

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи

Голованева Надежда Викторовна

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

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор,

Каграманов Г.Г.

Москва – 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Механизм мембранного разделения	9
1.1.1. Обратный осмос	11
1.1.2. Наночильтрация	16
• Строение двойного электрического слоя (ДЭС)	18
• Значения потенциалов ДЭС	19
• Факторы, влияющие на толщину ДЭС и значение ζ -потенциала:	21
– <i>Концентрация электролита.</i>	21
– <i>Влияние типа введенного электролита на потенциал ДЭС.</i>	22
– <i>Влияние ионного состава раствора.</i>	
<i>Специфическая адсорбция ионов.</i>	24
– <i>Валентность ПИ.</i>	25
– <i>pH среды.</i>	26
– <i>Природа поверхности.</i>	26
– <i>Влияние температуры.</i>	26
• Электростатическая составляющая механизма разделения	27
1.2. Влияние внешних факторов на характеристики НФ разделения. Величина pH, состав и концентрация разделяемого раствора.	32
1.3. Выводы из литературного обзора	57
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	60
2.1. Технологическая схема и принцип действия установки для изучения процессов ОО и НФ	60

2.2.Методика проведения эксперимента по изучению влияния величины рН на основные характеристики ОО и НФ мембран	61
2.3.Описание установки и методика измерения электроповерхностных свойств НФ мембраны	62
2.4.Методика анализа концентрации металлов и измерения рН и температуры:	
• <u>Анализ концентрации металлов.</u>	64
– <i>Атомно-абсорбционная спектроскопия.</i>	64
– <i>Комплексонометрическое титрование.</i>	66
• <u>Определение концентрации нитрат-ионов.</u>	66
• <u>Определение величины рН.</u>	68
2.5.Использованные реагенты и материалы	69
• <i>Химические реактивы</i>	69
• <i>Мембранные модули</i>	69
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	71
Исследование влияния величины рН и концентрации исходного раствора на характеристики ОО и НФ мембран	71
3.1. Исследование электроповерхностных свойств образца	
НФ мембраны	73
3.1.1. Исследование влияния величины рН и концентрации разделяемого раствора на электроповерхностные свойства НФ мембраны при разделении электролитов типа 1-1 и 2-1	73
3.1.2. Исследование влияния концентрации электролитов типа 2-1 электроповерхностные свойства НФ мембраны	82
3.1.3. Выводы	83

3.2. Исследование влияния основных технологических параметров на характеристики НФ мембранного модуля	85
3.2.1. Исследование зависимости удельной производительности и селективности НФ мембраны от температуры	85
3.2.2. Исследование влияния типа электролита и его концентрации на характеристики НФ мембраны	86
3.3. Исследование влияния величины рН разделяемого раствора на характеристики ОО и НФ мембран при разделении электролитов типа 2-1 и 2-2	91
3.3.1. Зависимость рН пермеата от величины рН исходного раствора. Определение селективности мембран по ионам H^+	91
3.3.2. Зависимость удельной производительности мембран от величины рН исходного раствора	95
3.3.3. Зависимость селективности мембран от величины рН исходного раствора.	97
3.3.4. Исследование влияния температуры на положение точки минимума селективности НФ мембраны	111
3.3.5. Влияние концентрации электролита на положение точки минимума селективности НФ мембраны	112
3.3.6. Выводы	114
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НФ ПРИ ОЧИСТКЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ	115
ВЫВОДЫ	119
ЛИТЕРАТУРА	120
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	129

ПРИЛОЖЕНИЕ 2	132
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	140
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	145
ПРИЛОЖЕНИЕ 7	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 8	152
ПРИЛОЖЕНИЕ 9	155

Введение

Актуальность работы

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

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

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

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

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

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

Несмотря на относительно большой массив имеющихся в литературе экспериментальных данных о селективности НФ мембран по различным электролитам и неэлектролитам, подробного и полного описания специфики взаимодействия в системе «НФ мембрана-раствор» существенно не хватает.

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

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

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи:**

- оценить зарядовые характеристики НФ мембраны: точку нулевого заряда и изоэлектрические точки при очистке от солей тяжелых металлов;
- установить зависимость влияния следующих факторов: величины рН и концентрации исходного раствора на зарядовые характеристики и селективные свойства мембраны;

- исследовать влияние основных технологических параметров (температура, величина рН, природа соли и ее концентрация) на удельную производительность и селективность НФ мембраны и модуля на ее основе;
- определить и изучить взаимосвязь зарядовых характеристик, полученных для НФ мембраны, со свойствами НФ модуля.

Научная новизна:

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

Практическая значимость состоит в том, что:

- определена область оптимального применения НФ (по величине рН, рабочему давлению, температуре, физико-химическим свойствам растворов) для решения задач очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов;
- получены численные значения селективности и удельной производительности НФ мембран и модулей на их основе, которые могут быть положены в основу расчета технико-экономических показателей систем регенерации стоков на основе процесса НФ.

Публикации

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

1. Литературный обзор

1.1. Механизм мембранного разделения

Для мембранных процессов – обратного осмоса (ОО) и нанофильтрации (НФ), перенос массы через мембрану определяется тремя основными составляющими: капиллярно-фильтрационной, диффузионной и электростатической.

Для описания процесса переноса жидкости через пористые тела и механизма мембранного разделения существуют три основных подхода: статистический, термодинамический и феноменологический. На их основе разработано множество теоретических моделей, которые, в основном, различаются по следующим принципам [1-3]:

- 1) различное представление о коэффициентах переноса;
- 2) принцип разделения у поверхности мембраны;
- 3) взаимодействие растворенного вещества и растворителя с мембраной;
- 4) включение конвекции (например, вязкого потока);
- 5) интегрирование результирующих дифференциальных уравнений переноса.

Все эти подходы включают в себя комплекс дифференциальных уравнений, описывающих перенос вещества через мембрану; все модели в той или иной степени учитывают влияние трех составляющих механизма разделения на перенос массы.

При изучении механизма мембранных процессов разделения необходимо учитывать три основных фактора и их взаимосвязь: 1) структуру мембраны; 2) структуру разделяемого раствора и его основные термодинамические характеристики; 3) взаимодействие раствора и растворенного вещества с материалом мембраны.

Говоря о первом факторе, необходимо учитывать такие особенности, как пористая структура мембраны, природа материала мембраны (селективного слоя), наличие активных центров и ионогенных групп на поверхности и внутри пор мембраны и др.

Под структурой разделяемого раствора стоит понимать природу веществ, входящих в состав раствора (органические и неорганические компоненты), их концентрацию и состав.

Немаловажную роль играет температура раствора, так как она оказывает значительное влияние, как на физико-химические свойства раствора, так и на характеристики мембраны, что приводит к изменению взаимодействия «мембрана-раствор» и, как следствие, оказывает значительное влияние на процесс разделения.

Вклад взаимодействия «мембрана-раствор» в общую задерживающую способность мембран определяется средним размером пор и их геометрией, природой активного слоя мембраны, а также природой растворенного вещества и растворителя. Если размеры пор соизмеримы с размерами гидратированных ионов, то решающее значение играет взаимодействие на стадии проникновения иона в пору. Если же поры более крупные, то главную роль приобретают взаимодействия между компонентами (ионами и молекулами) разделяемого раствора с материалом мембраны. При этом «полупроницаемость» может быть объяснена исключением частиц растворенного вещества из пор мембраны, так как необходимы дополнительные затраты энергии на их введение в пору, причем при разделении электролитов природа этой дополнительной энергии обусловлена действием электростатических сил, а при разделении неэлектролитов – дисперсионных сил.

Как известно, в зоне контакта двух фаз, например жидкости и твердого тела, действуют поверхностные силы, такие как силы адгезии, поверхностного натяжения, молекулярного притяжения. По этой причине граничный слой раствора, связанный с материалом мембраны, значительно отличается по своим физико-химическим свойствам и структуре от раствора в объеме [1, 4].

Поэтому межфазный слой на границе раздела мембрана-раствор представляет особую среду, играющую решающую роль при рассмотрении механизма разделения.

1.1.1. Обратный осмос

Для описания механизма разделения в ОО на разных этапах развития мембранной технологии использовались следующие модели:

- *гипотеза молекулярно-ситового разделения*

В соответствии с ситовой гипотезой в мембране имеются поры, диаметр которых достаточен, чтобы пропускать молекулы воды, но мал для прохождения ионов и молекул растворенных веществ. Такие представления широко используются для объяснения задерживающей способности ультрафильтрационных мембран при очистке коллоидных растворов. Применение данной теории к объяснению механизма ОО основывалось на работах, рассматривающих осмотические полупроницаемые мембраны как атомные сита, пропускающие молекулы растворителя, но задерживающие более крупные частицы. Однако стоит отметить, что размеры ионов растворенных веществ незначительно отличаются по размеру от молекул воды. Так, например, радиус иона Na^+ составляет 0,098 нм, K^+ 0,133 нм, Mg^{2+} 0,074 нм, Ca^{2+} 0,104 нм, Cl^- 0,181 нм, а радиус молекулы воды – 0,138 нм. Сторонники ситовой модели проницаемости придерживаются мнения, что стоит иметь в виду не радиусы ионов, а радиусы их гидратных оболочек, которые равны 0,2-1,5 нм, что значительно больше диаметра молекул воды.

Исходя из теории молекулярно-ситового разделения, все поры мембраны разделяют на две группы: 1) поры, с размерами меньше гидратной оболочки и 2) поры, с размерами больше гидратной оболочки – крупные поры.

Картину переноса электролитов через крупные поры можно представить следующим образом: весь объем поры заполнен водой гидратных оболочек ионов и, так же, как в объеме раствора, перенос иона осуществляется скачками из одного положения равновесия в другое; при этом иону приходится преодолевать тот же энергетический барьер, что и в объеме раствора, так как он по-прежнему окружен молекулами воды и на него не оказывает влияния матрица мембраны. Таким образом, коэффициент диффузии электролитов в крупных порах мембраны равен коэффициенту диффузии электролита в растворе.

При прохождении иона через поры, размер которых меньше диаметра его гидратной оболочки, характер процесса резко меняется. Так как молекулы гидратной оболочки не могут войти внутрь поры, то ион для перехода из раствора в мембрану должен преодолеть энергетический барьер, равный разности энергетических уровней в объеме раствора и в поре мембраны. Внутри поры ион в этом случае окружен не молекулами воды, а группами атомов полимерных цепей матрицы мембраны. Последнее проявляется в том, что энергия активации диффузии и коэффициенты диффузии электролитов в порах мембраны отличаются от их значений в объеме раствора [5].

Гипотеза ситового разделения нашла свое продолжение в работах, показывающих, что в мембранах, размер пор которых, соизмерим с размерами гидратированных ионов, решающее значение для понимания механизма полупроницаемости на стадии проникновения иона в пору может иметь стерический фактор. Для разбавленных растворов размер вторичной гидратной оболочки иона равен 1,5-2,0 нм, что соизмеримо с размерами пор обратноосмотических мембран.

- ***теория электростатической избирательной проницаемости Глюкауфа***

Гипотеза заключается в следующем. В мембране имеются сквозные поры радиуса r . Для введения иона в пору требуется затратить энергию $\Delta W = W - W_0$, где W , W_0 – электростатическая энергия иона в поре и в объеме раствора соответственно. Электростатическую энергию иона валентности z и радиуса b в объеме раствора Глюкауф выразил уравнением:

$$W_0 = \frac{z^2 e^2}{2\epsilon b}, \quad (1),$$

где e – заряд электрона, ϵ – диэлектрическая проницаемость раствора.

Упрощая модель мембраны Глюкауф записал значение электростатической энергии иона в поре в виде:

$$W = \frac{z^2 e^2}{2\left(\frac{1}{\epsilon' r} - \frac{1}{\epsilon r} + \frac{1}{\epsilon b}\right)}, \quad (2)$$

где ϵ' – диэлектрическая проницаемость мембраны.

Отсюда следует, что для переноса иона из объема раствора в пору, заполненную раствором, необходимо затратить энергию

$$\Delta W = \frac{z^2 e^2}{2r\varepsilon} - \frac{(\varepsilon - \varepsilon')}{\varepsilon'}. \quad (3)$$

Вероятность нахождения иона на таком энергетическом уровне есть функция от $\Delta W/kT$. Концентрация солей в растворе, проникающем через поры мембраны, определяется этой вероятностью, т.е.

$$C_\phi = C_0 e^{-\frac{\Delta W}{kT}}. \quad (4)$$

Из последнего уравнения имеем

$$\lg\left(\frac{C_0}{C_\phi}\right) = \frac{\Delta W}{2,3kT}. \quad (5)$$

Анализируя это уравнение можно прийти к выводу, что отношение концентраций солей в исходном растворе и фильтрате уменьшается при увеличении радиуса негидратированного иона и радиуса пор и увеличивается с увеличением отношения ε/ε' и заряда иона ze .

Развивая и усложняя модель, Глюкауф показывает, что электростатическая модель обосновывает экспериментальный факт уменьшения селективности мембран с ростом концентрации электролита в исходном растворе. В дальнейшем автор приходит к выводу, что в плотном слое полупроницаемых мембран имеются поры двух размеров: молекулярной величины и очень малое количество больших пор (от 2 до 10 нм). Вода проходит через все поры, а ионы растворенных веществ могут двигаться только через поры диаметром не меньше 1,1 нм [6].

Дальнейшее развитие электростатическая модель избирательной проницаемости получила во многих работах, в том числе и в работе С.С. Духина с соавторами [7], которые, в отличие от Глюкауфа, считают, что затраты энергии на перенос иона из раствора в поры обусловлены разностью диэлектрических проницаемостей воды в свободном объеме и объеме пор мембраны.

Серьезным недостатком электростатической модели является то, что она не объясняет селективность мембран по незаряженным молекулам.

- **теория диффузионного переноса вещества**, согласно которой разделение происходит из-за различия скоростей диффузионного переноса через мембрану воды и растворенных веществ (скорость переноса воды больше скорости переноса

растворенных веществ). Однако и эта модель была опровергнута, так как в процессе ОО скорость диффузионного переноса воды через мембрану выше скорости самодиффузии воды.

Испытание временем выдержала **капиллярно-фильтрационная модель селективной проницаемости**, впервые предложенная Суриражданом [8], и впоследствии дополненная Дытнерским Ю.И. и коллегами [9, 10]. Согласно этой модели на поверхности и внутри пор гидрофильной мембраны, помещенной в водный раствор, образуется слой связанной воды. Вода может связываться с материалом мембраны, например, путем образования водородных связей с функциональными группами полимера, образующего селективный слой мембраны. Так как направленная сеть водородных связей распространяется на десятки и даже сотни Ангстрем, поры обратноосмотических мембран, имеющие размер порядка 10-30 Å, целиком заполнены связанной водой. Такая вода значительно отличается по свойствам от воды в свободном состоянии: у нее повышается плотность и вязкость, снижается растворяющая способность. Поэтому для молекул и ионов растворенных веществ эта вода представляет особую фазу, в которую они проникают с некоторым коэффициентом распределения, который может быть значительно меньше единицы. Степень проникновения ионов в слой связанной воды зависит от свойств мембраны и ионов.

Мембраны с одинаковым размером пор, но изготовленные из разных материалов, будут иметь тем большую селективность, чем более гидрофильна их поверхность, а ионы на одной и той мембране задерживаются с тем большей селективностью, чем больше их гидратирующая способность.

Для расчета селективности обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембран при разделении бинарных растворов сильных электролитов Кочаров Р.Г. [11] разработал метод расчета, основанный на теплотах гидратации ионов, которая выражается следующим уравнением:

$$\Delta H = H_r - H_p, \quad (6)$$

где H_g – энтальпия иона в газовой фазе в условиях вакуума, H_p – энтальпия иона в растворе.

Теплота гидратации включает в себя все энергетические эффекты (их около 10) при переносе иона из бесконечности в вакууме в раствор. Таким образом, теплота гидратации представляет собой энергетическую характеристику взаимодействия иона с водой и может служить количественной мерой связи ион-вода [11].

Если рассматривать бинарный раствор сильного электролита, содержащий один тип катиона и один тип аниона одинаковой валентности. Примем, что $\Delta H^+ > \Delta H^-$, а валентности катиона и аниона равны. В начальный момент контакта с мембраной ионы будут перераспределяться около ее поверхности, причем ионы с меньшей теплотой гидратации будут проникать в нее в большем количестве (рис. 1.).

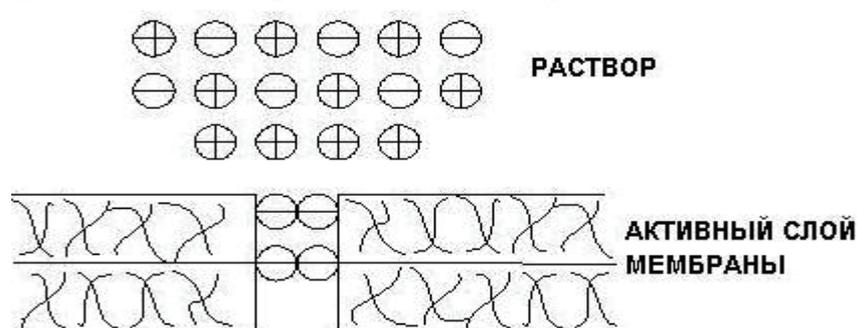


Рис. 1. Схема перераспределения ионов между раствором и ОО мембраной

Преимущественное проникновение анионов в мембрану приводит к тому, что в приповерхностном слое мембраны их концентрация выше, чем катионов, и, наоборот, в приповерхностном слое раствора выше концентрация катионов. Возникает двойной электрический слой (ДЭС), одна часть которого представлена избыточным положительным зарядом в фазе электролита (противоионы), а другая – избыточным отрицательным зарядом в фазе мембраны (потенциалопределяющие ионы) (рис. 2.).

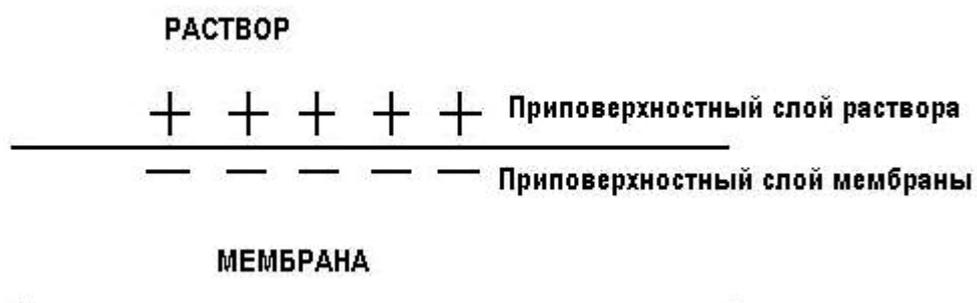


Рис. 2. Схема двойного электрического слоя на поверхности ОО мембраны

Возникшее электрическое поле тормозит дальнейшее продвижение анионов и ускоряет продвижение катионов. В результате все ионы будут проходить практически с одинаковыми скоростями.

Это подтверждается экспериментально: катионы и анионы переходят через мембрану, по сути, эквивалентно. Лишь особо точные методы анализа величины рН показывают, что ионы с меньшей теплотой гидратации содержатся в пермеате чуть-чуть в ббльшей концентрации, чем противоионы. Электронеитральность при этом обеспечивается благодаря ионам H^+ и OH^- , которые легко переходят через мембрану как из раствора в пермеат, так и из пермеата в раствор. Таким образом, можно считать, что селективность мембраны по катионам и анионам одинакова, что дает право говорить о селективности по электролиту в целом.

1.1.2. Нанофльтрация

Принято считать, что нанофльтрация является промежуточным процессом между ОО и ультрафильтрацией (УФ). Такая классификация имеет место, если говорить о размерах пор мембран, используемых в данных процессах и, соответственно, о размерах частиц, задерживаемых такими мембранами. Так, если при УФ размеры пор таковы, что задерживаются частицы размером $2000 \div 100$ Да, то для обратного осмоса само понятие «пора» несколько условно – порами в данном случае считают вакансии между цепями макромолекул полимера, образующего активный слой мембраны. Размер таких вакансий $1,0 \div 3,0$ нм. Для нанофльтрации же

размер пор находится в диапазоне от 3 до 10 нм. Но такая классификация абсолютно не учитывает главную отличительную особенность НФ мембран – наличие собственного поверхностного заряда. Исходя из общепринятого определения – НФ – это баромембранный процесс, в котором эффективность разделения определяется как размером пор, так и **зарядом мембраны** [12].

Заряд поверхности НФ мембраны может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от природы функциональных групп полимера, образующего ее селективный слой.

Из самого определения ясно, что отличительной особенностью процесса нанофльтрации (по сравнению с другими баромембранными процессами) является существенное влияние на разделение электростатического механизма (наряду с капиллярно-фильтрационным и диффузионным переносом), который заключается во взаимодействии ионов растворенных веществ с заряженной поверхностью мембраны с образованием двойного электрического слоя.

В случае рассмотрения системы «мембрана-раствор» образование ДЭС возможно по следующим механизмам:

- 1) перераспределение ионов в межфазном слое за счет преимущественного транспорта ионов с меньшей теплотой гидратации;
- 2) избирательная сорбция ионов из фазы раствора на поверхности мембраны;
- 3) диссоциация поверхностных ионогенных групп полимера активного слоя мембраны при контакте с полярными молекулами воды раствора.

Формирование ДЭС происходит в межфазном слое на границе раздела «мембрана-раствор». В самом простом случае можно говорить о том, что при контакте с разделяемым раствором любая незаряженная мембрана должна приобретать отрицательный заряд, так как согласно правилу Кёна отрицательно заряжается та фаза, которая имеет меньшую диэлектрическую проницаемость.

В действительности же ситуация сложнее, так как мембрана представляет собой пористое тело и внутри пор тоже формируется ДЭС. Причем внутри пор

мембраны, будь то обратноосмотической, или нанофильтрационной происходит перекрытие диффузных слоев ДЭС. Кроме того, если мембрана имеет собственный заряд, как в случае НФ, то взаимодействие «мембрана-раствор» будет гораздо сильнее, и пренебрегать электростатической составляющей механизма разделения в этом случае нельзя.

Строение двойного электрического слоя [13-17]

Современная теория строения двойного электрического слоя основана на представлениях немецкого физика Отто Штерна (1924 г.), который объединил предыдущие теории: теорию Гельмгольца-Перрена и теорию Гуи-Чепмена. Согласно этим представлениям, на границе соприкасающихся фаз заряды располагаются в виде двух рядов разноименных ионов: ряд потенциалопределяющих ионов (ПОИ) на расстоянии, равном их радиусу в несольватированном состоянии, и прилегающий к нему слой противоионов (ПИ). При этом распределение противоионов около межфазной поверхности определяют два конкурирующих процесса:

- 1) электростатическое и адсорбционное притяжение к поверхности с адсорбированными ПОИ;
- 2) диффузия из области высокой концентрации противоионов в глубь раствора, где концентрация противоионов равна концентрации электролита в растворе.

Поэтому слой противоионов состоит из двух частей. Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образует адсорбционный слой (слой Гельмгольца) толщиной δ , равной диаметру гидратированных ионов, его составляющих. Другая часть ПИ ДЭС находится на некотором расстоянии λ и называется диффузным слоем противоионов или слоем Гуи, так как с увеличением расстояния притяжение противоионов к слою ПОИ убывает, концентрация противоионов постепенно уменьшается от максимального значения до средней концентрации в растворе. Теория Штерна учитывает также специфическую (химическую) составляющую адсорбции ионов на поверхности раздела фаз, которая оказывает существенное влияние на изменение потенциала.

Также наряду с противоионами в диффузной части ДЭС могут находиться ионы одного знака с ПОИ, их называют коионами.

Толщина диффузного слоя ДЭС в зависимости от свойств и состава системы может составлять от нескольких нанометров до сотен микрометров.

Значения потенциалов ДЭС

В пределах ДЭС действует электрическое поле, интенсивность которого характеризуется определенным значением потенциала. На рис. 3 изображено изменение потенциала в ДЭС на твердой поверхности с увеличением расстояния от поверхности. Принято различать следующие виды потенциала в пределах ДЭС:

- термодинамический потенциал поверхности φ_0 – это полный скачок потенциала между серединой твердой фазы и точкой в глубине раствора. Он характеризует скачок потенциала на поверхности раздела между фазами.
- потенциал диффузного слоя φ_δ - потенциал, возникающий на границе между адсорбционным и диффузным слоем.

В плотной части ДЭС потенциал снижается линейно от φ_0 до φ_δ .

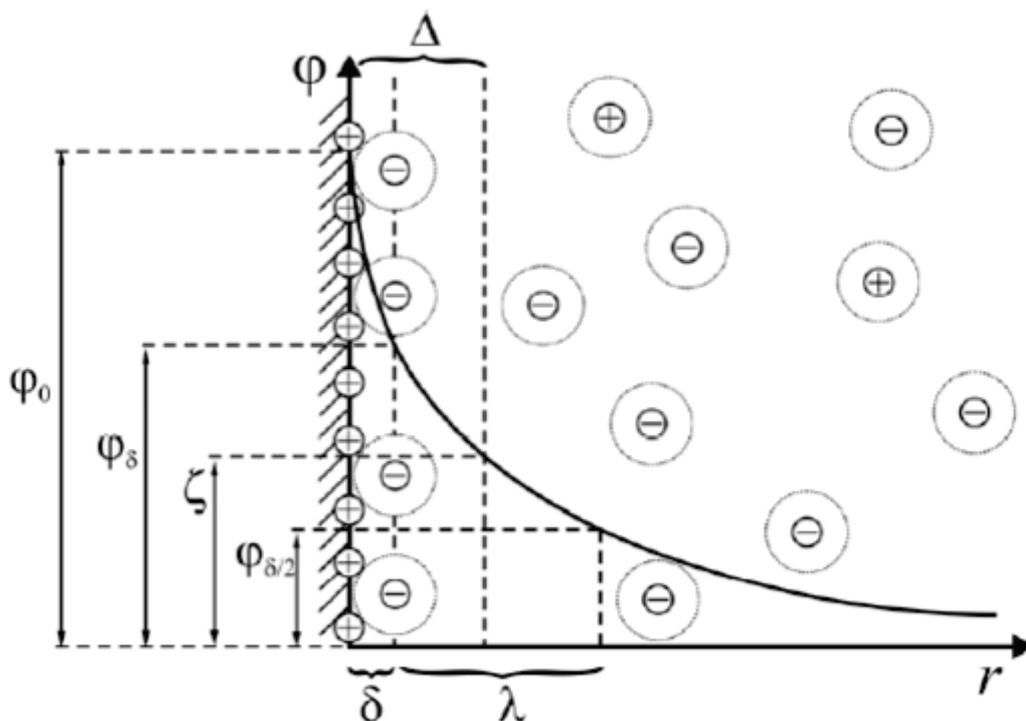


Рис. 3. Строение ДЭС и изменение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности

Так же потенциал может возникать на границе скольжения, вызванной смещением фаз относительно друг друга. Смещение фаз возникает на границе скольжения под влиянием внешних сил (например, электрического поля) и проходит по диффузному слою. Граница скольжения не всегда совпадает с плоскостью максимального приближения и может быть расположена на большем, чем δ , расстоянии Δ от поверхности. Потенциал на поверхности скольжения называется электрокинетическим или ζ -потенциалом. Он характеризует падение потенциала в диффузной части двойного слоя, где уже потеряна прочная связь между поверхностью и ионами.

В общем случае он составляет часть ϕ_0 -потенциала и всегда меньше потенциала диффузного слоя ϕ_δ . Причем различие ζ - и ϕ_0 -потенциалов тем больше, чем меньше протяженность диффузной части ДЭС. Таким образом все факторы, влияющие на толщину ДЭС, изменяют значение ζ -потенциала. Его знак определяется знаком заряда ПОИ. Его значение зависит от числа нескомпенсированных на поверхности скольжения зарядов адсорбционного слоя. Если все противоионы ДЭС окажутся в адсорбционном слое, то произойдет полная компенсация слоя ПОИ (суммарный электрический заряд на поверхности станет равным нулю) и ζ -потенциал станет равным нулю. Состояние системы при $\zeta = 0$ называют изоэлектрической точкой (ИЭТ). Важно отметить, что ζ -потенциал – величина менее определенная, чем ϕ_δ , но в отличие от него она является измеряемой на опыте. Знак и значение электрокинетического потенциала можно определить с помощью электрокинетических явлений.

Потенциал скольжения, отражая свойства двойного электрического слоя, характеризует природу фаз и межфазного взаимодействия и является важнейшей характеристикой ДЭС. Понятие об электрокинетическом потенциале широко применяется для характеристики электрических свойств поверхностей. При этом потенциал диффузной части ДЭС обычно принимают равным ζ -потенциалу. В качестве примера можно привести определение изоэлектрической точки ($pH_{\text{ИЭТ}}$) по нулевому значению ζ -потенциала.

Факторы, влияющие на толщину ДЭС и значение ζ -потенциала

Толщина ДЭС и изменение ζ -потенциала зависит от свойств среды и наличия в ней противоионов (ПИ).

Концентрация электролита. Толщина ДЭС и значение ζ -потенциала зависят от концентрации электролитов. Исходя из общих представлений, можно предполагать, что при разбавлении системы ζ -потенциал должен возрастать, так как толщина ДЭС увеличивается в результате уменьшения концентрации противоионов в растворе. Вместе с тем при разбавлении может наблюдаться десорбция потенциалопределяющего иона с поверхности дисперсной фазы, что должно приводить к падению ϕ_0 -потенциала и соответственно ζ -потенциала. Концентрирование раствора обуславливает прямо противоположное действие – повышение концентрации электролита приводит к сжатию диффузного слоя и падению ζ -потенциала.

Изменение ДЭС при добавлении электролита к раствору объясняется тем, что при этом в растворе изменяется соотношение между влиянием электростатического притяжения и диффузии, определяющими распределение ионов в наружной обкладке двойного слоя:

1. Диффузия противоионов в раствор уменьшается, так как уменьшается разность концентраций между диффузным слоем и раствором. Соответственно уменьшается и число ионов в диффузной части ДЭС, большее число противоионов будет находиться в плотном слое; это приведет к падению электрокинетического потенциала;

2. Ионы наружной обкладки ДЭС могут заменяться другими одноименными ионами, добавляемыми в раствор. Это явление ионного обмена (или обменной адсорбции), сопровождающееся увеличением ионной силы раствора, также приводит к сокращению радиуса ионной атмосферы. Способность к обменной адсорбции возрастает с увеличением валентности иона.

Влияние концентрации электролитов и радиуса одновалентных ионов на электрокинетический потенциал изображено на рисунке 4.

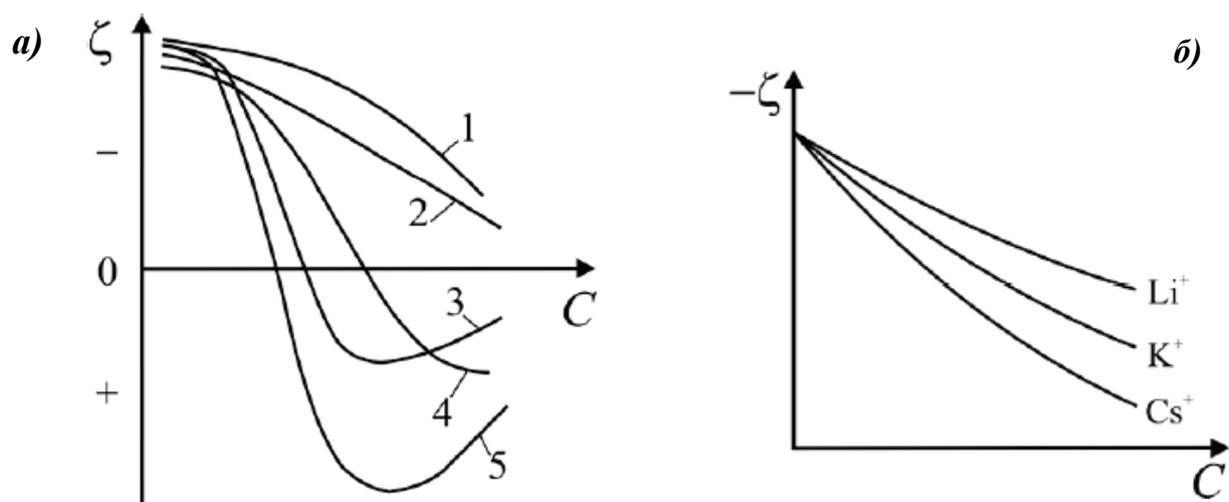


Рис. 4. а) Влияние на ζ -потенциал межфазной поверхности стекла следующих электролитов: 1 – KCl; 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$; 4 – краситель кристаллический фиолетовый; 5 – $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$;

б) Влияние одновалентных ионов на ζ -потенциал

Влияние типа введенного электролита на потенциал ДЭС.

По характеру воздействия на φ_0 -потенциал электролиты подразделяют на индифферентные и неиндифферентные.

Индифферентные (безразличные) электролиты не имеют ионов, способных выступать в роли ПОИ. Поэтому такие электролиты не могут сколько-нибудь существенно изменить потенциал φ_0 -потенциал.

Электролиты, добавление которых к системе, вызывает изменение φ_0 -потенциала, называются неиндифферентными. Один из ионов неиндифферентных электролитов (неиндифферентный ион) способен выступать в роли ПОИ.

Влияние индифферентных электролитов. При добавлении к системе индифферентных электролитов потенциал ядра φ_0 не изменяется, следовательно, общее число противоионов, необходимых для его компенсации, останется прежним, но изменится их распределение в ДЭС. С ростом концентрации электролита, количество противоионов в адсорбционном слое возрастает при неизменной толщине слоя, в диффузном, напротив, уменьшается. В результате диффузный слой сжимается, ζ -потенциал понижается.

При определенной концентрации электролита ДЭС сжимается до толщины адсорбционного слоя, диффузный слой исчезает, т.е. все необходимое для компенсации потенциала ядра количество противоионов сконцентрировано в адсорбционном слое, ζ -потенциал становится равным нулю, что отвечает изоэлектрическому состоянию системы.

Если в систему вводится ион, адсорбционная способность которого значительно выше, чем у противоиона (например, больше заряд), возможна перезарядка поверхности, т.е. ζ -потенциал изменит свой знак при постоянном значении ϕ_0 -потенциала.

Влияние неиндифферентных электролитов. При введении неиндифферентных электролитов возможны два случая:

1 случай – в систему вводится электролит, содержащий потенциалопределяющий ион (неиндифферентный ион). Второй ион в электролите обязательно индифферентный. Поэтому одновременно будет возрастать концентрация и потенциалопределяющих ионов и противоионов. Это обуславливает появление двух противоположных тенденций: с одной стороны, увеличение концентрации потенциалопределяющих ионов приводит к росту ϕ_0 -потенциала, а, следовательно, и ζ -потенциала, с другой – возрастающая концентрация противоионов вызывает сжатие ДЭС и снижение ζ -потенциала.

При малых концентрациях электролита преобладает первая тенденция. Адсорбция потенциалопределяющих ионов продолжается до достижения предельной адсорбции и ζ -потенциал по абсолютному значению возрастает. После достижения предельной адсорбции потенциал ϕ_0 остается неизменным, но за счет влияния индифферентных противоионов ДЭС сжимается, ζ -потенциал уменьшается.

2 случай – в систему вводится электролит, содержащий ион, способный образовывать с потенциалопределяющим ионом малорастворимое соединение. В этом случае возможна перезарядка поверхности.

В результате по мере увеличения концентрации вводимого электролита количество потенциалопределяющих ионов будет уменьшаться, следовательно, будет уменьшаться и потенциал ϕ_0 , что приведет к сжатию ДЭС и снижению ζ -потенциала.

Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока все потенциалопределяющие ионы не свяжутся с вводимыми ионами, φ_0 - и ζ -потенциалы при этом достигнут нулевого значения. После введения в систему избытка электролита потенциалопределяющим ионом станет ион, который связывал прежние противоионы, а новым противоионом – второй ион вводимого электролита. Сама же поверхность приобретет противоположный заряд.

При дальнейшем введении электролита будет иметь место первый случай: адсорбция ионов будет продолжаться до достижения предельной адсорбции, вызывая повышение по абсолютному значению φ_0 - и ζ -потенциалов, после чего преобладающее влияние начнет оказывать индифферентный ион, рост концентрации которого в системе приведет к снижению ζ -потенциала при неизменном потенциале φ_0 .

Влияние ионного состава раствора. Специфическая адсорбция ионов.

Согласно современным представлениям о ДЭС, слой противоионов, как уже было отмечено, состоит из 2 частей: плотного внутреннего слоя и внешнего диффузионного. Внутренняя плотная часть представляет собой адсорбционный моноионный слой, в котором противоионы примыкают к поверхности благодаря электростатическим силам и специфическому взаимодействию. Такое взаимодействие ионов с поверхностью получило название специфической адсорбции. Она обусловлена действием ковалентных сил дополнительно к электростатическим. Специфическая адсорбция зависит от сродства адсорбируемых ионов к поверхности, их способности образовывать недиссоциирующие поверхностные соединения. Лучше адсорбируются и ближе подходят к поверхности менее гидратированные ионы, которые по этой причине значительно компенсируют поверхностный потенциал, и соответственно их будет меньше в диффузном слое.

Для растворов сильных электролитов характерна ионная специфическая адсорбция. Ионная адсорбция является сложным процессом (по сравнению, например, с молекулярной адсорбцией), так как в растворе присутствуют частицы как минимум трех видов: катионы, анионы растворенного вещества и молекулы растворителя. Следует отметить, что адсорбироваться на поверхности могут, как

анионы, так и катионы, которые могут быть как потенциалопределяющими ионами, так и противоионами по отношению к ДЭС. Так как адсорбируются заряженные частицы (ионы), то адсорбция является избирательной, т. е. адсорбируются они неодинаково.

На ионную специфическую адсорбцию влияет ряд факторов:

1. Химическая природа поверхности

Чем более полярной является поверхность, тем лучше она адсорбирует ионы из водных растворов. На активных центрах, несущих положительный заряд, адсорбируются анионы, на отрицательных – катионы.

2. Химическая природа ионов

а) На адсорбцию ионов большое влияние оказывает величина радиуса иона. Чем больше кристаллографический радиус иона при одинаковом заряде, тем лучше он адсорбируется, так как с увеличением кристаллографического радиуса иона возрастает его поляризуемость, а, следовательно, способность притягиваться к поверхности – адсорбироваться на ней. Одновременно увеличение кристаллографического радиуса приводит к уменьшению гидратации иона, а это облегчает адсорбцию.

б) Чем больше заряд иона, тем сильнее ион притягивается противоположно заряженной поверхностью твердого тела, тем сильнее адсорбция:

Сильно адсорбирующиеся в плотном слое ионы иногда способны не только полностью скомпенсировать поверхностный потенциал, но и создать избыточный заряд со знаком заряда противоионов. Это явление называется перезарядкой. Она приводит к смене противоионов в диффузном слое на ионы с зарядом другого знака. Способность к сверхэквивалентной адсорбции наиболее выражена, когда ион обладает большим зарядом и сравнительно небольшими размерами.

Валентность ПИ. Ионогенные вещества, такие как сильные электролиты, ионы которых сильно различаются по поверхностной активности, могут сдвигать точку нулевого заряда и менять значение ζ -потенциала. При этом если в растворе присутствуют ионы различной валентности, то они, безусловно, будут оказывать различное влияние на характеристики ДЭС.

pH среды. Значительное влияние на ζ -потенциал оказывает pH среды, поскольку ионы H^+ и OH^- обладают высокой адсорбционной способностью. Первые – благодаря малому радиусу, что позволяет им близко подходить к поверхности твердой фазы, вторые – из-за большого дипольного момента (большой поляризуемости). Особо велика роль pH среды в тех случаях, когда в контакте с водным раствором находится амфотерное вещество и при изменении кислотности среды возможна перезарядка фаз.

Природа поверхности. Электрокинетический потенциал, безусловно, сильно зависит от природы поверхности контактирующих фаз. В этом случае можно выделить две группы поверхностей: активные и инертные. Активную поверхность могут иметь полимеры, содержащие ионогенные группы, степень диссоциации которых и определяет заряд поверхности. Инертные поверхности лишены таких групп и приобретают заряд в результате специфической адсорбции ионов.

Влияние температуры. С повышением температуры увеличивается энергия теплового движения, что приводит к размыванию диффузного слоя ДЭС и увеличению его толщины. С другой стороны усиливается десорбция потенциалопределяющих ионов, ϕ_0 потенциал уменьшается, соответственно уменьшается и ζ -потенциал. Рост диэлектрической проницаемости ведет к увеличению степени диссоциации функциональных поверхностных групп или уменьшению кулоновского взаимодействия противоионов с поверхностью и соответственно к возрастанию толщины диффузного слоя. Таким образом ζ - потенциал может либо возрастать, либо убывать. Вопрос о том, как будет изменяться ζ - потенциал с изменением температуры, должен решаться отдельно для каждой системы с учетом ее индивидуальных особенностей. Как правило, доминирует первая составляющая.

Вполне очевидно, что все описанные закономерности формирования ДЭС и влияние различных факторов на потенциал и толщину двойного электрического слоя ионов справедливы и в случае рассмотрения мембранного разделения растворов, особенно в случае разделения водных растворов сильных электролитов.

Электростатическая составляющая механизма разделения

Электростатический механизм играет значительную роль при рассмотрении механизма разделения НФ, в отличие от ОО. Кроме образования ДЭС на границе фаз мембрана-раствор в случае НФ значительную роль играют размеры пор мембран. Если в ОО размеры пор соизмеримы с размерами молекул воды, то для НФ мембран он составляет от 3 до 10 нм, что значительно влияет на свойства пограничных слоев в поре мембраны и на механизм разделения соответственно. Обращая внимание на пористую структуру НФ мембран, важно рассмотреть строение ДЭС в поре мембраны и его изменение в процессе мембранного разделения. Электростатический механизм задержки сильных электролитов на отрицательно заряженной крупнопористой полисульфонамидной мембране описан в работе [17]. Если поры представить как тонкие цилиндрические капилляры, расположенные перпендикулярно к поверхности мембраны, то процесс «деформации» ДЭС при течении через мембрану можно представить следующим образом: при движении разделяемого раствора через мембрану под действием рабочего давления начинается вынос избытка ПИ, входящих в состав ДЭС, по направлению потока жидкости. Движение ионов вдоль стенки поры есть не что иное, как поверхностный или конвективный ток, имеющий одинаковое направление с гидравлическим потоком жидкости через мембрану. В результате действия конвективного тока на концах капилляра возникает разность потенциалов – потенциал течения. Полученная разность потенциалов дает начало вторичному объемному току проводимости в направлении обратном течению жидкости. Причем эта разность потенциалов будет возрастать до тех пор, пока величина поверхностного тока не станет равной величине объемного тока, поскольку вытекающая из капилляра жидкость должна быть электронейтральна. Объемный ток в обратном направлении движению жидкости из капилляра отрицательно заряженной мембраны состоит из катионов, являющихся в данном случае противоионами. Это, в конечном итоге, приводит к тому, что в поре мембраны, при развитии ДЭС, возникает межфазный потенциал, не равный нулю, который препятствует сквозному прохождению через капилляр катионов, следствием

чего, ввиду сохранения принципа электронейтральности растворов, является достаточно высокая селективность в целом по соли.

Электростатический механизм задержки электролита положительно заряженной мембраной проявляется таким же образом, только противоионами в данном случае являются анионы.

При увеличении исходной концентрации электролита происходит постепенное «сжатие» ДЭС. Автор [17] обнаружил, что для хлорида натрия при исходной концентрации $>1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, толщина ДЭС составляет порядка 3 нм, что уже не обеспечивает перекрывание диффузных слоев ДЭС в порах мембраны. В таких условиях отрицательный заряд поверхности полностью скомпенсирован зарядами ПИ, а межфазный потенциал в центральной части пор равен нулю. Таким образом, в этой части пор наблюдается равенство концентраций и подвижностей ионов растворенных веществ с объемными концентрациями. По мнению автора это приводит к снижению селективности мембраны.

Ввиду того, что НФ мембраны имеют поры переходного размера (3–10 нм), существует два основных подхода к описанию таких мембран.

В первом она рассматривается как гомогенная фаза, а во втором как мембрана, имеющая поры.

Исходя из этого выделяют 2 основные модели для описания механизма селективности мембран с учетом вклада зарядового механизма [18]:

- *гомогенная модель* – это модель в которой мембрана представлена как однородная на микро- и макроуровнях по всем химическим, физическим и физико-химическим свойствам. Точность модели тем выше, чем меньше диаметр пор мембраны и чем меньше ее заряд.

- *капиллярно-пористая модель* – заряженная мембрана в данной модели представлена как пористое тело, поры которой представляют собой заряженные цилиндрические капилляры одинакового радиуса, расположенные перпендикулярно поверхности. Эта модель удовлетворительно описывает процессы в мембранах с размерами пор гораздо превышающими размеры гидратированных ионов и ее точность повышается с увеличением размера пор.

Представленные модели служат для описания механизма разделения с учетом электростатической составляющей как для мембран, имеющих свой собственный заряд, так и для незаряженных мембран, приобретающих заряд за счет адсорбции ионов из разделяемого раствора на поверхности пор.

Описание транспорта ионов через заряженные мембраны с помощью представленных моделей основано на расширенном уравнении Нернста-Планка, описывающего транспорт ионов в поле электрохимического потенциала. Поток ионов через мембрану зависит от активности ионов a_i , их подвижности u_i и пропорционален градиенту химического потенциала вдоль оси x :

$$J_i = -\frac{D_i}{\gamma(x)} \left[\frac{da_i(x)}{dx} + z_i a_i(x) \frac{F}{RT} \frac{d\Phi(x)}{dx} \right], \text{ где} \quad (7)$$

$D_i = u_i RT$ – коэффициент диффузии i -го иона по Нернсту-Эйнштейну [19].

При этом электростатическая энергия иона может быть описана в соответствии с теорией Глюкауфа (рассмотрена в п. 1.1.1), либо Скэтчарда [20]. При рассмотрении стенки поры мембраны как границы раздела фаз Скэтчард на основе теории Дебая-Хюккеля получает следующее выражение для электростатической энергии иона $W_{Эл}$:

$$W_{Эл} = \frac{Na \cdot e^2 \cdot z_i^2}{2 \cdot \varepsilon} \cdot \left[\frac{1}{r_i} - \frac{\chi}{1+\chi a} + \left(\frac{1-p}{1+p} \right) \cdot \frac{e^{\chi a}}{1+\chi a} \cdot \frac{e^{-2\chi y}}{2y} \right], \text{ где} \quad (8)$$

r_i – кристаллографический радиус иона;

a – ионный параметр из теории Дебая-Хюккеля;

y – расстояние по нормали до границы раздела фаз;

Na – число Авогадро;

ε – диэлектрическая проницаемость раствора;

χ – толщина ионной атмосферы.

Толщина ионной атмосферы определяется из теории Дебая-Хюккеля:

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon k T}{4\pi e^2 \sum_i z_i^2 c_i}}, \text{ где} \quad (9)$$

c_i – концентрация i -го иона в растворе;

k – постоянная Больцмана.

С помощью распределения Больцмана, автор [20] также предсказал изменение концентрации иона у стенки поры. На расстоянии 3–4 Å от стенки концентрация иона начинает снижаться и достигает минимума на самой поверхности поры. Это объясняет тот факт, что в порах, диаметр которых меньше 10 Å, концентрация иона значительно ниже объемной.

Объединяет вышеописанные модели также предположение, что селективные свойства мембраны зависят от взаимодействия иона со средой в поре и в объеме раствора.

Для усовершенствования моделей и попыток описания процессов разделения в реальных системах «мембрана-раствор» в той или иной степени учитываются факторы, влияющие на электростатическую составляющую механизма селективности. Во-первых, сорбционная составляющая механизма проницаемости. Как уже отмечалось ранее, вода в поровом пространстве мембран за счет действия поверхностных сил обладает аномальными физико-химическими свойствами. Так, например, наблюдается снижение диэлектрической проницаемости воды вблизи гидрофильной поверхности мембран по сравнению с водой в объеме раствора. Таким образом, наблюдается неравенство свободной энергии иона в фазе раствора и в фазе мембраны.

Во-вторых, диэлектрическая проницаемость мембраны ниже диэлектрической проницаемости раствора в порах, что ведет к действию сил так называемого «электростатического изображения». Оно заключается с отождествлением взаимодействия иона растворенного вещества с заряженной поверхностью мембраны как с фиктивным зарядом – «изображением».

Одними из важнейших факторов, которые учитываются при рассмотрении моделей, – это эффекты диэлектрического и доннановского исключения ионов из порового пространства мембран [21, 22]. Их учет позволяет предсказать селективные свойства мембран при разделении как бинарных, так и многокомпонентных растворов [23].

Кроме того, обе модели учитывают принцип зарядовой регуляции, согласно которому ионы из разделяемого раствора сорбируются на заряженной поверхности пор мембраны, образуя плотную часть ДЭС. Если в разделяемом растворе присутствуют несколько видов ионов, то будет наблюдаться конкурентная адсорбция ионов. Принцип зарядовой регуляции основан на предположении о постоянстве заряда или электрического потенциала поверхности пор мембраны, зависящих от характеристик разделяемого раствора, таких как величина рН, концентрация, тип электролита.

Учет всех этих факторов для описания электростатического механизма селективности для реальных систем «мембрана-раствор» с помощью моделей весьма сложен. Зачастую математические модели, удовлетворительно описывающие процесс переноса ионов и их задержку на одном типе мембран, совершенно не подходят для предсказания селективных свойств других. Для описания электростатического механизма разделения необходим учет и грамотная комбинация всех перечисленных факторов, а также принятие во внимание реальной морфологии мембран, а особенно пористой структуры. Важными характеристиками являются пористость, размер пор, толщина селективного слоя мембраны и степень ее гидрофильности. Известно, что в порах селективного слоя композитных мембран коэффициент диффузии ионов снижается. В случае заряженных мембран необходимо учитывать также объемную и поверхностную плотность заряда [19].

Представленные модели служат для описания только лишь электростатической составляющей механизма разделения и не позволяют в полной мере оценить ее вклад в общую задерживающую способность. К тому же все они основаны на предположениях и допущениях, не позволяющих применять их для любого вида систем «мембрана-раствор». В моделях подобного рода зачастую трудно, а порой даже невозможно, учесть специфические взаимодействия между компонентами разделяемого раствора и материалом мембраны, а также влияние технологических параметров (рабочее давление, температура, величина рН разделяемого раствора) на селективность НФ мембран.

1.2. Влияние внешних факторов на характеристики НФ разделения. Величина рН, состав и концентрация разделяемого раствора.

При изучении механизма разделения того или иного мембранного процесса нельзя однозначно утверждать, что разделение осуществляется только благодаря капиллярно-фильтрационному механизму, или диффузии, или электростатике. Для каждого конкретного процесса вклад какой-либо составляющей преобладает.

Выявление преобладающей составляющей механизма селективности невозможно без изучения влияния основных технологических параметров на характеристики разделения. В это понятие входит целый ряд факторов, таких как: рабочее давление, гидродинамические условия в аппарате, температура, рН, природа и концентрация разделяемого раствора. Все они в той или иной мере оказывают влияние на систему «мембрана-раствор».

Если речь идет об изучении механизма НФ разделения, то, как известно, преобладающей составляющей здесь будет электростатическая, а одним из определяющих параметров будет являться величина рН разделяемого раствора. НФ мембраны обладают собственным поверхностным зарядом, на величину и знак которого рН среды будет оказывать непосредственное влияние. Изменение кислотности среды вызывает изменение степени диссоциации функциональных групп активного слоя полимера, несущих заряд. Это в свою очередь приводит к изменению величины заряда и изменению структуры ДЭС на мембранной поверхности. К тому же изменение величины рН исходного раствора может привести к перезарядке поверхности мембраны и, соответственно, к перезарядке ДЭС на её поверхности. Эти изменения поверхностного заряда и структуры ДЭС будут оказывать значительное влияние на селективность НФ мембран.

Долгое время значение рН исходного раствора принималось во внимание только при рассмотрении диапазона работы мембранных элементов. Производители мембранного оборудования и сейчас указывают рабочий диапазон рН, при котором

гарантирован определенный срок службы мембраны. По этой причине исследований и публикаций по исследованию влияния величины рН на рабочие характеристики мембран было не так много (рис. 6.).

Одни из первых работ, посвященных влиянию величины рН разделяемого раствора, на характеристики мембран были сделаны на ранних этапах развития мембранной технологии [24-26]. Считалось, что обратноосмотические ацетатцеллюлозные мембраны нейтральны. Однако, при проведении экспериментов по влиянию концентрации ионов водорода на селективность, оказалось, что зависимость селективности мембран, как по одновалентным, так и по двухвалентным катионам имеет небольшой минимум при рН 5÷6 (рис. 5.).

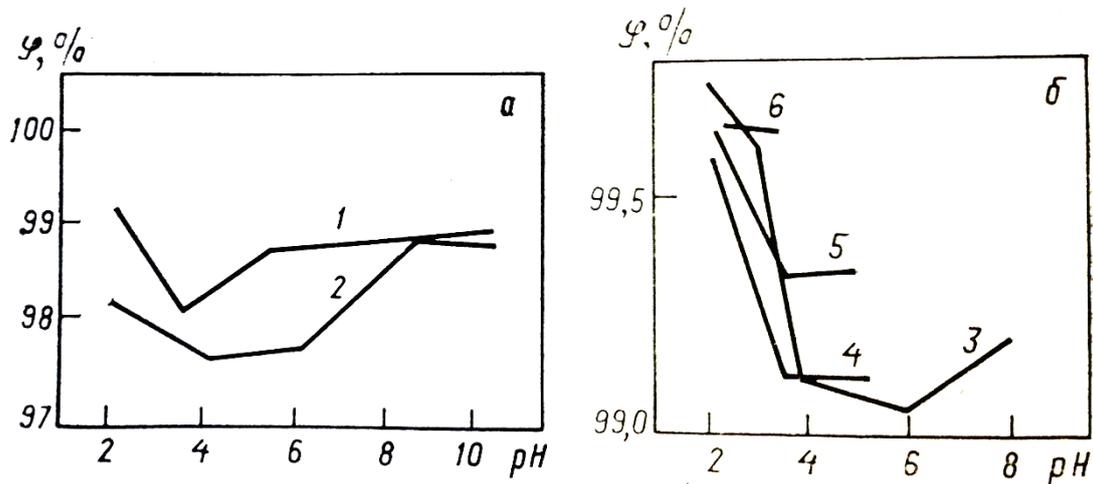


Рис. 5. Зависимость селективности ОО мембран от величины рН исходного раствора по ионам: 1 – Na⁺, 2 – K⁺, 3 – Ni²⁺, 4 – Zn²⁺, 5 – Cu²⁺, 6 – Cr³⁺ [24-26]

Авторы [24-26] предположили, что наличие минимума селективности в этом случае связано с тем, что ацетатцеллюлозные мембраны имеют слабовыраженный отрицательный заряд, на который может повлиять величина рН. Кроме того, рН влияет и на толщину граничных слоев жидкости, что в значительной степени определяет селективные свойства ОО мембран. Таким образом, показано, что величина рН влияет на селективные свойства даже слабозаряженных ацетатцеллюлозных ОО мембран.

Далее, по мере развития мембранной технологии и появления все новых мембранных материалов, интерес к этой теме увеличивался, что показано на рис. 6. А с появлением новых нанофильтрационных мембран и с выделением НФ в отдельный процесс, число публикаций (за 2014 год) по рассмотрению влияния величины рН на селективные свойства мембран по сравнению с 2000 годом возросло практически в 11 раз.

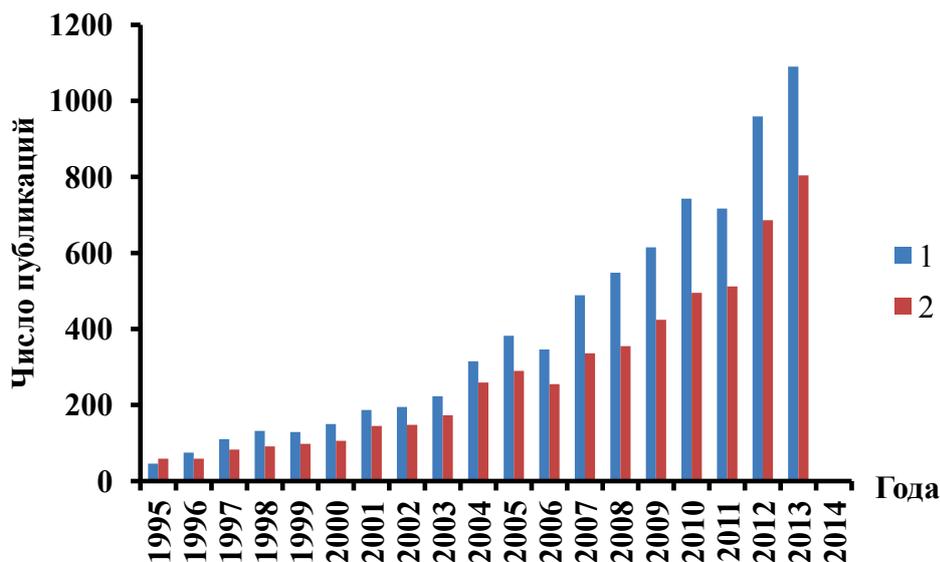


Рис. 6. Распределение числа публикаций по ключевым словам: 1 – «НФ мембрана – величина рН», 2 – «НФ мембрана – заряд поверхности» по годам. Данные www.sciencedirect.com

В связи с ростом внимания к процессу нанофильтрации и поиском определяющих факторов, оказывающих влияние на процесс, постепенно растет и число публикаций, связанных с определением механизма НФ разделения. На рис. 6 также представлены данные о публикациях по ключевым словам «НФ мембрана – заряд поверхности». Очевидно, что за последние 15 лет число публикаций возросло в 8 раз. Это указывает на все возрастающий интерес мирового научного сообщества к процессу нанофильтрации и особенностям его механизма.

В работе [27] отмечается, что механизм разделения НФ чрезвычайно сложен и зависит от микрогидродинамики и межфазных взаимодействий, протекающих на

поверхности мембраны и в нанопорах. Однако возникает большое количество споров относительно точной природы этих взаимодействий.

Селективность НФ мембран обусловлена сочетанием стерического и электрического эффектов. И если стерический эффект вполне изучен, то вклад электростатических эффектов менее понятен. Первоначальное описание электростатического эффекта в процессе НФ разделения сводилось к принципу доннановского исключения ионов из порового пространства [29]. Согласно ему эффективность ионного исключения уменьшается по мере увеличения валентности противоиона и возрастает с ростом валентности ко-иона. Далее первоначальные представления об электростатическом задержании ионов развивались и описывались при помощи расширенного уравнения Нернста-Планка, включающего в себя эффект гидратации ионов. Однако, рассчитанные согласно этой теории, значения эффективной плотности поверхностного заряда мембран оказались чрезвычайно высоки.

В связи с этим Ярощук А. Е. [29] предположил, что при нанофильтрационном разделении может возникнуть эффект диэлектрического исключения из-за взаимодействия ионов растворенных веществ с поляризованными зарядами или, с так называемыми, «силами изображения», возникающими на границе фаз мембрана-растворитель. Этот эффект зависит от квадрата заряда иона. Таким образом, селективность НФ мембран по двухвалентным ионам выше, чем по одновалентным независимо от знака заряда. Предполагается, что эффект диэлектрического исключения может быть связан с наличием энергетического барьера сольватации, который возникает при переходе иона из раствора с одной диэлектрической постоянной в поровый раствор с другой диэлектрической постоянной. Пониженная диэлектрическая проницаемость возникает из-за переориентации молекул растворителя в порах мембраны и образования приповерхностного слоя с особыми физическими и электрическими свойствами. Величина энергетического барьера может быть описана с помощью модели Борна и зависит от квадрата валентности иона. Но на сегодняшний день не существует точного и проверенного подхода к описанию механизма диэлектрического исключения. Отмечается, что наряду с

другими параметрами он может зависеть от природы растворенного вещества, его концентрации и количества ионов, контактирующих с поверхностью мембраны.

Наличие фиксированных зарядов на поверхности мембраны будет уменьшать значимость этого эффекта из-за экранирования взаимодействия противоположно заряженных ионов, которые компенсируют заряд поверхности мембраны. Это указывает на связь между эффектами доннановского и диэлектрического исключения. Исследованию этой связи и вклада диэлектрического исключения в задерживающую способность мембран посвящено множество работ.

Так, например, в работе [30] отмечается, что оценка зарядовых свойств НФ мембраны невозможна без изучения диэлектрических эффектов пор и эффективной плотности заряда мембраны. Для этого для двух образцов НФ мембран NF270 и NF99HF с селективным слоем из полиамида была определена изоэлектрическая точка мембран посредством измерения ζ -потенциала (рис. 7 а и б соответственно) в различном диапазоне величины рН исходного раствора. Как видно на рисунке 7 обе мембраны в исследуемом диапазоне величин рН заряжены отрицательно и профиль изменения ζ -потенциала для обеих мембран схож, что объясняется схожей природой активного слоя. Тем не менее, в изученном диапазоне рН ни одна мембрана не проявила изоэлектрического состояния, хотя видно, что при более низком значении рН обе мембраны могут прийти к изоэлектрическому состоянию.

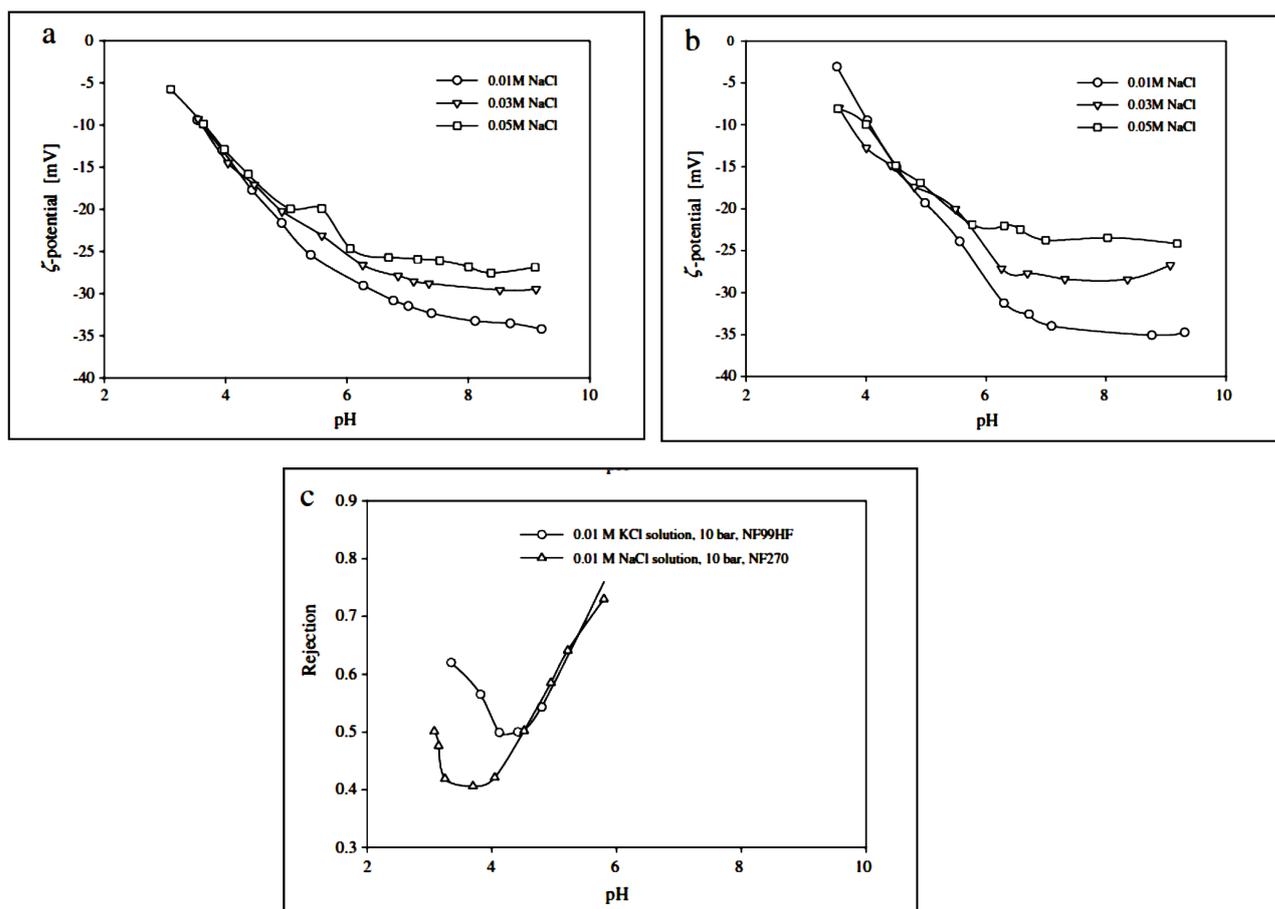


Рис. 7. Определение ИЭТ мембран: а) ζ -потенциал для NF270 б) ζ -потенциал для NF99HF, в) зависимость селективности по 0,01 М раствору соли от величины pH исходного раствора [30]

Для обнаружения ИЭТ мембраны авторы [30] проводят изучение зависимости селективности исследуемых мембран от величины pH исходного раствора. Полученные данные (рис. 7 в) указывают, что мембраны действительно обладают изоэлектрическими точками. На это указывает минимум селективности на графике зависимости селективности от величины pH раствора. Минимум селективности соответствует нейтрализации заряда мембраны при данной величине pH, что облегчает ионный транспорт за счет снижения эффекта электростатического отталкивания и уменьшения потенциала Доннана. Изоэлектрические точки мембран находятся в диапазоне значений pH $3,25 < \text{ИЭТ} < 4,05$ для NF270 и $4,12 < \text{ИЭТ} < 4,42$ для NF99HF. Причем данные для NF270 согласуются с ранее опубликованными литературными данными, где ИЭТ находится в диапазоне между 3 и 4 [31], ИЭТ=4,1

[32] и ИЭТ=3,2 [33]. Похожие значения ИЭТ (рН = 3,3-4) для NF270 были получены и в работе [34] при изучении зависимости селективности от величины рН исходного раствора на примере солей Cu, Mn, Cd и Pb.

Подобные тенденции зависимости селективности НФ мембран от величины рН исходного раствора и положения ИЭТ рассматривались в работе [35] Вангом и коллегами. Они объясняли снижение селективности мембраны при сдвиге рН исходного раствора в кислую область отсутствием электростатического взаимодействия между мембраной и ионом вблизи ИЭТ.

Далее авторами [35] проводятся эксперименты по изучению зависимости селективности мембран в ИЭТ для различных солей NaCl, KCl, Na₂SO₄ и MgSO₄. Проведение эксперимента в ИЭТ по мнению авторов дает возможность минимизировать электростатические свойства мембраны и дает возможность изучить влияние слоя связанной воды на селективность НФ. С помощью модели ориентированного слоя молекул воды, были рассчитаны значения диэлектрической проницаемости воды в порах мембран. Модель заключается в предположении, что в поре мембраны существует одинарный слой молекул воды с измененными физико-химическими свойствами, который препятствует проникновению ионов растворенных веществ через мембрану. Было обнаружено, что для NF270 значение диэлектрической проницаемости воды ϵ в порах составило $34,5 \pm 2,5$; для NF99HF $\epsilon = 35,5 \pm 1,5$ на основе данных о селективности мембран в ИЭТ по NaCl, KCl и Na₂SO₄. Авторы отмечают, что диэлектрические проницаемости, рассчитанные на основе эксперимента с MgSO₄, отличаются от остальных. В этом случае рассчитанные данные по MgSO₄ были значительно выше, чем для других солей для NF270 – 74, а для NF99HF – 63. Это изменение связано с отклонением гидродинамического радиуса Стокса ионов Mg²⁺ внутри нанопор мембран. К тому же такие завышенные данные могут быть связаны с изменением степени гидратации двухвалентного катиона магния в порах мембран. Схожие значения диэлектрической проницаемости воды в порах мембран были получены в работе [36].

Исследования по изучению диэлектрических свойств другой мембраны продолжились в работе [27]. В эксперименте использовали рулонный мембранный

модуль Desal-5-DK (GE Osmonics) на основе композитной мембраны с селективным слоем из полиамида.

На рис. 8 представлены зависимости ζ -потенциала исследуемой мембраны для 0,01 М растворов NaCl, KCl, Na₂SO₄ и MgSO₄.

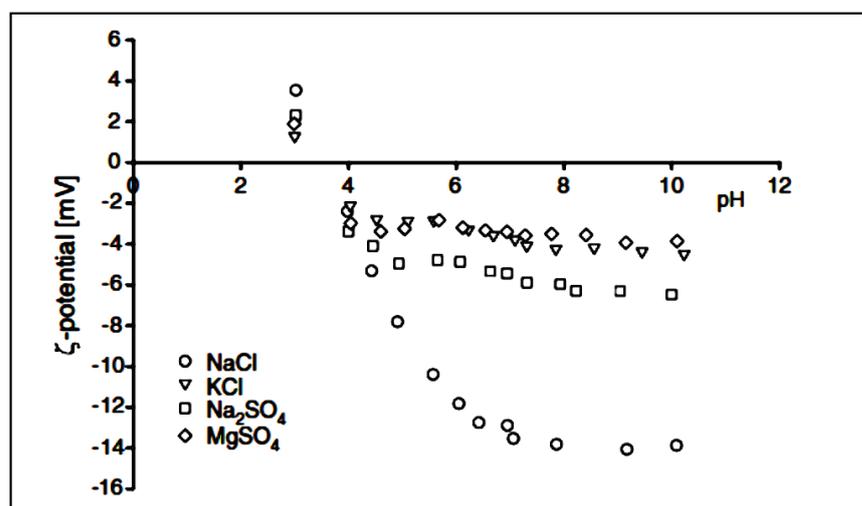


Рис. 8. Зависимость ζ -потенциала мембраны Desal-5-DK от величины pH исходного раствора [27]

Как видно из рис. 8 профиль изменения ζ -потенциала для каждой из изученных солей схож: положительные значения потенциала при низких значениях величины pH, постепенное снижение в отрицательную область и выход на плато при увеличении pH. Величина плато составляет около -4 мВ для KCl и MgSO₄, -6 мВ для Na₂SO₄ и -14 мВ для NaCl. Изоэлектрическая точка мембраны для каждой из изученных солей находится в диапазоне pH от 3,5 до 4,0. Это указывает на то, что природа соли не оказывает существенного влияния на положение ИЭТ. Схожие профили изменения ζ -потенциала и значения ИЭТ для той же мембраны были получены в работах [36, 37].

Далее авторы [27] провели серию экспериментов по определению селективности мембраны по тем же солям в ИЭТ (pH \approx 4,1). Как видно из рис. 9 селективность исследованной мембраны по солям можно расположить в ряд MgSO₄>Na₂SO₄>NaCl>KCl. Подобные закономерности селективности НФ мембраны

по различным типам электролитов хорошо известны и могут быть объяснены. Селективность по сульфатам выше селективности по хлоридам, так как радиус и валентность сульфат-иона больше, чем хлорида, соответственно, выше стерический и диэлектрический коэффициент распределения сульфат-иона.

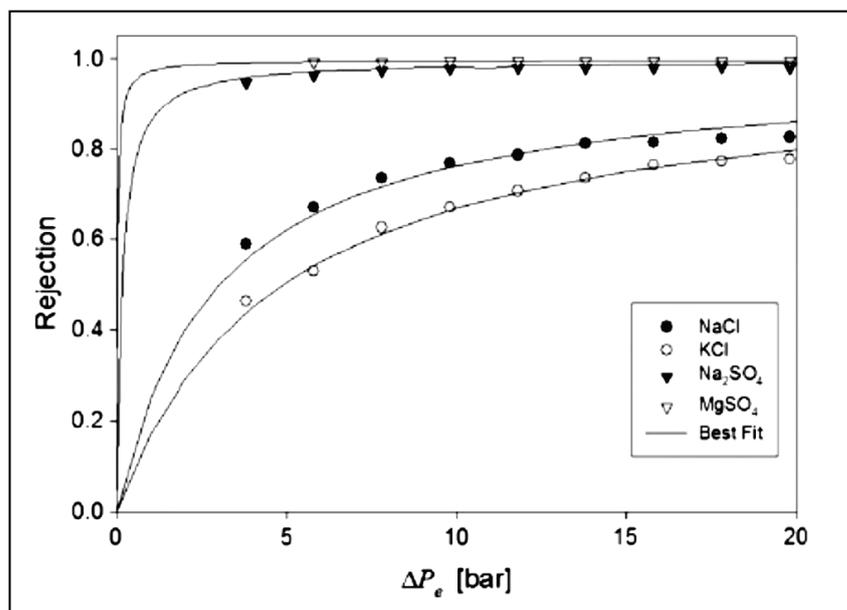


Рис. 9. Селективность мембраны Desal-5-DK в ИЭТ по 0,01 М растворам электролитов (pH \approx 4,1) [27]

Если рассматривать соли, содержащие общий анион SO_4^{2-} , то очевидно, что селективность мембраны по двухвалентному катиону Mg выше, чем по одновалентному катиону Na. В случае общего хлорид-аниона были рассмотрены соли, содержащие одновалентные катионы, однако селективность по хлориду натрия выше, чем по хлориду калия. Это объясняется бóльшим радиусом иона натрия.

Далее, по полученным данным селективности мембраны в ИЭТ авторами были рассчитаны значения диэлектрической проницаемости ориентированного слоя молекул воды в порах. Эти величины составили ~ 26 и $\sim 33 \pm 2$ для каждой из рассмотренных солей. Однако эти показатели для сульфата магния имеют повышенное значение 41 и 46,6, соответственно. Эти данные близки по значению с ранее полученными данными для других моделей мембран с селективным слоем из полиамида [38-40].

Многими авторами отмечается важность измерения электроповерхностных свойств мембран, в частности измерение ζ -потенциала для количественной оценки величины и знака поверхностного заряда. Авторами работы [41] была проведена оценка свойств 6 коммерческих полимерных НФ мембран, среди которых мембраны с селективным слоем из полиамида: UTC20 (Toray), Desal-51-HL и Desal-5-DL (GE Osmonics); и мембраны из полиэфирсульфона: NTR7450 (Nitto-Denko), NF PES10 и N30F (Nadir).

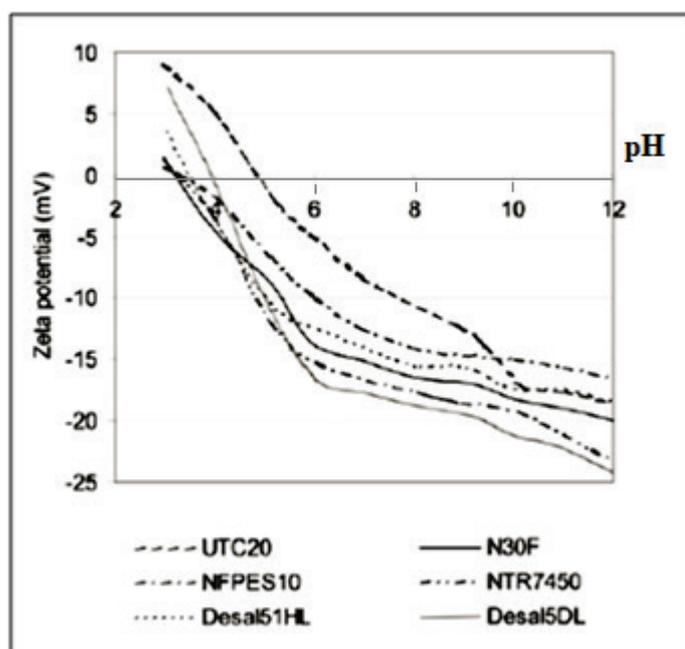


Рис. 10. Зависимость ζ -потенциала исследуемых мембран от величины pH раствора [41]

Как известно, на величину и знак заряда мембран огромное влияние оказывает величина pH исходного раствора. На рис. 10 показана зависимость ζ -потенциала мембран, измеренного на 0,01 М растворе KCl, от значения pH. Видно, что при низких значениях pH, в кислой области, мембраны имеют слабый положительный заряд. При высоких pH все мембраны заряжены отрицательно. Изоэлектрическая точка – значение pH, при котором суммарный заряд мембраны равен 0, для всех исследуемых мембран отмечается при pH = 3÷4, за исключением мембраны UTC20, для которой ИЭТ отмечается при pH ~ 5.

Отмечается, что помимо величины рН большое влияние на заряд мембраны оказывает состав и концентрация исходного раствора [42-45].

В работе [46] также были определены электроповерхностные свойства НФ мембран, такие как ионообменная емкость селективного слоя, потенциал течения и поверхностный заряд. Автором были исследованы характеристики двух разных НФ мембран Celgard N30F и Celgard NF-PES-10. Измерения проводили на растворах хлорида натрия с различными исходными концентрациями 0,2 – 5,0 моль/м³ в диапазоне величин рН от 5 до 7.

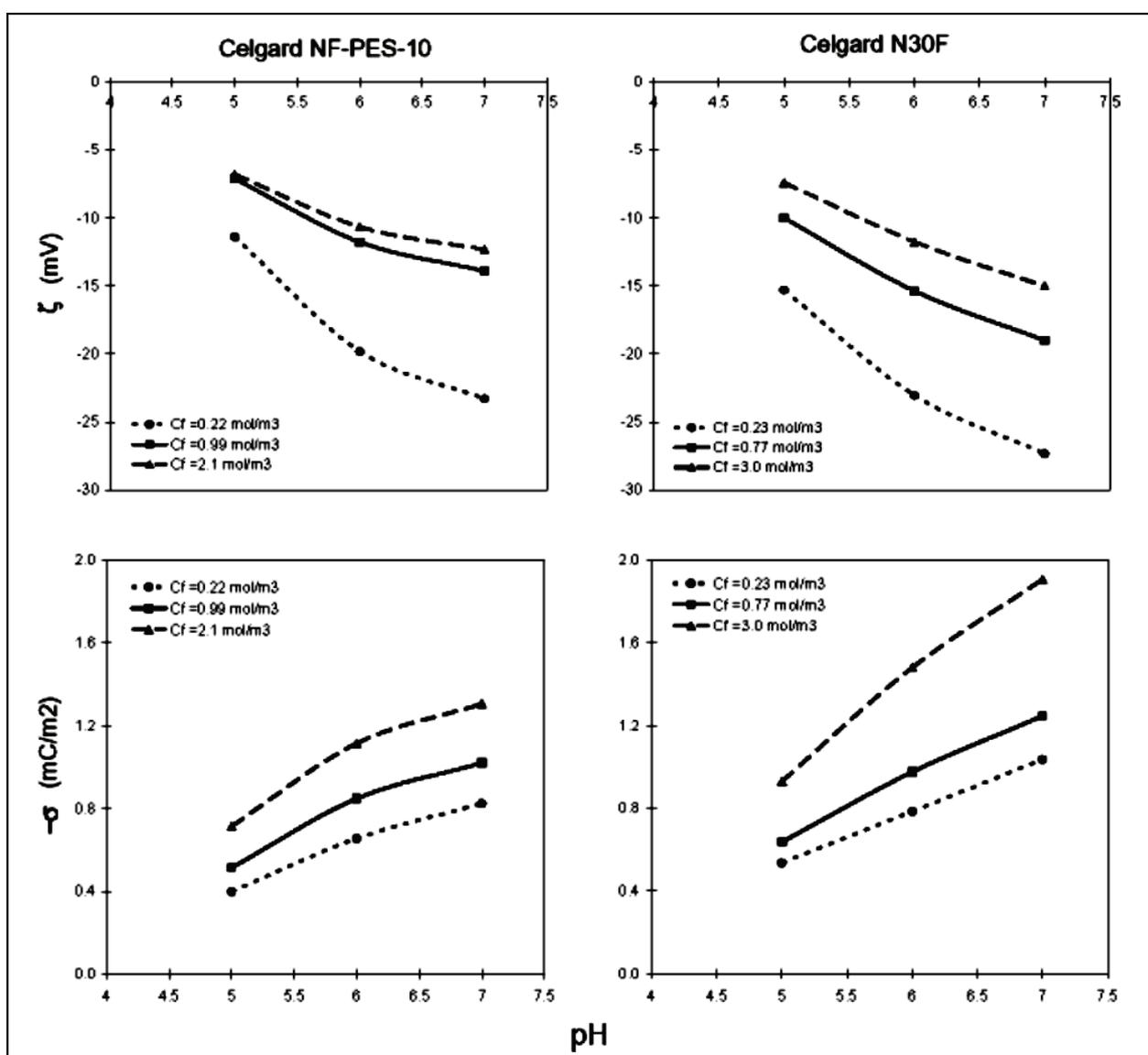


Рис. 11. Влияние концентрации NaCl и величины рН исходного раствора на ζ -потенциал и поверхностную плотность заряда σ [46]

В результате экспериментов было обнаружено (рис. 11.), что ζ -потенциал и плотность заряда обеих мембран находится в отрицательной области. Абсолютная величина ζ -потенциала и плотности заряда снижается с понижением значения pH раствора. Автор объясняет это тем, что при pH=5 мембрана «подходит» к изоэлектрической точке ($pH_{ИЭТ} \approx 4$). В целом отмечается, что мембрана Celgard N30F имеет более высокую плотность поверхностного заряда (а также чуть более высокую селективность по NaCl), чем мембрана Celgard NF-PES-10.

При повышении исходной концентрации раствора абсолютная величина заряда мембраны также увеличилась (рис. 12.), что объясняется увеличением адсорбции анионов на поверхности мембраны. При низких концентрациях соотношение свободных центров адсорбции к количеству анионов в объеме раствора высокое, поэтому анионы могут легко адсорбироваться на поверхности мембраны. Количество адсорбированных анионов пропорционально объемной концентрации раствора. По мере увеличения исходной концентрации происходит уменьшение количества свободных центров адсорбции. За счет избытка катионов, расположенных вблизи мембранной поверхности, адсорбция анионов становится пространственно затрудненной.

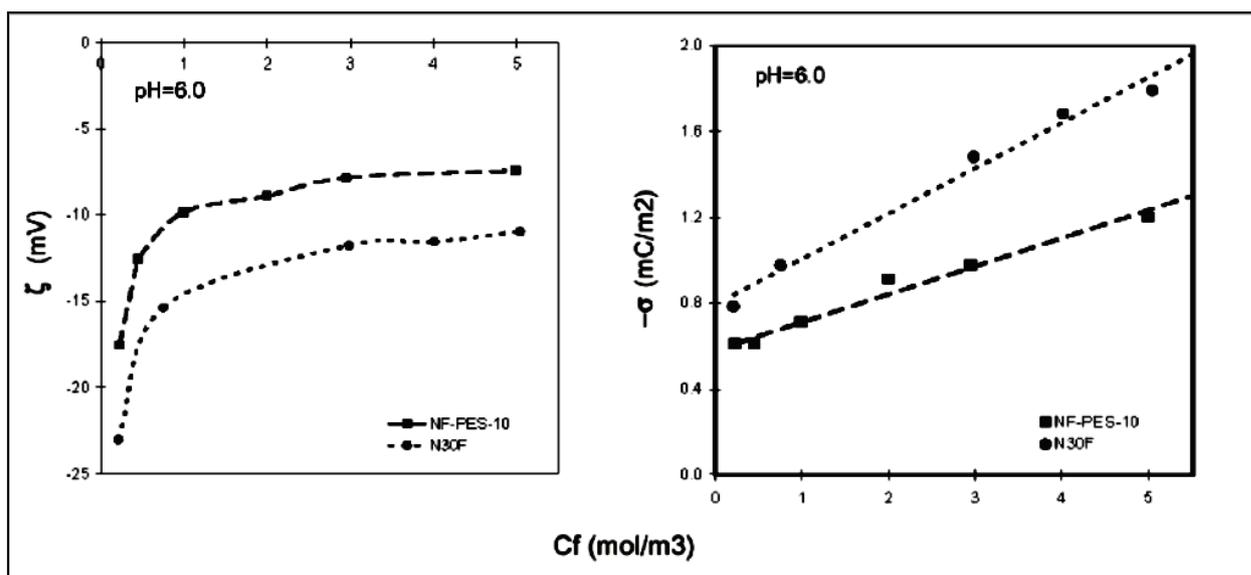


Рис. 12. Зависимость ζ -потенциала и поверхностной плотности заряда от концентрации NaCl [46]

Абсолютная величина ζ -потенциала при увеличении концентрации хлорида натрия снижается, что объясняется уменьшением дебаевского радиуса ионов – поверхность сдвига становится ближе к поверхности мембраны.

Для обеих мембран также были определены ионообменные емкости селективного слоя методом потенциометрического титрования и рассчитаны эти значения исходя из электрокинетических измерений. Полученные значения ионообменных емкостей селективных слоев мембран находились в диапазоне значений $10\text{-}10^3$ моль/м³, что соответствует слабым ионообменным мембранам. Однако данные, полученные путем титрования, оказались на порядок выше, чем оцененные с помощью максимальной плотности заряда. Это связано с тем, что с помощью титрования определяется общее количество кислотных групп, а электрокинетический метод учитывает ионизированные группы и адсорбированные заряды при данных рабочих параметрах.

Влияние концентрации исходного раствора на селективные свойства мембран описаны и в ряде других работ. В работе [47] приведены данные о влиянии концентрации разделяемого раствора на зарядовый механизм разделения. Сообщается, что для ацетатцеллюлозных обратноосмотических мембран ($R=90\%$) концентрация 10^{-4} моль/л является пограничной. При разделении растворов с концентрацией ниже критической селективность обеспечивается электростатическим механизмом, а при более концентрированных растворах – в основном за счет капиллярно-фильтрационного механизма.

Авторы [48, 49] обнаружили увеличение селективности мембран по электролитам, содержащим многозарядные ионы, с ростом ионной силы раствора. Этот факт, авторы объясняют следствием повышения заряда мембраны, вызванным адсорбцией задерживаемого иона. Приобретенный таким образом заряд мембраны рассматривается как добавочный в рамках доннановского механизма исключения коионов.

Авторы [50] также исследовали зависимость селективности различных образцов НФ мембран от концентрации исходного раствора (рис. 13.). Для

исследования были выбраны следующие полимерные композитные мембраны: NF и NF 90, производства DOW FilmTec; OPMN-K и OPMN-P – ЗАО НТЦ «Владипор». Все мембраны заряжены отрицательно.

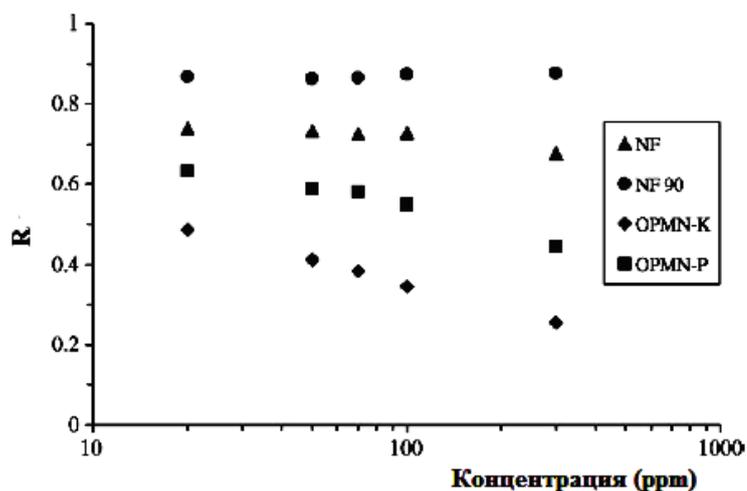


Рис. 13. Зависимость селективности исследуемых мембран от исходной концентрации NaNO_3 [50]

Оказалось, что селективность всех мембран понижается при увеличении исходной концентрации соли, кроме NF-90, для которой селективность остается постоянной во всем исследованном диапазоне исходных концентраций раствора. Снижение селективности мембран при увеличении исходной концентрации соли происходит благодаря эффекту «экранирования», присущему заряженным мембранам. Как отмечалось выше, задерживающая способность НФ мембран при разделении растворов сильных электролитов складывается из двух основных составляющих: капиллярно-фильтрационной и зарядовой (вызванной электростатическим взаимодействием между мембраной и раствором). При низких концентрациях ко-ионы (ионы одинакового заряда с поверхностью мембраны) отталкиваются от мембраны благодаря электростатическому эффекту. Чтобы обеспечить электронейтральность пермеата, противоионы (ионы противоположные по знаку заряду мембраны) также задерживаются. Когда концентрация исходного раствора увеличивается, противоионы поступательно экранируют мембранные

заряды. А ко-ионы могут проходить через мембрану. Следовательно, селективность понижается. Подобное снижение селективности НФ мембран с ростом концентрации исходного раствора также отмечено и в других работах [51].

Самые высокие значения селективности (около 87%) во всем исследуемом диапазоне концентраций отмечены для мембраны NF90. Очевидно, поры данной мембраны меньше, чем у трех других образцов, и следовательно селективность выше, т.к. зарядовый эффект не сильно выражен; главную роль играет капиллярно-фильтрационная составляющая разделения.

Также в работе проведены исследования селективности мембран по многокомпонентному раствору, содержащему 50 ppm NO_3^- , 70 ppm Cl^- , 50 ppm HCO_3^- , 40 ppm SO_4^{2-} , 20 ppm Na^+ и 90 ppm Ca^{2+} . Для всех исследуемых мембран были получены ожидаемые результаты: самые высокие значения селективности отмечались для сульфат-иона (83 – 99 % в зависимости от мембраны). Высокие значения селективности мембран по SO_4^{2-} с одной стороны можно объяснить, большим размером гидратированного сульфат-иона по сравнению с другими ионами. С другой стороны, сульфаты являются двухвалентными анионами, и, следовательно, электростатическое отталкивание от отрицательно заряженной мембраны сильнее. Подобный эффект увеличения сил электростатического отталкивания от мембранной поверхности в зависимости от валентности иона продемонстрирован и в работе [52].

По одновалентным анионам селективность мембран можно расположить в ряд: $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Такое расположение селективности мембран по анионам связано со значением энергии гидратации и размерами гидратированного иона. Чем больше размер гидратированного иона и его энергия гидратации, тем выше селективность мембраны. Аналогичный ряд селективности также был отмечен в работах [53, 54].

Необходимо отметить, что селективность рассмотренных в [52] мембран (в случае многокомпонентного раствора) по нитратам сильно уменьшилась по сравнению с селективностью по простому раствору NaNO_3 той же концентрации (50 ppm). Это наблюдается для всех исследованных мембран кроме мембраны NF 90. Этот эффект хорошо известен и носит название эффекта Доннана. Так как

электростатическое отталкивание двухвалентных сульфат-анионов от поверхности мембраны сильнее, одновалентные анионы и, в частности, нитрат ионы, вынуждены проходить через мембрану для обеспечения электронейтральности пермеата.

Если говорить о рядах селективности мембран по двухвалентным металлам, то можно отметить, что во всем изученном в работе [34] диапазоне величин pH селективность мембраны NF-270 увеличивается в следующем порядке: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Pb}$.

Влиянию ко- и противоионов на селективность нанофильтрационных мембран в процессе концентрирования многокомпонентного раствора посвящена работа [55]. Для проведения экспериментов были выбраны два одновалентных катиона: K^+ и Li^+ , и два одновалентных аниона: Cl^- и IO_3^- (соли KIO_3 и LiCl), концентрация которых поддерживалась постоянной – 5 моль/м³. Исследование проводилось на плоской полимерной мембране типа SelRO[®] MPF-36 производства Koch, которая была установлена в мембранный элемент фирмы Osmonics.

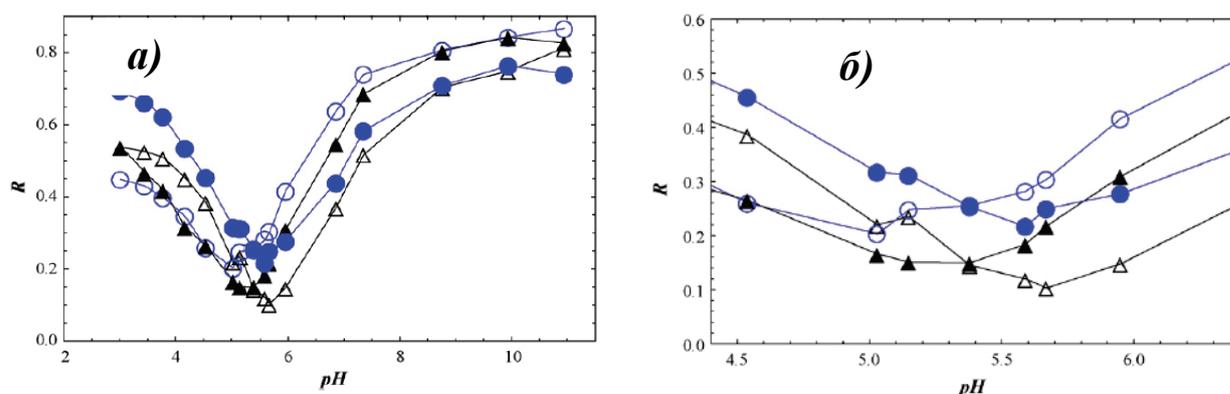


Рис. 14. Влияние величины pH на наблюдаемую селективность мембраны MPF-36: а) во всем диапазоне pH; б) около ИЭТ ΔCl^- , $\circ \text{IO}_3^-$, $\bullet \text{Li}^+$, $\blacktriangle \text{K}^+$ [55]

Так как величина pH оказывает значительное влияние на заряд поверхности мембран, был проведен эксперимент по оценке селективности мембраны в широком диапазоне pH. На рис. 14 а) видно, что в щелочной области pH (> 9) средние значения селективности мембран по Cl^- и IO_3^- выше, чем по рассмотренным катионам. Это

связано с тем, что при данных величинах рН селективность мембраны по ионам OH^- составляет около 20%. Такая комбинация обеспечивает электронейтральность пермеата. По аналогии, снижение концентрации протонов предполагается при низких значениях рН.

При проведении эксперимента в диапазоне величин рН близких к ИЭТ (рис. 14 б) авторами была отмечена так называемая «двойная точка пересечения» при рН=5,4. В данной точке селективность мембраны по ионам IO_3^- и Li^+ была практически одинаковой: 0,255 и 0,253, соответственно. Для обеспечения электронейтральности пермеата селективность по K^+ и Cl^- тоже были близки: 0,150 и 0,145.

Особенности селективности заряженных мембран по целевым компонентам в присутствии противоионов также описаны в литературе [56, 57]. Эксперименты, проведенные на смесях одновалентных ионов показали, что селективность мембран по менее подвижным противоионам ниже, чем по более подвижным. Однако, обратную тенденцию наблюдали для неуплотняющихся мембран, для которых стерический коэффициент играет существенную роль [56]. Добавление менее подвижного противоиона улучшает селективность мембраны по целевому компоненту, а добавление в систему более подвижного иона, напротив – уменьшает. Авторы объясняют экспериментальные результаты с позиций термодинамики необратимых процессов как следствие декомпенсации конвективного и электрического потоков целевого иона вследствие добавления противоионов с различными подвижностями [57,58].

Еще одним интересным аспектом в изучении особенностей процесса НФ является зависимость величины рН пермеата от рН исходного раствора. Отмечено, что различие между ними дает информацию о прохождении протона через мембрану. Так в работе [59] исследован этот вопрос при изучении селективности НФ мембраны по солям тяжелых металлов. Оказалось, что для растворов меди и кадмия при рН исходного раствора = 1,5; рН пермеата составил 1,45 и 1,47 соответственно. Это объясняют тем, что ионы H^+ проходят через мембрану в большей степени, чем катионы Cd^{2+} и Cu^{2+} . Подобный эффект был объяснен с точки зрения различия

подвижностей и размеров ионов: ион водорода имеет более высокую подвижность и меньший радиус по сравнению с катионами металлов.

Такая отрицательная селективность по H^+ при величинах pH исходного раствора ниже ИЭТ мембраны была также изучена в работе [60] при очистке от других металлов: Mn, Pb и As(III). При изучении этого эффекта при таких же значениях pH исходного раствора, селективность по H^+ оказалась положительной (величина pH пермеата 1,60, 1,56 и 1,75 для Mn, Pb и As, соответственно). Этот эффект объясняется электростатическим отталкиванием протона от положительно заряженной поверхности мембраны. Таким образом, можно отметить, что селективность НФ мембран по протону зависит от характеристик взаимодействия «мембрана-раствор», а главным образом от свойств катиона и ионных поверхностных групп мембраны.

Немаловажным является стабильность свойств НФ мембран в процессе эксплуатации. В работе [61] изучен вопрос стабильности селективности и заряда НФ мембран при очистке высококонцентрированных растворов солей хрома (III) при низких значениях pH (2 г Cr^{3+} /л, 10 г Cl^- /л, 10 г SO_4^{2-} /л при $pH \approx 4$). Для эксперимента авторы использовали два вида НФ мембран: DL и HL (GE Osmonics) с селективными слоями из пиперазиамида. Изoeлектрические точки мембран составляют 3,0 и 3,3 для DL и HL соответственно. Таким образом, при проведении эксперимента обе мембраны заряжены отрицательно, но мембрана HL имеет более низкое значение дзета-потенциала -4 мВ, чем мембрана DL, для которой это значение составило -14 мВ. Так как значение ζ -потенциала определяется соотношением кислотных и основных групп на поверхности мембраны, можно утверждать, что HL мембрана имеет более высокую плотность аминно-, чем карбоксильных групп в активном слое. Для оценки стабильности свойств мембран в рабочих условиях оба образца были помещены в рабочий раствор на 20 часов, после чего был измерен их ζ -потенциал на 0,001 М растворе KCl (рис. 15.).

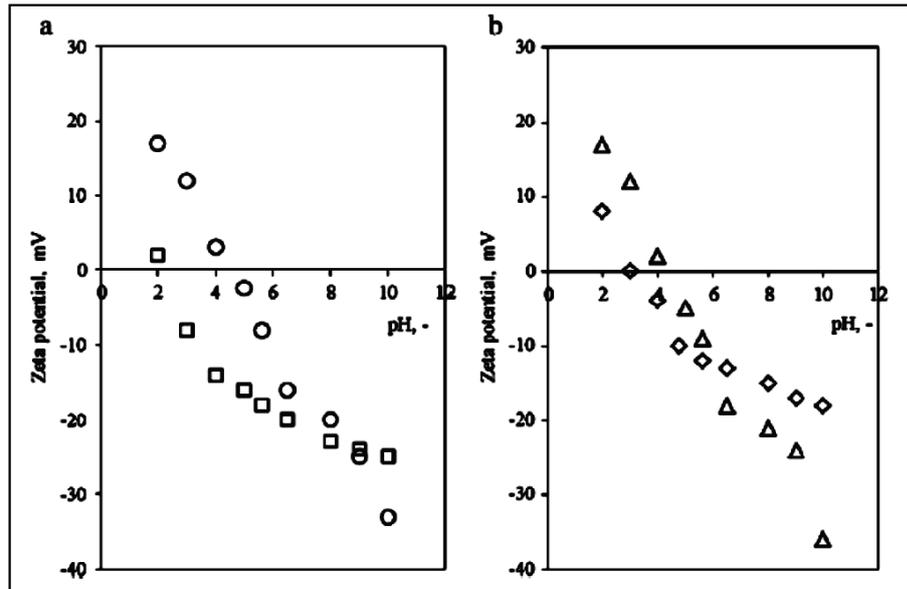


Рис. 15. ζ -потенциал необработанных и обработанных мембран DL (a) и HL (b) при различных величинах pH: \square — необработанная DL мембрана, \circ — DL мембрана после 20 часов в рабочем растворе, \diamond — необработанная HL мембрана, Δ — мембрана после 20 часов в рабочем растворе [61]

Очевидно, что после вымачивания в рабочем солевом растворе произошло изменение ζ -потенциала исследуемых мембран с отрицательного на положительный. Изменение ζ -потенциала связано с изменением заряда поверхности мембран, вызванного адсорбцией компонентов исходного раствора на ее поверхности. Для обеспечения эффективности процесса НФ авторами были протестированы два метода для удаления адсорбированного слоя ионов и регенерации заряда мембран.

Первый метод заключался в обработке загрязненных мембран раствором соляной кислоты. Оказалось, что после проведения эксперимента с рабочим раствором в течение 6 часов и дальнейшей обработки соляной кислотой, поверхность мембраны HL поменяла знак на положительный, DL мембрана оставалась заряженной отрицательно. После проведения эксперимента в течение 20 часов и последующей обработки соляной кислотой DL мембрана все еще оставалась заряженной отрицательно (pH \approx 4) и показывала стабильно высокие значения селективности по Cr(III) \sim 96% и низкие значения по хлорид-иону \sim 8%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что низкая величина pH рабочего раствора и

дальнейшая обработка соляной кислотой привела к увеличению плотности положительнозаряженных групп на поверхности и в порах НФ мембраны марки НЛ.

Такое поведение характерно для полипиперазинамидных мембран. При $pH \approx 4$ протонирование аминогрупп является более выраженным, нежели диссоциация карбоксильных, в результате чего поверхностный заряд становится менее отрицательным. При низких значениях pH аминогруппы став более активными, являются носителями положительных зарядов, создающих центры адсорбции анионов как на поверхности, так и в порах мембраны. А так как плотность аминогрупп выше у мембраны НЛ, то этот тип мембран является более восприимчивым к сорбции анионов, что привело к нестабильной работе мембраны в рабочих условиях.

Кроме того авторы [61] отмечают, что на микрофотографиях поверхности мембраны НЛ были обнаружены явные механические повреждения и микротрещины из-за возможного окисления и гидролиза полиамида, чего не наблюдалось для мембраны марки DL. Очевидно, что применение соляной кислоты для очистки НФ мембран при работе с концентрированными растворами Cr(III), позволяют удалить отложения с поверхности обеих мембран, но не позволяет в полной мере регенерировать поверхностный заряд мембраны НЛ, а делает ее работу нестабильной и восприимчивой к механическим повреждениям.

Второй способ регенерации, предложенный авторами [61], заключается в обработке загрязненной мембраны раствором соляной кислоты с последующей обработкой слабым раствором щелочи. Предложенный способ обработки привел к полному восстановлению отрицательного поверхностного заряда обеих мембран. Также было установлено, что обе мембраны DL и НЛ, характеризуются отрицательным ζ -потенциалом для рабочих технологических условий при $pH \approx 4$, даже после 20 часов работы в концентрированном солевом растворе. Кроме того, подобная процедура очистки приводит к улучшению стабильности исследованных мембран в рабочем растворе. Что особенно важно для мембран типа НЛ, показавших неудовлетворительные результаты при обработке только раствором соляной кислоты. Анализ изображений поверхности мембран показал отсутствие механических

повреждений и свойств структуры: активный слой был равномерным, без каких-либо трещин и течей даже для мембраны HL. Таким образом, комбинация кислотной и щелочной промывки позволяет полностью восстановить низкий поверхностный заряд мембран. Низкий pH кислотной промывки позволяет удалить отложения с поверхности мембраны, но обращает поверхностный заряд и вызывает гидролиз и окисление активного слоя мембран. Дальнейшая обработка щелочным раствором гидроксида натрия восстанавливает низкий поверхностный заряд и значительно увеличивает стабильность работы и механических свойств исследованных НФ мембран.

Подобные тенденции влияния чистящих агентов на свойства мембран GE Osmonics (DK, HL и DL) были изучены в работе [62]. Для исследования были выбраны следующие реагенты: HCl и NaOH, и их комбинации, а также чистящие агенты, которые уже используются в промышленных установках: SDS 0,1% и смесь реагентов: 0,1% ЭДТА, 0,1% тринатрийфосфата и 0,1% триполифосфата натрия.

Оказалось, что при высоких значениях pH смесь реагентов из (рекомендуемая производителем мембран) оказала заметное влияние на ζ -потенциал мембран марок HL и DL по сравнению с другими чистящими средствами. Так мембрана DK, очищенная с помощью смеси реагентов, имела отрицательный заряд во всем исследованном диапазоне pH. Кроме того у мембраны отсутствовала изоэлектрическая точка в отличие от новой мембраны. При низких значениях pH, значения ζ -потенциала загрязненной мембраны DK после очистки с помощью NaOH с последующей обработкой HCl хорошо согласовались с результатами, полученными для новой мембраны. Дзета-потенциал всех мембран очищенных с помощью SDS сместился в отрицательную область во всем диапазоне pH по сравнению с необработанными мембранами. Исследование показало, что чистящее средство SDS имело наибольшее влияние на заряд поверхности всех исследованных мембран. Это связано с природой SDS – данное соединение способно адсорбироваться на поверхности мембраны. Отрицательнозаряженные функциональные группы адсорбированного SDS увеличивают заряд поверхности. Однако степень адсорбции SDS, как отмечают авторы, зависит от свойств селективного слоя мембраны и

концентрации реагента. К тому же такое увеличение заряда не является постоянным и с течением времени величина заряда становится близкой к значению, полученному при комбинации мойки с помощью NaOH в комбинации с HCl.

В работе [63] изучено влияние катионоактивного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) на селективность и заряд поверхности НФ мембраны с селективным слоем из пиперазинамида марки ОПМН-КМЗ (НПП “Аквапор”, г. Владимир).

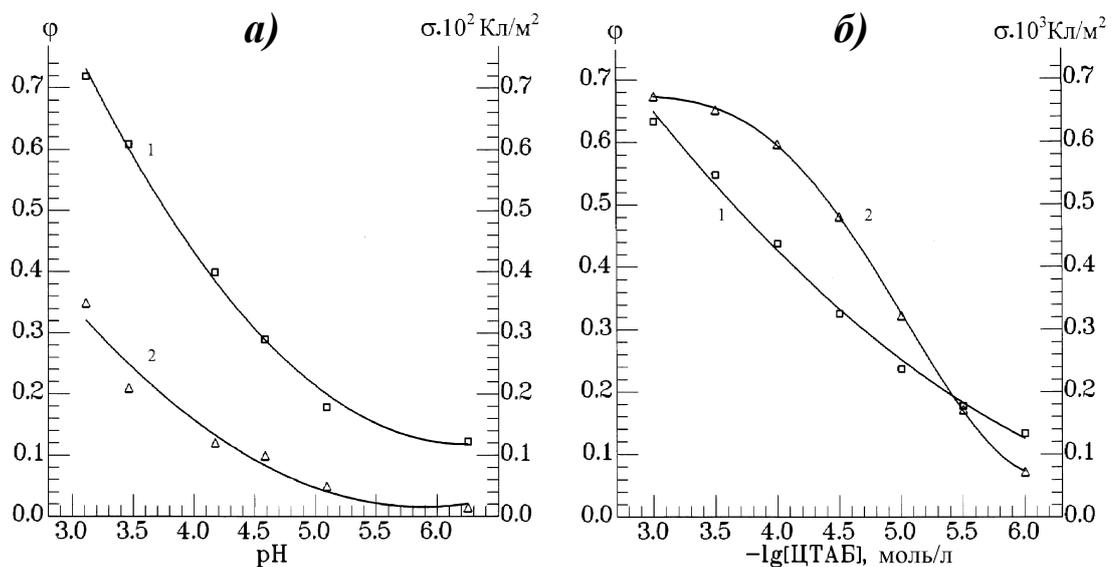


Рис. 16. Зависимости селективности ϕ (кривая 1) и заряда поверхности пор σ (кривая 2) мембраны ОПМН-КМЗ в 0,01N растворе MgCl_2 а) от величины pH; б) концентрации ЦТАБ [63]

Из рис. 16 а) видно, что задержка мембраной электролита зависит от энергетического состояния поверхности пор, а селективность мембраны увеличивается с ростом поверхностного заряда при совпадении знака заряда мембраны и многозарядного иона. При уменьшении величины pH раствора происходит постепенное снижение степени диссоциации карбоксильных групп селективного слоя полимера и одновременная протонизация аминогрупп. В результате чего при определенном значении pH происходит перезарядка поверхности мембраны. Положительно заряженный ион ЦТА⁺ в результате физической адсорбции на поверхности мембраны также перезаряжает ее. Как видно из рис. 16 б) с

повышением концентрации ПАВ в растворе происходит увеличение заряда поверхности мембраны. Таким образом, можно отметить, что присутствие в разделяемом растворе ПАВ оказывает схожее влияние, что и повышение ионной силы раствора.

Адсорбцию различных ПАВ или иных соединений на поверхности активного слоя НФ мембран можно считать методом модификации поверхности с целью улучшения их физико-химических свойств и характеристик разделения. Различные методы модификации поверхности НФ мембран были исследованы в работах [64-66].

Так в работе [66] речь идет о модификации НФ мембраны марки NF2 с селективным слоем из полиамида (Sepro Membranes Inc, USA) три- и тетраалкоксисиланами с помощью метода золь-гель технологии. Оценка свойств поверхности модифицированных мембран производилось с помощью измерения ζ -потенциала на 0,001М растворе KCl при различных величинах pH и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В результате для всех модифицированных силанами мембран были обнаружены значительные изменения химии поверхности по сравнению с необработанной мембраны NF2. Несмотря на то, что все образцы мембран с модифицированной поверхностью показали амфотерное поведение, ζ -потенциал модифицированных мембран существенно отличался от необработанных. Так и значение ИЭТ НФ мембран с покрытием из алкоксисиланов существенно смещается в щелочную область.

Отмечается, что степень изменения поверхностных свойств сильно зависит от вида используемого предшественника. Тем не менее, отмечается, что различия в свойствах мембран с покрытиями, полученными в результате применения различных предшественников, вряд ли связаны с их химической структурой (функциональными группами алкоксисиланов). По микрофотографиям поверхности мембран, полученным с помощью СЭМ авторам удалось установить, что на зарядовые характеристики модифицированных мембран оказывает влияние морфология (размер частиц, распределение по поверхности) предшественников. Отмечается, что

применение таких мембран может быть перспективно для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Авторы [67] предлагают модифицировать поверхность НФ мембран с помощью различных полиэлектролитов с целью повышения плотности заряда и контроля радиуса пор. В работе были исследованы несколько способов нанесения покрытий, таких как статическое и динамическое осаждение, метод «однослойного покрытия» и покрытие «слой за слоем». Отмечается, что подбирая оптимальную величину рН, тип и концентрацию раствора, а также число слоев полиэлектролита можно добиться высокой степени его взаимодействия с мембранной поверхностью, что позволит добиться существенного увеличения селективности и плотности поверхностного заряда мембран, а также стабильности модифицирующего покрытия. Причем, с помощью описанной технологии можно получить положительно заряженные мембраны (мембраны, имеющие положительный заряд при нейтральном значении рН), используя определенный вид полиэлектролита, а также метод его нанесения. Способы получения НФ мембран с положительнозаряженной поверхностью рассмотрены в работе [68].

На кафедре мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева давно ведутся работы по определению влияния основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных и обратноосмотических мембран при очистке от тяжелых металлов.

Так в работе [69] подробно рассмотрено влияние температуры и концентрации ТМ в исходном растворе на удельную производительность и селективность ОО и НФ мембранных модулей. Однако влияние рН исходного раствора изучено не в полной мере. Отмечено лишь, что в диапазоне значений рН исходного раствора 3÷8 отмечается снижение селективности с ростом рН раствора, причем графики зависимости селективности от рН проходят через минимум, который отмечается при значении рН = 5÷6, что возможно объясняется наличием изоэлектрических точек пор мембраны (рис. 17.).

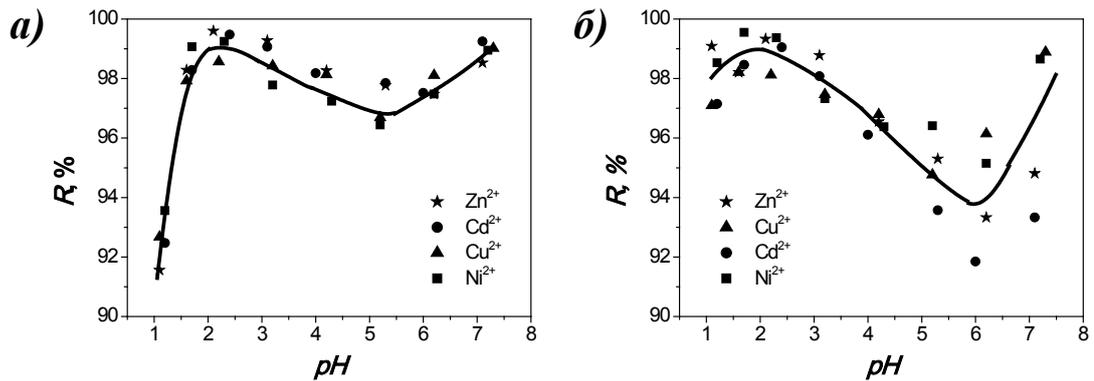


Рис. 17. Влияние величины рН на селективность а) ОО и б) НФ мембран. $T=13,5^{\circ}\text{C}$. Концентрации катионов двухвалентных металлов $C=13\div 16$ мг/л [69]

Далее в работе [70] было подробно изучено влияние ко- и противоионов на характеристики ОО и НФ мембран, описано влияние заряда поверхности на селективность НФ мембран, также автор коснулся рассмотрения влияния рН разделяемого раствора на селективность. Обнаружено, что как для ОО, так и для НФ мембран характерно наличие минимума селективности при определенном значении рН исходного раствора (рис. 18.).

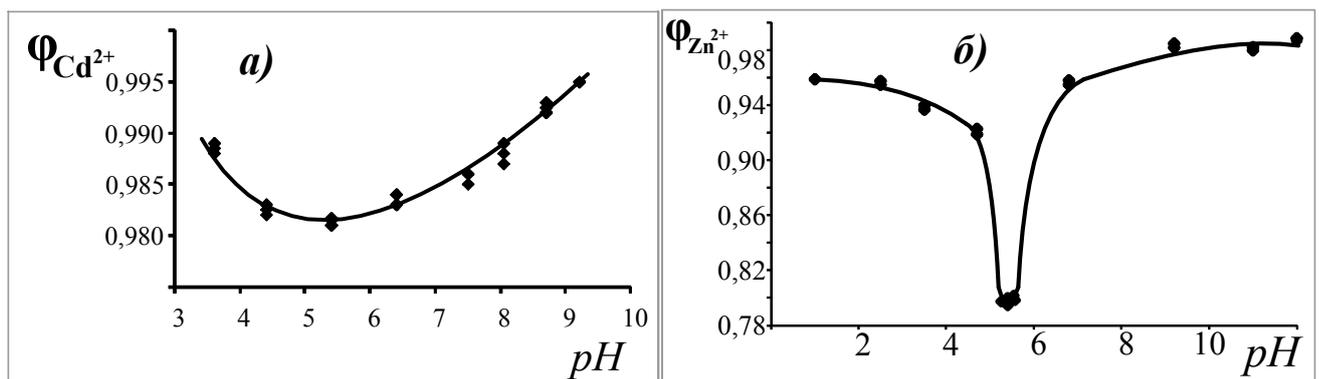


Рис. 18. Влияние величины рН на селективность а) ОО и б) НФ мембран. $T=23^{\circ}\text{C}$. Концентрации катионов двухвалентных металлов $C=10$ мг/л [70]

Автором было показано наличие минимума селективности при очистке от катионов цинка в процессе НФ при значении $pH \approx 5,4$, при очистке от катионов кадмия в ОО – при $pH \approx 5,5$. Что согласуется с данными, представленными в работе [69].

1.3. Выводы из литературного обзора

Исходя из данных, представленных в литературном обзоре, очевидно, что процесс НФ привлекает все большее внимание исследователей и технологов.

С увеличением числа публикаций постепенно увеличивается количество информации о механизме нанофильтрационного разделения. Это связано с накоплением экспериментальных данных и разработкой теоретических моделей для описания механизма селективности нанофильтрации.

Совершенно очевидно, что НФ представляет собой отдельный вид баромембранных процессов и не может быть названа разновидностью обратного осмоса с использованием мембран с большим размером пор.

Показано, что ключевым отличием НФ от процесса обратного осмоса является наличие на поверхности мембран активных заряженных функциональных групп, диссоциирующих при контакте с разделяемым раствором. Наличие этих заряженных групп обуславливает преобладание электростатической составляющей механизма разделения над диффузионной и конвективной.

Благодаря свойству амфотерности полимеров селективного слоя (в основном полиамидов) НФ мембран одним из основных регулирующих технологических параметров является величина pH исходного раствора.

Показано, что ИЭТ мембран с селективными слоями из полиамидов, как правило, отмечается при величинах $pH = 4 \div 5$, т.е. происходит перезарядка их поверхности. Для определения ИЭТ НФ мембран используется метод измерения ζ -потенциала на $0,001 \div 0,01$ М растворе KCl при различных величинах pH . Вблизи ИЭТ также отмечается снижение селективности мембран по исследуемым электролитам.

Еще одним фактором, оказывающим непосредственное влияние на характеристики НФ разделения, является состав и концентрация разделяемого раствора. При контакте мембраны с разделяемым раствором электролита с высокой исходной концентрацией происходит адсорбция ионов растворенного вещества на мембранной поверхности, и, как следствие, экранирование заряда мембраны. Причем в присутствии в растворе двухвалентных ионов происходит их неэквивалентная сорбция и перекрытие поверхностного заряда, в результате чего может произойти перезарядка поверхности мембраны. Для обоснования этого факта также используют метод измерения ζ -потенциала при различных концентрациях исходного раствора.

Недостатком метода измерения ζ -потенциала для определения электроповерхностных свойств мембран является то, что исследования проводят на образце мембраны, что не является достаточным и обоснованным для перенесения полученных закономерностей на мембранный модуль.

Поэтому для однозначного утверждения о влиянии величины рН на селективность НФ мембран необходимо связать данные о ИЭТ, полученные для образца мембраны, с данными о селективности самого мембранного модуля.

В результате адсорбции компонентов разделяемого раствора с течением времени может происходить изменение свойств поверхности мембраны и снижение характеристик разделения. Показано, что рассмотренные в литературном обзоре методы регенерации поверхностного заряда могут быть успешно использованы для устранения этой проблемы.

Из ранее полученных на кафедре мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева данных, очевидно, что величина рН оказывает значительное влияние на селективность мембран, как ОО, так и НФ. Причем, эффект снижения селективности более выражен в процессе нанофильтрации. Очевидно, что в процессе ОО так же происходит образование ДЭС на поверхности мембраны, вызванное различными скоростями проникновения ионов в слой связанной воды у поверхности мембраны.

Но влияние такого слоя на общую задерживающую способность гораздо меньше, чем в случае НФ.

В настоящей работе исследованы особенности механизма НФ разделения, а также установлены управляющие факторы: величина рН и концентрация исходного раствора, оказывающие влияние на характеристики разделения.

С помощью метода измерения ζ -потенциала определены точка нулевого заряда и изоэлектрические точки образца НФ мембраны при очистке от катионов тяжелых металлов. Исследованы влияние величины рН исходного раствора и его концентрации на селективные свойства мембраны.

Для установления взаимосвязи полученных для образца мембраны ИЭТ исследована зависимость селективности НФ модуля по солям тяжелых металлов от величины рН исходного раствора. Также исследовано влияние температуры и концентрации исходного раствора на точки минимума селективности мембранного НФ модуля.

Так как поверхность НФ мембраны имеет определенный заряд, то взаимодействие ион-поверхность мембраны выражено значительно сильнее. Для демонстрации этого факта все эксперименты проведены как на ОО, так и на НФ мембранных модулях.

С целью демонстрации практического применения процесса НФ исследована ее эффективность при очистке модельного раствора промывной ванны гальванического предприятия.

2. Материалы и методы исследования

2.1. Технологическая схема и принцип действия установки для изучения процессов ОО и НФ

Влияние технологических параметров на характеристики процессов ОО и НФ исследовали на установке, схема которой представлена на рис. 19.

Исходный раствор, расход и давление которого регулируются вентилями BP_1 и BP_2 , насосом H подается из емкости $E1$ для очистки от взвешенных частиц на механические фильтры патронного типа $\Phi 1$ и $\Phi 2$ с тонкостью фильтрации в 10 и 5 мкм соответственно. Далее очищенный от взвешенных частиц раствор подается на мембранные аппараты $MA1$ и $MA2$, на основе НФ и ОО рулонных элементов, где исходный поток разделяется на пермеат и концентрат. Концентрат ОО и НФ смешиваются и вместе с пермеатом направляются в емкость $E1$.

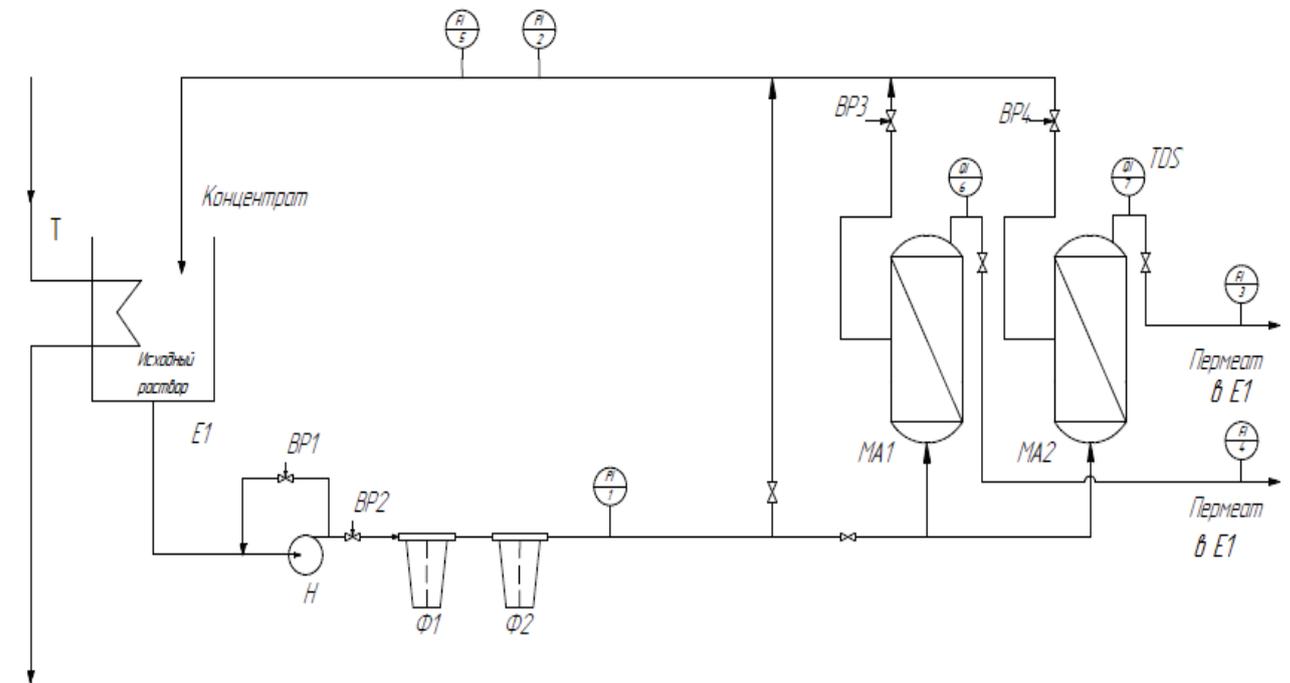


Рис. 19. Принципиальная схема установки ОО и НФ

Давление на входе и выходе из мембранных аппаратов измеряются манометрами 1 и 2 соответственно. Расходы пермеата и концентрата определяются

ротаметрами 3, 4 и 5. Общее солесодержание пермеата измеряется с помощью кондуктометра, оснащенного двумя датчиками проводимости 6 и 7, использующего алгоритм пересчета единиц электропроводности в единицы концентрации (TDS). Постоянная температура раствора в емкости Е1 поддерживается с помощью погружного теплообменника Т. Внешний вид установки приведен на рис. 20.



Рис. 20. Внешний вид установки ОО и НФ

2.2. Методика проведения эксперимента по изучению влияния рН на основные характеристики ОО и НФ мембран

Эксперимент проводили на модельных растворах солей двухвалентных металлов, с концентрацией 10 мг/л по катиону. Растворы готовили путем добавления в емкость Е1, заполненной предварительно полученной ОО водой, точно отмеренной на аналитических весах навески соли двухвалентного металла. Затем для достижения стационарного режима при включенном насосе Н установка работала в режиме циркуляции около 20 минут. После проводили отбор проб исходного раствора и

пермеата ОО и НФ. В каждой пробе измеряли такие показатели, как концентрация металла и рН среды. При каждом отборе проб так же вели измерение удельной производительности и температуры.

Изменение рН исходного раствора проводили путем пошагового добавления к исходному раствору либо кислоты (HCl), либо щелочи (NaOH). Таким образом, эксперимент для каждой соли состоял из 2 стадий: 1) изменение рН в кислую область, 2) изменение рН в щелочную область.

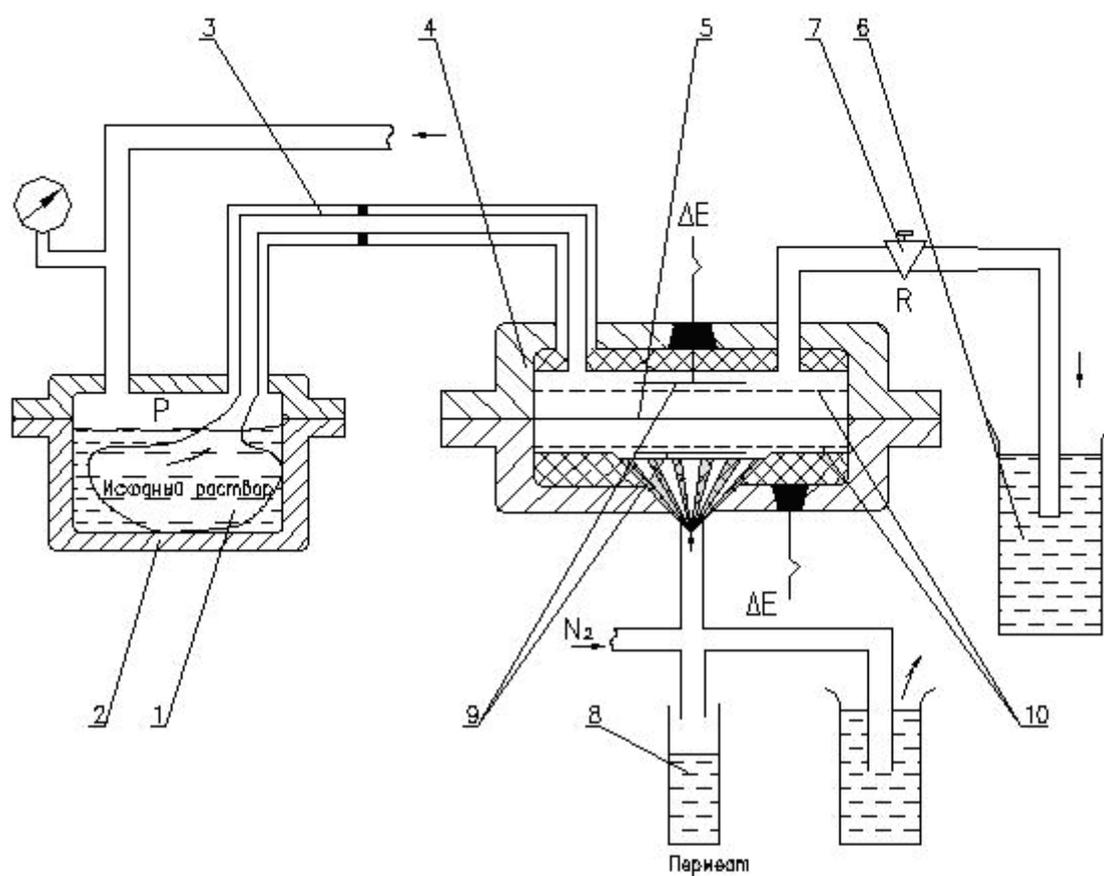
После проведения эксперимента проводили обработку мембранных модулей растворами соляной кислоты и гидроксида натрия, после чего модули промывали дистиллированной водой.

2.3. Описание установки и методика измерения электроповерхностных свойств НФ мембраны

Исследования проводили на установке лаборатории тонких слоев жидкостей ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина при деятельном участии научного сотрудника, к.х.н. К.Г. Саббатовского.

Схематически установка представлена на рис. 21. [71].

В начале эксперимента исходный раствор заливали в емкость **1**, расположенную в корпусе **2**. Необходимое рабочее давление создавали при помощи сжатого азота, подаваемого из баллона. Рабочее давление регистрируется с помощью манометра **Р**. Исходный раствор по трубопроводу **3** поступал в мембранную ячейку **4**, где расположена НФ мембрана **5**. После стадии мембранного разделения концентрат «сбрасывали» в емкость **6** через вентиль **7**. Пермеат же собирали в сосуд **8**, через который прокачивали пары азота из сосуда Дьюара. Это позволяло избежать изменения величины рН раствора за счет контакта пермеата с углекислым газом атмосферы.



- 1 — емкость
- 2 — корпус
- 3 — трубопровод
- 4 — мембранная ячейка
- 5 — НФ мембрана
- 6 — емкость концентрата
- 7 — вентиль
- 8 — сосуд для пермеата
- 9 — хлорсеребряные электроды
- 10 — платиновые электроды

Рис. 21. Схематический вид установки для измерения электроповерхностных свойств НФ мембраны [71]

Для измерения потенциала течения использовали хлорсеребряные электроды **9**; электропроводность раствора измеряли при помощи пары платиновых электродов **10**, которые соединены между собой сетками из графитового волокна, прижатыми сверху и снизу к поверхности мембраны. Измерения вели с помощью моста переменного тока при частоте 100 Гц (для исключения влияния поляризации электродов).

Образец мембраны помещали в тефлоновый корпус, который был отделен от металлического корпуса **4**, что позволяло исключить его влияние на потенциал течения и сопротивление. Также это позволяло работать с низкими концентрациями исходных растворов.

Эксперименты проводили, используя образцы наночистотной мембраны, вырезанные из модуля ЭРН-Б-45-350.

Перед началом работы исследуемый образец площадью 22 см² выдерживали в тридистиллированной воде, а затем помещали в ячейку. После чего вся система промывалась тридистиллированной водой при различных перепадах давления. Все эксперименты с растворами электролитов проводили при перепаде давления $\Delta P = 8$ атм.

Для проведения экспериментов были приготовлены водные растворы хлоридов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} с различными концентрациями от 0,1 до 30 мг-экв/л, а также сантиметлярный раствор KCl (0,01M). Все растворы готовили на тридистилляте воды с рН=6,5.

Изменение величины рН растворов проводили с помощью HCl.

2.4. Методика анализа концентрации металлов, нитрат-ионов и измерения рН и температуры

Анализ концентрации металлов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Концентрацию тяжелых металлов, таких как Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} в исследуемых образцах измеряли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра «КВАНТ-2А»

с плазменным атомизатором производства ООО «КОРТЭК» (погрешность измерения $\pm 0,001$ мг/л). Измерения проводили в лаборатории атомно-абсорбционной спектроскопии Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева РХТУ.

Метод основан на поглощении ультрафиолетового или видимого излучения атомами газа. Для перевода пробы в газообразное атомное состояние, ее впрыскивают в пламя. В качестве источника излучения применяют лампу с полым катодом из определяемого металла. Интервал длин волн спектральной линии, испускаемой источником света, и линии поглощения того же самого элемента в пламени очень узок, порядка 0,001 нм, поэтому мешающее поглощение других элементов практически не сказывается на результатах анализа.

Измеряемой величиной, несущей информацию о концентрации анализируемых атомов металлов, является оптическая плотность пламени, определяемая в узком спектральном диапазоне на линии атомного поглощения. Длины волн атомного поглощения и границы концентраций металлов, оптимальных для определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Длины волн атомного поглощения и границы оптимальных концентраций металлов.

Металл	Длина волны, нм	Границы оптимальной концентрации, мг/л
Cd	228,8	0,05–2
Co	240,7	0,5–10
Cu	324,7	0,2–10
Ni	232,0	0,3–10
Zn	213,9	0,05–2

В качестве горючего газа использовали пропан, а в качестве окислителя – воздух. Температура пламени такой смеси составляет 2200-2400 °С.

Комплексонометрическое титрование. Концентрацию катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} определяли с помощью комплексонометрического титрования в соответствии с ГОСТ Р 52407-2005 «Вода питьевая. Методы определения жесткости» [73]. Методика основана на образовании комплексных соединений катионов щелочноземельных металлов с трилоном Б. Определение проводили титрованием пробы раствором трилона Б при $\text{pH}=10$ в присутствии индикатора. Наименьшая определяемая жесткость пробы – $0,1$ °Ж.

Анализ концентрации нитрат-ионов. Концентрацию нитрат-ионов определяли колориметрическим методом с салициловокислым натрием в соответствии с ГОСТ 18826-73 «Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов» [74]. Метод основан на реакции нитратов с салициловокислым натрием в присутствии серной кислоты с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет. Чувствительность метода $0,1$ мг/дм³ нитратного азота. Для построения калибровочного графика (рис. 22.) были приготовлены стандартные растворы с содержанием нитратного азота $0,5$; $1,0$; $2,0$; $3,0$ мг/дм³ соответственно. Оптическую плотность окрашенных растворов измеряли с помощью электрофотоколориметра, используя фиолетовый светофильтр ($417,4$ нм) и кюветы с толщиной рабочего слоя $1-5$ см. Сравнение интенсивности окраски исследуемой пробы проводили фотометрическим методом – из найденных значений оптической плотности вычитали оптическую плотность нулевой пробы и по калибровочному графику находили содержание нитратов.

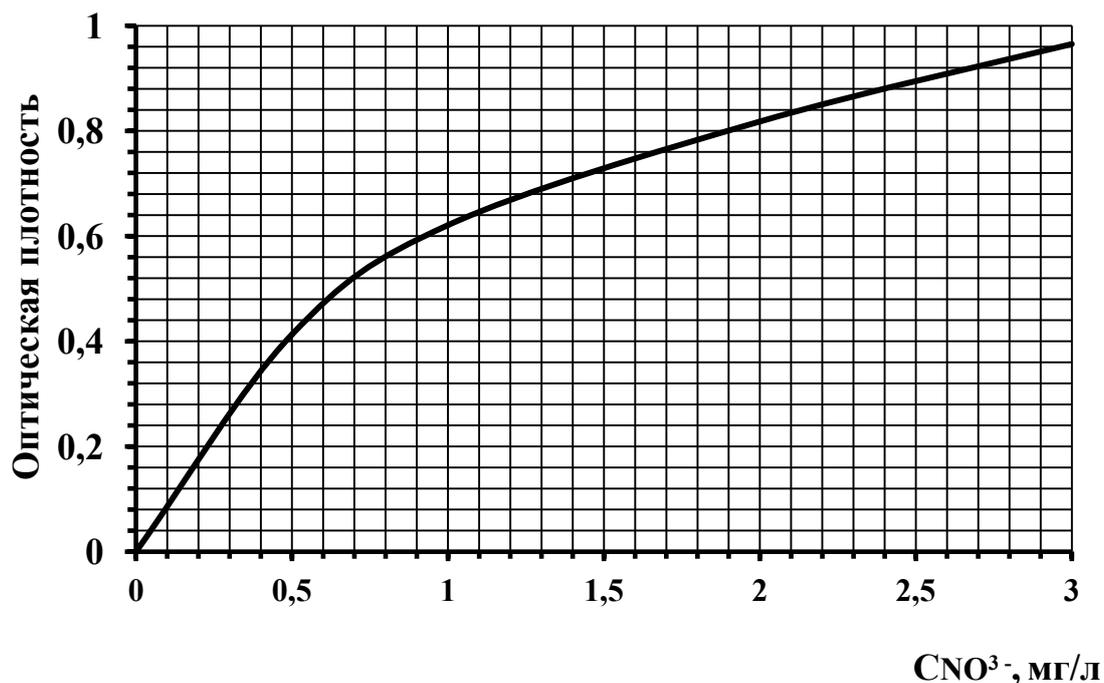


Рис. 22. Калибровочная кривая для определения содержания нитрат-ионов

Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на фотометре фотоэлектрическом марки КФК ЗКМ, внешний вид которого представлен на рис. 23.

Фотометр является настольным оптическим однолучевым прибором, работающим в видимой области спектра (325-1000 нм). Фотометр состоит из пяти частей:

- галогенная лампа – источник света;
- монохроматор (дифракционная решетка для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн);
- кюветное отделение, служащее для размещения проб и калибровочных растворов;
- детектор для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
- цифровой дисплей для индикации показаний оптической плотности и пропускания.



Рис. 23. Внешний вид фотометра фотоэлектрического марки КФК 3КМ

Определение величины рН. Водородный показатель (рН) измеряли с помощью рН-метра РНТ-028 производства «Kelilong, Inc.» (рис. 24), оснащенного выносными профессиональными электродами (рН-электрод стеклянный – электролит КСl (гель), электрод сравнения AgCl) и встроенным сенсором для автоматической компенсации температуры (от 0 до 50°C). Погрешность измерения $\pm 0,05$ рН.



Рис. 24. Внешний вид рН-метра РНТ-028 «Kelilong, Inc.»

Температуру измеряли ртутным термометром (точность измерения $(\pm 0,2$ °C).

2.5. Использованные реагенты и материалы

Химические реактивы

В работе исследовали следующие катионы двухвалентных металлов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , взятые в виде солей: хлоридов, нитратов и сульфатов. Также использовали хлорид калия, гидроксид натрия, хлорид аммония, азотнокислый калий, аммиак водный 25 %-ый, трилон Б, индикатор хромовый темно-синий кислотный, спирт этиловый технический, салициловокислый натрий $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$, хлороформ, азотную, серную и соляную кислоты. Все использованные реактивы по классификации химических реактивов по чистоте соответствовали категории не ниже «ч».

Мембранные модули

Исследования проводили на следующих мембранах и мембранных модулях:

- **ОО модуль** – модель **Desal TFM-75 NT**, производитель GE Osmonics, США.

Технические характеристики: площадь мембраны $0,4 \text{ м}^2$, высота напорного канала $0,5 \text{ мм}$, материал селективного слоя – полиамид.

Рабочие характеристики при температуре 25°C и доле отбора 15%: селективность по раствору NaCl с концентрацией 500 мг/л при давлении $4,5 \text{ бар}$ ~ 96% , удельная производительность по дистиллированной воде $6 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{бар})$.

- **НФ модуль** – модель **ЭРН-Б-45-350**, производитель ЗАО НТЦ «Владипор» г. Владимир, Россия.

Технические характеристики: изготовлен на основе НФ мембраны ОПМН-П; площадь мембраны $0,25 \div 0,3 \text{ м}^2$, высота напорного канала $0,6 \text{ мм}$, материал селективного слоя – пиперазинамид.

Условия эксплуатации: рабочее давление – $0,8 \text{ МПа}$, рабочий диапазон pH от 2 до 12, максимальная температура – 55°C .

Рабочие характеристики при температуре 25⁰С и доле отбора 15%:
селективность по 0,2% MgSO₄ – не менее 90%, по 0,15% NaCl – не менее 55%;
удельная производительность по дистиллированной воде не менее 6,5 л/(м²·час·бар).

3. Результаты и их обсуждение

Исследование влияния величины рН и концентрации исходного раствора на характеристики ОО и НФ мембран

Не вызывает сомнения, что величина рН оказывает значительное влияние на характеристики разделения мембран, в особенности нанофильтрационных. Поверхность НФ мембран амфотерна, и может быть заряжена как положительно, так и отрицательно, в зависимости от рН раствора, с которым она контактирует. Согласно данным, полученным в работах [63, 74], селективный слой исследуемой НФ мембраны, производства ЗАО НТЦ «Владипор», состоит из пиперазинамида, образованного поликонденсацией пиперазина и тримезоилхлорида в присутствии бензойной кислоты. Подобный класс материалов имеет ионогенные группы, поэтому, будучи помещенной в водный раствор, при значении рН близким к нейтральным, такая мембрана приобретает отрицательный заряд за счет диссоциации карбоксильных групп полимера (рис. 25).

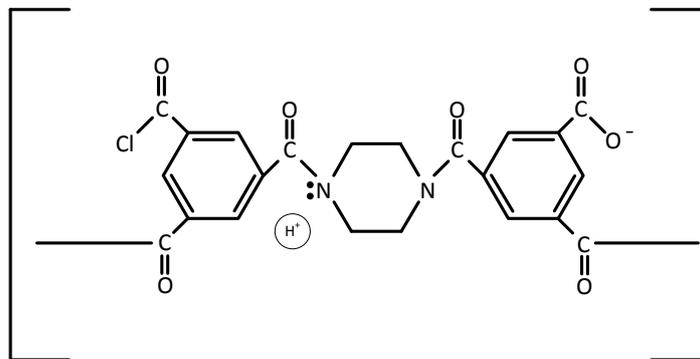


Рис. 25. Структурное звено полиамида, образованного поликонденсацией пиперазина и тримезоилхлорида

Образование ДЭС на поверхности мембраны при очистке от электролитов можно описать как с позиций капиллярно-фильтрационной модели селективной проницаемости, так и с позиций электростатического механизма. Согласно капиллярно-фильтрационной модели при разделении растворов электролитов

образование ДЭС происходит из-за различия теплот гидратации катиона и аниона. Стоит отметить, что в случае разделения растворов сильных электролитов, теплота гидратации катиона всегда больше, чем аниона (см. табл. в приложении 9). При условии равенства валентности ионов потенциалопределяющими являются анионы за счет преимущественного проникновения через мембрану; а противоионами – катионы [11]. Такое строение ДЭС наблюдается для всех незаряженных мембран, главным образом для ОО, при разделении бинарных растворов электролитов.

Если рассматривать структуру ДЭС, образующегося по электростатическому механизму, то необходимо учитывать собственный заряд мембраны. Как уже было отмечено, при контакте НФ мембраны с водой на границе раздела фаз «мембрана-раствор» формируется двойной электрический слой: при нейтральных значениях рН остатки карбоксильных групп полимера $-\text{COO}^-$ являются потенциалопределяющими ионами, катионы – противоионами, а коионами – анионы. К тому же при образовании ДЭС отмечается специфическая адсорбция ПИ (катионов) на поверхности мембраны. Адсорбционный слой противоионов формируется в результате электростатического (кулоновского) взаимодействия с ПОИ – остатками карбоксильных групп полимера и адсорбционного (ванн-дер-ваальсового) взаимодействия с поверхностью.

Кроме того, на поверхности и внутри пор НФ мембраны находится слой связанной воды, как и в случае ОО. И все закономерности влияния этого слоя на проницаемость мембраны будут справедливы и для нанофильтрации. Взаимодействие этих двух факторов: образование ДЭС по электростатическому механизму, и наличие слоя связанной воды в межфазном слое (механизм селективной проницаемости), ведет к усложнению механизма разделения НФ, по сравнению с ОО и является ключевым фактором в различии характеристик этих двух процессов.

Если рассматривать систему «НФ мембрана – раствор электролита» при различных значениях величины рН, то здесь можно наблюдать различные эффекты, такие как перезарядка поверхности мембраны, смещение изоэлектрической точки и др. Рассмотрению этих эффектов посвящена часть данной работы.

3.1. Исследование электроповерхностных свойств образца НФ мембраны

3.1.1. Исследование влияния величины рН и концентрации разделяемого раствора на электроповерхностные свойства НФ мембраны при разделении электролитов типа 1-1 и 2-1

Для более полной интерпретации экспериментальных данных необходимо непосредственно исследовать изменение зарядовых характеристик НФ мембраны – таких как заряд поверхности и потенциал течения. Для исключения влияния сорбции двухзарядных катионов на величину заряда была определена точка «нулевого заряда» мембраны [49].

Образец мембраны помещали в ячейку со встроенными электродами (рис. 21 п. 2.3), затем, при заданном давлении, определяли потенциал течения, возникающий вследствие увлечения потоком жидкости диффузной части двойного электрического слоя. По стандартной методике [48, 63] точка нулевого заряда определяется с использованием водного раствора электролита типа 1-1 (0,01М КСl), так как известно, что с увеличением величины заряда иона, возрастает его потенциал сорбции. Результаты эксперимента представлены на рис. 26.

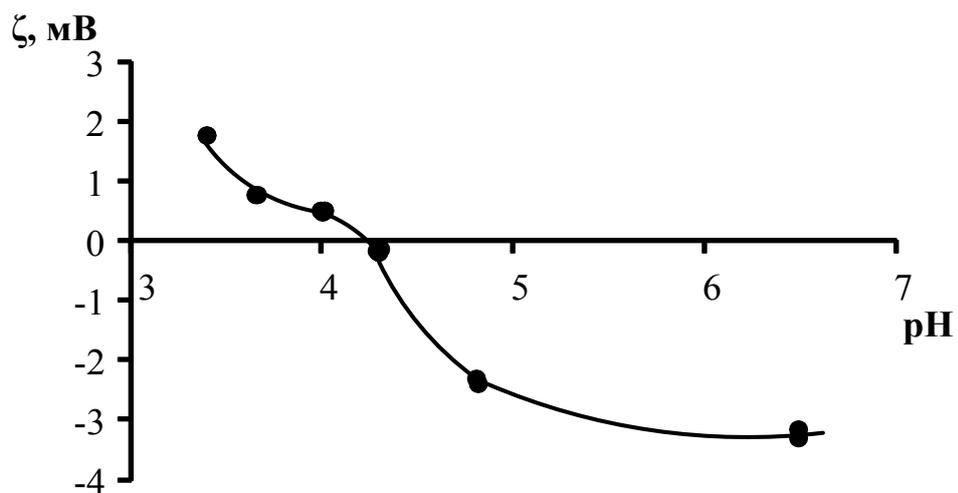


Рис. 26. Зависимость ζ-потенциала от величины рН исходного раствора с использованием 0,01М водного раствора КСl. $pH_{ТНЗ} \approx 4,3$

Как видно из рис. 26 потенциал течения меняет знак при $\text{pH} \approx 4,3$. Это и есть точка нулевого заряда мембраны. При данном значении pH отрицательные и положительные заряды на поверхности и внутри пор мембраны скомпенсированы.

При работе с электролитами типа 2-1 характеристикой разделения в системе «мембрана-раствор» является изоэлектрическая точка, которая отличается от точки нулевого заряда. В ИЭТ скомпенсированы как заряды функциональных групп селективного слоя, так и заряды сорбированных на мембране катионов. Поэтому, далее были исследованы зависимости потенциала течения при НФ разделении водных растворов солей двухвалентных металлов (электролиты типа 2-1). В качестве солей были выбраны хлориды Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} . Эксперимент проводился по вышеописанной методике при следующих концентрациях исходного раствора 0,3; 1,0; 3,0; 10 мг-экв/л для каждого катиона. В результате были определены изоэлектрические точки исследованной мембраны при очистке от катионов металлов.

На рис. 27 приведены результаты эксперимента для хлорида цинка при исходной концентрации раствора 0,3 мг-экв/л. Видно, что перезарядка мембраны происходит при значении $\text{pH} \approx 4,1$, что незначительно отличается от значения pH точки нулевого заряда мембраны. Вероятно, что при данной концентрации (~ 10 мг/л) двухзарядный катион цинка не сорбируется на поверхности мембраны в такой степени, чтобы создать избыточный положительный заряд (на ее поверхности). В том же диапазоне значений величины pH можно отметить и снижение селективности мембраны рис. 27 б. Как видно из графика, при $\text{pH} \approx 4,6$ отмечается минимум селективности мембраны по катиону цинка, вызванный перезарядкой ее поверхности при данных значениях величины pH .

В результате эксперимента, кроме того, было отмечено повышение величины pH пермеата по сравнению со значением pH исходного раствора (рис. 27 в). Очевидно, что в процессе разделения на поверхности и внутри пор НФ мембраны возникает прочный ДЭС, ионы H^+ «отталкиваются» от поверхности мембраны и задерживаются ею, поэтому пермеат становится более щелочным.

Еще одна возможная причина повышенного рН пермеата НФ может быть связана с соблюдением правила электронейтральности раствора. Возможно, что селективность НФ мембраны по анионам хлора выше, чем по катиону металла, и для компенсации избытка катионов в пермеат переходят ионы OH^- . А это, в свою очередь, вызывает повышение значения рН пермеата по сравнению с исходным раствором.

Аналогичные зависимости были получены для остальных концентраций исходного раствора. Графики зависимостей представлены в **приложении 1**.

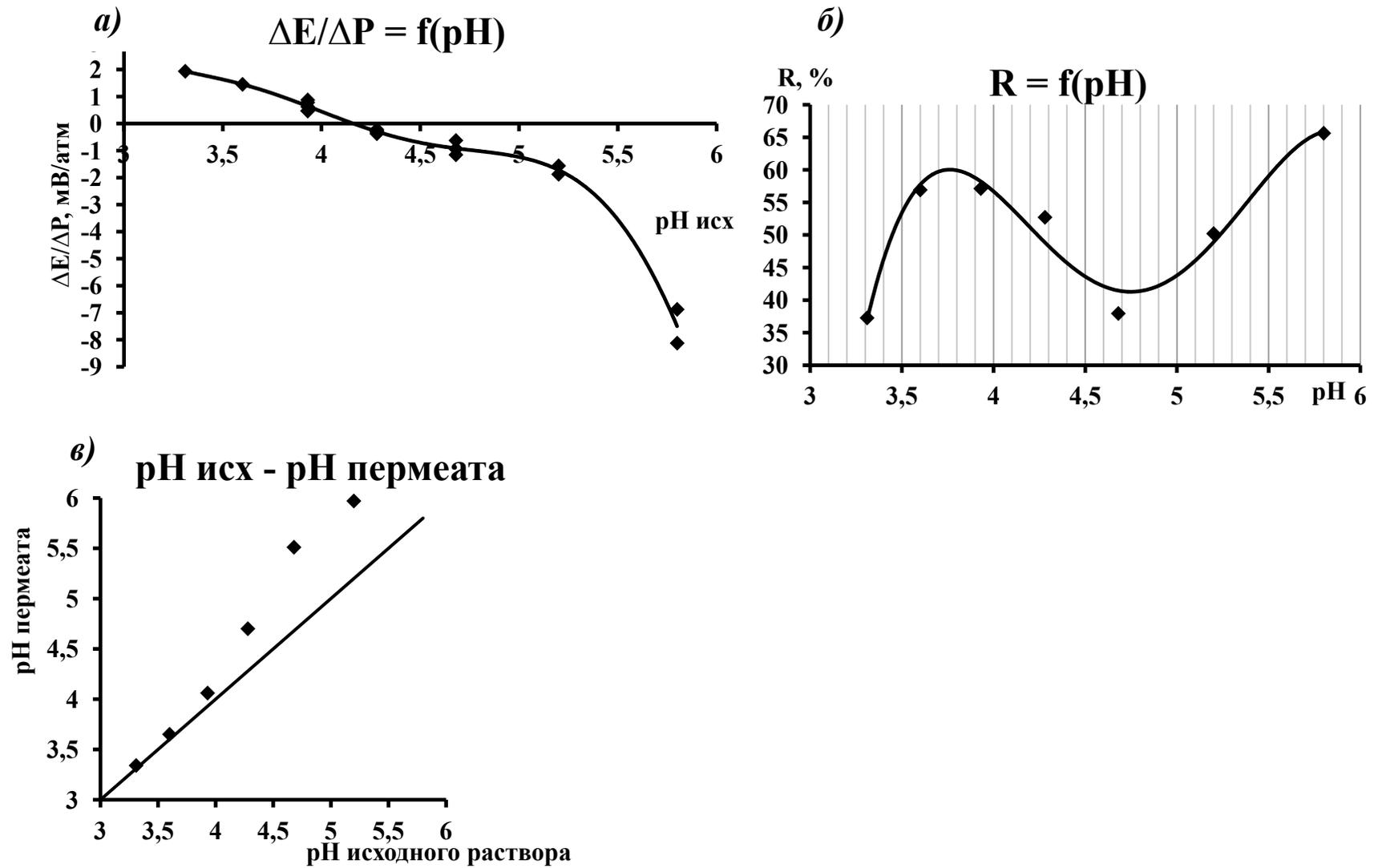


Рис. 27. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R , в) pH пермеата от величины pH исходного раствора.

Исходная концентрация 0,3 мг-экв/л ZnCl_2

Рассмотрим далее зависимости потенциала течения от значения рН исходного раствора при различных исходных концентрациях раствора (рис. 28).

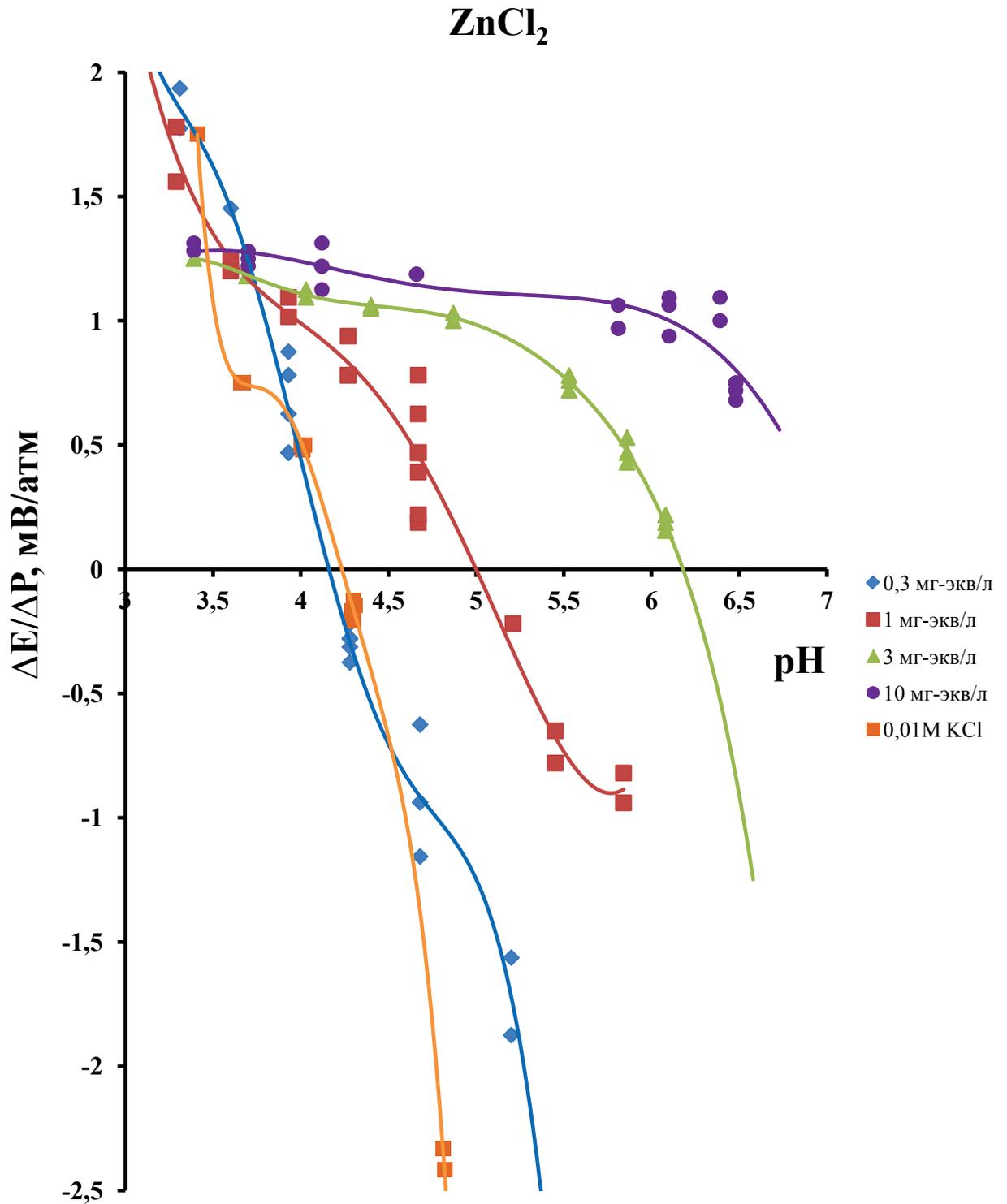


Рис. 28. Зависимость ζ -потенциала от величины рН исходного раствора при различных исходных концентрациях ZnCl₂

Из представленных данных видно, что при повышении исходной концентрации катиона цинка в растворе происходит сдвиг ИЭТ мембраны в сторону щелочной области рН.

Так при исходной концентрации раствора 0,3 мг-экв/л $pH_{ИЭТ} \approx 4,1$, а при увеличении исходной концентрации в 10 раз (3 мг-экв/л) перезарядка отмечается уже при $pH \approx 6,2$.

Этот эффект можно объяснить способностью многозарядных катионов «сорбироваться» на поверхности материала мембраны [49]. При контакте разделяемого раствора с поверхностью мембраны происходит образование ДЭС, в котором потенциалопределяющими ионами являются активные центры мембраны (остатки карбоксильных групп), заряженные отрицательно, а противоионами – катионы цинка.

При увеличении концентрации катионов в исходном растворе происходит, так называемая, «неэквивалентная» сорбция катионов на поверхности мембраны – двухзарядные катионы цинка помимо образования ДЭС с отрицательно заряженным селективным слоем мембраны (обуловленным диссоциацией карбоксильных групп полимера), начинают сорбироваться на поверхности мембраны, тем самым увеличивая её положительный заряд. В результате, на поверхности мембраны возникают дополнительные центры, несущие положительный заряд; образуется комплекс «материал мембраны - катионы цинка».

Таким образом, чем больше концентрация катионов в растворе, тем значительнее их взаимосвязь с материалом мембраны, и тем больше величина заряда комплекса «материал мембраны - катионы цинка», и тем дальше ИЭТ смещается в сторону щелочной области. Так при концентрации 10 мг-экв/л перезарядка не происходит даже при $pH=6,5$, что соответствует началу осаждения гидроксида цинка.

Что касается зависимости селективности образца НФ мембраны от величины рН исходного раствора при более высоких исходных концентрациях соли, то тут не прослеживается четкой однозначной зависимости. При исходных концентрациях

катионов двухвалентных металлов выше 1 мг-экв/л минимум селективности может наблюдаться при значениях pH близких к ИЭТ, а может и не проявляться вовсе.

Аналогичные зависимости были получены и для хлорида никеля и магния (рис. 29). При увеличении исходной концентрации раствора ИЭТ смещалась в более щелочную область. Данные о положении ИЭТ мембраны при различных исходных концентрациях раствора представлены в таблице 1.

Таблица 2.

Зависимость $pH_{ИЭТ}$ НФ мембраны от концентрации водных растворов $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $MgCl_2$.

Концентрация Кат²⁺, мг-экв/л	$pH_{ИЭТ} Zn^{2+}$	$pH_{ИЭТ} Ni^{2+}$	$pH_{ИЭТ} Mg^{2+}$
0,3	4,1	4,1	3,6
1,0	5,1	5,1	4,8
3,0	6,2	<i>Не наблюдается</i>	<i>Не наблюдается</i>
10,0	<i>Не наблюдается</i>	<i>Не наблюдается</i>	<i>Не наблюдается</i>

a)

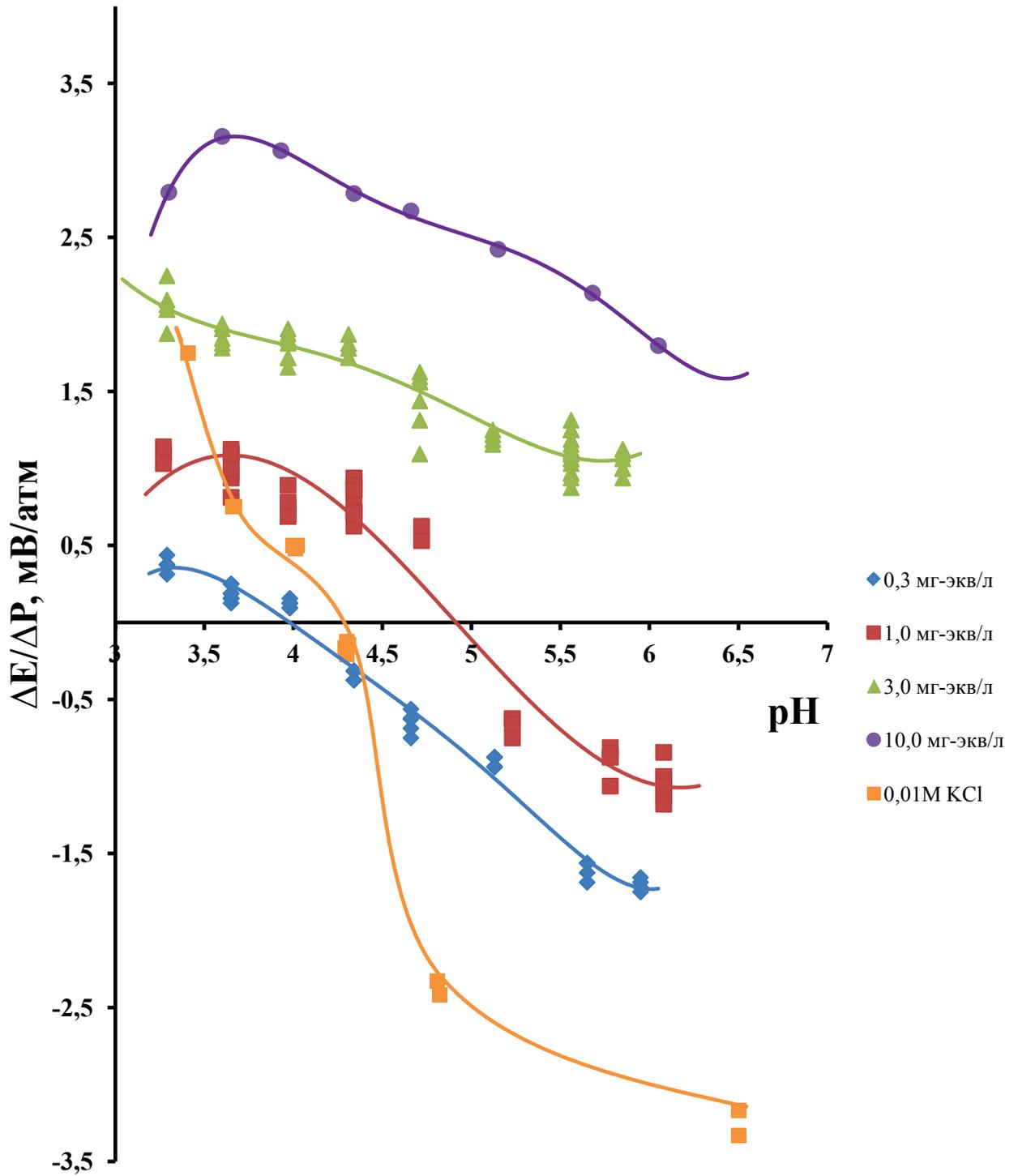
 NiCl_2 

Рис. 29. Зависимость ζ -потенциала от величины pH исходного раствора при различных исходных концентрациях а) NiCl_2 , б) MgCl_2

б)

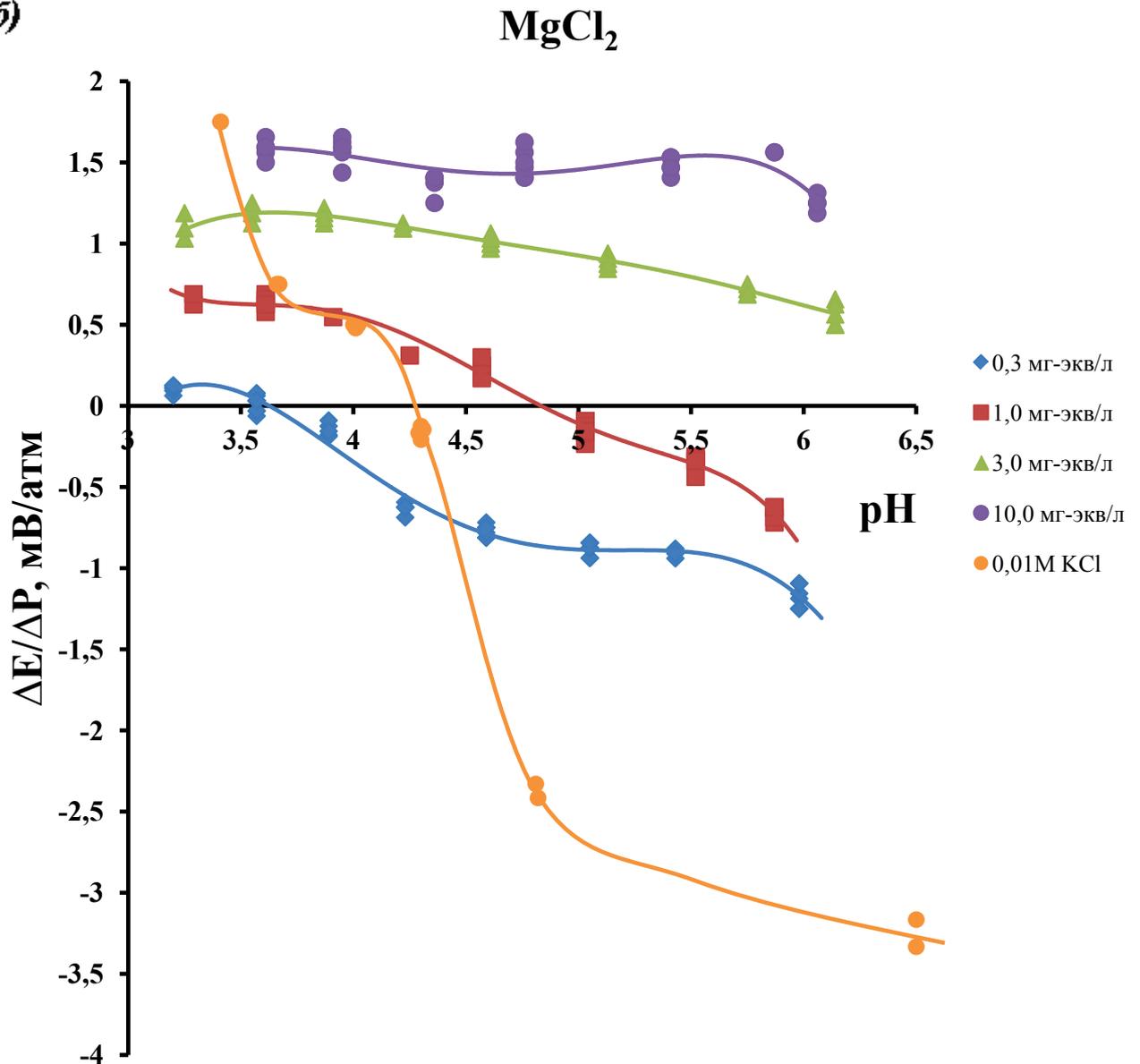


Рис. 29. (продолжение)

Зависимости селективности и величины рН пермеата для хлорида никеля представлены в **приложении 2**, а для хлорида магния в **приложении 3**.

3.1.2. Исследование влияния концентрации электролитов типа 2-1 на электроповерхностные свойства НФ мембраны

Далее были проведены эксперименты по изучению зависимости ζ -потенциала НФ мембраны от концентрации электролита (рис. 30.).

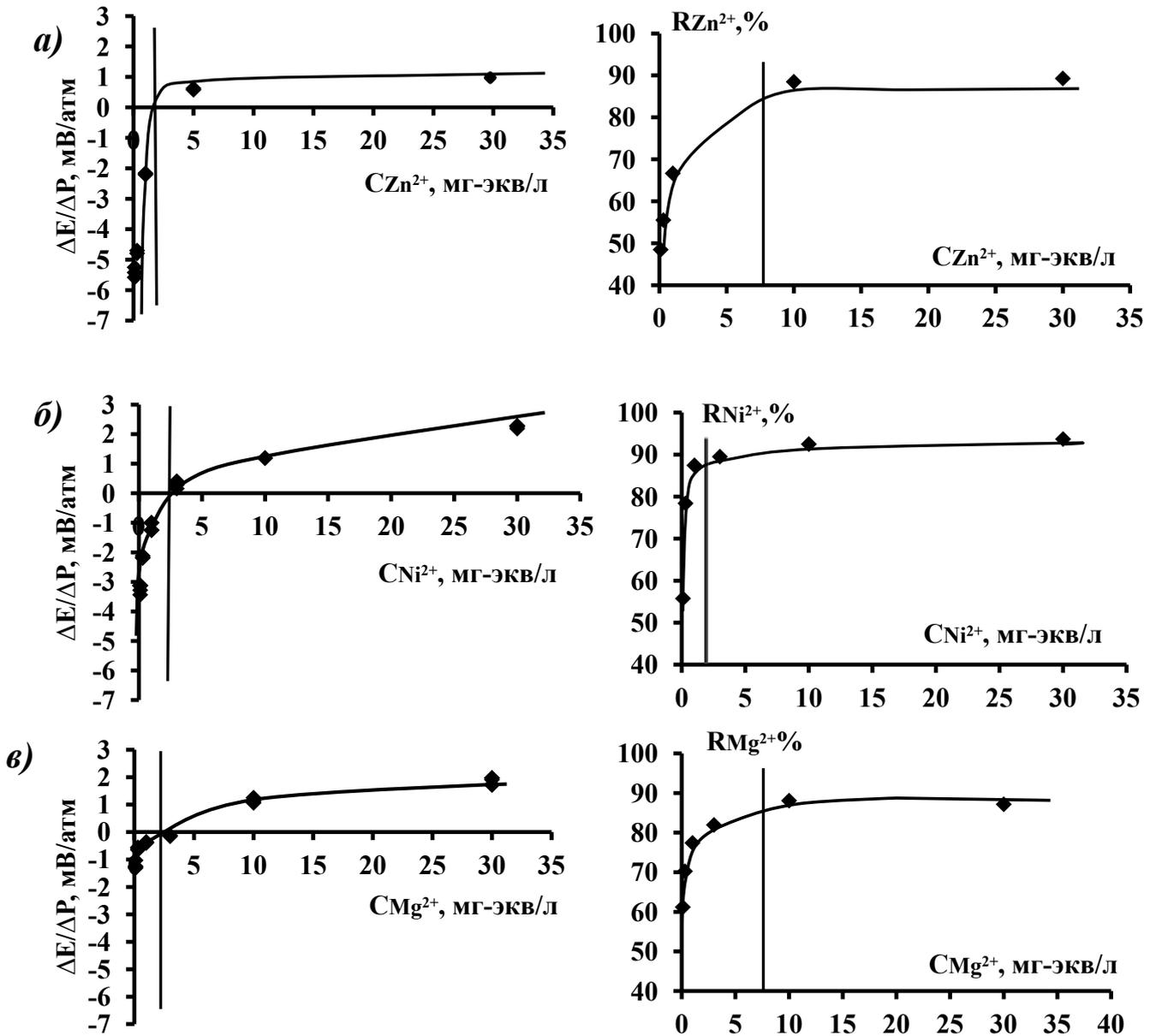


Рис. 30. Зависимости потенциала течения $\Delta E/\Delta P$ и селективности R НФ мембраны от концентрации электролита в исходном растворе а) $ZnCl_2$, б) $NiCl_2$, в) $MgCl_2$

Как видно на рис. 30 потенциал течения НФ мембраны меняет свой знак при концентрации исходного раствора около 2,5 мг-экв/л для каждой из рассмотренных солей. При увеличении концентрации исходного раствора наблюдается постепенный рост ζ -потенциала, и при концентрации $\approx 2,5$ мг-экв/л происходит полная компенсация потенциалопределяющих ионов (карбоксильных групп полимера) катионами металла, ζ -потенциал становится равным 0.

При дальнейшем увеличении концентрации раствора происходит перезарядка поверхности мембраны, о чем свидетельствуют положительные значения ζ -потенциала в областях концентраций выше 2,5 мг-экв/л.

При рассмотрении графиков зависимости селективности мембраны от исходной концентрации можно отметить, что после значений концентрации исходного раствора > 7 мг-экв/л график зависимости выходит на «плато» и селективность мембраны по каждому из рассмотренных катионов достигает величины порядка 90%. Очевидно это связано с механизмом НФ разделения. При исходных концентрациях катионов двухвалентных металлов менее 7 мг-экв/л преобладает электростатический механизм разделения – величина и знак заряда поверхности мембраны оказывают влияние на селективность мембраны. При концентрациях выше этого значения вклад электростатической составляющей нивелируется и преобладающим становится капиллярно-фильтрационный механизм селективной проницаемости.

3.1.3. Выводы:

1. Изучено влияние величины рН исходного раствора на электроповерхностные свойства мембран. Определена точка нулевого заряда мембраны $pH_{ТНЗ} \approx 4,3$ и изоэлектрические точки при очистке от катионов тяжелых металлов.
2. Оценен вклад сорбции двухзарядных катионов на положение ИЭТ мембраны. Показано, что ИЭТ мембраны смещается в щелочную область с ростом исходной концентрации раствора.

3. Установлено, что вблизи ИЭТ мембраны наблюдается минимум селективности мембраны по катионам двухвалентных металлов. Обнаружен и объяснен эффект подщелачивания пермеата нанофильтрации.

4. Изучено влияние концентрации двухвалентных металлов на электроповерхностные свойства НФ мембраны. Установлено, что при концентрации 2,5 мг-экв/л для каждой из рассмотренных солей происходит перезарядка поверхности мембраны.

5. Установлено, что с ростом концентрации исходного раствора происходит увеличение селективности мембраны по катиону металла. Показано, что при исходной концентрации раствора > 7 мг-экв/л график зависимости выходит на «плато», что свидетельствует о смене преобладающей составляющей механизма разделения.

3.2. Исследование влияния основных технологических параметров на характеристики НФ мембранного модуля

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

Далее при исследованиях использовали рулонный модуль и установку, схема которой представлена на рис. 19 в п. 2.1.

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

3.2.1. Исследование зависимости удельной производительности и селективности НФ мембраны от температуры

Температура является одним из основных параметров, влияющих на характеристики любого процесса переноса массы, в том числе и в НФ. Так как подобные исследования для данного типа НФ мембраны были проведены ранее [75-77], для изучения влияния температуры, по нашему мнению, достаточно провести эксперимент для одной соли, например, $MgCl_2$, из которого видно, что экспериментальные данные подтверждают литературные [11] (рис. 31.).

Влияние температуры на селективность можно объяснить взаимодействием трех составляющих массопереноса при НФ – конвективно-фильтрационной, диффузионной и электростатической.

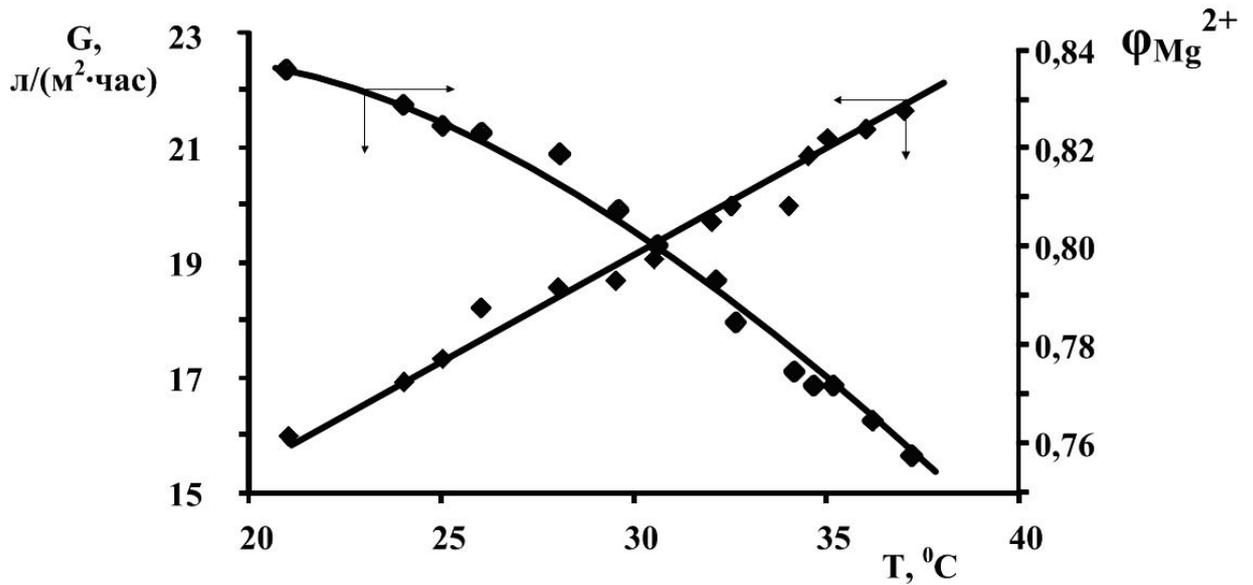


Рис. 31. Влияние температуры на селективность и удельную производительность НФ мембраны по MgCl_2 . С $\text{Mg}^{2+} = 4$ мг-экв/л, рН = 5–6

Увеличение температуры раствора приводит к уменьшению толщины слоя «связанной» воды и нарушению «упорядоченности» молекул H_2O в структуре этого слоя, а также к увеличению конвективного потока через мембрану, что вызывает снижение селективности мембраны. Увеличивается коэффициент диффузии и, соответственно, проницаемость катионов через мембрану возрастает. Кроме того, с увеличением температуры уменьшается плотность поверхностного заряда, происходит «разрыхление» ДЭС на поверхности мембраны, что также делает мембрану более проницаемой для растворенных в воде ионов.

Как видно из рис. 31 удельная производительность мембраны с ростом температуры линейно увеличивается, что также не противоречит литературным данным [11].

3.2.2. Исследование влияния типа электролита и его концентрации на характеристики НФ мембраны

Эксперименты по изучению характеристик данной НФ мембраны и влиянию ко- и противоионов на селективность были проведены на кафедре мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева ранее [75-77].

В данной работе изучены зависимости для солей кальция и магния (рис. 32, 33.).

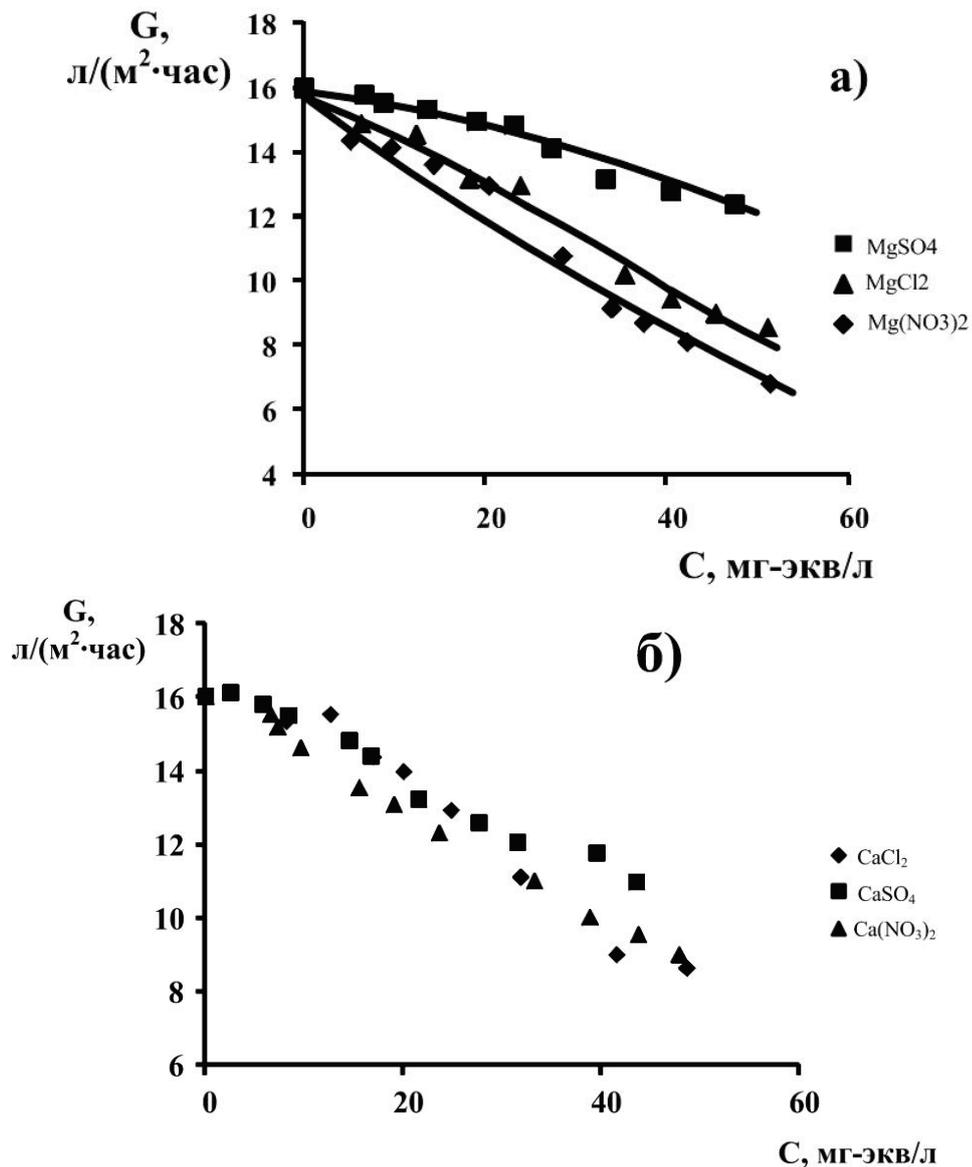


Рис. 32. Влияние природы аниона и концентрации соли на удельную производительность НФ мембраны: а) по магнию, б) по кальцию; рН = 5–6

С увеличением концентрации солей в исходном растворе происходит снижение удельной производительности мембраны. Это объясняется уменьшением движущей силы процесса разделения в результате роста осмотического давления раствора.

Вклад в снижение удельной производительности вносит и эффект концентрационной поляризации (КП). Известно, что в концентрированных растворах

развитие слоя КП происходит быстрее и эффект блокирования пор сильнее [11], что и продемонстрировано на рис. 32 при концентрациях солей жесткости выше 30 мг-экв/л. Кроме того, при высоких концентрациях исходного раствора возрастает осмотическое давление и уменьшается доля свободной воды у поверхности мембраны. В целом, как для солей кальция, так и магния удельная производительность мембраны уменьшается практически вдвое при увеличении жесткости исходного раствора от 2 до 50 мг-экв/л.

В результате проведенных экспериментов по влиянию концентрации и природы соли на селективность нанофильтрационных мембран (рис. 33.) установлено, что селективность по солям кальция ниже, чем по солям магния. Такую закономерность можно объяснить с позиций капиллярно-фильтрационной составляющей переноса.

Катион магния Mg^{2+} имеет более высокую энтальпию гидратации по сравнению с ионом кальция Ca^{2+} ($\Delta H_{Mg^{2+}} = 1955$ кДж/моль; $\Delta H_{Ca^{2+}} = 1616$ кДж/моль), следовательно, гидратная оболочка катиона магния прочнее. Таким образом, катион кальция легче проникает в слой связанной воды на поверхности и внутри пор мембраны и селективность по его солям ниже.

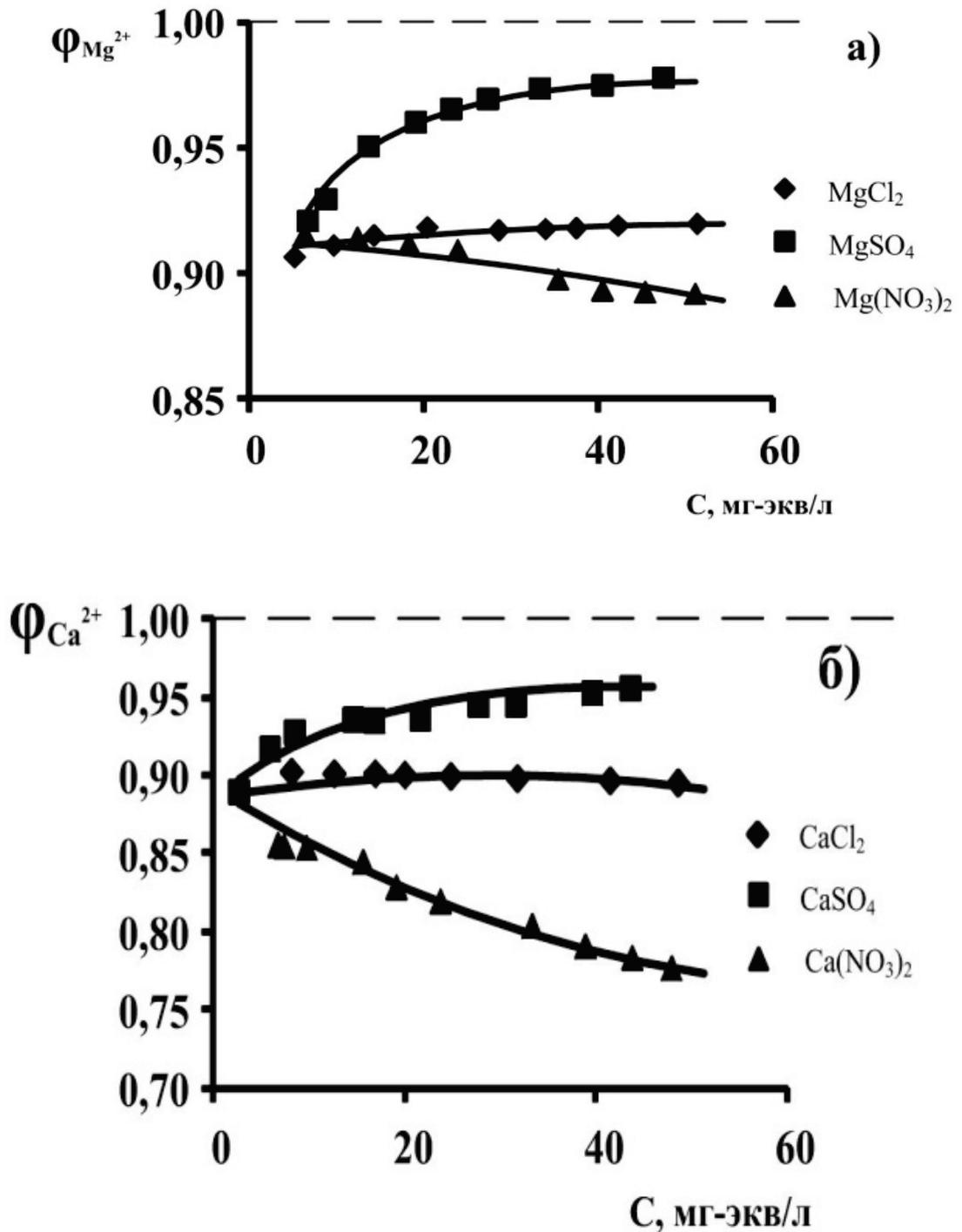


Рис. 33. Влияние природы аниона и концентрации соли на селективность НФ мембраны: а) по магнию, б) по кальцию; рН = 5–6

Как представлено на рис. 33 селективность исследуемой НФ мембраны в представленном диапазоне концентраций выше для электролитов типа 2:2, чем для электролитов типа 2-1. Данный факт, очевидно, можно объяснить как с позиций

капиллярно-фильтрационной, так и электростатической составляющей переноса (взаимодействием между мембраной и раствором). Радиус сульфат-иона больше, чем радиусы нитрата и хлорида, благодаря чему, он лучше задерживается мембраной ($r_{SO_4^{2-}} = 0,230$ нм; $r_{Cl^-} = 0,181$ нм). Заряд SO_4^{2-} выше, чем у нитрата и хлорида, а определяющую роль в общую задерживающую способность нанофильтрационных мембран вносит электростатический механизм, согласно которому чем больше заряд иона, тем выше селективность мембраны.

Также можно отметить, что селективность по нитрат-ионам ниже, чем по хлорид-ионам. Несмотря на то, что анионы Cl^- и NO_3^- имеют одинаковый заряд, радиус нитрат-иона больше. Следовательно, плотность заряда NO_3^- ниже, чем у хлорида. Исходя из этого, снижается электростатическое отталкивание NO_3^- от двойного электрического слоя, что и объясняет пониженную селективность НФ мембраны по нитратам.

3.3. Исследование влияния величины рН разделяемого раствора на характеристики ОО и НФ мембран при разделении электролитов типа 2-1 и 2-2

3.3.1. Зависимость рН пермеата от величины рН исходного раствора. Определение селективности мембран по ионам H^+

Так как карбоксильная группа $-COO^-$ имеет небольшую степень диссоциации, то можно предположить, что НФ мембрана может быть селективна по отношению к катиону водорода H^+ . Для определения возможной селективности ОО и НФ мембран по ионам H^+ проведен эксперимент по изучению влияния рН исходного раствора на величину рН пермеата и концентрата. В качестве рабочей среды использовали дистиллированную воду. Изменение рН проводили путем пошагового добавления в раствор либо кислоты, либо щелочи.

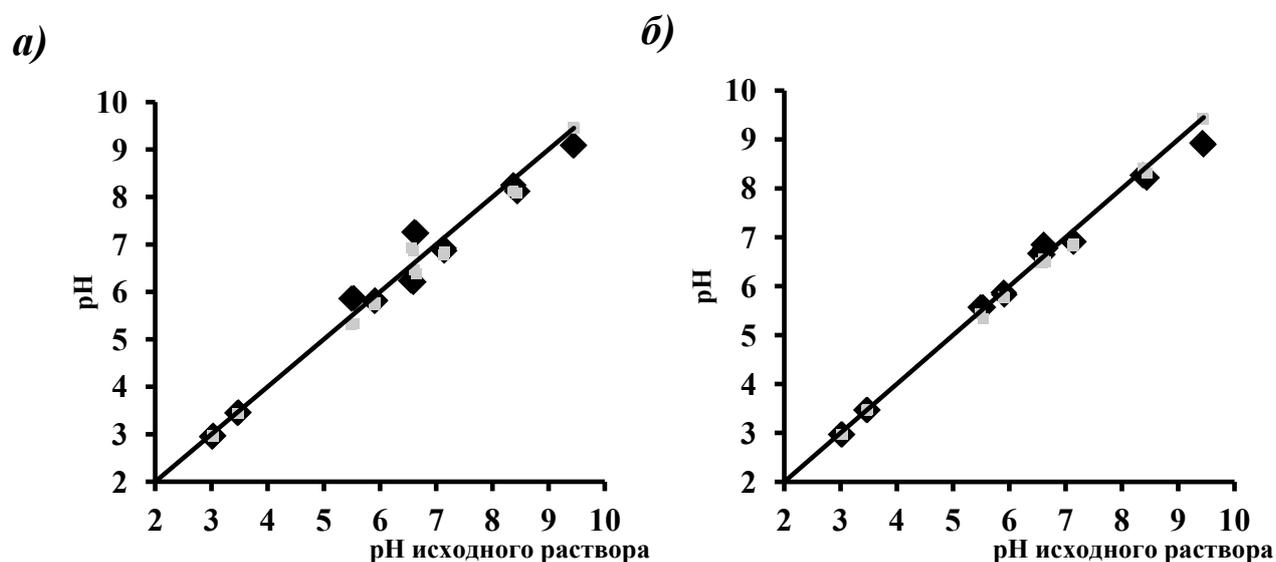


Рис. 34. Связь между величинами рН исходного раствора, пермеата и концентрата в процессе а) ОО и б) НФ \blacklozenge – пермеат, \square – концентрат. $P = 3,6$ бар; $T = 23$ °C

Как видно из (рис. 34.) существенной разницы в значении рН по сравнению с исходным раствором не наблюдается. В отсутствие других ионов ионы H^+

эквивалентно переходят в пермеат и концентрат, то есть ионы водорода свободно проникают в слой связанной воды в порах мембраны и не задерживаются ею. Отсюда можно сделать вывод, что обе мембраны, как ОО, так и НФ неселективны по ионам H^+ . Также, можно предположить, что в отсутствие катионов металлов не происходит перезарядки поверхности пор мембраны.

Для проверки этого предположения был проведен эксперимент по измерению электроповерхностных свойств образца НФ мембраны на ячейке динамического типа (рис. 35) в тех же условиях (в отсутствие катионов металлов). В результате было обнаружено, что потенциал течения действительно не меняет своего знака, а лишь увеличивается по мере подкисления исходного раствора. Значения $\Delta E/\Delta P$ во всем исследованном диапазоне величины рН остаются в отрицательной области, что говорит о том, что поверхность пор мембраны в данном диапазоне изменения рН заряжена отрицательно.

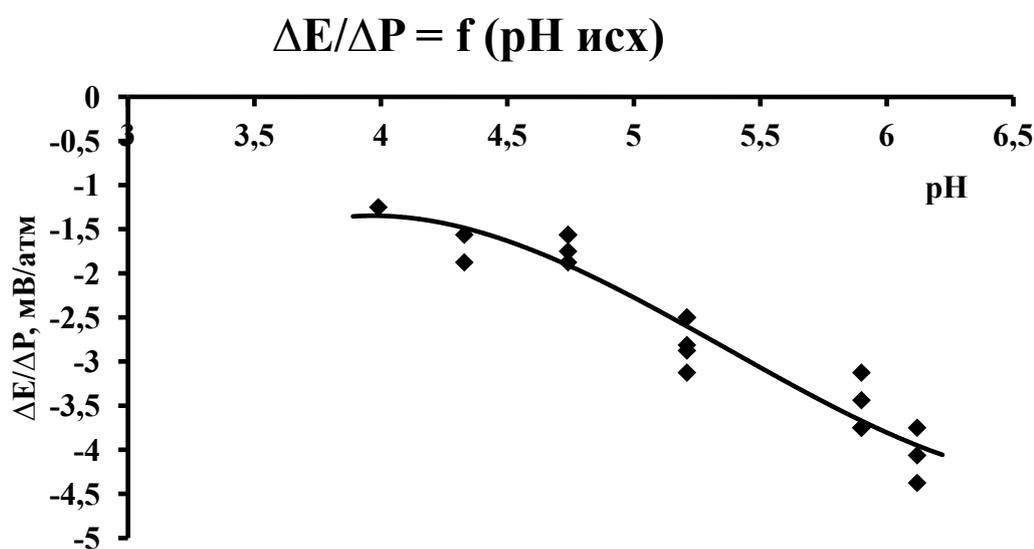


Рис. 35. Зависимость потенциала течения НФ мембраны $\Delta E/\Delta P$ от величины рН исходного раствора. $P = 8,0$ атм; $T = 23$ °С

Следующим шагом стало изучение зависимости между величинами рН пермеата и исходного раствора при исследовании процессов ОО и НФ очистки растворов солей тяжелых металлов.

На рис. 36 приведены примеры зависимостей для солей никеля. Эксперименты проводились при следующих условиях: рабочее давление – 3,6 бар, температура – 23 °С; концентрация катиона составляла 10 мг/л.

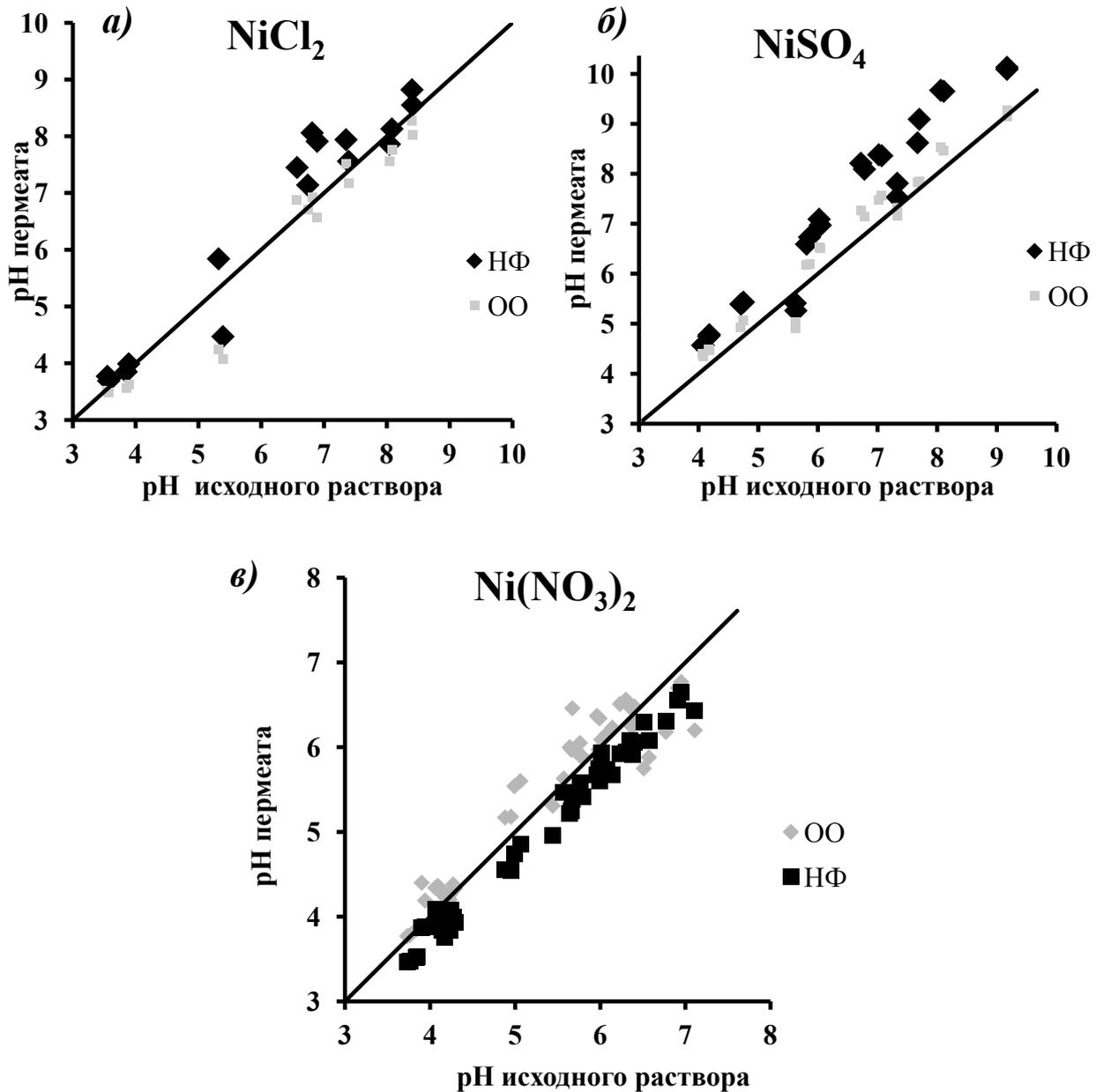


Рис. 36. Взаимосвязь между величинами рН исходного раствора и пермеата ОО и НФ для солей Ni^{2+} : а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат. ■ – НФ; □ – ОО

Оказалось, что для хлорида и сульфата никеля (рис. 36 а и б) при НФ величина рН пермеата значительно выше, чем у исходного раствора, а для ОО она практически не изменяется. Тот же эффект был обнаружен при проведении эксперимента на

образце НФ мембраны. Возможные причины подщелачивания пермеата НФ описаны в п. 3.1.

Для нитрата никеля (рис. 36 в) наблюдается совершенно иной ход зависимости. Как видно из графика, величина рН пермеата НФ значительно ниже рН исходного раствора. Это можно объяснить тем, что ионы H^+ относительно легко переносятся через НФ мембрану; а в случае ОО наблюдается обратный эффект.

Возможно причина подобной разницы кислотности пермеата и исходного раствора в различной селективности исследуемой мембраны по нитрат-иону и по катионам, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 44-46).

Как видно из графиков, в целом селективность НФ по нитрат-иону ниже, чем по катиону металла. Для соблюдения условия электронейтральности пермеата через мембрану проходят протоны, тем самым подкисляя его.

Аналогичные зависимости были получены для всех рассмотренных катионов металлов (см. приложение 4).

В реальных сточных водах концентрация тяжелых металлов изменяется в широком интервале, поэтому эта взаимосвязь была исследована при более высоких концентрациях на примере хлорида цинка (рис. 37.).

Видно, что чем выше концентрация катионов в исходном растворе, тем значительнее разница в величине рН исходного раствора и пермеата в процессе нанофильтрации. Это можно объяснить способностью многозарядных катионов «сорбироваться» на поверхности материала мембраны. В результате сорбции на поверхности мембраны возникают дополнительные центры, несущие положительный заряд; образуется комплекс «материал мембраны - катионы цинка». Причем, чем больше концентрация катионов в растворе, тем значительнее их взаимосвязь с материалом мембраны, и тем больше величина заряда комплекса «материал мембраны - катионы цинка». Соответственно выше и задерживающая способность мембраны, а разница между величинами рН пермеата и исходного раствора существеннее.

В случае ОО данного эффекта не наблюдается (рис. 37.).

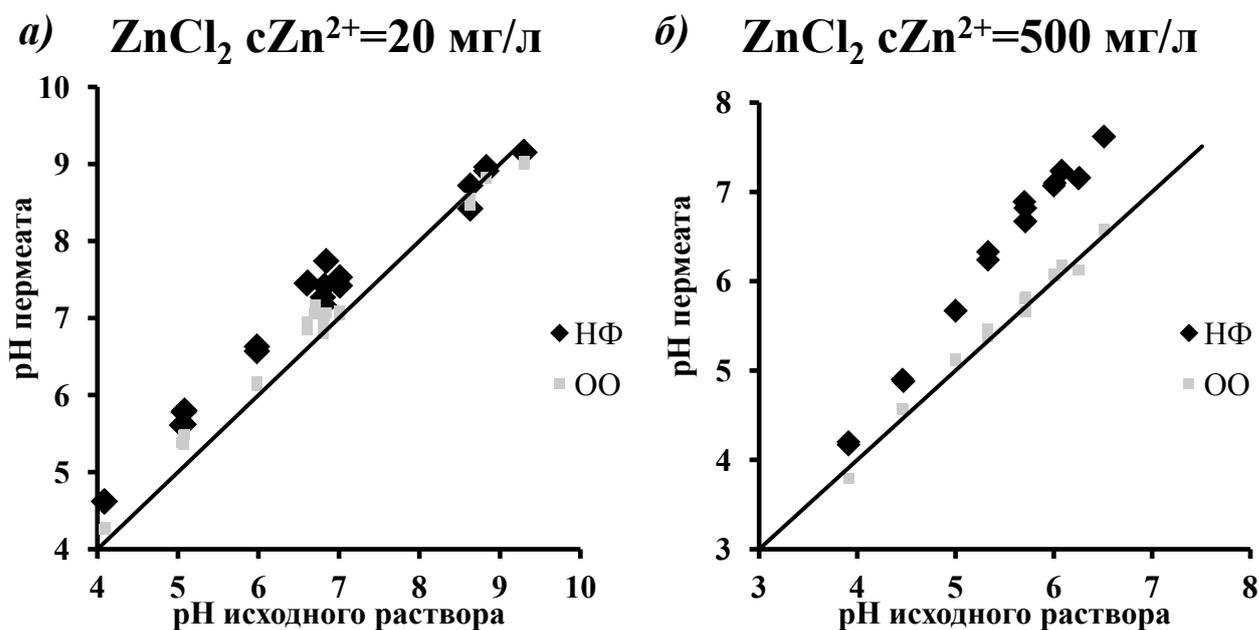


Рис. 37. Взаимосвязь между величинами рН исходного раствора и пермеата ОО и НФ при концентрации катионов Zn^{2+} в исходном растворе а) 20 мг/л и б) 500 мг/л. ■ – НФ; □ – ОО

В приложении 5 представлены зависимости для промежуточных концентраций исходного раствора.

3.3.2. Зависимость удельной производительности мембран от величины рН исходного раствора

Одной из основных важнейших характеристик всех мембранных модулей является удельная производительность. Необходимой частью работы стало изучение влияния рН исходного раствора на данный показатель. Результаты эксперимента для солей цинка представлены на рис 38.

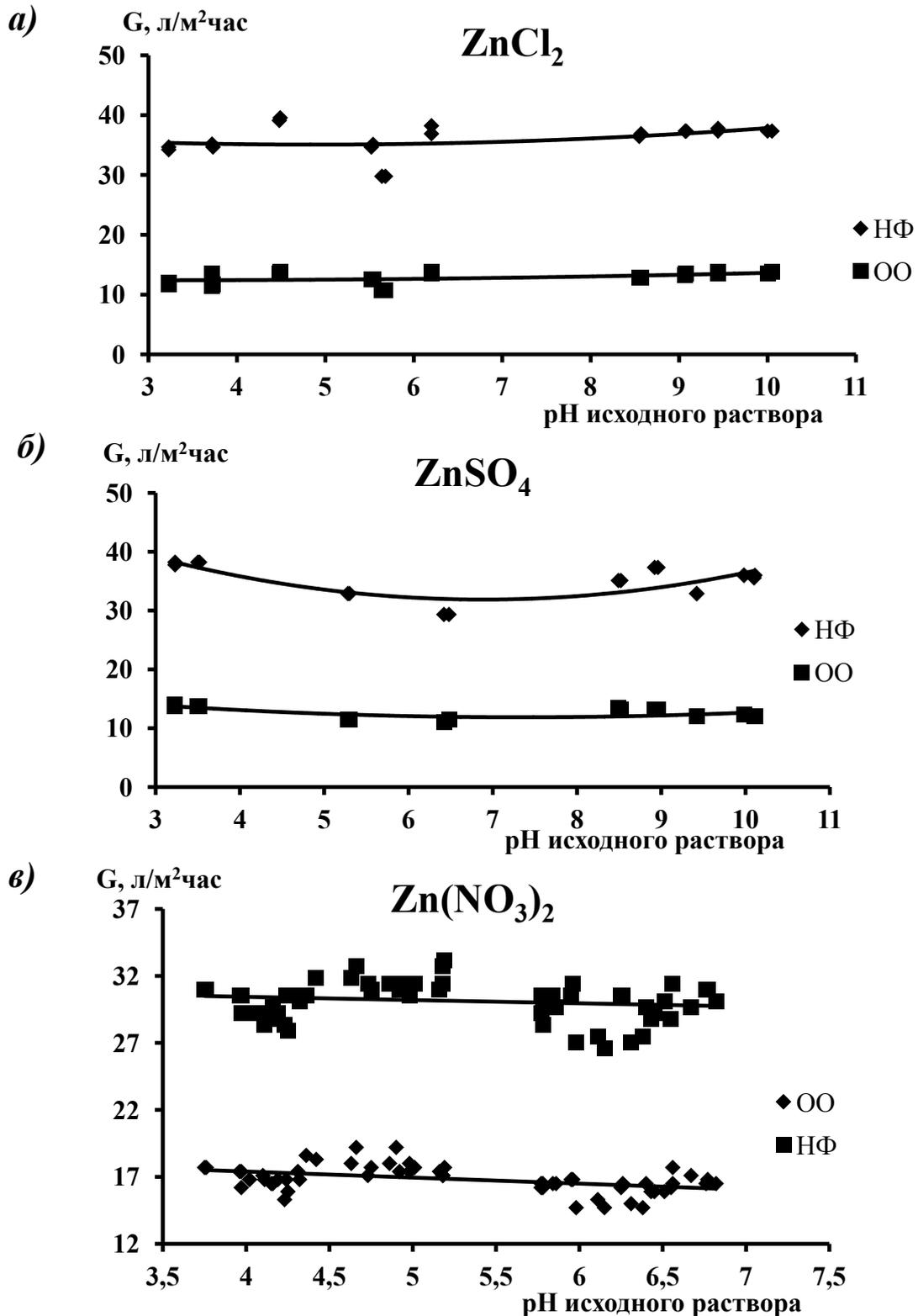


Рис. 38. Зависимость удельной производительности ОО и НФ от величины рН исходного раствора для солей Zn^{2+} а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат

Удельная производительность ОО составила 12 ± 1 л/(м²·час) по хлоридам и сульфатам металлов и 17 ± 1 л/(м²·час) по нитрам. Удельная производительность НФ

мембраны отмечалась на уровне 32 ± 2 л/(м²·час) для всех рассмотренных солей. Очевидно, что величина рН исходного раствора не оказывает существенного влияния на удельную производительность как ОО, так и НФ мембран.

Аналогичные зависимости были получены для всех рассмотренных катионов металлов (см. приложение 6).

3.3.3. Зависимость селективности мембран от величины рН исходного раствора

Как уже было отмечено в главе 3.1., величина рН оказывает значительное влияние на электроповерхностные характеристики и селективность нанофильтрационных мембран.

Следующим этапом работы стало исследование зависимости селективности ОО и НФ мембран от величины рН в процессе очистки от солей двухвалентных металлов – хлоридов, нитратов и сульфатов при постоянной исходной концентрации 10 мг/л по катиону металла. Рабочее давление составляло 3,6 бар, температура – 23 °С.

На рисунках 39, 40 приведены зависимости селективности ОО и НФ мембран от величины рН исходного раствора для солей никеля.

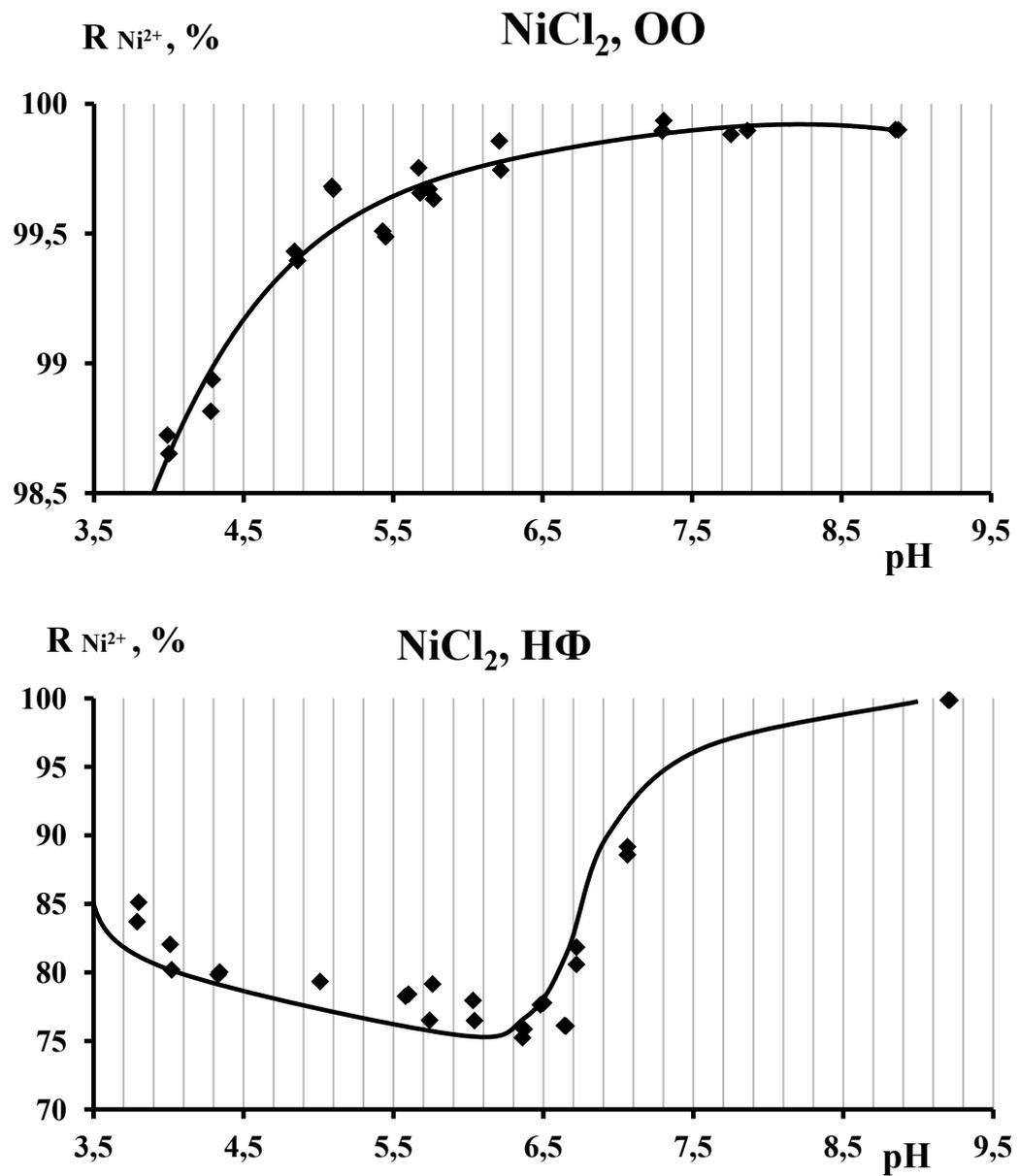


Рис. 39. Влияние величины pH на селективность ОО и НФ мембран по NiCl₂

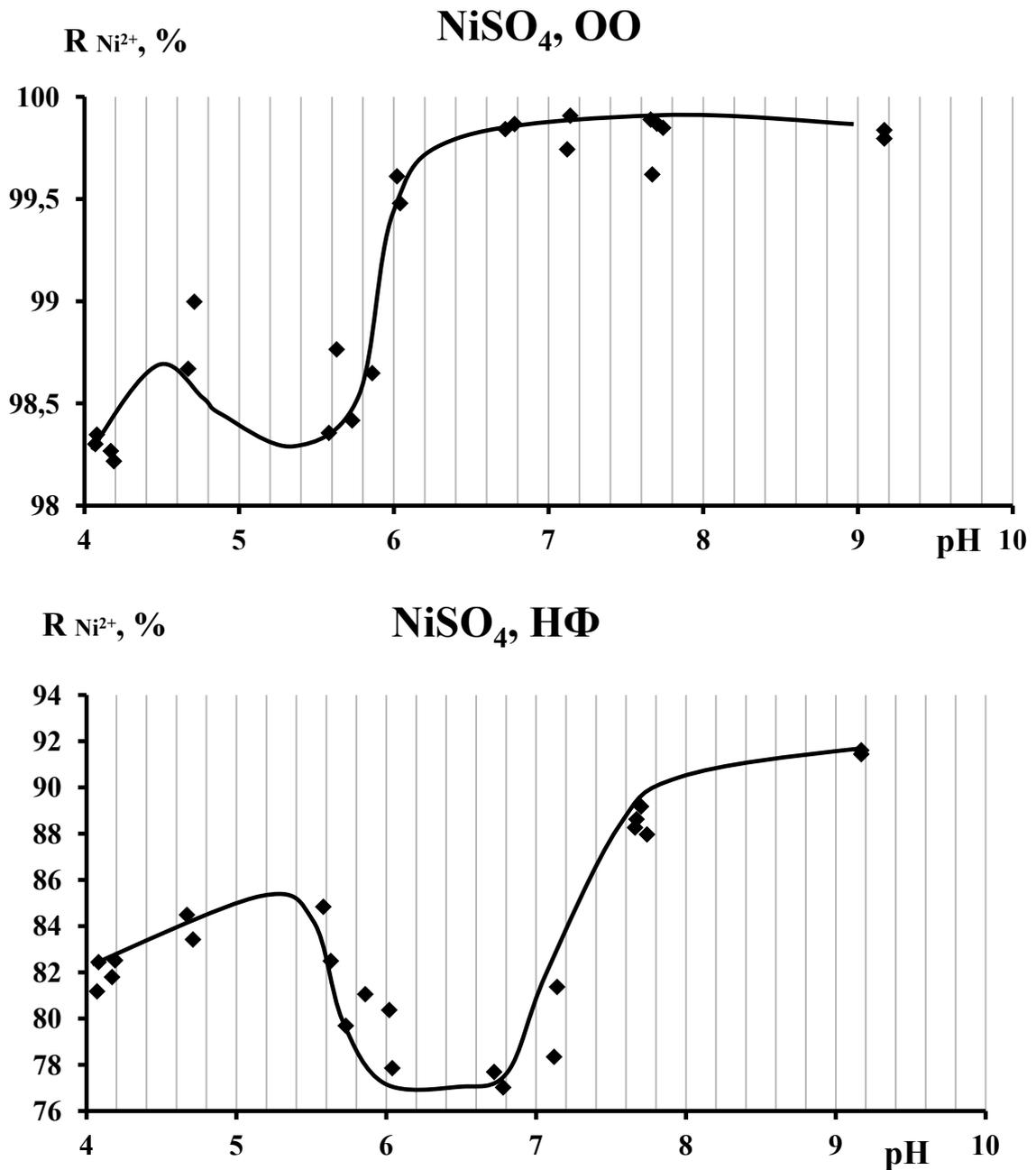


Рис. 40. Влияние величины рН на селективность ОО и HF мембран по NiSO₄

Как можно отметить из рис. 39 и 40, селективность ОО мембраны по катиону никеля во всем исследуемом диапазоне величин рН остается высокой (>98%). Графики зависимости имеют схожий характер – в кислой среде селективность понижена, а при рН ≈ 5 зависимость выходит на плато, что соответствует значениям селективности > 99,5 % как для хлорида, так и для сульфата никеля. Однако в случае

очистки от сульфата зависимость селективности проходит через небольшой минимум при $\text{pH} \approx 5,6$. Аналогичный минимум селективности ОО мембраны наблюдался и при очистке от сульфата Zn^{2+} ($\text{pH} \approx 6,4$), Co^{2+} ($\text{pH} \approx 5,0$) и Cd^{2+} ($\text{pH} \approx 4,0$) (рис. 41.).

Во всех случаях наблюдалось небольшое снижение селективности по катиону металла – до 1,0 %. Это может быть связано с природой материала селективного слоя мембраны. Как известно, активный слой исследуемой ОО мембраны представляет собой полиамид высокой степени сшивки. Данный материал не имеет достаточного количества свободных функциональных групп, диссоциирующих при контакте с разделяемым раствором, чтобы о мембране можно было говорить как о слабозаряженной. Поэтому, в случае ОО вклад электростатического механизма в задерживающую способность минимален. Однако, в результате эксперимента было показано, что при определенных условиях этот эффект незначительно, но проявляется.

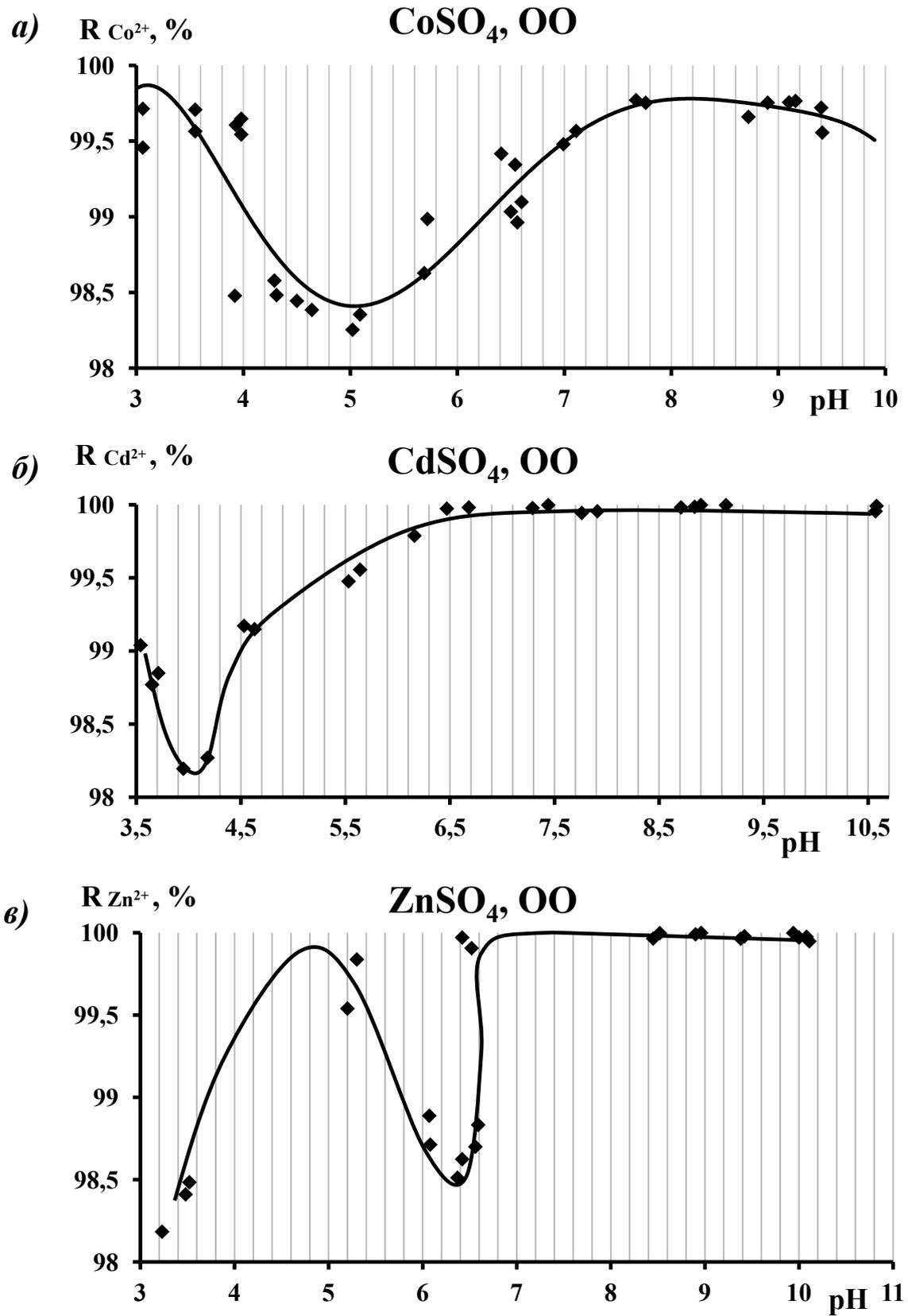


Рис. 41. Влияние величины pH на селективность ОО мембран по сульфатам а) Co^{2+} , б) Cd^{2+} и в) Zn^{2+}

При анализе процесса НФ можно отметить совершенно иной вид зависимостей. В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что зависимости селективности от величины рН проходят через минимум, как для хлорида, так и для сульфата никеля (рис. 39 и 40). Обнаруженный минимум селективности имеет «размытый» профиль и отмечается при значениях рН $\approx 5,9-6,5$ для хлорида и при рН $\approx 6,0-6,7$ для сульфата никеля. Объяснить подобное снижение селективности можно амфотерной природой полимера, образующего селективный слой мембраны (рис. 25). При уменьшении рН раствора (увеличении концентрации свободных ионов водорода) происходит подавление диссоциации карбоксильных групп и одновременная протонизация амино-групп пиперазинамида. Это, в свою очередь, приводит к постепенному росту положительного заряда активных центров на поверхности мембраны.

Значение рН, при котором наблюдается минимум селективности мембраны, называют изоэлектрической точкой. В ИЭТ положительные и отрицательные заряды селективного слоя скомпенсированы, в результате чего поверхность мембраны становится нейтральной. Вследствие этого в данной области отсутствует электростатическое взаимодействие между мембраной и ионами растворенных веществ за счет снижения потенциала поверхности мембраны, таким образом, и вклад электростатического механизма в общую задерживающую способность НФ снижается. В ИЭТ разделение осуществляется главным образом за счет капиллярно-фильтрационного механизма.

Подобные минимумы задерживающей способности были обнаружены и для других катионов двухвалентных металлов. На рис. 42 и 43 представлены зависимости для катионов цинка и кобальта.

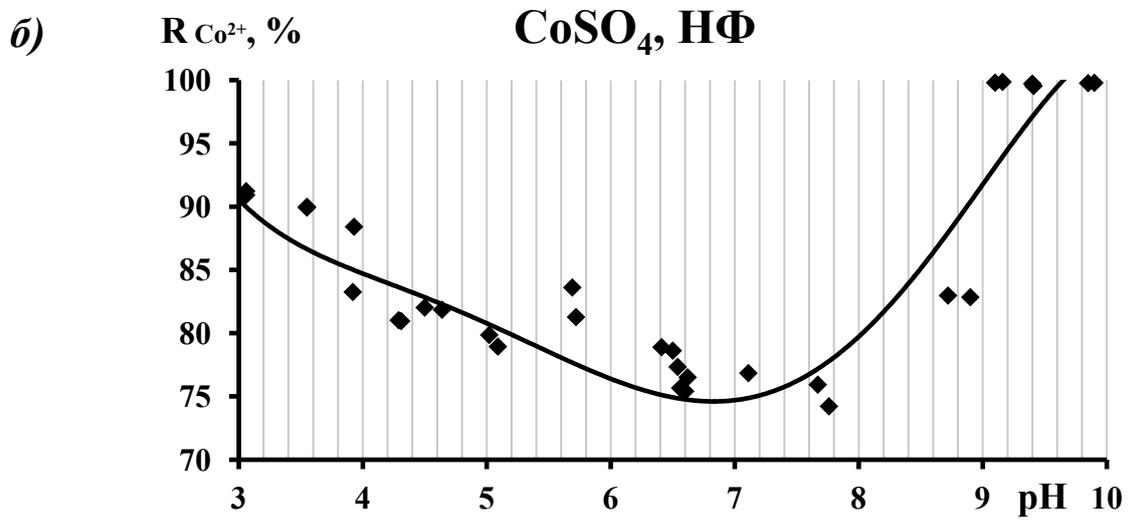
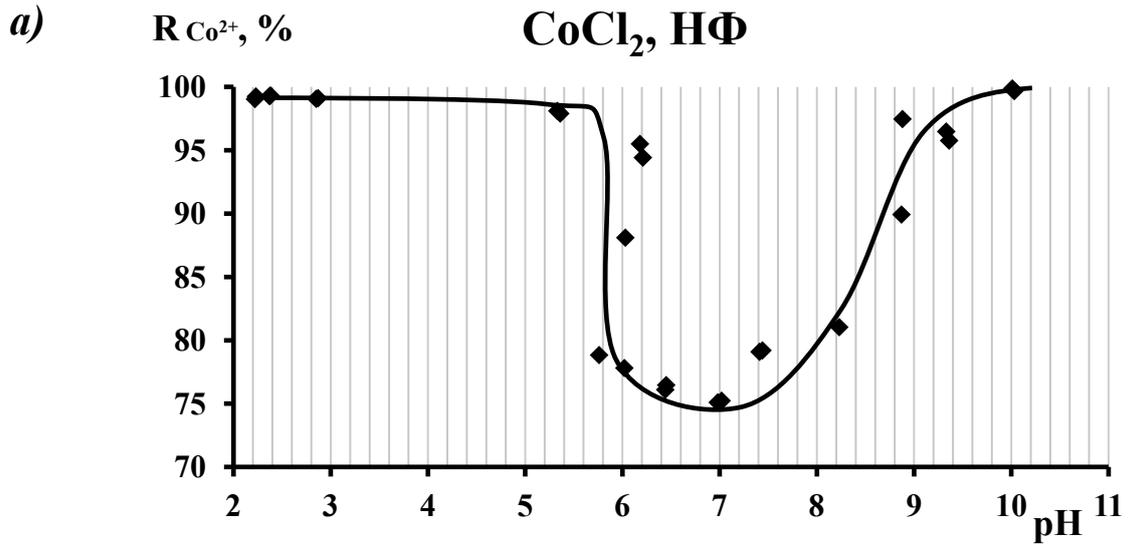


Рис. 42. Влияние величины pH на селективность НФ мембран по солям Co^{2+} : *a)* хлорид, *б)* сульфат

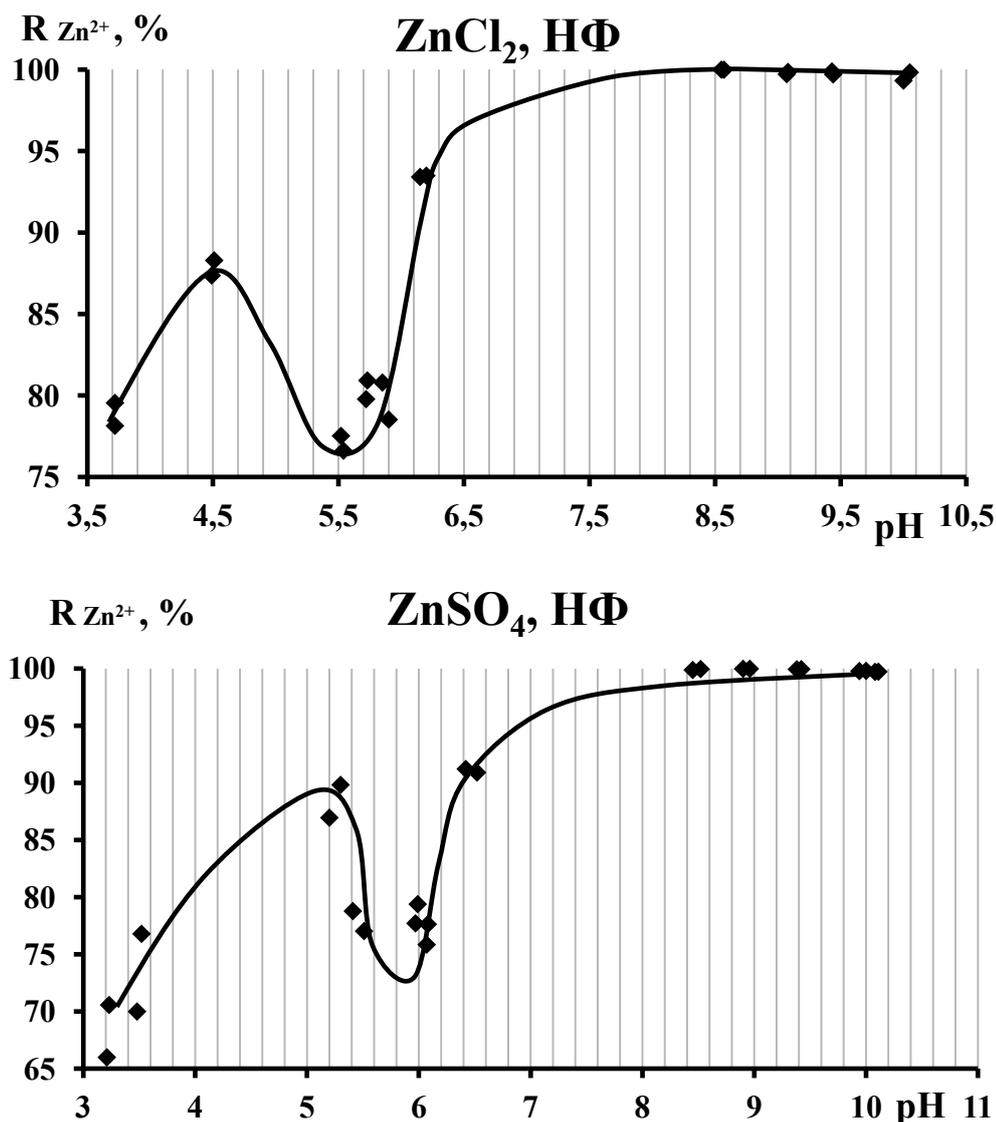


Рис. 43. Влияние величины pH на селективность НФ мембран по солям Zn²⁺: а) хлорид, б) сульфат

Как видно на рисунках 42 и 43 графики зависимости селективности НФ проходят через минимум. Однако можно отметить, что для катиона кобальта профиль изменения селективности более «размытый», нежели для катиона цинка. Кроме того, для конкретного катиона минимум отмечается при различных значениях pH раствора.

Так, для CoCl₂ минимум наблюдается при pH=6,0-7,0, в то время как для ZnCl₂, – при pH ≈ 5,6; для хлорида никеля это значение составляло ~ 5,9-6,5.

Также можно отметить, что на положение минимума задержки катиона металла, вероятно, оказывает влияние анион, так как для сульфатов значения рН, при которых происходит снижение селективности иные, чем для хлоридов.

Таким образом, очевидно, что положение минимума селективности НФ мембран при очистке от солей металлов зависит как от катиона, так и от аниона, входящего в состав соли.

Так как оказалось, что вид аниона влияет на положение минимума селективности при НФ очистке от ионов тяжелых металлов, было необходимо провести исследования по определению влияния величины рН на селективность по анионам. В качестве исследуемого аниона был выбран нитрат-ион. Результаты представлены на рисунках 44-46. Для ОО графики представлены в приложении 8.

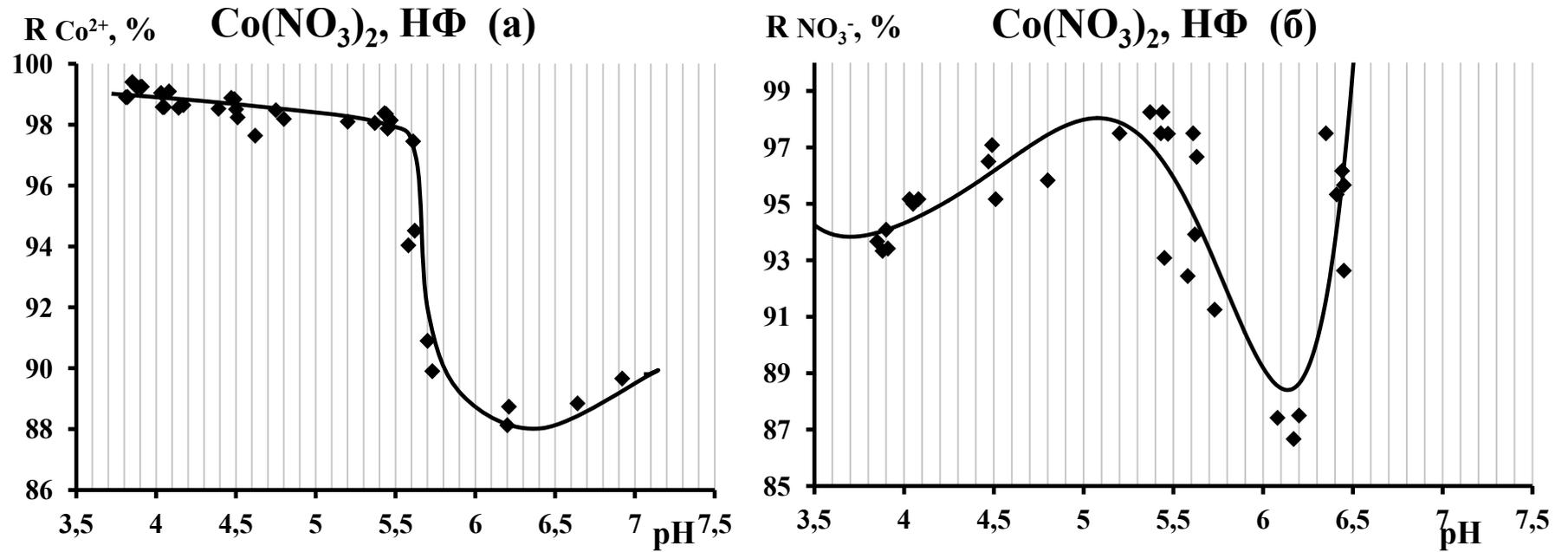


Рис. 44. Зависимость селективности НФ мембраны от величины рН исходного раствора для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:

а) селективность по Co^{2+}

б) селективность по NO_3^-

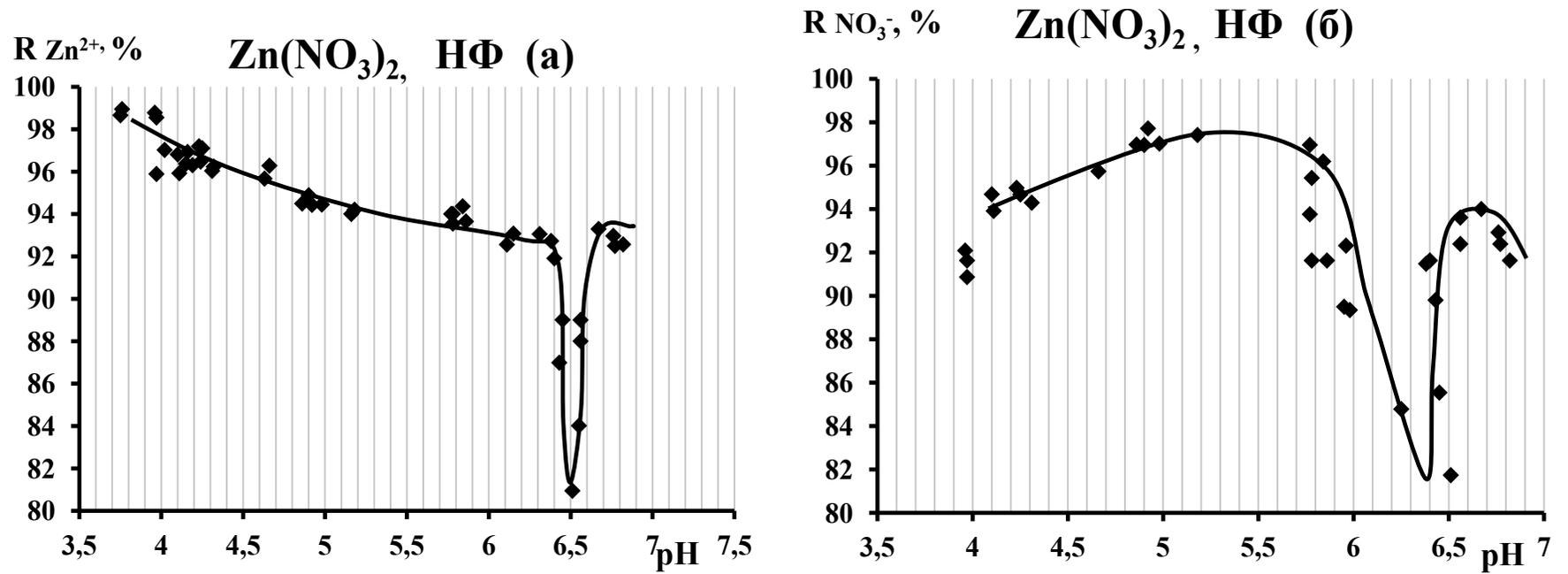


Рис. 45. Зависимость селективности HΦ мембраны от величины pH исходного раствора для Zn(NO₃)₂:

а) селективность по Zn²⁺

б) селективность по NO₃⁻

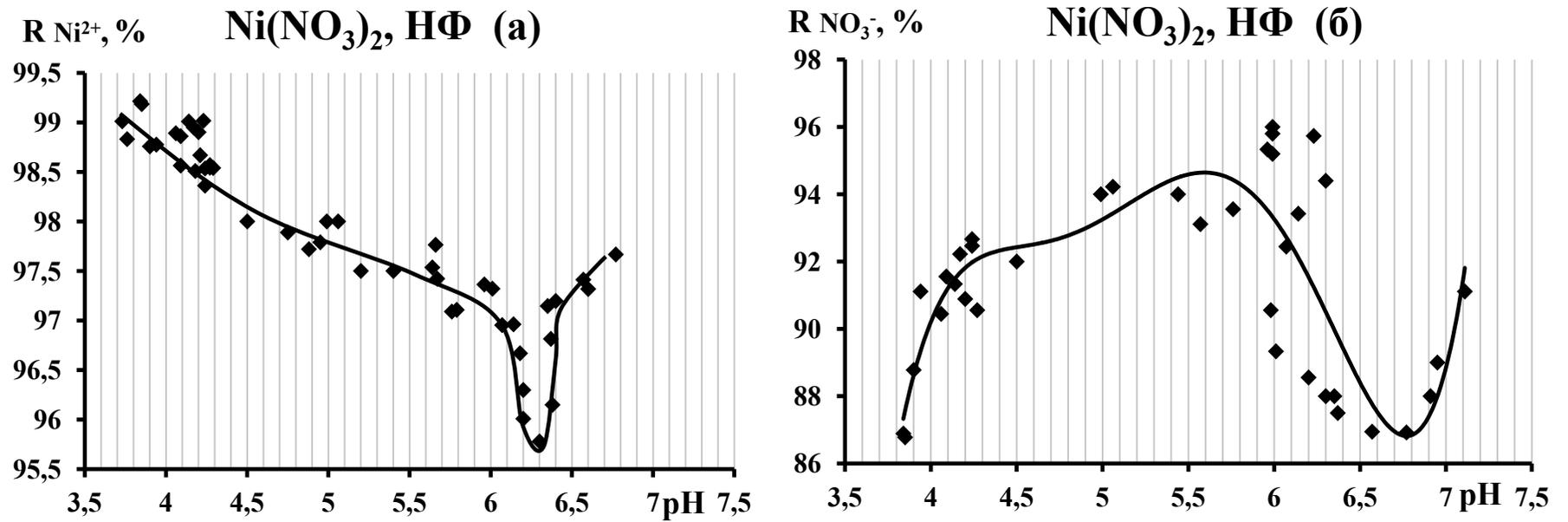


Рис. 46. Зависимость селективности НФ мембраны от величины рН исходного раствора для $Ni(NO_3)_2$:

a) селективность по Ni^{2+}

б) селективность по NO_3^-

Как видно из представленных графиков, в процессе НФ зависимости селективности как по катиону, так и по аниону проходят через минимум, который отмечается при $\text{pH} = 6,0 - 6,5$. Причем минимум задержки катиона и аниона наблюдается при одном и том же значении pH : для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{pH} \approx 6,0-6,5$; для $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при $\sim 6,5$; для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при $\sim 6,3-6,8$.

Таким образом, при рассмотрении минимумов селективности при НФ, можно говорить о ИЭТ не по конкретному катиону, а по соли в целом.

Также можно отметить, что в кислых областях pH после «прохождения» ИЭТ селективность НФ по нитрат-иону снижается, а по катиону, наоборот, растет. Это связано со строением ДЭС до и после ИЭТ.

В щелочной области величин pH до изоэлектрической точки мембрана заряжена отрицательно за счет диссоциации карбоксильных групп пиперазинамида и селективность как по нитрат-иону, так и по катиону была практически одинакова. В областях кислых значений pH мембрана приобретает положительный заряд благодаря протонизации N:-групп пиперазина. Плотность отрицательного заряда на карбоксильной группе гораздо больше, чем положительного на N:-группе, так как после перезарядки заряд поверхности распределяется между бóльшим количеством атомов, следовательно, электростатическое взаимодействие с противоионом при кислых значениях величины pH ниже, чем до перезарядки. К тому же приближение противоионов к положительному заряду затруднено радикалами $-\text{COOH}$ и группами $-\text{COCl}$; таким образом плотность фиксированного положительного заряда невелика и силы электростатического взаимодействия уменьшаются. К тому же плотность отрицательного заряда нитрат-иона тоже невелика за счет стерического эффекта. В этом случае ко-ионы (катионы металлов) отталкиваются от поверхности мембраны благодаря силам электростатического отталкивания, а нитрат-ионы проходят через мембрану за счет описанных выше эффектов. Таким образом, селективность по нитрат-иону при кислых значениях pH снижается.

По результатам проведенных исследований по определению влияния величины рН исходного раствора на селективность были получены данные о положении минимума селективности НФ мембраны при очистке от солей двухвалентных металлов, которые представлены в таблице 3 (графики зависимостей представлены в приложении 7).

Таблица. 3.

Значение рН минимума селективности исследованной НФ мембраны для различных типов электролитов.

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

3.3.4. Исследование влияния температуры на положение точки минимума селективности НФ мембраны

Одним из важнейших технологических параметров, оказывающих влияние на характеристики разделения мембранных процессов, является температура, влияние которой на селективность НФ при различных величинах рН исходного раствора (на примере хлорида цинка) представлено на (рис. 47.).

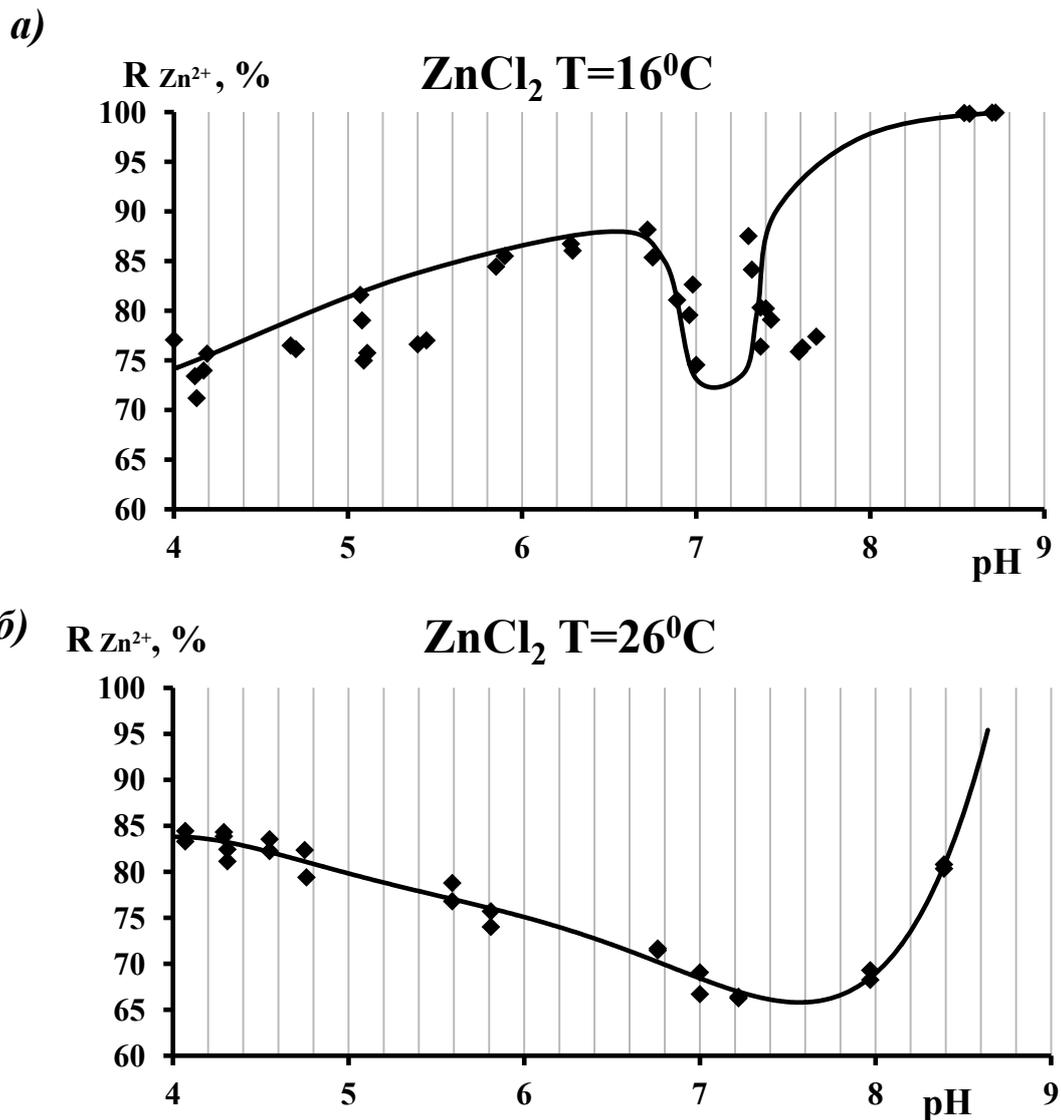


Рис. 47. Влияние величины рН на селективность НФ мембран по ZnCl₂ *a)* при T=16⁰C рН_{ИЭТ} = 7,2; *б)* T=26⁰C рН_{ИЭТ} = 7,3 - 7,6

Установлено, что при исследованных температурах положение точки минимума селективности практически не меняется, но «профиль» зависимости селективности от величины рН становится «размытым». Очевидно, что это происходит из-за разрушения упорядоченной структуры слоя связанной воды и деформации ДЭС. При увеличении температуры раствора увеличивается тепловое движение ионов, что приводит к «размыванию» и увеличению толщины диффузного слоя ДЭС. Уменьшается и кулоновское взаимодействие противоионов с поверхностно-активными группами полимера, что также ведет к разрыхлению ДЭС.

Следует отметить, что селективность мембраны тем ниже, чем выше температура исходного раствора, что обусловлено уменьшением упорядоченности молекул H_2O в слое связанной воды на поверхности мембраны, и, следовательно, уменьшением его толщины. Кроме того, увеличивается и коэффициент диффузии катионов.

3.3.5. Влияние концентрации электролита на положение точки минимума селективности НФ мембраны

Следующим этапом работы стало изучение влияния концентрации катионов в исходном растворе на положение точки минимума селективности НФ мембраны.

Из представленных данных видно, что концентрация практически не влияет на положение точки минимума селективности исследованной мембраны (рис. 48). Во всем диапазоне рассмотренных концентраций отмечается минимум селективности по катиону цинка при $pH = 5,5 - 6,2$. Что противоречит данным, полученным при измерении электроповерхностных характеристик мембраны.

Однако стоит отметить, что в данной серии экспериментов непосредственного измерения электроповерхностных свойств мембраны не производилось. И в случае исследования влияния величины рН на характеристики НФ модуля стоит говорить о точке минимума селективности, который расположен вблизи ИЭТ.

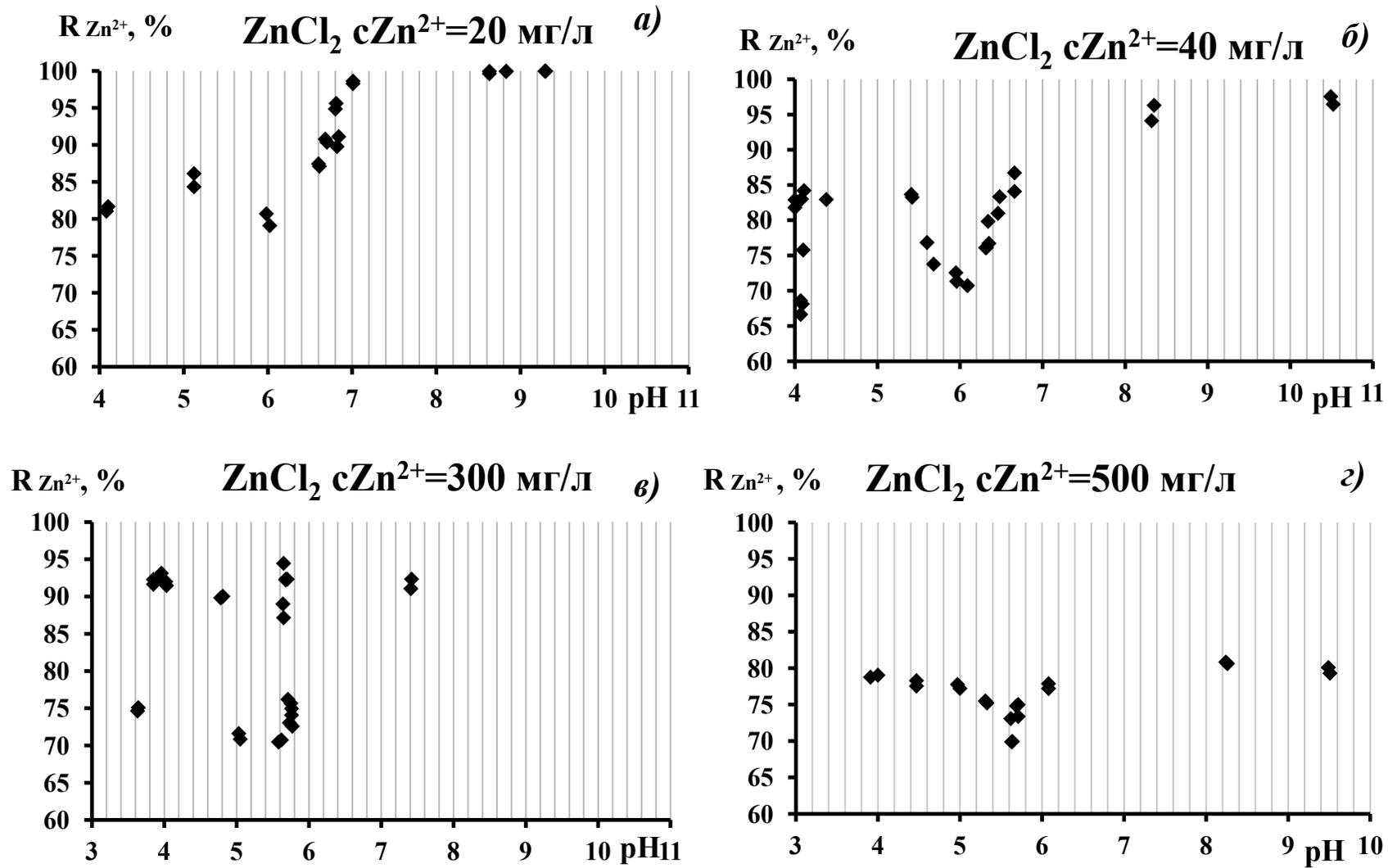


Рис. 48. Влияние концентрации катионов Zn^{2+} в исходном растворе на положение ИЭТ НФ мембраны

3.3.6. Выводы:

1. Исследовано влияние типа электролита и его концентрации на характеристики НФ модуля. Продемонстрировано снижение удельной производительности с ростом исходной концентрации раствора. Показано, что селективность исследованной мембраны выше по солям магния, чем кальция, что связано с величиной энтальпии гидратации катионов. Показано, что селективность мембраны по катионам зависит от аниона, входящего в состав соли. Исходя из этого электролиты по величине задержки мембраной можно расположить в ряд: $MeSO_4 > Me(Cl)_2 > Me(NO_3)_2$.
2. Исследовано влияния рН разделяемого раствора на характеристики НФ мембранного модуля при разделении электролитов типа 2-1 и 2-2. Показано, что селективность НФ по отношению к ионам водорода зависит от природы соли. Причем, чем выше концентрация исходного раствора, тем значительнее проявляется данный эффект.
3. Изучено влияние величины рН исходного раствора на селективность НФ мембран при очистке от солей двухвалентных металлов. Установлено, что при нанофильтрационной очистке наблюдается минимум селективности мембраны при одинаковом значении рН раствора, как по катиону, так и по аниону.
4. Исследовано влияния температуры исходного раствора на положение точки минимума селективности НФ мембраны и показано, что оно не зависит от температуры разделяемого раствора. Однако при увеличении температуры разделяемого раствора профиль зависимости становится «размытым».
5. Исследовано влияние концентрации электролита на положение точки минимума селективности НФ мембраны при очистке водных растворов двухвалентных металлов. Установлено, что оно практически не зависит от исходной концентрации раствора.

4. Исследование эффективности НФ при очистке многокомпонентного раствора тяжелых металлов

На большинстве предприятий, так или иначе использующих тяжелые металлы, сточные воды зачастую подвергают усреднению, после чего приступают к их очистке. Поэтому, следующей задачей исследования была оценка эффективности процессов ОО и НФ при очистке многокомпонентных стоков гальванического производства. При проведении эксперимента использовался модельный раствор, имитирующий сточные воды промывной ванны гальванического производства. Исходный раствор содержал тяжелые металлы в количестве: $CCu^{2+} = 6$ мг/л, $CZn^{2+} = 19$ мг/л, $CNi^{2+} = 0,6$ мг/л, взятые в виде нитратов. Результаты эксперимента представлены на рисунках 49-51.

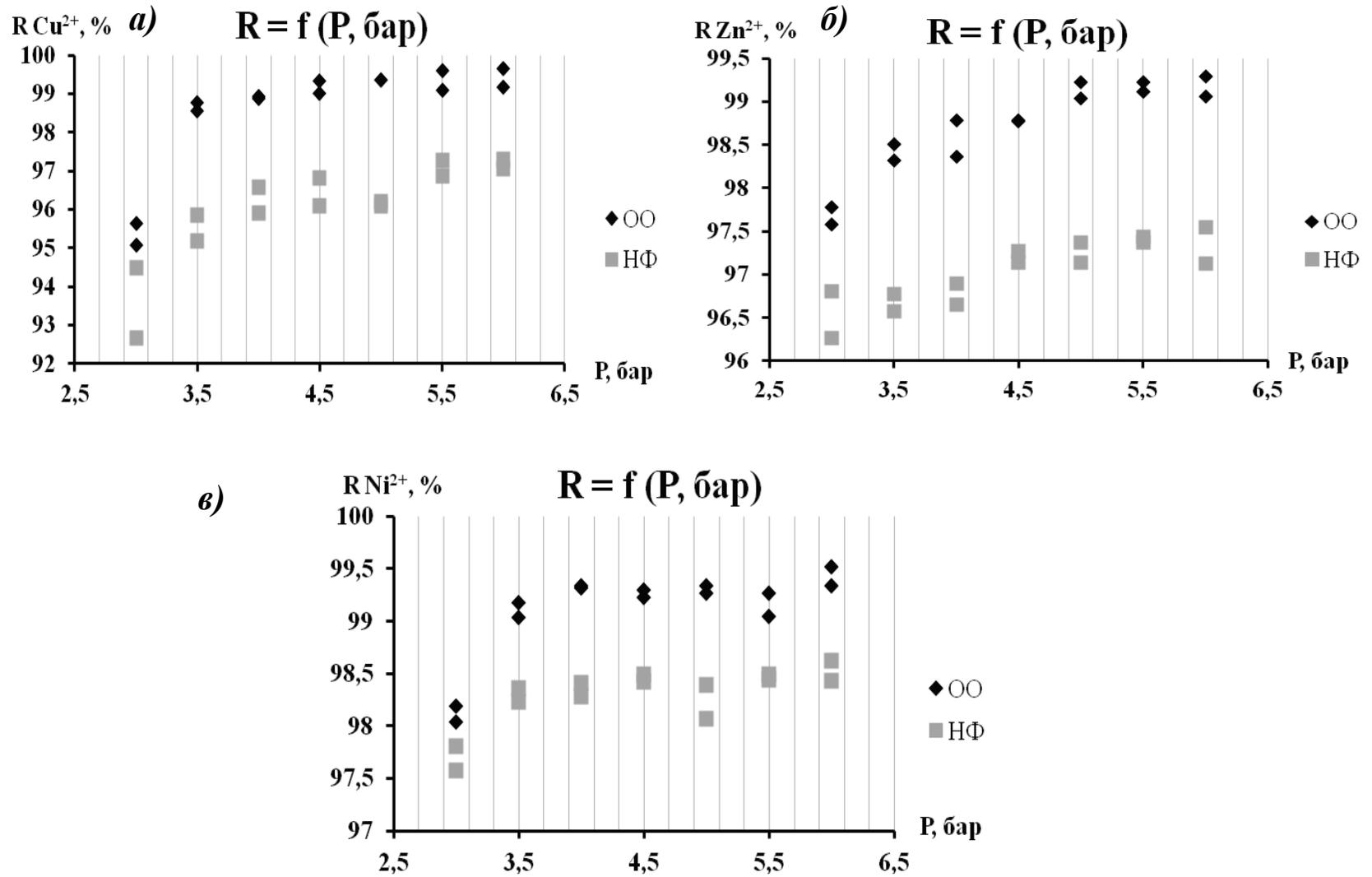


Рис. 49. Селективность ОО и НФ мембран при разделении многокомпонентного раствора а) по Cu^{2+} , б) по Zn^{2+} , в) по Ni^{2+}

Как видно из рис. 49, селективность ОО и НФ мембран при величине рабочего давления ≥ 4 бар достигает величины порядка 96 % и выше по каждому исследованному катиону, сохраняя при этом достаточно высокую удельную производительность (рис. 50.).

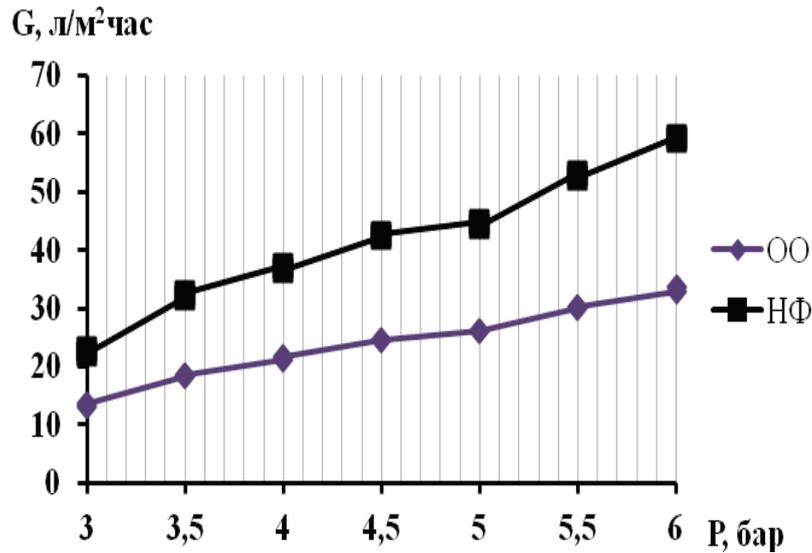


Рис. 50. Зависимость удельной производительности мембран от давления

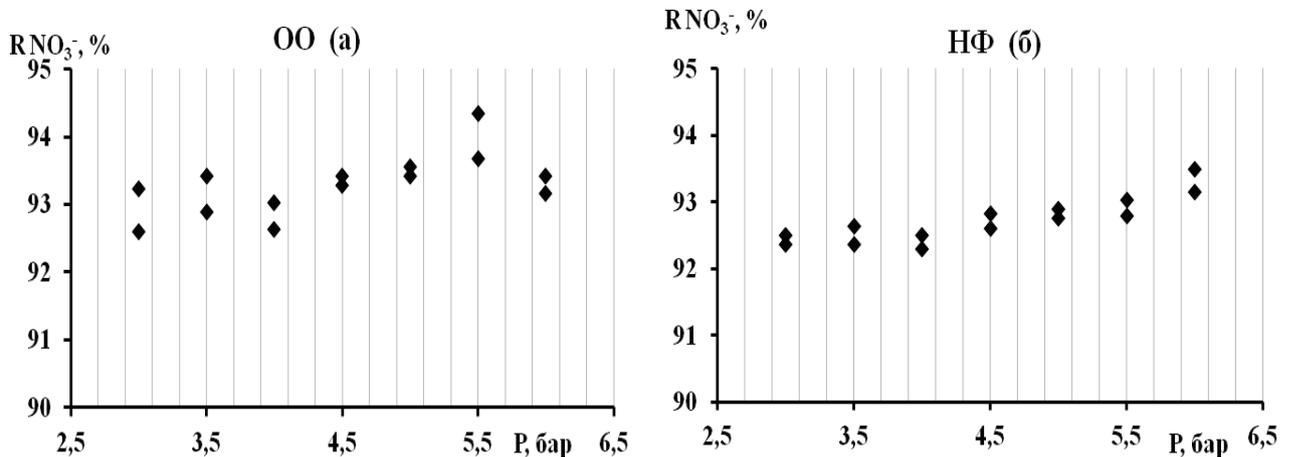


Рис. 51. Зависимость селективности а) ОО и б) НФ мембран по нитрат-иону от рабочего давления

Как видно из рис. 51 в исследованном диапазоне давлений, селективность по нитрат-иону остается практически постоянной (~ 92–93 %) как для НФ, так и для ОО.

Показана высокая эффективность процесса нанофильтрации при очистке многокомпонентного раствора тяжелых металлов. Установленная селективность выше 96% по каждому из представленных в растворе тяжелых металлов и ~ 92–93 % по нитрат-иону показывает перспективы промышленного применения исследованной НФ мембраны и модуля для очистки сточных вод от тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. / Ю.И. Дытнерский – М: Химия, 1978. – 352 с.
2. Soltanieh M., Gill W.N. Review of reverse osmosis membranes and transport models. // Chem. Commun., – 1981. – №12. – p. 279 – 363.
3. Хванг С-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения (пер. с англ. под. ред. проф. Дытнерского Ю.И.). – М.: Химия, 1981. – 464 с.
4. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. / Ю.И. Дытнерский – М: Химия, 1986. – 272 с.
5. Обработка воды обратным осмосом и ультрафильтрацией. / А.А. Ясминов, А.К. Орлов, Ф.Н. Карелин, Я.Д. Рапопорт – М: Стройиздат, 1978. – 120 с.
6. Карелин Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом. / Ф.Н. Карелин – М.: Стройиздат, 1988. – 208 с.
7. Духин С.С., Чураев Н.В., Шилов В.Н., Старов В.М. Проблемы моделирования процесса обратного осмоса. // Успехи химии, – 1988. – Том 57. – №6. – с. 1010 – 1030.
8. Sourirajan S. The mechanism of demineralization of aqueous sodium chloride solutions by flow, under pressure, through porous membranes. // Ind. Eng. Chem. Fundam., – 1963. – №2. – p. 51.
9. Дытнерский Ю. И., Кочаров Р.Г., До Ван Дай. Некоторые закономерности процесса разделения бинарных растворов неорганических солей обратным осмосом // Теоретические основы химической технологии, – 1975. – Т. 9. – №1. – с. 26.
10. Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г., До Ван Дай. Исследования процесса разделения водных растворов неорганических солей обратным осмосом // Тез. докл. 1 Всесоюзной конф. по мембранным методам разделения смесей. МХТИ им. Д.И. Менделеева, – 1973. – с. 24.
11. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие / Р.Г. Кочаров – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 143 с.

12. Сайт кафедры мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева. Терминология / <http://www.membrane.msk.ru/term/>
13. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1995. – 400 с.
14. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1988.– 464 с.
15. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 445 с.
16. Савицкая Т.А. Коллоидная химия: строение двойного электрического слоя, получение и устойчивость дисперсных систем. Пособие для студентов химического факультета / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков, Т. А. Шичкова – Минск: БГУ, 2011. – 82 с.
17. Тарасов А.Н. Полупроницаемые свойства крупнопористых полимерных мембран в растворах неорганических электролитов. – дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. – Свердловск, 1987. – 187 с.
18. Смирнов А.В. Разработка вероятностной математической модели нанофильтрации многокомпонентных смесей, дисс. на соискание ученой степени канд. тех. наук: 05.17.18 / Смирнов Алексей Владимирович. – М: 2008. – 158 с.
19. Соболев В.Д., Опарин Е.А., Саббатовский К.Г. Исследование диффузии хлоридов щелочных металлов и аммония через нанофильтрационную мембрану с селективным слоем // Коллоидный журнал, – 2010. – Т.72. –№5. – с. 676 – 682.
20. Scatchard G. The effect of dielectric constant difference on hyperfiltration of salt solution. // J. Phys. Chem., – 1964. – v.68. – p. 1056 – 1058.
21. Vezzani D., Bandini S. Donnan equilibrium and dielectric exclusion for characterization of nanofiltration membranes // Desalination, – 2002. – v.149. №1 – 3. – p. 477 – 483.
22. Fievet P., Labbez C., Szymczyk A., Vidonne A., Foissy A., Pagetti J. Electrolyte transport through amphoteric nanofiltration membranes // Chem. Eng. Sci., – 2002. – v.57. – №15. – p. 2921 – 2931.

23. Szymczyk A., Fievet P. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model // *J. Membr. Sci.*, – 2005. – v.252. – №1 – 2. – p.77 – 88.
24. Sugahara M. e. a. // *Journal of Chemical Eng. Of Japan*, – 1978. – v.11. – №5. – p. 366-371.
25. Stande E., Assenmacher W. // *Zeitschrift fur Phys. Chem. Neue Folge*, – 1981. – Bd.125. – s. 77 – 78.
26. Matura T., Sourirajan S.J. // *Appl. Pol. Sci.*, – 1972. – v.16. – p. 2531 – 2554.
27. Oatley D.L., Llenas L., Aljohani N.H.M., Williams P.M., Martínez-Lladó X., Rovira M., J. de Pablo Investigation of the dielectric properties of nanofiltration membranes // *Desalination*, – 2013. – v.315. – p. 100 – 106.
28. Donnan F.G. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical–chemical physiology // *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, – 1911. – v.17. – p. 52 (Reprinted in *J. Membr.Sci.*, – 1995. – v.100. – p. 45 – 55).
29. Yaroshchuk A.E. Rejection mechanisms of nanofiltration membranes // *Membr. Technol.*, – 1998. – v.100. – p. 9 – 12.
30. Oatley Darren L., Llenas Laia, Pérez Ramon, Williams Paul M., Martínez-Lladó Xavier, Rovira Miquel. Review of the dielectric properties of nanofiltration membranes and verification of the single oriented layer approximation // *Advances in Colloid and Interface Science*, – 2012. – v.173. – p. 1 – 11.
31. Pronk W., Palmquist H., Biebow M., Boller M. Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine // *Water Res.*, – 2006. – v.40. – I.7. – p.1405 – 1412.
32. Lin Y.L., Chiang P.C., Chang E.E. Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration // *J. Hazard. Mater.*, – 2007. – v.146. – I.1 – 2. – p.20 – 9.
33. Nghiem L.D., Schaefer A.I., Elimelech M. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. // *Environ. Sci. Technol.*, – 2005. – v.39. – I.7. – p.698–705.

34. Al-Rashdi B.A.M., Johnson D.J., Hilal N. Removal of heavy metal ions by nanofiltration // *Desalination*, – 2013. – №315. – p.2 – 17.
35. Wang Z., Liu G., Fan Z., Yang X., Wang J., Wang S. Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration // *J. Membr. Sci.*, – 2007. – v.305. I.1–2. – p.185 – 195.
36. Bowen W.R., Welfoot J.S. Modelling the performance of membrane nanofiltration –critical assessment and model development. // *Chem. Eng. Sci.*, – 2002. – v.57. – I.7. – p.1121 – 1137.
37. Hagemeyer G., Gimbel R. Modelling the rejection of nanofiltration membranes using zeta potential measurements // *Sep. Purif. Technol.*, – 1999. – v.15. – I.1,4. – p.19 – 30.
38. Mohammad A.W., Teow Y.H., Ang W.L., Chung Y.T., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N. Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects // *Desalination*, – 2015. – v.356. – p.226 – 254.
39. Yaroshchuk A., Bruening M.L., Licón Bernal E.E. Solution-Diffusion–Electro-Migration model and its uses for analysis of nanofiltration, pressure-retarded osmosis and forward osmosis in multi-ionic solutions // *Journal of Membrane Science*, – 2013. – v.447. – p.463 – 476.
40. Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A.M., Ortiz I., Irabien J.A. Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in desalination brines // *Journal of Membrane Science*, – 2015. – v.473. – p.16 – 27.
41. Boussu K. et al. Characterization of commercial nanofiltration membranes and comparison with self-made polyethersulfone membranes // *Desalination*, – 2006. – v.191. – p.245 – 253.
42. Bandini S. Modeling the mechanism of charge formation in NF membranes: theory and application // *J. Membr. Sci.*, – 2005. – v.264. – p.75 – 86.
43. W.B.S. de Lint, N.E. Benes, J. Lyklema, H.J.M. Bouwmeester, Ab.J. van der Linde, M. Wessling Ion adsorption parameters determined from Zeta potential and titration data for a γ -Alumina nanofiltration membrane // *Langmuir*, – 2003. – v.19. – p.5861 – 5868.

44. Schaep J., Vandecasteele C. Evaluation the charge of nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.*, – 2001. – v. 188. – p.129 – 136.
45. Bruni L., Bandini S. The role of the electrolyte on the mechanism of charge formation in polyamide nanofiltration membranes // *J. Membr. Sci.*, – 2008. – v. 308. – p.136 – 151.
46. Afonso M.D. Surface charge on loose nanofiltration membranes. // *Desalination*, – 2006. – v.191. – p.262 – 272.
47. Чураев Н.В., Дерягин Б.В. Физико-химические механизмы обратноосмотического разделения растворов // *Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева*, – 1987. – т. 32. – №6. – с.14(614) – 19(619).
48. Саббатовский К.Г., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Зависимость селективности обратноосмотических мембран от рН раствора // *Коллоидный журнал*, – 1991. – Т. 53. – С.74.
49. Саббатовский К.Г. Влияние адсорбции многозарядных катионов на селективность нанофильтрационной мембраны // *Коллоидный журнал*, – 2003. – Т. 65. – №2. – С.263 – 269.
50. Garcia F., Ciceron D., Saboni A., Alexandrova S. Nitrate ions elimination from drinking water by nanofiltration: Membrane choice. // *Separation and Purification Technology*, – 2006. – №52. – с.196–200.
51. Mohammad A.W., Othaman R., Hilal N. Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating. // *Desalination*, – 2004. – №168. – с.241 – 252.
52. Van der Bruggen B., Milis R., Vandecasteele C., Bielen P., Van San E., Huysman K. Electrodialysis and nanofiltration of surface water for subsequent use as infiltration water // *Water Res.*, – 2003. – v.37. – p.3867 – 3874.
53. Paugam L., Diawara C.K., Schlupmf J.P., Jaouen P., Quemeneur F. Transfer of monovalent anions and nitrates especially through nanofiltration membranes in brackish water conditions // *Sep. Purif. Technol.*, – 2004. – v.40. –p.237 – 242.

54. Choi S., Yun Z., Hong S., Ahn K. The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride // *Desalination*, – 2001. – v. 133. – p.53 – 64.
55. Sabate J., Labanda J., Llorens J. Influence of coion and counterion size on multiionic solution nanofiltration // *Journal of Membrane Science*, – 2009. –v.345. – p.298 – 304.
56. Shenase A., Staude E., Yaroshchuk A.E. Separation of counterions during pressure driven transport of electrolyte mixtures across charged porous membranes // *Sep. Sci. Technol.*, – 1995. – v. 30. – p.2865 – 2876.
57. Bardot C., Gaubert E., Yaroshchuk A.E. Unusual mutual influence of electrolytes during pressure-driven transport of their mixtures across charged porous membranes // *J. Membr. Sci.*, – 1995. – v.103. – p.11 – 17.
58. Yaroshchuk A.E., Vovkogon Y.A. Phenomenological theory of pressure-driven transport of ternary electrolyte-solutions with a common coion and its specification for capillary space-charge model // *J. Membr. Sci.* – 1994. –v. 86. – p.1 – 18.
59. Childress A.E., Elimelech M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics // *Environ. Sci. Technol.*, – 2000. – v.34. – p.3710 – 3716.
60. Ortega L.M., Lebrun R.M., J.-F.o. Blais, Hausler R. Removal of metal ions from an acidic leachate solution by nanofiltration membranes // *Desalination*, – 2008.–v.227. – p.204–216.
61. Religa P., Kowalik-Klimczak A., Gierycz P. Study on the behavior of nanofiltration membranes using for chromium(III) recovery from salt mixture solution // *Desalination*, – 2013. – v.315. – p.115 – 123.
62. Al-Amoudia A., Williams P., Mandale S., Robert W. Lovitt Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability // *Separation and Purification Technology*, – 2007. –v.54. – p.234 – 240.
63. Саббатовский К.Г. Селективность и электрокинетические свойства мембраны ОПМН-КМЗ по отношению к водным растворам электролитов. // *Серия. Критические Технологии. Мембраны*, – 2001, –№ 11. – с. 38 – 44.

64. Bauman M., Kosak A., Lobnik A., Petrinic I., Luxbacher T. Nanofiltration membranes modified with alkoxy silanes: Surface characterization using zeta-potential // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, – 2013. – v.422. – p.110– 117.
65. Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad, Ching Yin Ng A review on nanofiltration membrane fabrication and modification using polyelectrolytes: Effective ways to develop membrane selective barriers and rejection capability // *Advances in Colloid and Interface Science*, – 2013. – v.197–198. – p.85 – 107.
66. Bauman M., Kosak A., Lobnik A., Petrinic I., , Luxbacher T. Nanofiltration membranes modified with alkoxy silanes: Surface characterization using zeta-potential // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, – 2013. – v.422. – p.110 – 117.
67. Law Yong Ng, Abdul Wahab Mohammad, Ching Yin Ng A review on nanofiltration membrane fabrication and modification using polyelectrolytes: Effective ways to develop membrane selective barriers and rejection capability // *Advances in Colloid and Interface Science*, – 2013. – v.197–198. – p.85 – 107.
68. Shuying Cheng, Darren L. Oatley, Paul M. Williams, Chris J. Wright Positively charged nanofiltration membranes: Review of current fabrication methods and introduction of a novel approach // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2011. – v.164. – p.12 – 20.
69. Судиловский П.С. Разработка совмещенного флотационно-мембранного процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов, дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук: 05.17.18 / Судиловский Петр Сергеевич. М: 2007. – 123 с.
70. Фарносова Е.Н. Разработка комбинированной технологии очистки вод от тяжёлых металлов с использованием мембранных методов, дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.18 / Фарносова Елена Николаевна. М: 2011. – 123 с.
71. .Саббатовский К.Г., Соболев В.Д, Чураев Н.В. Зависимость селективности обратноосмотических мембран от рН раствора // *Коллоидный журнал*, – 1991. – т.53. – №1. -- с.74 – 78.
72. ГОСТ Р 52407-2005 «Вода питьевая. Методы определения жесткости». – М: Стандартинформ, 2007. – 18 с.

73. ГОСТ 18826-73 «Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2010. – 6 с.
74. Саббатовский К.Г., Соболев В.Д., Чураев Н.В. Зависимость селективности обратноосмотических мембран от pH раствора // Коллоид. ж. – 1991. – Т.53, – № 1, – с. 74.
75. Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г., Канделаки Г.И. 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.
76. 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.
77. Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Влияние состава раствора на селективность обратноосмотических и нанофильтрационных мембран. // Мембраны и мембранные технологии, – 2012, – Т.2, – № 3, – с.233 – 240.
78. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд. – 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
79. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1992. – 592 с.
80. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976, – 328 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1.

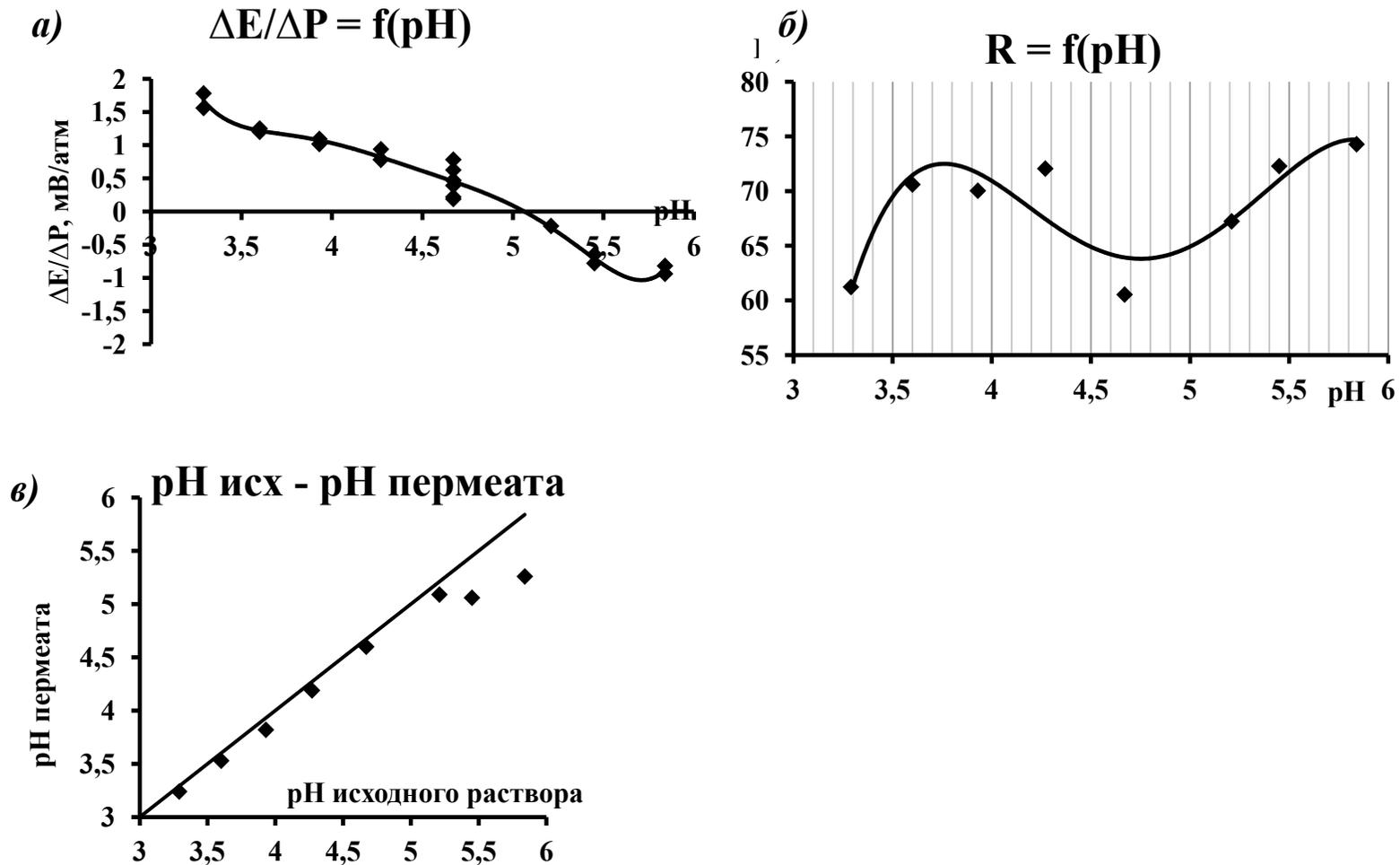


Рис. 1. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R, в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 1,0 мг-экв/л ZnCl_2

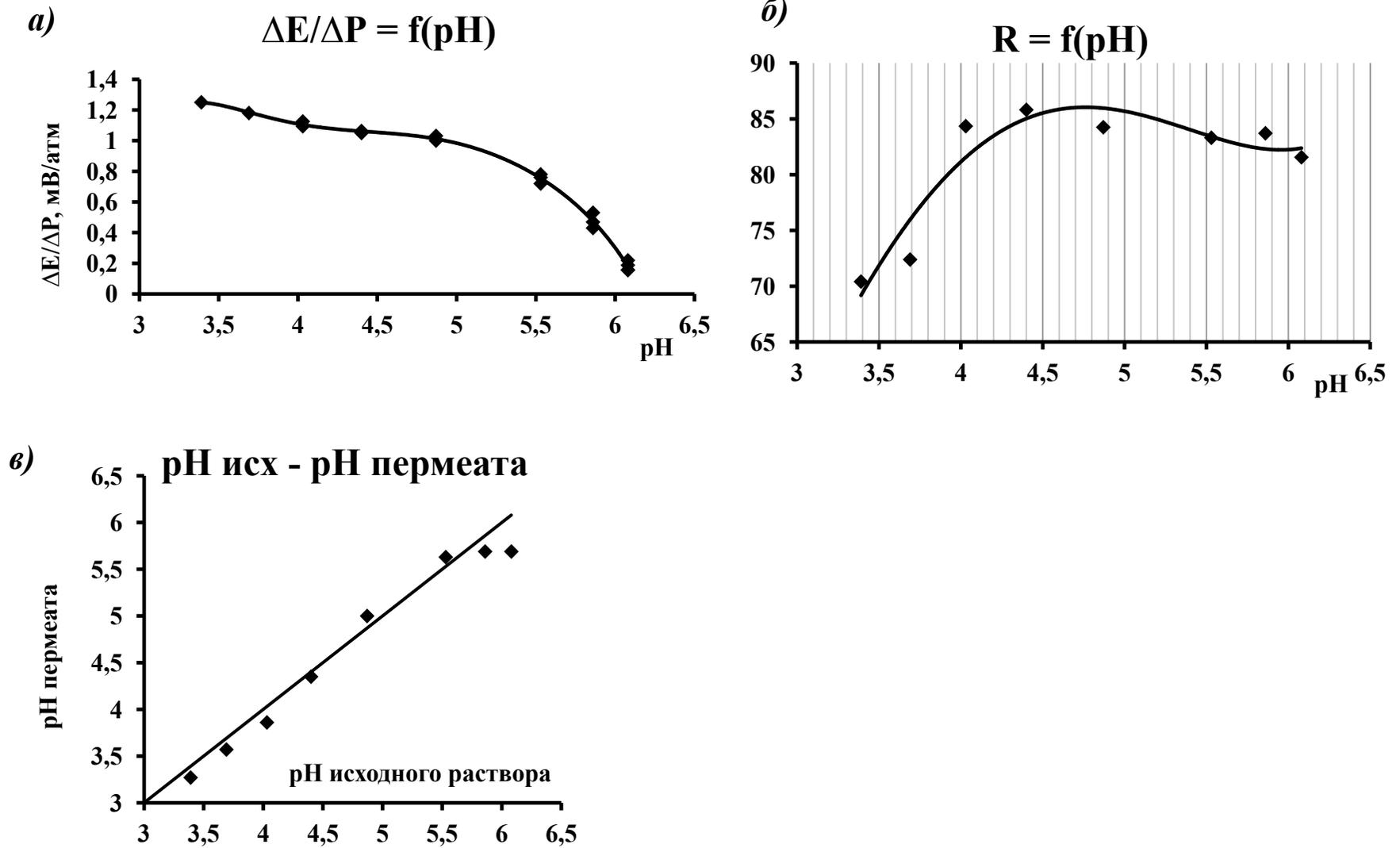


Рис. 2. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R, в) рН пермеата от величины рН исходного раствора для раствора 3,0 мг-экв/л ZnCl_2

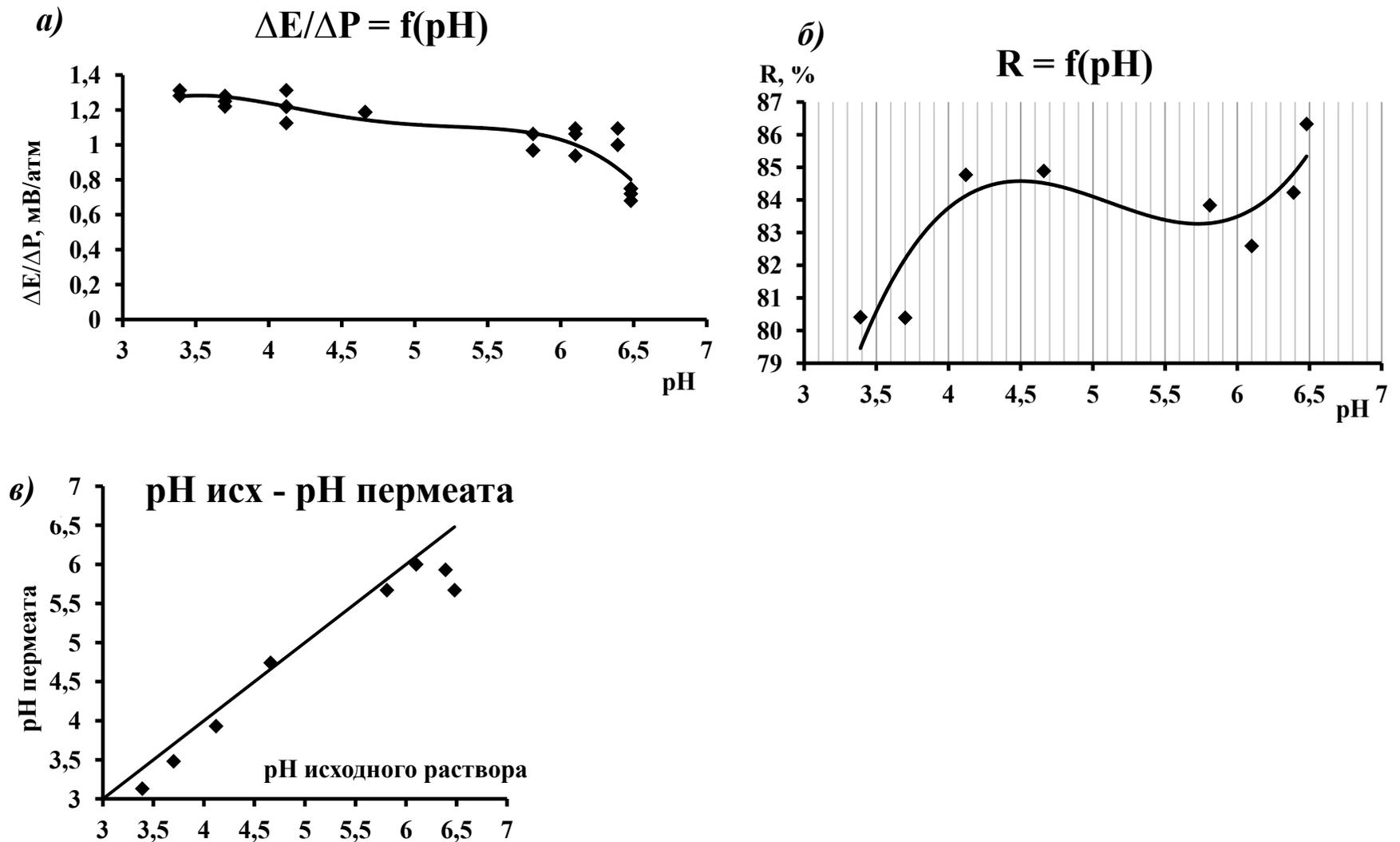
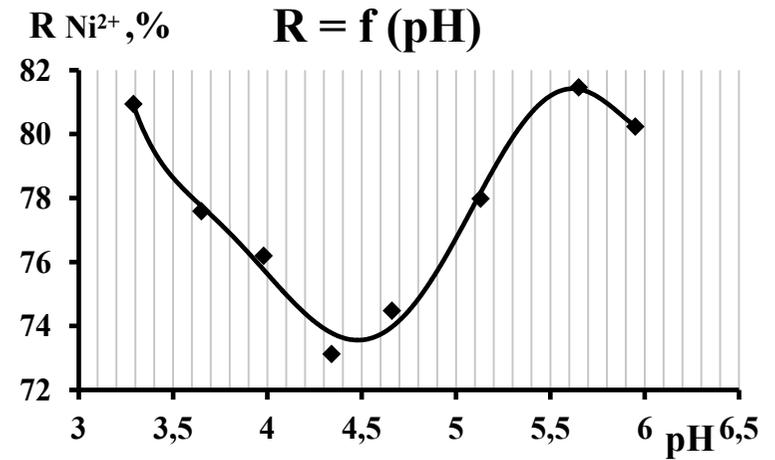
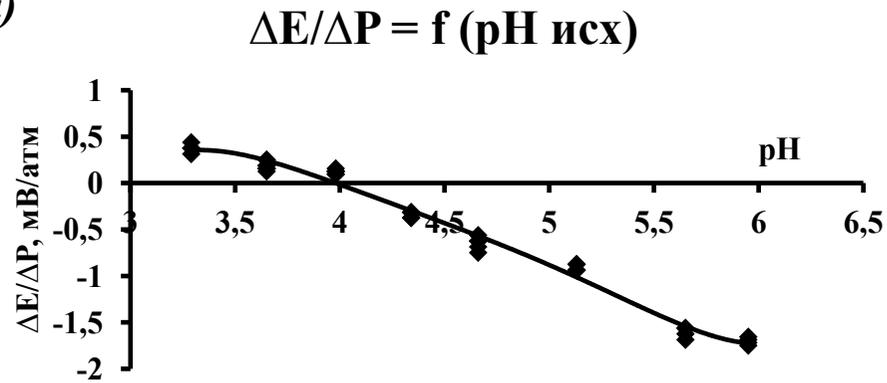


Рис. 3. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R, в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 10,0 мг-экв/л ZnCl_2

Приложение 2.

б)

а)



в)

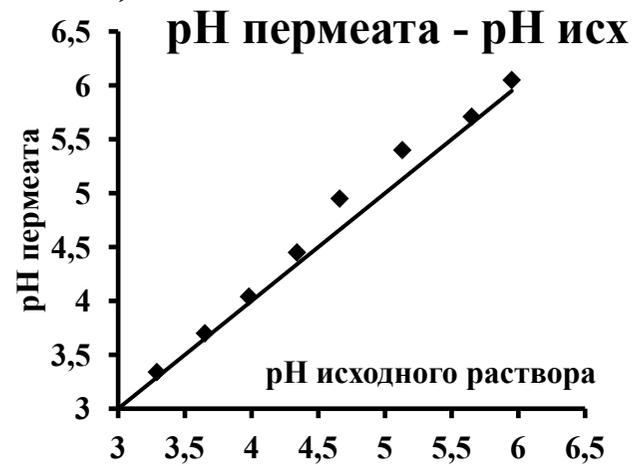


Рис. 4. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R , в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 0,3 мг-экв/л NiCl_2

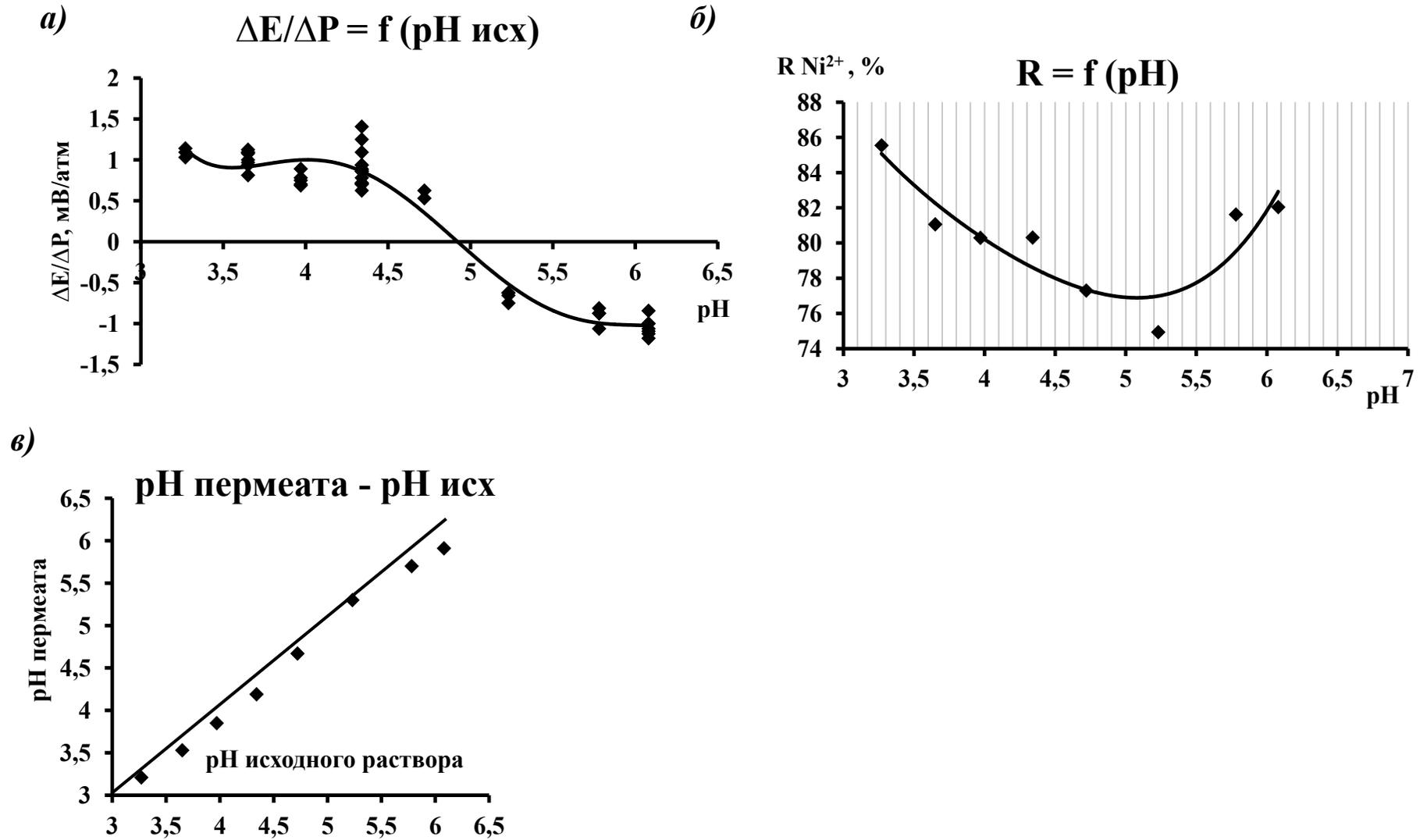


Рис. 5. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R , в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 1,0 мг-экв/л NiCl_2

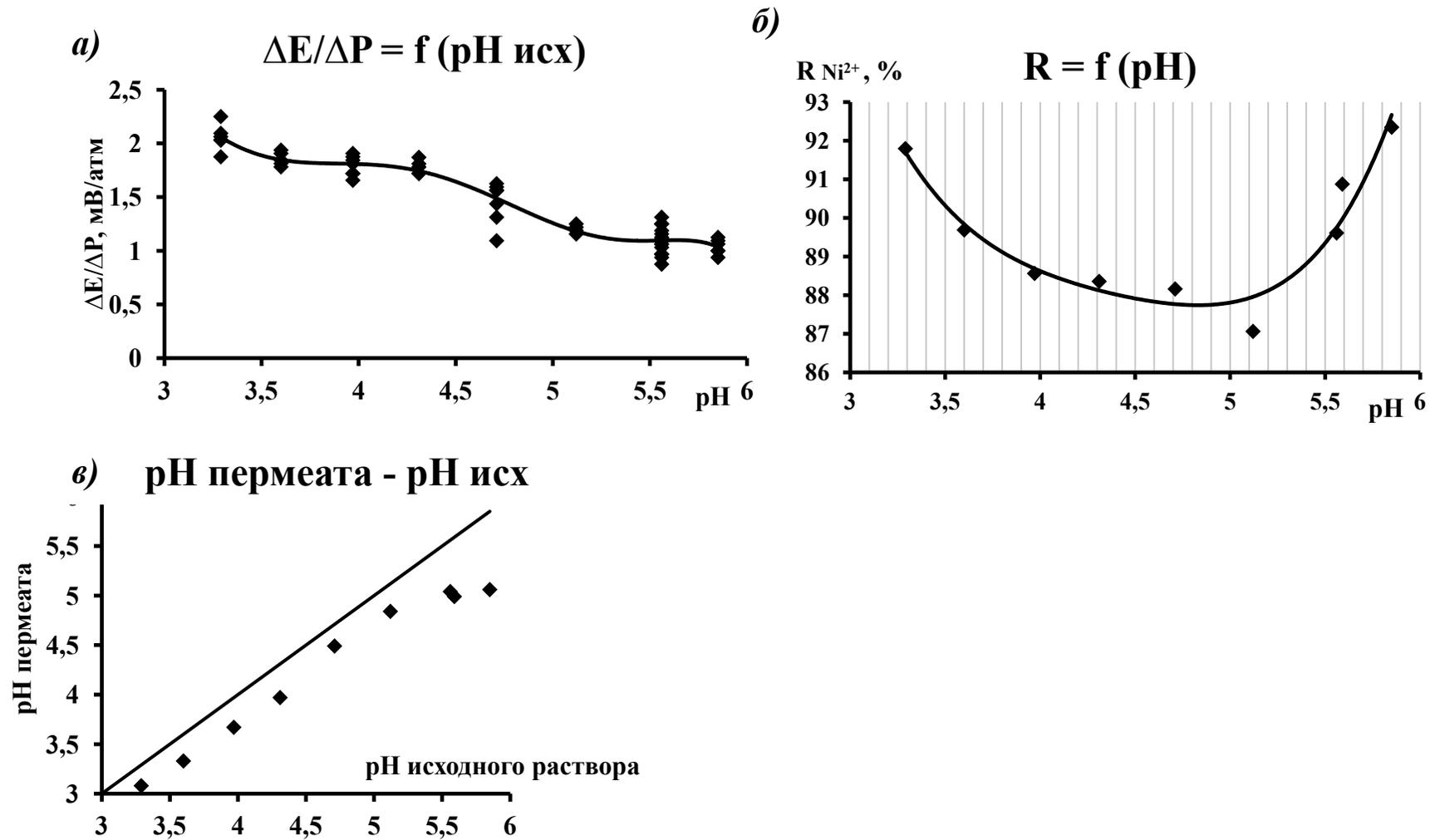


Рис. 6. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R , в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 3,0 мг-экв/л NiCl_2

б)

а)

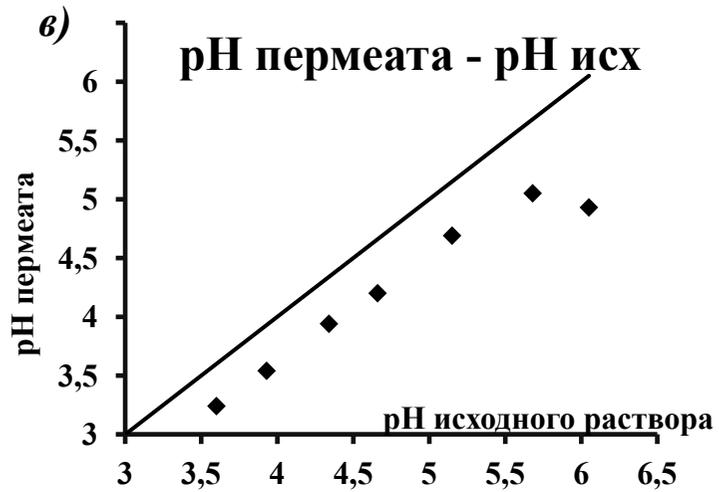
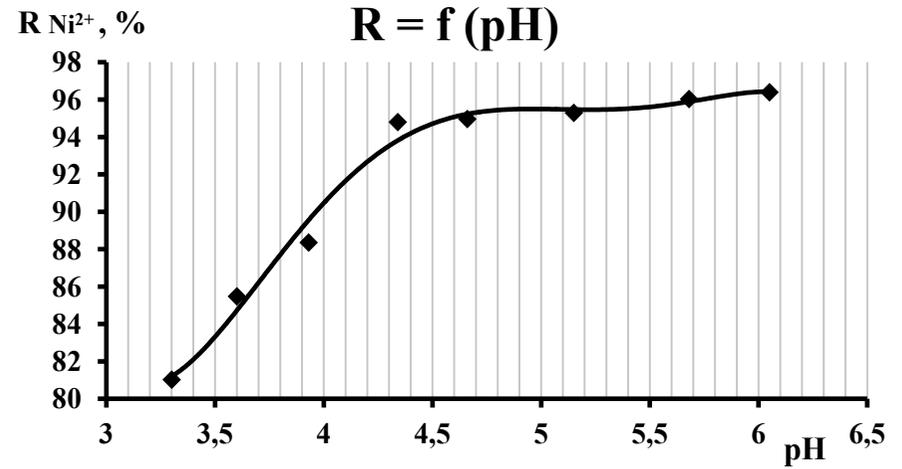
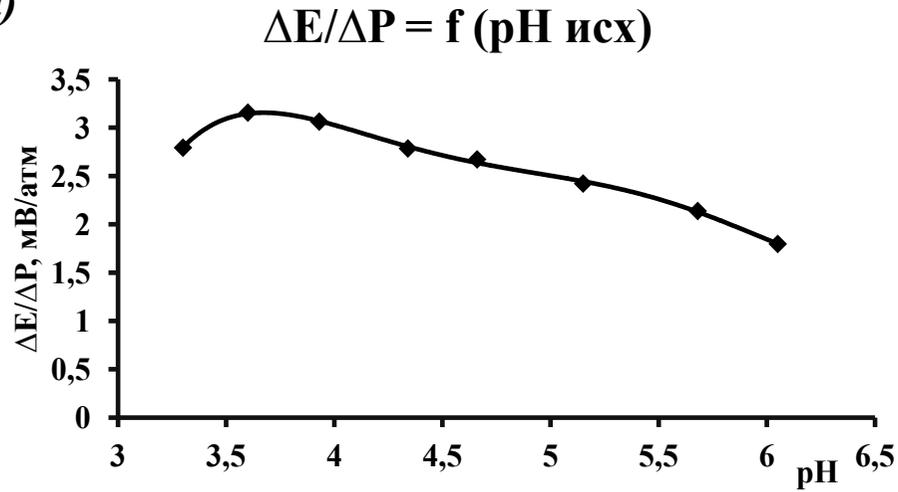


Рис. 7. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R, в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 10,0 мг-экв/л NiCl_2

Приложение 3.

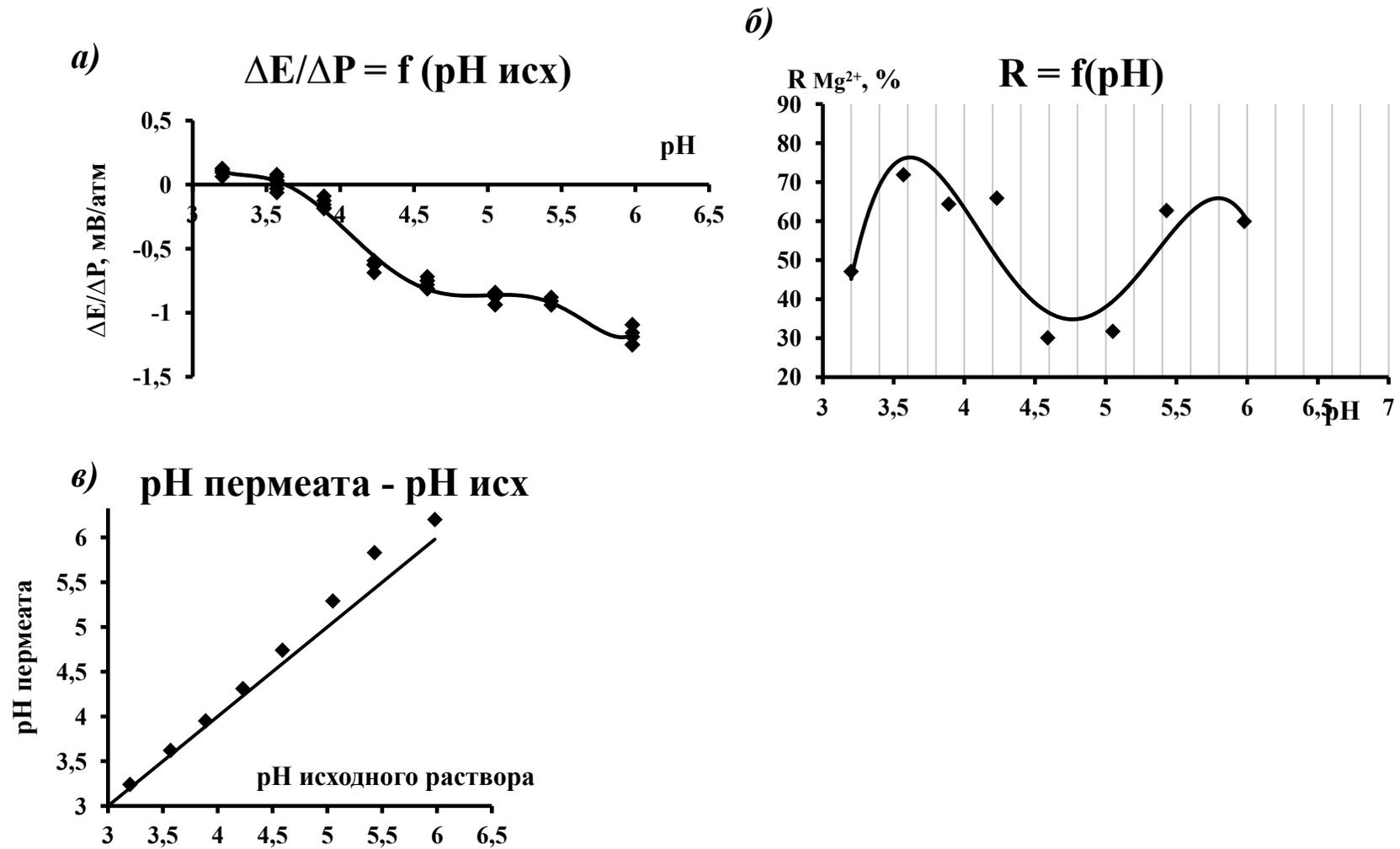


Рис. 8. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R, в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 0,3 мг-экв/л MgCl_2

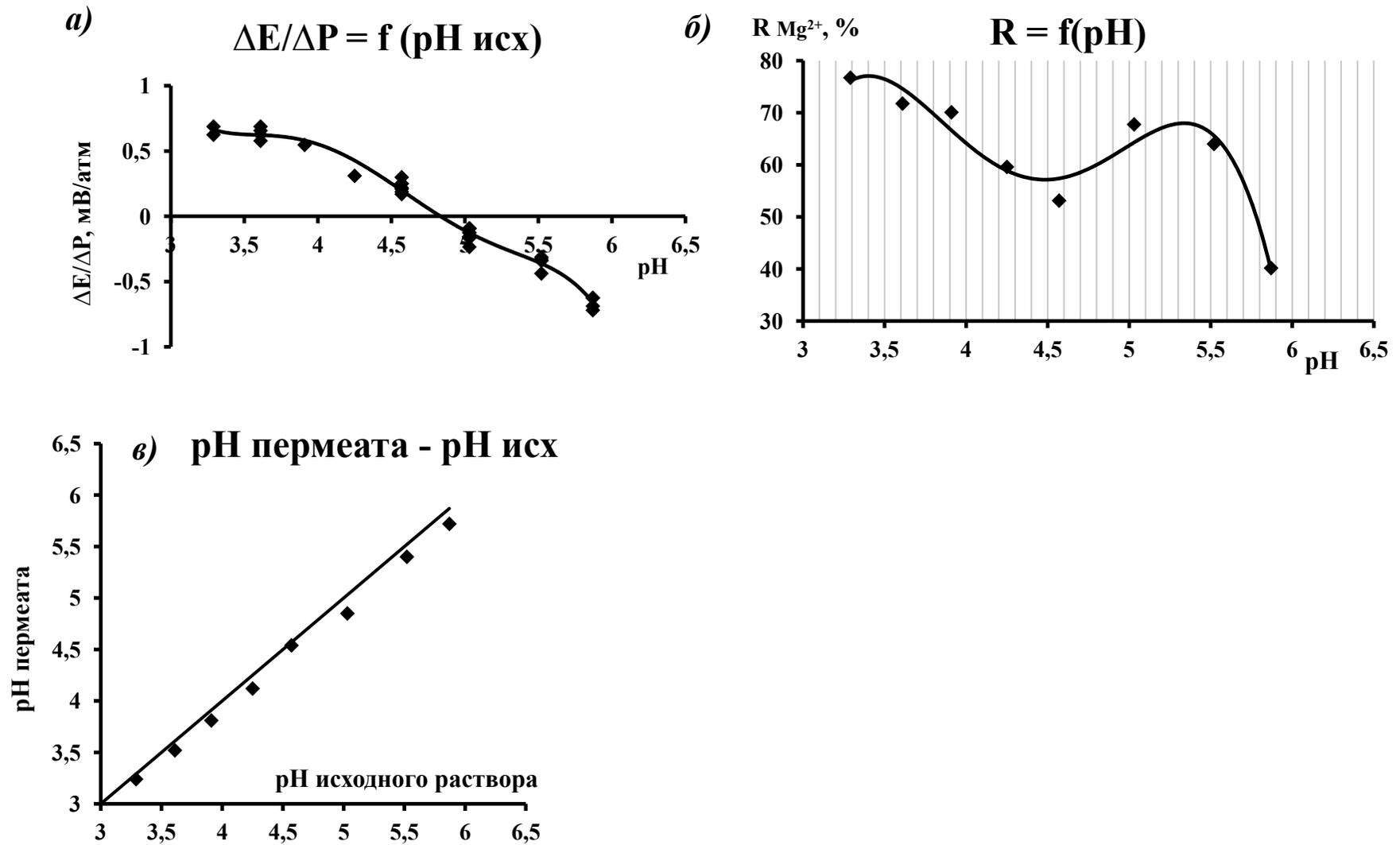
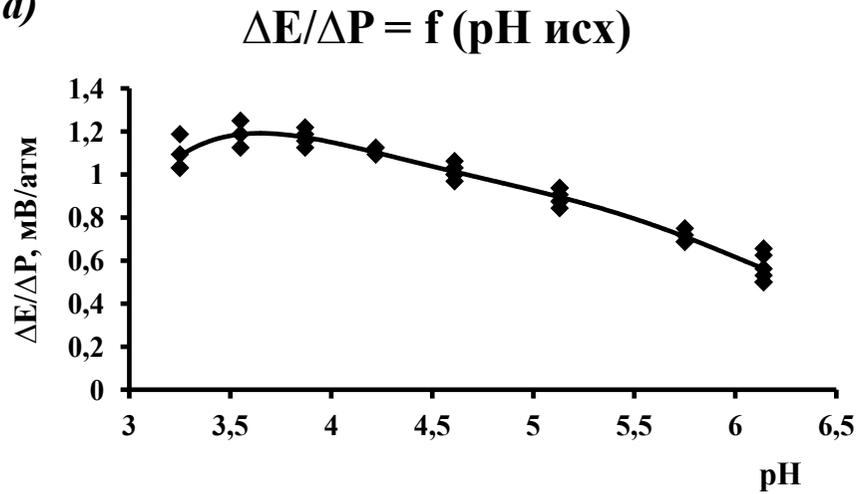
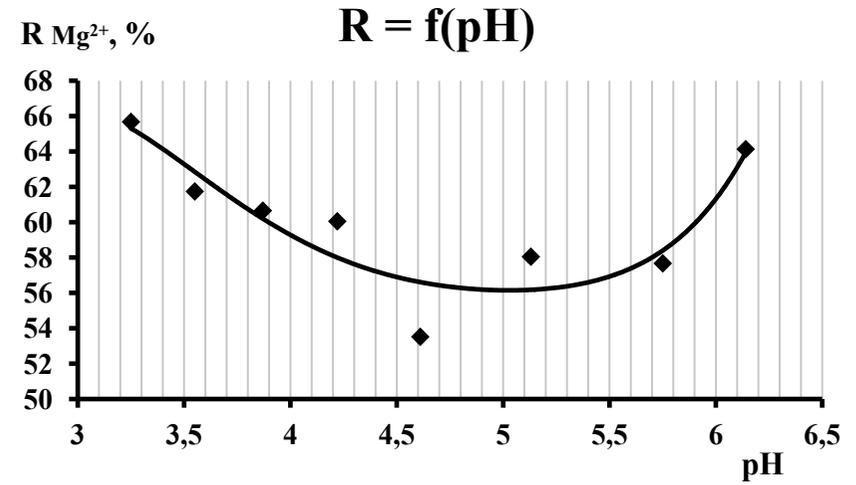


Рис. 9. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R , в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 1,0 мг-экв/л MgCl_2

а)



б)



в)

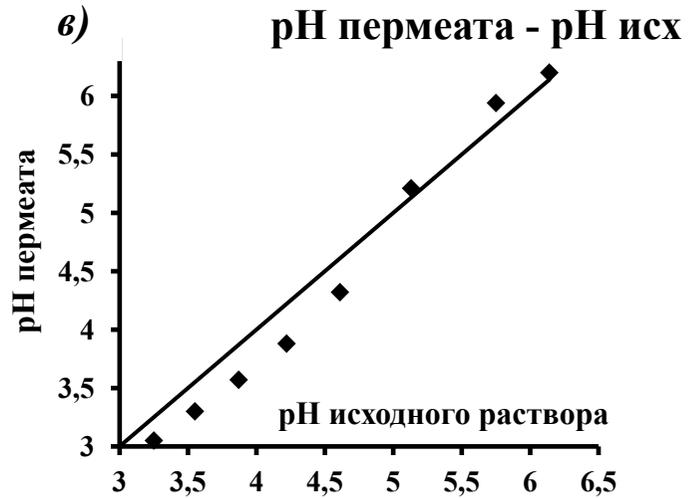


Рис. 10. Зависимость а) ζ -потенциала, б) селективности R, в) pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 3,0 мг-экв/л MgCl_2

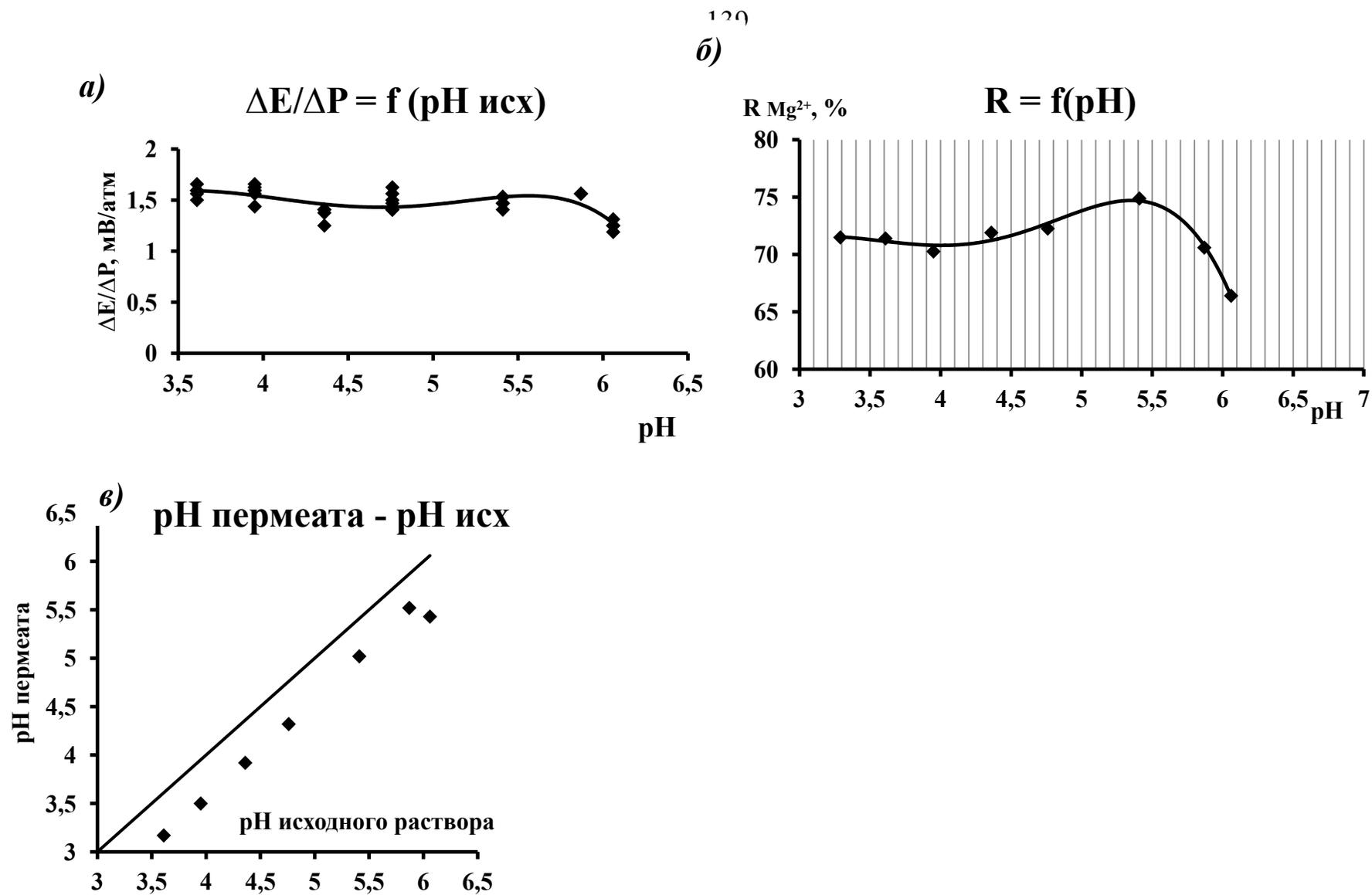


Рис. 11. Зависимость *а)* ζ -потенциала, *б)* селективности R, *в)* pH пермеата от величины pH исходного раствора для раствора 10,0 мг-экв/л MgCl_2

Приложение 4.

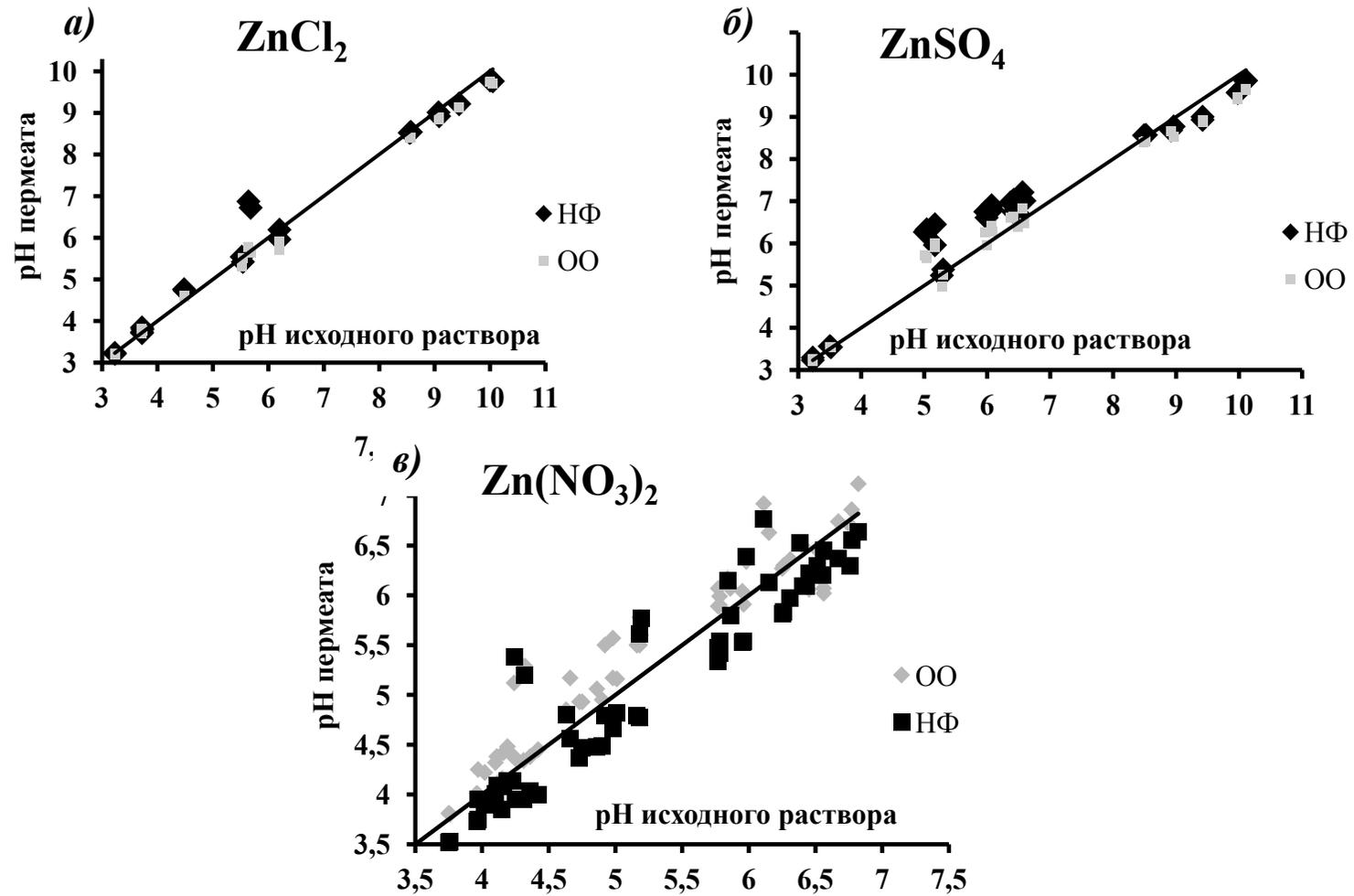


Рис. 12. Взаимосвязь между величинами рН исходного раствора и пермеата ОО и НФ для солей Zn^{2+} : а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат. ■ – НФ; □ – ОО

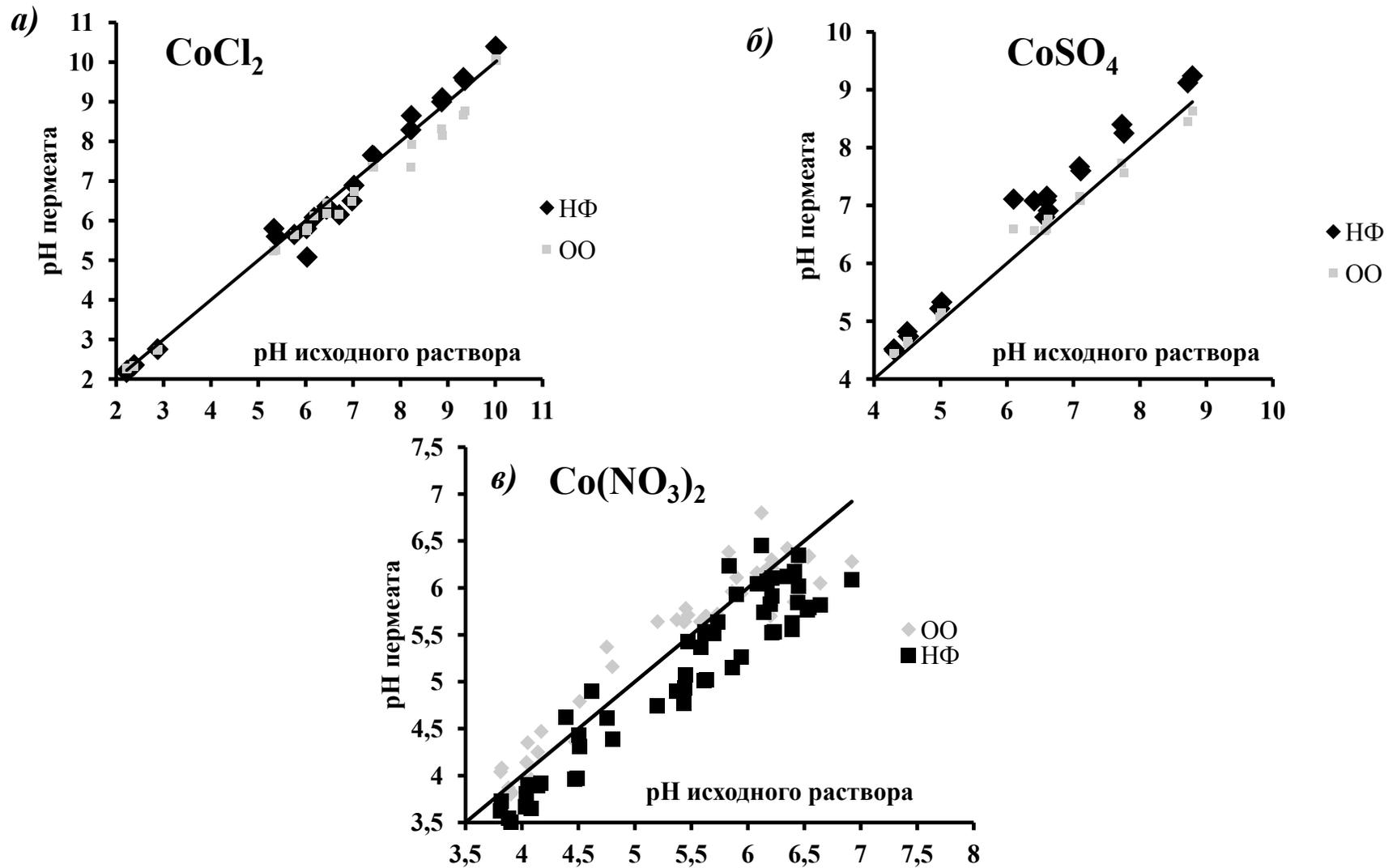


Рис. 13. Взаимосвязь между величинами pH исходного раствора и пермеата ОО и НФ для солей Co^{2+} : а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат. \blacksquare – НФ; \square – ОО

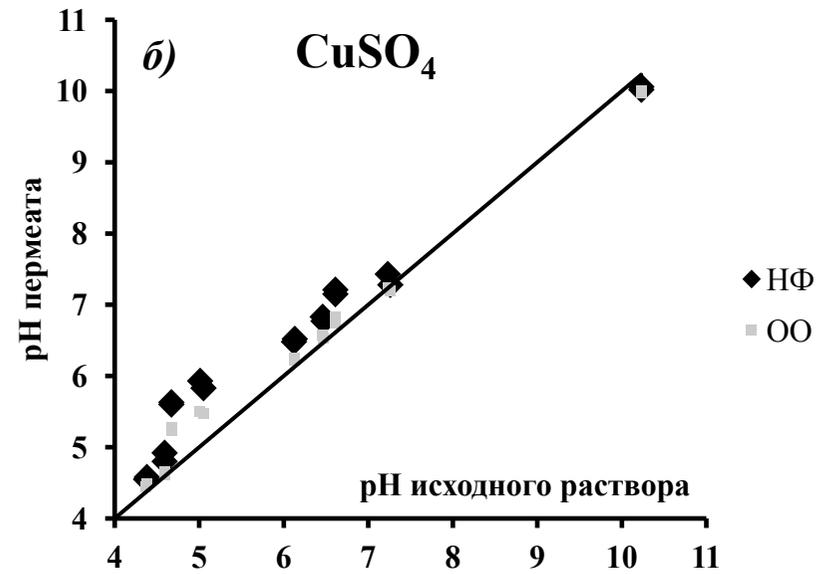
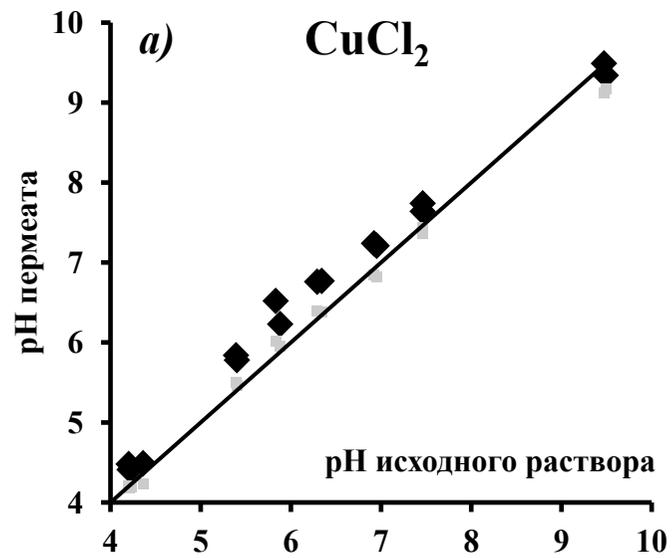


Рис. 14. Взаимосвязь между величинами pH исходного раствора и пермеата ОО и НФ для солей Cu^{2+} : *a)* хлорид, *б)* сульфат. ■ – НФ; □ – ОО

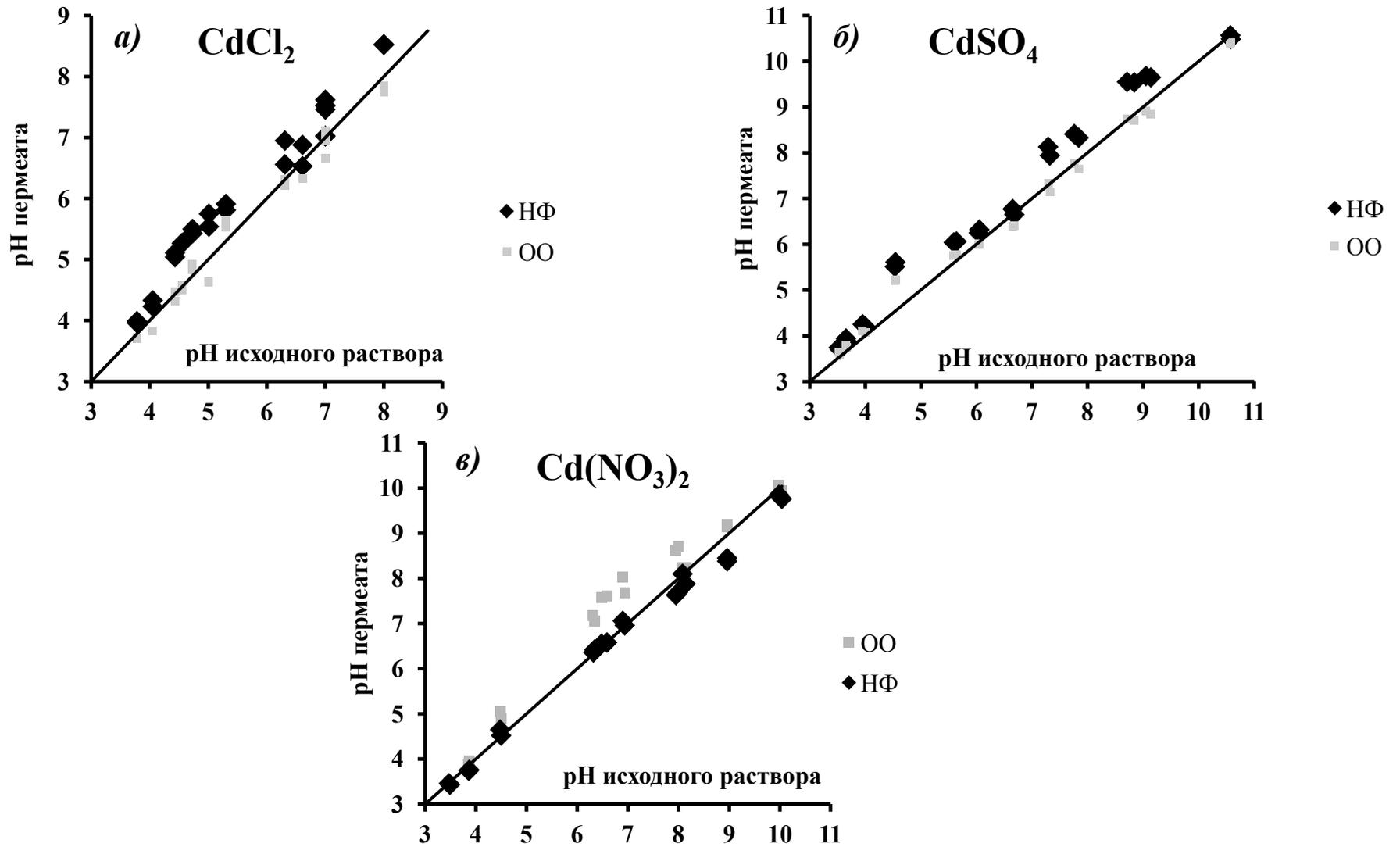


Рис. 15. Взаимосвязь между величинами pH исходного раствора и пермеата OO и HF для солей Cd²⁺: а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат. ■ – HF; □ – OO

Приложение 5.

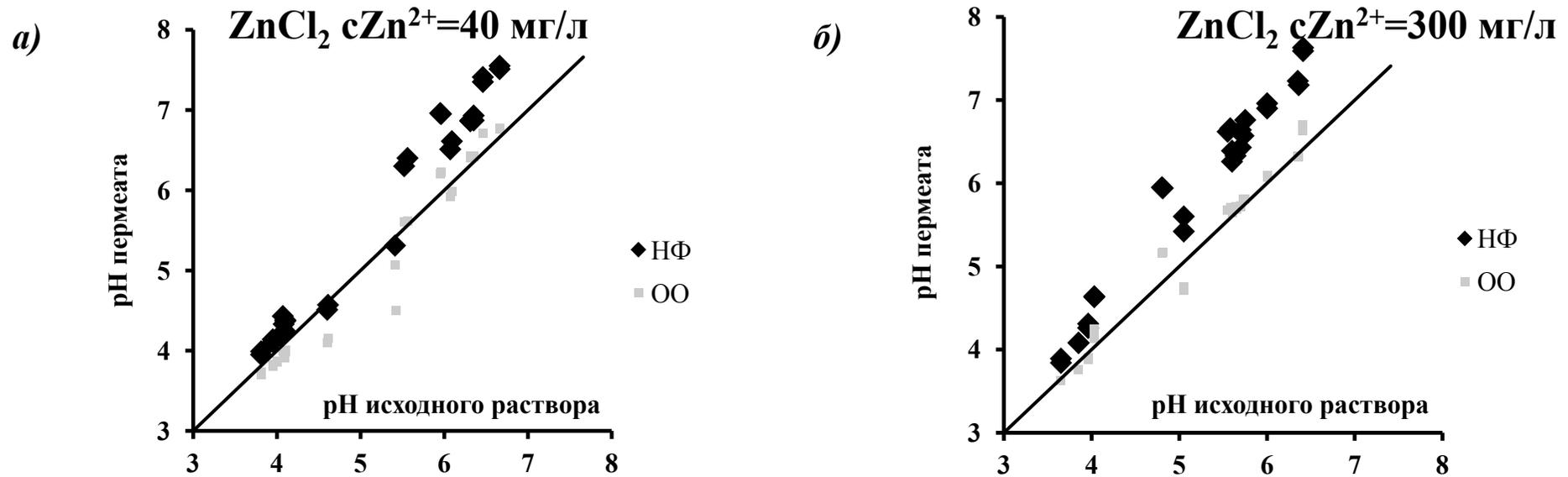


Рис. 16. Взаимосвязь между величинами рН исходного раствора и пермеата ОО и НФ при концентрации катионов Zn^{2+} в исходном растворе а) 40 мг/л и б) 300 мг/л. ■ – НФ; □ – ОО

Приложение 6.

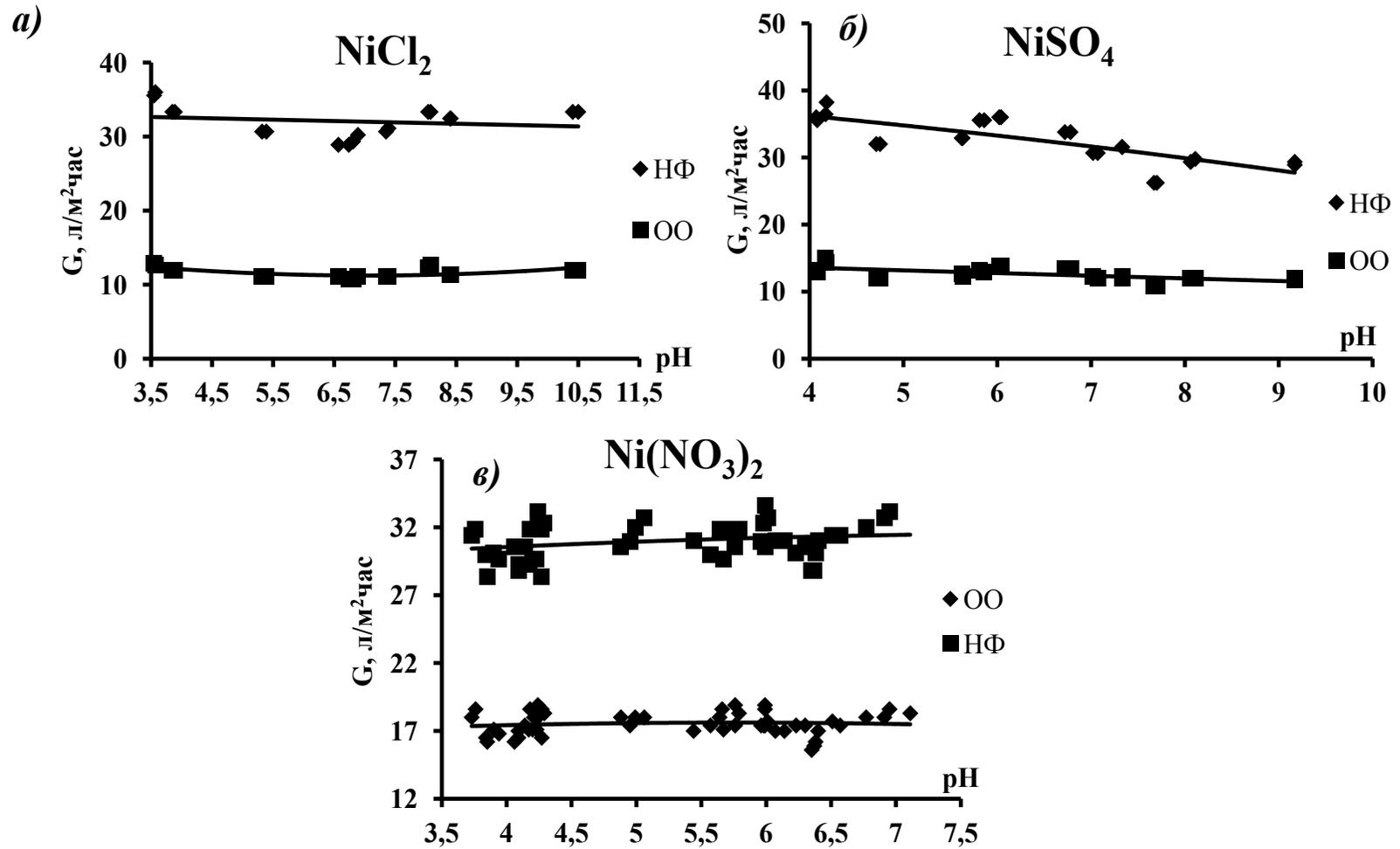


Рис. 17. Зависимость удельной производительности ОО и НФ от величины pH исходного раствора для солей Ni^{2+}
 а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат

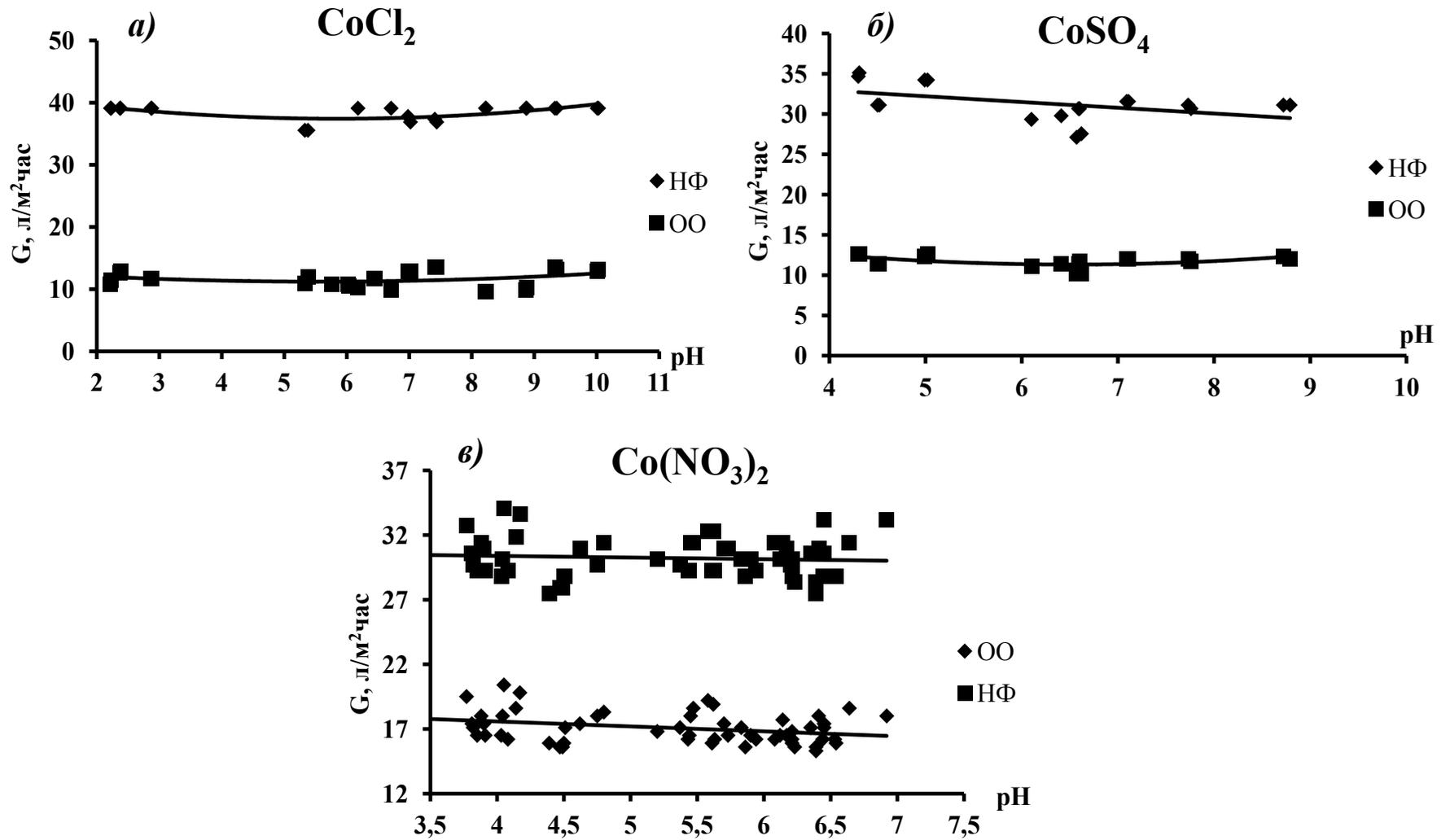


Рис. 18. Зависимость удельной производительности ОО и НФ от величины рН исходного раствора для солей Co^{2+}
 а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат

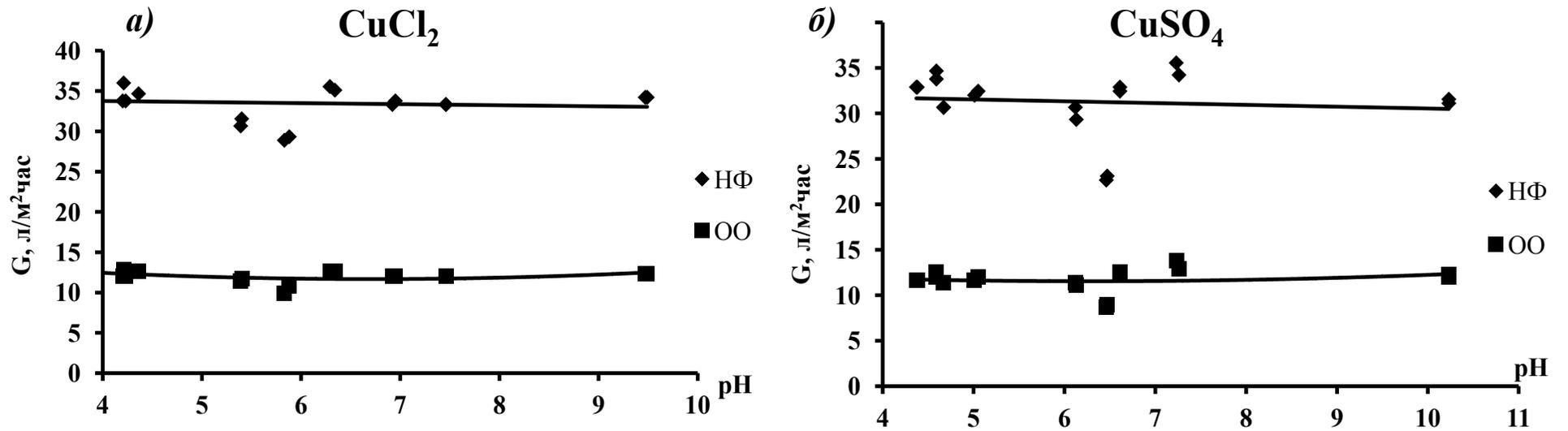


Рис. 19. Зависимость удельной производительности ОО и НФ от величины рН исходного раствора для солей Cu^{2+}
 а) хлорид, б) сульфат

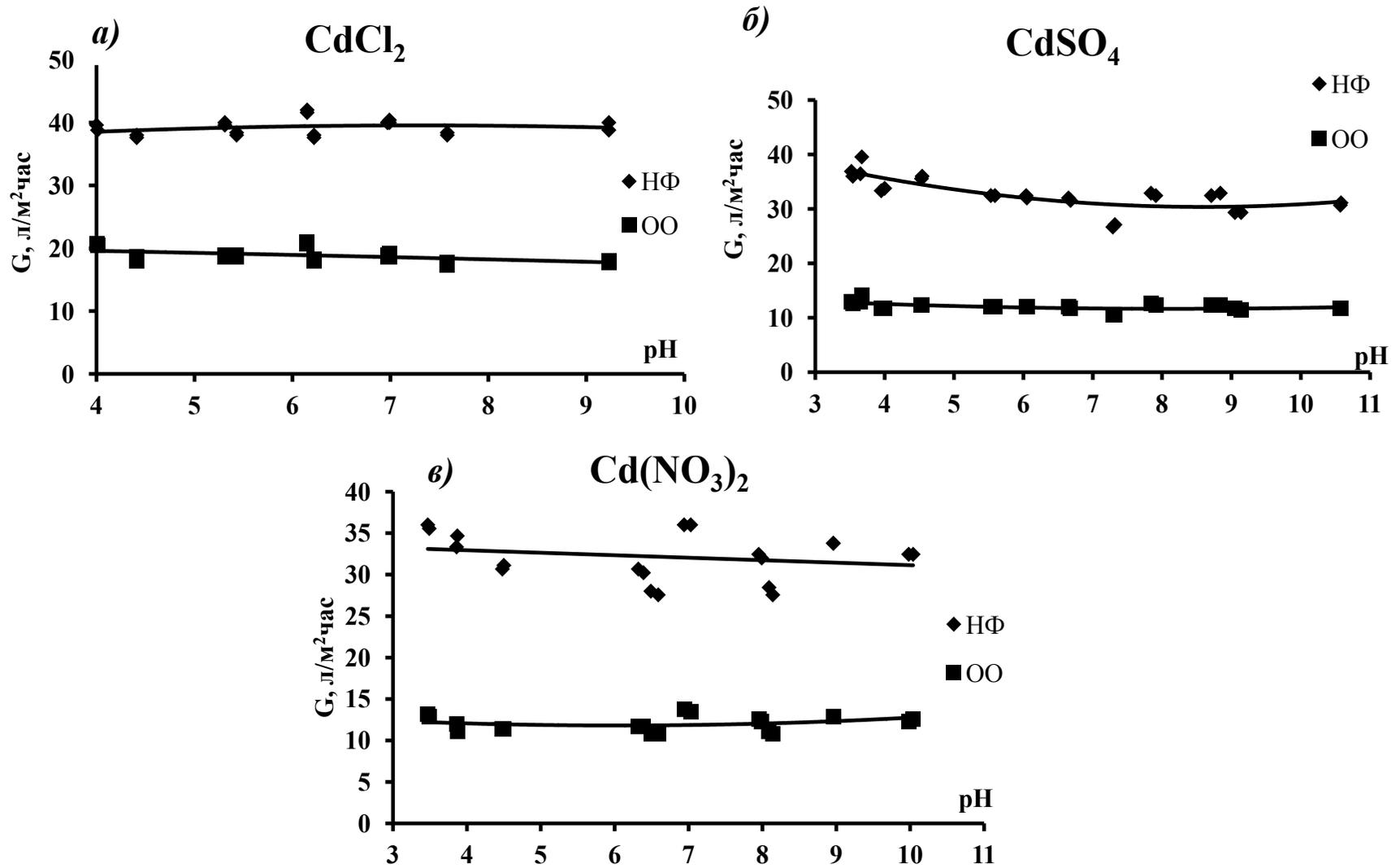


Рис. 20. Зависимость удельной производительности ОО и НФ от величины рН исходного раствора для солей Cd²⁺
 а) хлорид, б) сульфат, в) нитрат

Приложение 7.

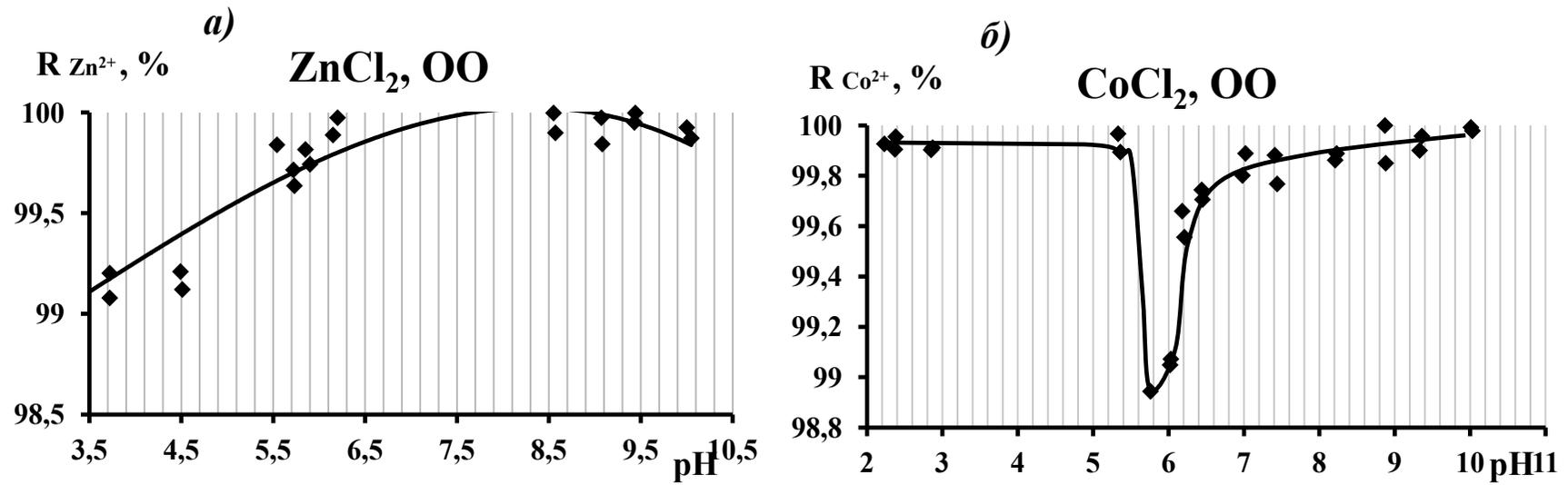


Рис. 21. Влияние величины pH на селективность ОО мембран по хлоридам а) Zn²⁺ и б) Co²⁺.

P = 3,6 бар; T = 23 °C

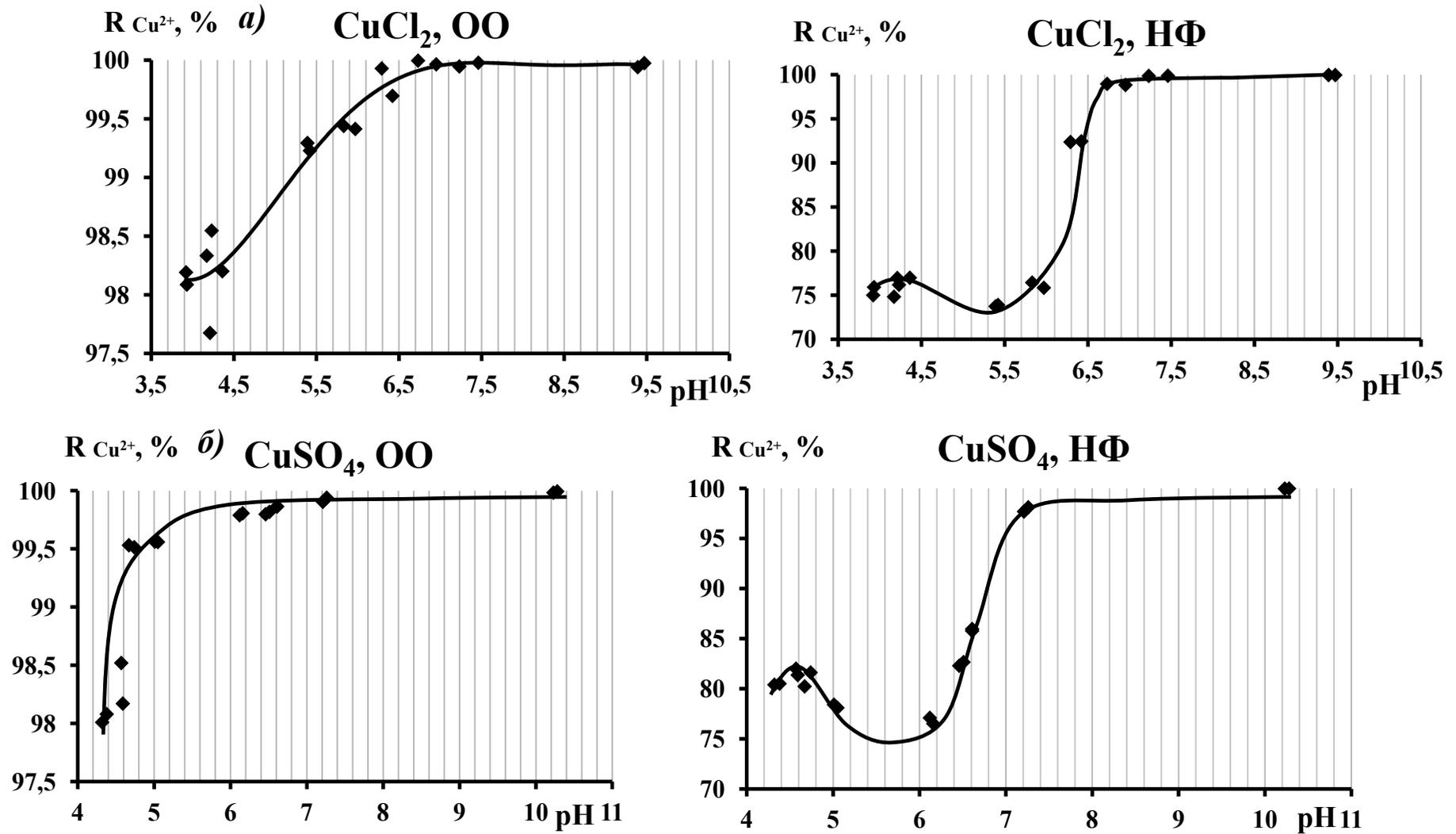


Рис. 22. Влияние величины pH на селективность HΦ и OO мембран по а) CuCl₂ и б) CuSO₄.

P = 3,6 бар; T = 23 °C.

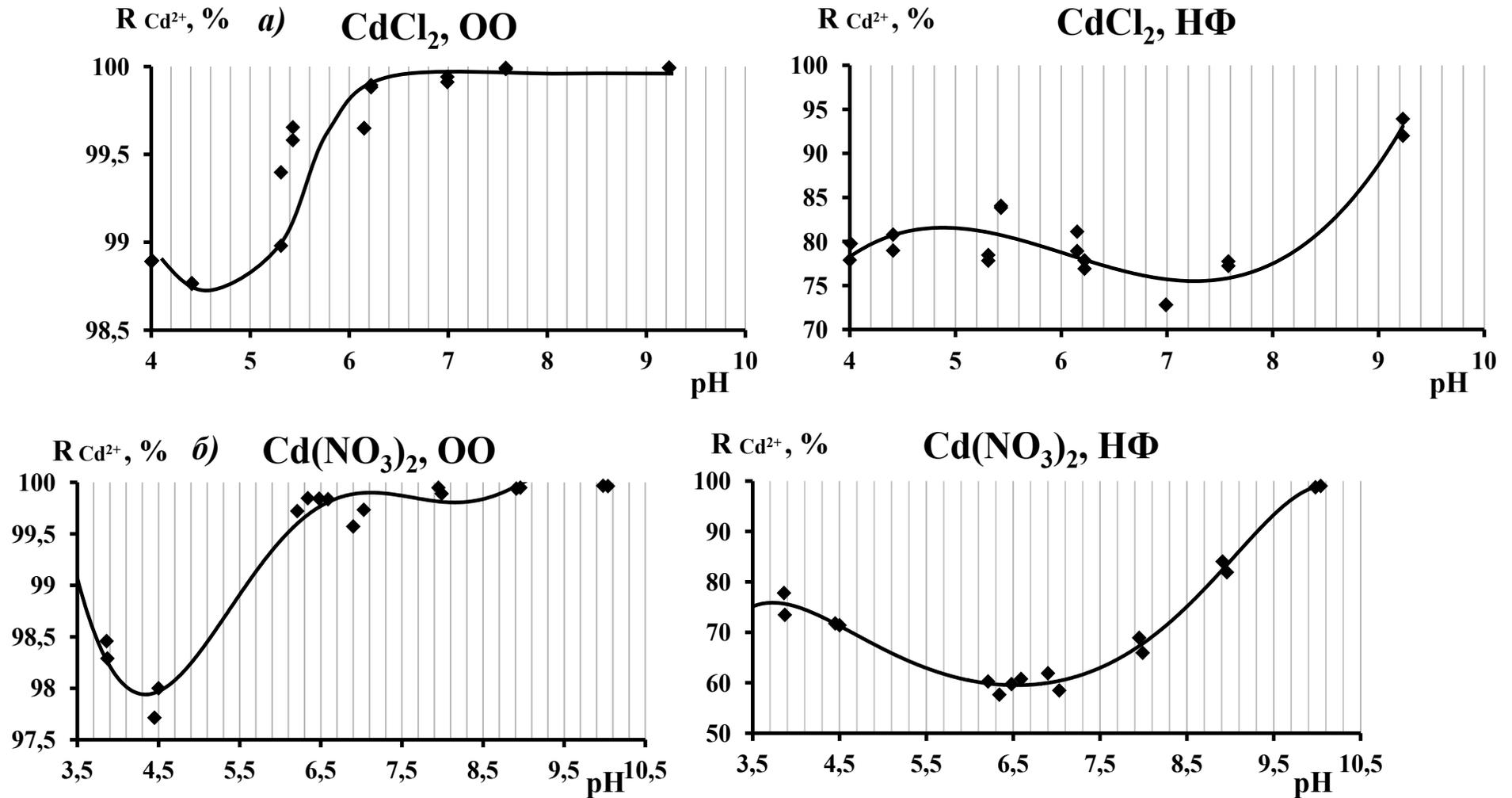


Рис. 23. Влияние величины pH на селективность HΦ и OO мембран по а) CdCl₂ и б) Cu(NO₃)₂.

P = 3,6 бар; T=23⁰C.

Приложение 8.

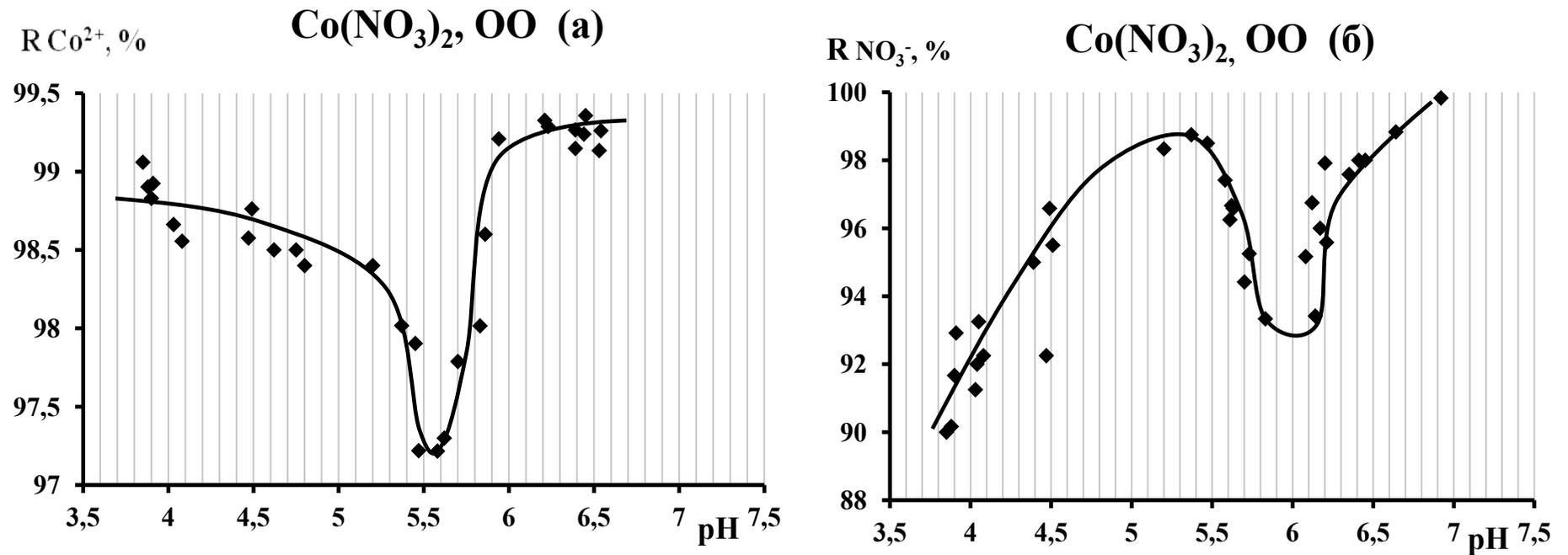


Рис. 24. Влияние величины pH на селективность ОО мембран *а)* по Co^{2+} и *б)* по NO_3^- .

$P = 3,6$ бар; $T = 23$ °C; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

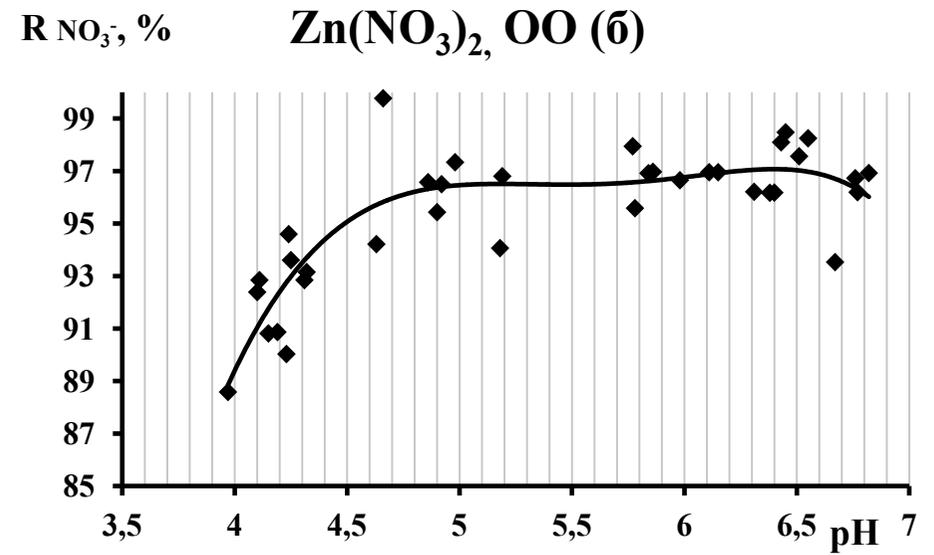
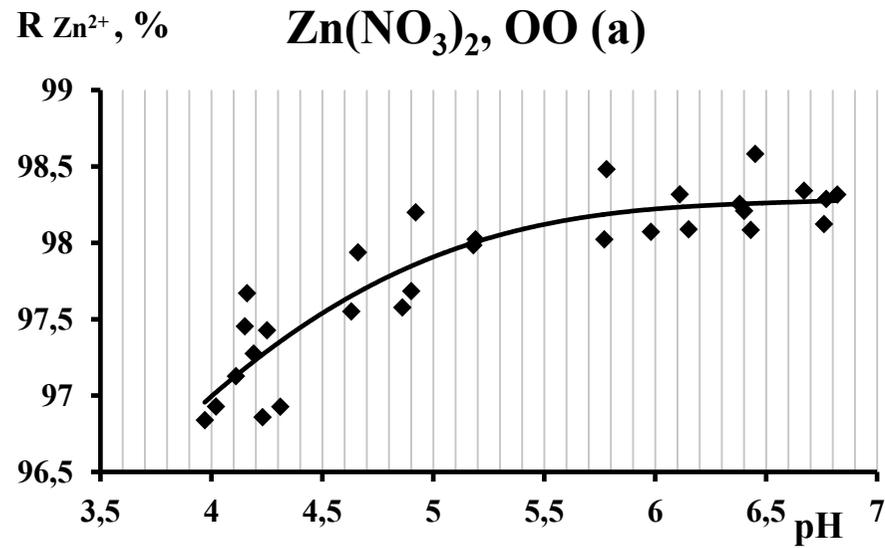


Рис. 25. Влияние величины pH на селективность ОО мембран *a)* по Zn^{2+} и *б)* по NO_3^- .

$P = 3,6$ бар; $T = 23$ °C; $Zn(NO_3)_2$.

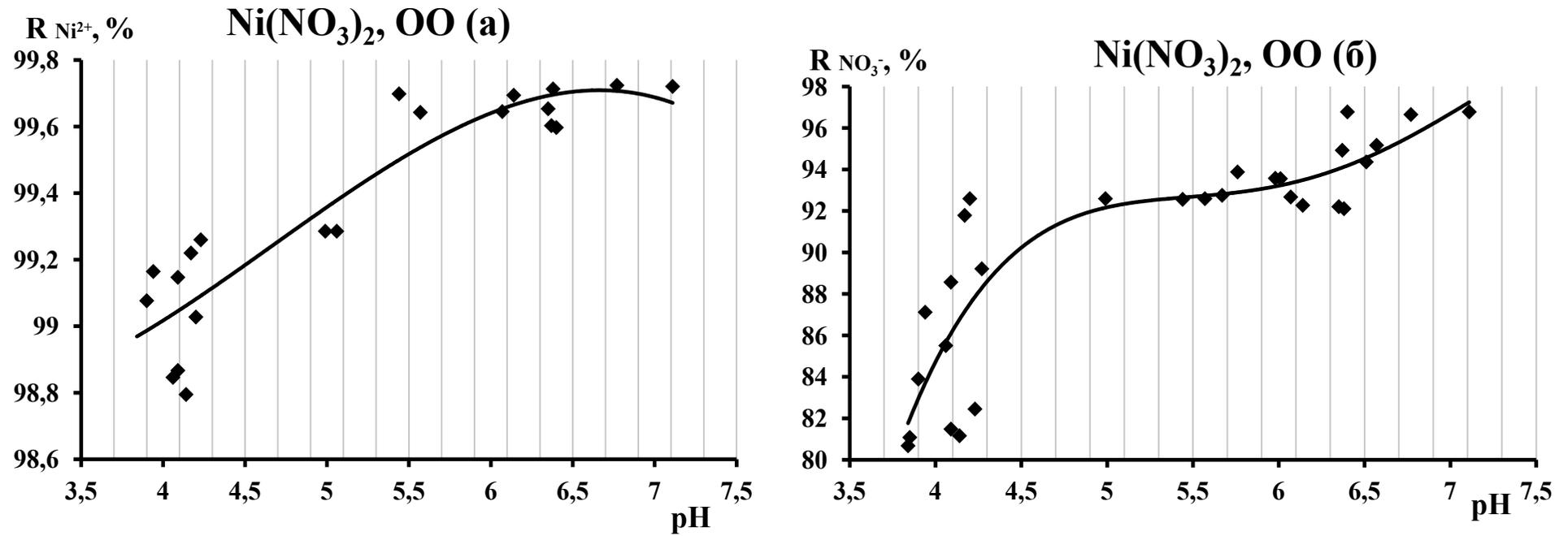


Рис. 26. Влияние величины pH на селективность OO мембран *а)* по Ni²⁺ и *б)* по NO₃⁻.

P = 3,6 бар; T=23 °C; Ni(NO₃)₂.

Приложение 9. Некоторые свойства ионов [78-80].

Ион	r_i, нм	M, кг/кмоль	ΔH_f, кДж/кмоль	λ см·см²	$\frac{Z}{R}$, ·10⁻¹ нм⁻¹
Mg²⁺	0,078	24,31	1955	55	3,03
Ca²⁺	0,106	40,08	1616	62	2,00
Co²⁺	0,082	58,93	2090	54	2,78
Ni²⁺	0,078	58,69	2270	52	2,90
Cu²⁺	0,072	63,54	2130	57	2,78
Zn²⁺	0,083	65,38	2080	56	2,94
Cd²⁺	0,103	112,41	1840	54,0	2,06
Cl⁻	0,181	35,5	352	79	-
NO₃⁻	0,189	62	310	74	-
SO₄²⁻	230	96	1120	83	-
H⁺	-	1	-	362	-
OH⁻	0,143	17	-	205	-

Ион	рН начала осаждения гидроксида (с учетом образования гидроксокомплексов)	рН практически полного осаждения гидроксида (остаточная концентрация меньше 10^{-5} М)
Mg²⁺	10,4	12,4
Co²⁺	7,6	9,2
Ni²⁺	7,7	9,5
Cu²⁺	6,2	7,1
Zn²⁺	6,4	8,0
Cd²⁺	8,2	9,7