывается с позиции необратимой термодинамики, и включает в себя четыре составляющие: фильтрацию, осмос, диффузию и конвекцию. Перенос массы растворенного вещества через НФ мембрану может быть описан при помощи следующего выражения:

$$C_p J_v = J_{\text{дифф}} + J_v C_{\text{конв}} \qquad (1)$$

где J_v - поток растворителя (л/(м^2·с)); $J_{дифф}$ - диффузионный поток растворенного вещества (моль/(м^2·с)); Cp – концентрация растворенного вещества в пермеате (моль/л); $C_{конв}$ - концентрация растворенного вещества, перенесенного через мембрану конвекцией (моль/л).

Для выражения уравнений объемного потока Jv и потока растворенного вещества Js через мембраны и всех входящих в него членов была проведена серия уточняющих эксперименты расчетов. В соответствии с уравнением Дарси была рассчитана проницаемость мембран при 20 ^{0}C.

Из графической зависимости Cp от величины потока пермеата может быть оценена каждая составляющая массопереноса растворенного вещества (диффузионная и конвективная). Характеристики НФ мембран «Владипор» приведены в табл.3.

Таблица 3

Характеристики НФ мембраны ЗАО НТЦ «Владипор»

Соль	$\Delta H_{сг}$ кДж/кмоль	$L_p \cdot 10^2$, моль/(м^2 с·бар)	$J_{дифф}$, моль/(м^2·с)	$C_{конв}$, моль/л
NaCl	386	5,4	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}26 \cdot 10^{-3}$
Na_2SO_4	583	5,2	$0{,}4 \cdot 10^{-6}$	$0{,}42 \cdot 10^{-3}$
$CdCl_2$	611	5,4	$1{,}8 \cdot 10^{-8}$	$1{,}71 \cdot 10^{-5}$
$CuSO_4$	1538	4,9	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$0{,}52 \cdot 10^{-6}$

$L_p = \left(\frac{J_v}{\Delta P}\right)_{\Delta\pi=0}$ - проницаемость по чистой воде, моль/(м^2 с·бар).

Диффузионная часть переноса уменьшается с увеличением средней геометрической теплоты гидратации соли.

4. Технико-экономические показатели комбинированного процесса очистки стоков на основе мембранных методов

Технико-экономические показатели процесса рассчитывали на примере очистки сточных вод процесса гальванического цинкования.

Исходные данные для расчетов: объем промывных вод – 10 м^3/ч; концентрация цинка после промывной ванны – 6,0 мг/л; селективность мембран по цинку – 0,998; доля отбора пермеата – 83%.

Принципиальная схема очистки стоков на основе ОО представлена на рис. 9.

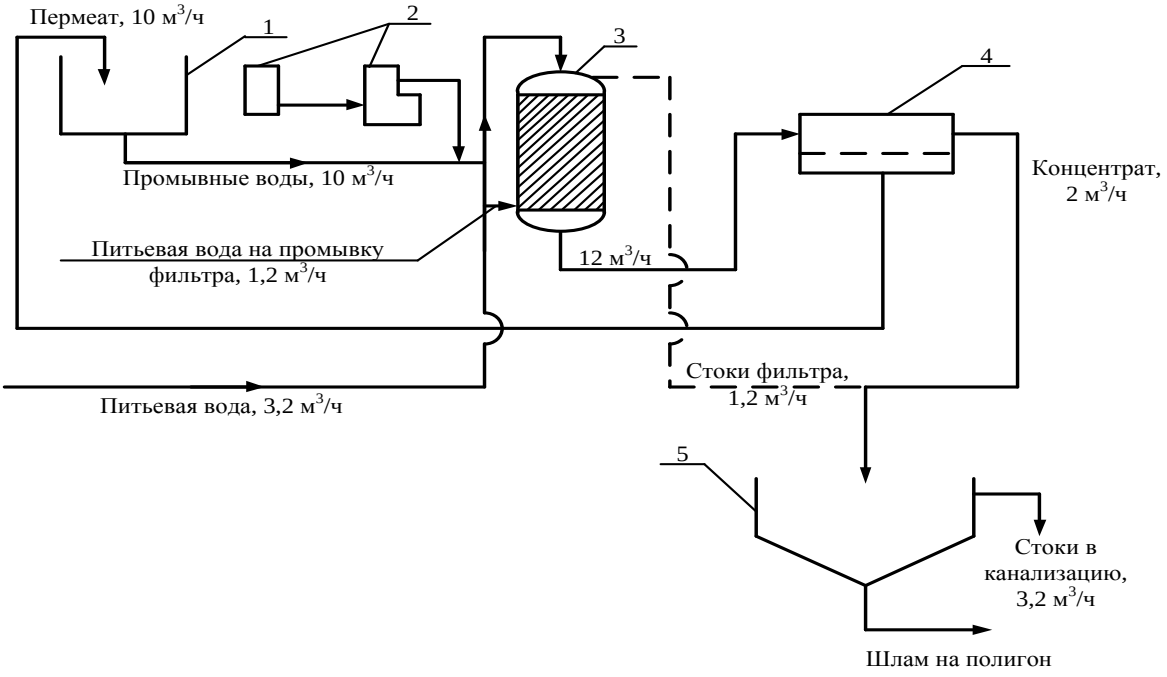


Рис.9. Схема очистки промывных вод процесса гальванического цинкования.
1 – ванна промывки; 2 – блок дозации NaOH; 3 – механический фильтр; 4 – установка ОО; 5 – блок реагентной очистки.

Промывка деталей в ванне производится деминерализованной водой, получаемой методом ОО. Концентрат ОО с расходом 2 $м^3$/ч и концентрацией катионов цинка 35 мг/л подается на классическую доочистку реагентным методом. Для компенсации потерь воды в объеме 3,2 $м^3$/ч используется питьевая вода, которая, смешиваясь с промывными водами в объеме 10 $м^3$/ч, поступает в систему очистки. Для предотвращения загрязнения ОО солями алюминия, содержащимися в промывной воде, она предварительно подщелачивается до pH = 6,5 при помощи NaOH, переводя алюминий в форму $Al(OH)_3$. Затем вода смешивается с питьевой и подается на механические фильтры для задержания гидроокиси алюминия и прочих взвесей. После установки ОО содержание ионов цинка составит 0,035 мг/л.

Расчет эксплуатационных затрат с учетом стоимости водозабора питьевой воды и сброса очищенных стоков в канализацию при условии равенства остальных статей расходов (затраты на реагенты, расход электроэнергии для перекачивания стоков в систему канализации, капитальные затраты) показал, что срок окупаемости предлагаемой установки составит 46 месяцев.

ВЫВОДЫ

1. Обосновано сочетание отдельных стадий (флотация, УФ, НФ и ОО) в общем (комбинированном) процессе очистки вод от ТМ.
2. Определены оптимальные условия очистки вод от ТМ методом флотации: $C_{опт}$ > 30 мг/л, $pH_{опт}$ = 10-11. Проведена оценка различных видов флокулянтов. Показано, что оптимальными являются анионогенные флокулянты.
3. Изучено влияние технологических параметров на основные характеристики (степень очистки, удельная производительность) процесса очистки вод методом УФ. Показано, что при исходной концентрации компонентов более 30 мг/л и оптимальной величине $pH_{опт}$= 10,5 степень очистки от ТМ достигает 0,99.
4. Определены основные характеристики нескольких образцов НФ мембран (заряд поверхности, истинная селективность, проницаемость, изоэлектрическая точка) и описано их влияние на селективность мембран. Показано, что селективность увеличивается при уменьшении величины поверхностного заряда. Определена изоэлектрическая точка полиамидных мембран pH=5,4.
5. Установлено, что селективность ОО мембран по целевому компоненту возрастает при введении одновалентных ионов, кальция и двухвалентных катионов с большей теплотой гидратации, при добавлении катионов с меньшей

теплотой гидратации эффективность ОО падает. Обнаружены локальные минимумы селективности НФ мембран в присутствии катионов кадмия.

6. Оценен вклад диффузионной и конвективной составляющей в переносе растворенного вещества через НФ мембраны. Показано, что при увеличении теплоты гидратации соли уменьшается диффузионная составляющая.
7. Оценена технико-экономическая эффективность очистки промывных вод процесса гальванического цинкования на основе ОО. Расчетный срок окупаемости системы составил 46 месяцев.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Фарносова Е.Н.**, Каграманов Г.Г., Канделаки Г.Г. Влияние состава раствора на извлечение никеля и цинка из сточных вод. //Перспективные материалы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Специальный выпуск. 2010, №9, с. 272-276.
2. Волчек К.А., Каграманов Г.Г., **Фарносова Е.Н.** Комбинированные мембранные процессы очистки и переработки воды. //Химическая промышленность сегодня. 2010, №7, с. 43-50.
3. Каграманов Г.Г., Волчек К.А., **Фарносова Е.Н.** Инновационные технологии в водоподготовке и очистке сточных вод. //Водоочистка, водоподготовка, водоснабжение. 2009, №12, с. 36-43.
4. Kagramanov G.G., **Farnosova E.N.**, Kandelaki G.I. Heavy Metal Cationic Treatment with Membrane Methods. //Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants. Springer. 2010, p. 177-182.
5. Kagramanov G.G., **Farnosova E.N.** Galvanic Wastewater Treatment with Membrane Methods. NATO ARW Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants. 2008. September 13-16, Kosice, Slovakia, p.31.
6. **Farnosova E.N.**, Kagramanov G.G., Kandelaki G.I., Mitryaeva O.V. Comparison of nanofiltration and reverse osmosis mechanisms. Water Purification and management in Mediterranean Countries. 2009, November 16-20, Oviedo, Spain, p.28.
7. Каграманов Г.Г., **Фарносова Е.Н.**, Канделаки Г.И. Комбинированные системы очистки сточных вод от тяжелых металлов. XI Всероссийская научная конференция «Мембраны 2010». 4-8 октября 2010 г., Москва, Часть 1, с. 62-63.