

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Лин Маунг Маунг

**Разработка технологии очистки сточных вод
от тяжелых металлов методами
наночелчтрации и ионного обмена**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Каграманов Георгий Гайкович
Доктор технических наук, профессор

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. Обзор литературы	10
1.1. Происхождение загрязнения водных объектов тяжелыми металлами	10
1.2. Методы очистки сточных вод от тяжелых металлов.....	14
1.2.1. Общий обзор методов очистки сточных вод от тяжелых металлов.....	14
1.2.1.1. Физические методы.....	14
• Седиментация.....	14
• Механическое фильтрование	15
1.2.1.2. Химические методы	16
• Реагентное осаждение	16
• Нейтрализация.....	17
1.2.1.3. Электрохимические методы.....	18
• Электрофлотация	18
• Электроосаждение	21
1.2.1.4. Физико-химические методы.....	22
• Выпаривание	22
• Адсорбция.....	23
1.3. Ионный обмен	25
1.3.1. Ионообменные материалы	26
1.3.2. Равновесие и кинетика ионного обмена	27
1.3.3. Ионообменная очистка сточных вод от тяжелых металлов.....	28
1.4. Мембранная технология	32

1.4.1. Баромембранные процессы	32
1.4.2. Материалы мембраны	34
1.5. Механизм нанофильтрации	35
1.5.1. Нанофильтрационная очистка сточных вод от тяжелых металлов	39
1.6. Заключение из обзора литературы	47
2. Методическая часть	48
2.1. Технологическая схема и принцип работы для исследования процесса нанофильтрации	48
2.2. Технологическая схема и принцип работы для исследования процесса ионного обмена.....	50
2.3. Методика анализа концентрации металлов, изменения величины рН и температуры.....	52
2.3.1. Атмно-абсорбционная спектроскопия.....	52
2.3.2. Комплексонометрическое титрование	54
2.4. Используемые реагенты и материалы	55
2.4.1. Химические реактивы.....	55
2.4.2. Мембранные модули.....	56
2.4.3. Ионообменная смола	56
3. Эспериментальные данные и их обсуждение	59
3.1. Стадия нанофильтрации	59
3.1.1. Очистка однокомпонентных растворов	60
3.1.1.1. Влияние величины рН исходного раствора на рН пермеата	60
3.1.1.2. Влияние величины рН исходного раствора на селективность мембраны	61
3.1.1.3. Влияние концентрации исходного раствора на селективность и удельную производительность мембраны.....	65

3.1.1.4. Влияние рабочего давления на селективность и удельную производительность мембраны.....	68
3.1.2. Очистка многокомпонентных растворов.....	70
3.1.2.1. Влияние времени фильтрации на селективность и удельную производительность мембраны.....	71
3.1.2.2. Влияние температуры на селективность и удельную производительность мембраны	73
3.1.2.3. Влияние рабочего давления на селективность и удельную производительность мембраны.....	76
3.1.2.4. Влияние величины рН на селективность и удельную производительность мембраны.....	80
3.2. Стадия ионного обмена	85
3.2.1. Влияние времени фильтрации на изменение концентрации фильтрата....	86
4. Техничко-экономический анализ процесса очистки сточных вод на основе нанофильтрации и ионного обмена.....	90
ВЫВОДЫ.....	97
БИБЛИОГРАФИЯ.....	98
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	108

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ДОЕ – динамическая обменная емкость

ДЭС – двойной-электрический слой

ИО – ионный обмен

ИЭТ – изоэлектрическая точка

КП – концентрационная поляризация

МФ – микрофльтрация

НФ – нанофльтрация

ОО – обратный осмос

ПАВ – поверхностно активное вещество

ПДК – предельно допустимая концентрация

ПОЕ – полная обменная емкость

ТМ – тяжелые металлы

ТНЗ – точка нулевого заряда

УФ – ультрафльтрация

G – удельная производительность мембраны (л/м² час)

R – селективность мембраны (%)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Вода является основным сырьем для различных отраслей промышленности, сельского и коммунального хозяйства. Повышение количества загрязненной воды и нехватка чистой воды уже сегодня являются одним из актуальных проблем, а в дальнейшем нехватка данного ресурса будет еще существеннее.

Одной из важнейших экологических задач является очистка сточных вод предприятий различных отраслей промышленности. Главными источниками загрязнения тяжелыми металлами водных объектов являются химические, гальванические производства, металлургические и горнодобывающие предприятия. Технологии очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, позволяют создать системы водоподготовки и водооборота для многих промышленных объектов.

В настоящее время Республика Союз Мьянма является одной из развивающихся стран в Юго-восточной Азии. Поэтому, в Мьянме появились много промышленных предприятий и технологий для различных отраслей индустрии. Как следствие, увеличиваются и сбросы сточных вод, причем как количественно, так и качественно. Поэтому технология очистки промышленных сточных вод играет важную роль для Республики Союз Мьянма, как и для других стран.

Для очистки такого качества технологических вод традиционно применяется ионный обмен. Другим возможным вариантом решения поставленных задач является применение баромембранных процессов разделения (обратный осмос и ультрафильтрация), которые занимают достойное место как в технологии водоподготовки и водоочистки сточных вод, так и при решении задач водоснабжения и водопотребления в химической технологии и других отраслях промышленности. Однако, еще один

баромембранный процесс пока не получил достаточно широкого применения. Это процесс – нанофильтрация, который позволяет эффективно удалять многозарядные ионы из раствора. Нанофильтрационные мембраны отличаются от остальных не только размером пор, но и наличием поверхностного заряда функциональных групп самой мембраны. Такие мембраны имеют менее плотный селективный слой, что несколько снижает селективность по сравнению с обратноосмотическими мембранами, но повышает производительность и снижает рабочие давления (от 3 до 30 бар).

Данная работа, посвященной разработке технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена, что особенно актуально для Республики Союз Мьянмы.

Цель работы:

Разработка гибридной технологии и определение оптимальных областей применения нанофильтрации и ионного обмена при очистке технологических и сточных вод.

Для достижения представленной цели в работе необходимо было решить следующие задачи:

- Определение влияния технологических параметров (величина рН, концентрация раствора, давление, температура) на основные характеристики (удельную производительность и селективность) нанофильтрационных мембран и взаимодействия в системе «мембрана-раствор».
- Определение зависимости полной обменной емкости и динамической обменной емкости ионита (КУ-2-8) от линейной скорости и величины рН при удалении тяжелых металлов из сточных вод.
- Сравнение областей применения двух процессов (НФ и ИО) в водоподготовке и очистке сточных вод.

Научная новизна:

- Впервые исследовано влияние физико-химической природы системы «ион-мембрана» на селективность мембран как в одно-, так и в многокомпонентных растворах.
- Определены точки минимума селективности в зависимости от природы пары «ион-мембрана» для одно- и многокомпонентных растворов.
- Определены значения динамической и полной обменной емкости для наиболее широко применяемой ионообменной смолы российского производства КУ-2-8. Описано влияние линейной скорости на характеристики этих смол.

Практическая значимость состоит в том, что:

- Определены значения наблюдаемой селективности нанофильтрационных и обратноосмотических мембран по катионам цинка, марганца и меди в многокомпонентных растворах.
- Найдены значения удельной производительности обратноосмотических и нанофильтрационных мембран при очистке многокомпонентных растворов, моделирующих составы шахтных вод.
- Полученные данные могут использоваться инженерами и исследователями при проектировании систем и установок очистки стоков, содержащих тяжелые металлы.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования нанофильтрационной очистки от тяжелых металлов одно- и многокомпонентных модельных растворов.
- Результаты исследования ионного обмена при удалении ионов тяжелых металлов из водных растворов.
- Технико-экономический анализ очистки сточных вод от тяжелых металлов процессами нанофильтрации, ионного обмена или их совмещении (гибридные методы).

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях:

- XI Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015», Москва.
- XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», Москва.
- Международная конференция молодых ученых «Молодежь в науке – 2016», Минск, Беларусь.
- 8th IWA Specialist Conference on Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, 2017, Singapore.

Публикация

По теме диссертации опубликовано 4 печатных работ, в том числе 2 из них в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК.

1. Обзор литературы

1.1. Происхождение загрязнения водных объектов тяжелыми металлами

Органические и неорганические загрязнения в растворенном виде присутствуют в подземных и поверхностных водах как естественно, так и в результате человеческой деятельности.

Тяжелые металлы (ТМ) содержатся в стоках различных отраслей промышленности. Тяжелыми металлами называются химические элементы (металлы) с удельным весом выше 5 г/см^3 или с атомной массой более 40 [1]. Наиболее токсичными признаны: медь, никель, цинк, марганец, свинец, кадмий, кобальт и т.д.

Главными происхождениями загрязнения воды тяжелыми металлами являются предприятия горнорудной, черной и цветной металлургии, гальванические производства, машиностроительная промышленность и др. Химические показатели сточных вод, образующихся в процессах переработки металлов, как правило, определяется формой переработки исходных материалов и характеристиками технологии, и, поэтому, неодинаковы на различных промышленных предприятиях.

В технологии машиностроения, например, в сточных водах содержатся такие тяжелые металлы, как медь, никель, цинк, свинец, хром и т.д. В разработке электронных промышленностей при изготовлении микросхем образуются сточные воды, состав которых определяется, главным образом, набором таких элементов, как мышьяк, кадмий, хром, ртуть, кобальт, титан и т.д [2]. Более высокие концентрации катионов меди, приводящие к загрязнению природных вод, встречаются при производстве печатных плат.

Исследования состава сточных вод и содержания в них ионов тяжелых металлов в сточных водах металлообрабатывающих и металлургических

предприятий позволили сделать вывод, что примерно 65% тяжелых металлов образуются в сточных водах гальванических производств [3].

Токсичность многих тяжелых металлов подтверждается многочисленными исследованиями. Большинство из этих металлов способны аккумулироваться в человеческом организме, вызывая тяжелые последствия для здоровья, например, острые расстройства нервной системы (кадмий), опасность развития раковых заболеваний.

Данные о токсичности и некоторые химические свойства наиболее распространенных тяжелых металлов-загрязнителей представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Токсичность и химические свойства тяжелых металлов

Свойство	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Биохимическая активность	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Токсичность	<i>B</i>	<i>У</i>	<i>У</i>	<i>B</i>	<i>У</i>	<i>B</i>	<i>У</i>
Канцерогенность	<i>B</i>	<i>B</i>	?	?	<i>B</i>	<i>B</i>	?
Эффективность накопления	<i>B</i>	<i>У</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>У</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Комплексообразующая способность	<i>У</i>	<i>H</i>	<i>B</i>	<i>У</i>	<i>H</i>	<i>H</i>	<i>B</i>
Склонность к гидролизу	<i>У</i>	<i>H</i>	<i>B</i>	<i>У</i>	<i>У</i>	<i>У</i>	<i>B</i>
Растворимость	<i>B</i>	<i>H</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>H</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
Время жизни	<i>H</i>	<i>B</i>	<i>B</i>	<i>H</i>	<i>B</i>	<i>H</i>	<i>B</i>
Условные обозначения: <i>B</i> – высокая; <i>H</i> – низкая; <i>У</i> – удовлетворительная							

Шахтные воды горнорудной промышленности являются одним из главных источников загрязнения природы тяжелыми металлами. Эти воды

поступают в подземные горные выработки из водоносных горизонтов, поверхностных водоёмов и дренажных выработок [4]. На долю предприятий угольной отрасли приходится около 7% от общего количества промышленных сбросов сточных вод (примерно - 410 млн. м³ в год (данные на 2016 год)) [5].

Разнообразие качественного и количественного состава шахтных вод обусловлено многими причинами, основными из которых являются геологические условия, смешение вод разных горизонтов по мере их вскрытия, обогащение солями при фильтрации через различные горные породы. Некоторые химические показатели шахтных вод представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Состав шахтных вод некоторых угольных предприятий [6-9]

Основные показатели	Кизеловский (Россия)	Донецкий (Украина)	Челябинский (Россия)	Алмагера (Португалия)	Хрутфлей (ЮАР)
Минерализация, г/л	2,5-19,0	4,25	12	15-17	3,5-5,5
рН	2,2-3,1	4,2	3-4	2,98-3,64	6-7
Взвешенные в-ва, мг/л	50	60	-	55-60	500
Жесткость, мг-экв/л	12,6	14,2	26,5	-	10,4
Ca ²⁺ , мг/л	40-243	120	-	454,8	350-500
Mg ²⁺ , мг/л	17-115	100	318,7	617,7	150-250

K ⁺ , мг/л	115	10	-	3	20
Na ⁺ , мг/л	629	630	-	125	250-400
Al ³⁺ , мг/л	29-494	-	233,4	627,6	<1,0
Fe _{общ} , мг/л	131-3727	-	5917	2230	150-400
Mn ²⁺ , мг/л	0,65-33,0	-	54,5	881,2	8
Ni ²⁺ , мг/л	0,036- 3,89	-	27,1	439,2	<0,03
Zn ²⁺ , мг/л	0,63-1,10	-	1,19	38,0	<0,1
Cr ³⁺ , мг/л	0,025- 0,102	-	0,03	2,0	-
Cu ²⁺ , мг/л	0,048- 0,56	-	0,06	0,5	-
Co ²⁺ , мг/л	0,067- 2,88	-	1,7	915	-
Pb ²⁺ , мг/л	0,003- 0,022	-	-	12,5	-
Cl ⁻ , мг/л	7-74	8,8		350	100-400
NO ₃ ⁻ , мг/л	-	0,4	4,8	-	<0,3
SO ₄ ²⁻ , мг/л	644-6174	1050	3786	6000	2000-3500

Согласно данным таблицы. 2 шахтные воды характеризуются высокой степенью минерализации, низкой величиной рН, повышенной общей жесткостью, большим содержанием сульфатов, железа, марганца, никеля и других тяжелых металлов.

Известно большое количество методов удаления тяжелых металлов и очистки сточных вод. Поэтому, в разделе 1.2., по-нашему мнению, представлены, наиболее эффективные методы удаления тяжелых металлов из сточных вод.

1.2. Методы очистки сточных вод от тяжелых металлов

Наиболее используемые эффективные методы очистки сточных вод можно, условно, подразделить на:

- Физические: седиментация, механическое фильтрование.
- Химические: реагентное осаждение, нейтрализация.
- Электрохимические: электрофлотация, электроосаждение.
- Физико-химические: выпаривание, адсорбция, ионный обмен, баромембранные процессы.

Тщательный анализ характеристик этих методов, их достоинств и недостатков, применительно к конкретным сточным водам – современно необходимы для успешной реализации задач очистки.

1.2.1. Общий обзор методов очистки сточных вод от тяжелых металлов

1.2.1.1. Физические методы

Седиментация (осаждение)

Седиментация применяется для осаждения загрязнений механических частиц из сточных вод под действием как электрических потенциалов, так и гравитационных сил, заставляющих частицы опускаться на дно, образуя осадок. Электрический потенциал обеспечивает более быстрое осаждение по сравнению с обычным гравитационным методом [11].

Размеры и плотность частиц играют главную роль в осаждении и удалении частиц в процессе седиментации [10-12]. Чем больше плотность частицы, тем выше скорость ее осаждения. Скорость седиментации является

величиной обратной устойчивости системы, и определяется следующим уравнением Стокса:

$$V = \frac{2 r^2 (\rho_1 - \rho_2) g}{9 \eta} \quad (1)$$

Где V – скорость седиментации; r – радиус частицы; $(\rho_1 - \rho_2)$ – разность плотностей частиц и жидкой фазы; g – ускорение свободного падения; η – вязкость жидкой фазы.

Основным преимуществом седиментации является то, что удаляются частицы и органические примеси [12]. Седиментация эффективно применяется, например, в стадии предочистки при очистке сточных вод от тяжелых металлов, рис. 1 [12, 13].

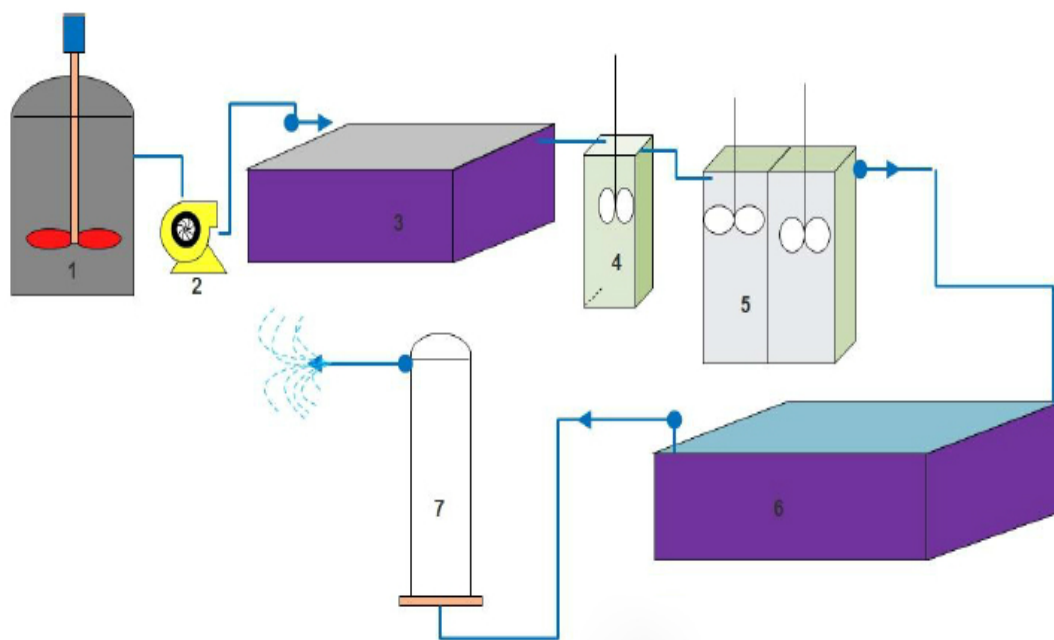


Рис. 1. Принципиальная схема установки очистки сточных вод; 1 – емкость для исходной воды; 2 – насос; 3 – первичная седиментация; 4 – коагуляция; 5 – флокуляция; 6 – вторичная седиментация; 7 – ультрафильтрация. [13]

Главными недостатками метода является то, что отстойники задерживают лишь крупные взвешенные вещества (мелкие частицы угля), работают в режиме песколовок и дают недостаточный эффект осветления.

Механическое фильтрование

Механическое фильтрование – процесс разделения, при котором удаляются или задерживаются крупные взвешенные вещества из жидкостей на поверхности или внутри фильтрующего элемента. Эффективность фильтрования зависит от многих факторов, включая характеристики как частиц (их размер; плотность; концентрацию), так и жидкости (вязкость; коррозионность; величина pH; температура) и характеристики фильтрующего элемента (размер пор; термостойкость; химическая стойкость) [14].

На скорость фильтрования влияют следующие движущие силы: гидродинамическая, гравитационная, молекулярная и электростатическая [15, 16].

В работе [17], изучены характеристики и свойства как механической так и мембранной фильтрации. На характеристики фильтрования сильно влияет и возможно взаимодействие между задерживаемыми компонентами и очищаемой среды. Так в работе [18], изучен процесс очистки технологической жидкости (CaCO_3) с использованием микро-волоконистого фильтра, и показан большой потенциал этого типа оборудования для обработки воды, содержащий мелкие частицы механических примесей.

Достоинствами механического фильтрования являются простота аппаратного оформления, минимальная энергоемкость, возможность эффективной очистки от взвешенных частиц, например, на стадии предочистки сточных вод от тяжелых металлов в мембранных установках.

Основным недостатком является то, что при фильтрации из растворов не удаляются растворенные примеси, как неорганического, так и органического происхождения.

1.2.1.2. Химические методы

Реагентное осаждение

Реагентное осаждение – процесс удаления загрязнений под действием реакции между химическими реагентами и загрязнителями в воде. Основными химическими реагентами, используемыми для осаждения, являются NaOH, Na₂CO₃, Ca(OH)₂, NH₄OH и т.д.

Метод реагентного осаждения применяется в сочетании с фильтрованием и седиментацией при высоких концентрациях тяжелых металлов в сточных водах. В работе [19], приводятся данные по эффективной очистке сточных вод от тяжелых металлов: Zn²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺ (концентрации модельных растворов 450, 150, 1085 мг/л соответственно). При дозировании извести, например, с концентрацией 10 г/л (pH = 11) степень очистки от тяжелых металлов составила 99,3 - 99,7%. В работе [20], описан процесс утилизации стоков (концентрата после нанофильтрации) с помощью реагентного осаждения. По данным авторов [20], процесс реагентного осаждения позволяет очищать стоки концентрата после процесса нанофильтрации до технических требований, с последующей подачей этого потока на двухступенчатую обратноосмотическую или нанофильтрационную установку.

В работе [21], авторы предложили удалять металлы Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ и Al³⁺ из кислых шахтных вод с помощью последовательного осаждения. В качестве реагентов применяли раствор едкого натра (NaOH). При этом эффективность очистки от металлов составила 97 - 99%, как показано на рис. 2.

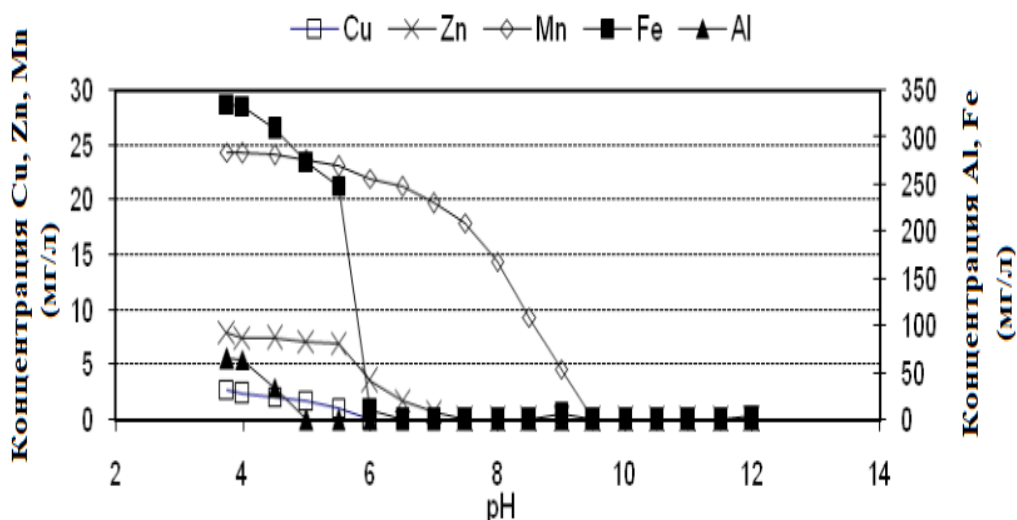


Рис. 2. Осаждение металлов кислых шахтных вод раствором NaOH [21]

Преимуществами реагентного осаждения являются простота эксплуатации, отсутствие необходимости в разделении промывных вод и концентратов и широкий диапазон изменения концентрации ионов тяжелых металлов.

Основными недостатками являются высокий расход химических реагентов, невозможность возврата в оборотный цикл очищенной воды кроме того концентрация тяжелых металлов в очищенной воде не достигает до норм ПДК.

Нейтрализация

Целью нейтрализации является то, что регулировать величину pH раствора для того чтобы соответствовать различных технологических установок в системе очистки сточных и природных вод.

Нейтрализация применяется для очистки кислых сточных вод, содержащих металлы (тяжелые металлы), повышением величины pH кислых растворов путем добавления щелочных реагентов с целью образования осадка. Величина pH раствора регулируется для образования и осаждения гидроксидов

металлов в воде. Как правило, данный процесс проводится перед основным этапом очистки сточных вод.

В работе [22], было предложено использовать в качестве реагента для нейтрализации шахтных вод щелочные отходы содового производства. При смешивании шахтной воды со шламами происходит повышение величины рН за счет взаимодействия ионов тяжелых металлов с карбонатом и гидроксидом кальция, которые являются основными компонентами отходов. При этом происходит перевод ионов Fe, Al, Mn, Co, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Ti, Be, Li и др.

Достоинством нейтрализации является возможность предварительной очистки сточных и природных вод, с целью увеличения эффективности процесса очистки в целом.

Недостатком данного способа является образование вторичных химических отходов, состоящих из кристаллического кальцита, кварца, калиевых полевых шпатов, утилизация которых затруднена.

1.2.1.3. Электрохимические методы

Электрофлотация

Электрофлотация – метод удаления коллоидных примесей и растворенных ионов тяжелых металлов в сточных водах или технологических жидкостях при их адгезии на пузырьках водорода и кислорода, образующихся на катоде и аноде. В отличие от обычной флотации, газовые пузырьки при электролизе значительно меньше размерами и распределены более равномерно. Способность к флотации химических веществ зависит от их гидрофобности и соотношения между количеством пузырьков газа и ионов металла [23]. Размерные параметры пузырьков и их содержания в газожидкостной эмульсии, определяемые плотностью электрического тока, влияют на степень очистки воды электрофлотацией [24-26].

В работе [27], изучена зависимость степени электрофлотационного извлечения от величины рН раствора. При этом высокая эффективность электрофлотационного извлечения достигается при значении рН = 8, (рис. 3.). В эксперименте были исследованы влияние величины рН на кинетику электрофлотационного извлечения из CuSO_4 . Так были введены в исследуемую систему: анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ), катионное поверхностно-активное вещество (КПАВ), также катионная и анионная суспензии углеродных материалов, и исследования проводились по подбору оптимальной величины рН. Наибольшая эффективность извлечения меди достигается при величине рН = 11 при введении в систему АПАВ 1 мг/л.

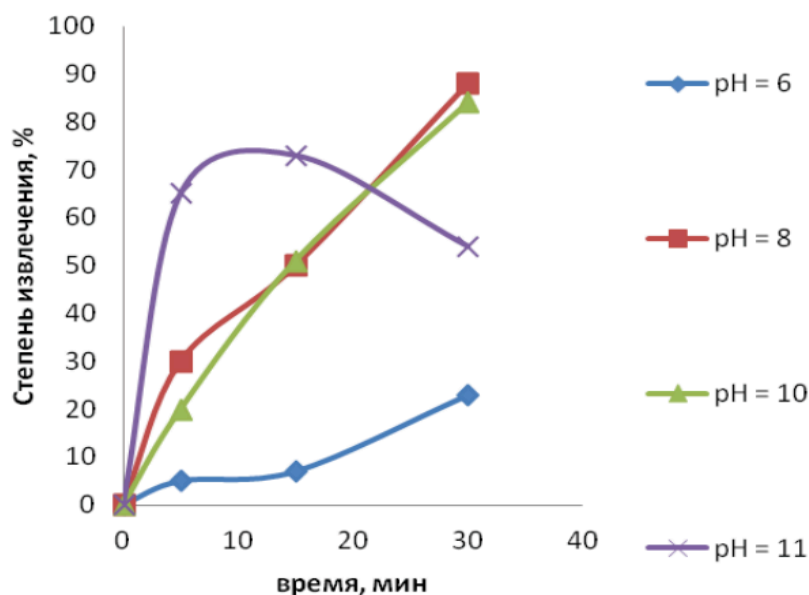


Рис. 3. Влияние величины рН на кинетику электрофлотационного извлечения сульфатов меди; $J_V = 0,1 \text{ А/м}^2$; $c(\text{Cu}^{2+}) = 50 \text{ мг/л}$; $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г/л}$; $c(\text{Na}_2\text{S}) = 100 \text{ мг/л}$ [27]

Принципиальная схема очистки технологических сточных вод гальванической мануфактуры машиностроительного предприятия с использованием процесса электрофлотации представлена на рис. 4.

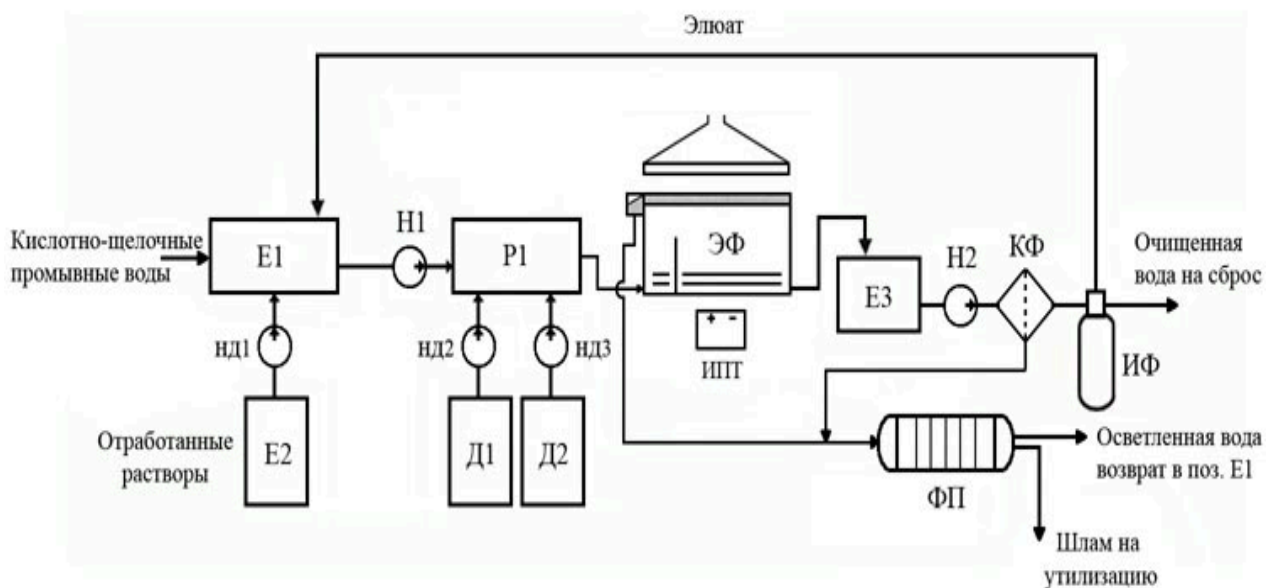


Рис. 4. Технологическая схема очистки технологических сточных вод в особенности электрофлотации; E1, E2, E3 – накопительная емкость; Н1, Н2 – насос; Д1, Д2 – емкость для реагента; НД1, НД2, НД3 – насос дозатора; P1 – реактор смешения; ЭФ – электрофлотационный модуль; ИПТ – источник питания электрофлотационного модуля; ФП – фильтр пресс; КФ – кварцевый фильтр; ИФ – ионообменный фильтр. [28]

Данная система очистки сточных вод предлагается для применения при разработке новых очистных сооружений, либо реконструкции и модернизации действующих установок водоподготовки и водоочистки в целях повышения их экономической эффективности и экологической безопасности [28].

Достоинствами электрофлотации являются простота эксплуатации, относительно высокая степень очистки воды от тяжелых металлов и ограниченное количество единиц оборудования и малые потребления химических реагентов.

Основным недостатком данного метода является относительно большой расход электроэнергии, увеличивающийся, к тому же, с ростом концентрации тяжелых металлов в сточных водах.

Электроосаждение

Метод электроосаждения позволяет удалять ионы тяжелых металлов из сточных вод при высоких их концентрациях. При этом происходит осаждение металлов в виде Me^0 на катодах, что позволяет их использовать впоследствии (т.е. восстановить). Процесс электрохимического осаждения можно применять к растворенным тяжелым металлам в виде как катионов, так и анионов (например, $Cr_2O_7^{2-}$).

При использовании стальных катодов и плотности электрического тока $1,7 \text{ A/m}^2$, авторы [29] достигли относительно высокой степени очистки от Cr^{6+} - более 80 %. Этот процесс внедрен в промышленном масштабе для очистки сточных вод гальванического производства металлообработки.

Подобные результаты были получены также при очистке от Cr^{6+} с исходной концентрацией 2100 мг/л [30]. Степень очистки составила более 85 % при расходе электроэнергии 20 кВт-ч/m^3 (плотность тока $6,7 \text{ A/m}^2$). Можно отметить, что метод электроосаждения может применяться при высоких концентрациях тяжелых металлов – выше 2000 мг/л [30, 31], при этом, однако, в очищенном растворе остается еще значительное содержание растворенных тяжелых металлов, что требует доочистки.

Следует также отметить, что для электрохимического восстановления (с осаждением восстановленных металлов) обычно применяются следующие типы катодов: пористые; плоские пластины с инертной загрузкой; объемно-насыпные проточные [31]. Применение данных типов электродов позволяет обеспечить большую удельную площадь поверхности катодов и при интенсивном перемешивании раствора, уменьшает диффузионное сопротивление массопереносу при разрядке металла и осаждении его в виде плотного покрытия. То есть, перемешивание способствует увеличению коэффициентов массоотдачи (снижение поляризационных явлений), уменьшая толщину диффузионного пограничного слоя.

Достоинствами электроосаждения являются: возможность очистки до норм ПДК от соединений Cr^{6+} ; большая производительность; малая потребность в реагентах и простота эксплуатации.

Недостатками данного метода являются высокая потребность в электроэнергии и в металлах (для растворимых анодов), необходимость доочистки для достижения норм ПДК тяжелых металлов и трудность возврата воды в оборотный цикл из за повышенного солесодержания.

1.2.1.4. Физико-химические методы

Выпаривание

Процесс основан на воздействии повышенных температур на очищаемую воду [32]. Эффективность выпаривания зависит как от физических свойств раствора (вязкость, плотность, температура кипения, величина критического теплового потока и др.), так и от других характеристик (кристаллизующиеся, пенящиеся, нетермостойкие растворы и др.). В химико-технологической и других отраслях промышленности, выпаривание применяется для обезвреживания небольших количеств сточных вод.

Характеристики жидких смесей определяют основные требования к условиям выполнения процесса выпаривания (вакуум-выпаривание, прямо- и противоточные, одно- и многокорпусные выпарные установки), а также к конструкциям выпарных аппаратов [32].

При выпаривании под действием вакуума можно значительно снизить температуру кипения раствора и, следовательно, использовать в качестве источника теплоты отработанный пар, однако, вакуумные выпарные установки более сложны в аппаратурном оформлении, а также в эксплуатации.

Применение вакуум-выпарной установки позволяет исключить предварительную адсорбционную очистку промывных вод от органических

компонентов, так как при вакуумировании в испарителе в качестве греющего агента (вместо острого пара) может быть применена горячая вода с температурой 70 - 90 °С.

Преимуществами выпаривания являются то, что процесс не требует применения химических реагентов, удаляет широкий диапазон примесей.

Главными недостатками данного метода являются то, что требуется большой расход энергии, аппаратура относительно громоздка.

Адсорбция

Адсорбция – самопроизвольный процесс увеличения концентрации растворенного вещества у поверхности адсорбента с взаимодействием межмолекулярных сил [32, 33]. Адсорбция широко применяется в химической промышленности, биотехнологии и ряде других отраслей. Основными сферами применения адсорбции являются очистка сточных вод, деминерализация воды, селективное удаление металлов из растворов их солей, очистка и осушка газов и т.д.

Наиболее типичными адсорбентами являются активированный уголь, цеолиты, бентонитовые глины и др. В зависимости от вида используемого адсорбента и удаляемого химического вещества можно достигнуть высокой степени очистки сточных вод – до 95% и более. Например, активированные угли эффективно используются для очистки сточных вод от тяжелых металлов [34, 35]. При этом степень очистки достигается очень высокая (до 100%), однако, существует проблема регенерации активированного угля после исчерпания его адсорбционной емкости [36].

Эффективность адсорбции при применении одного и того же адсорбента зависит от исходной концентрации раствора, температуры и величины рН раствора, времени пребывания, дозы адсорбента и размерных параметров адсорбера.

При очистке сточных вод от тяжелых металлов адсорбцией, величина рН раствора существенно влияет на степень очистки металлов. В работе [37], была рассмотрена зависимость степени адсорбции ионов различных тяжелых металлов с повышением величины рН раствора. При $\text{pH} < 3$, степень очистки ионов металлов адсорбцией была мала (55 – 65%) и при $\text{pH} > 6$, адсорбция была эффективной, рис. 5.

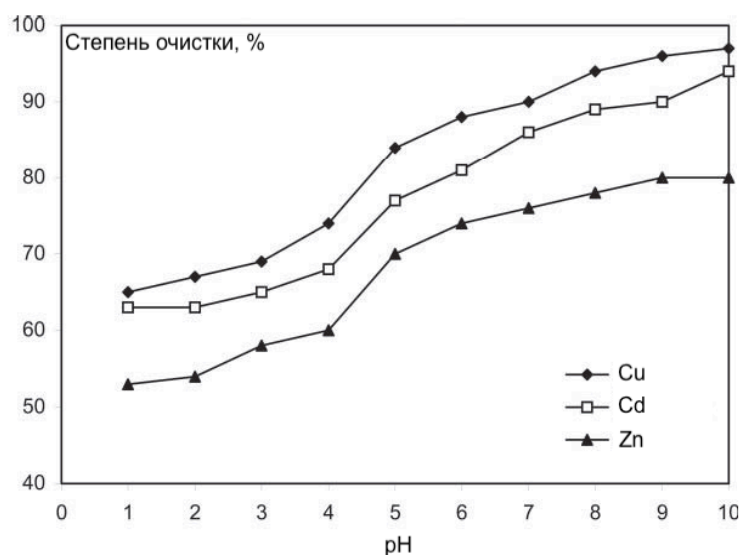


Рис. 5. Зависимость степени адсорбции металлов от величины рН [37]

В работе [38], авторы предложили удалять тяжелые металлы Hg^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} из водного раствора с помощью адсорбента – пигмента меланина. При этом адсорбционная емкость по различным металлам составила 82,4 мг/г для ртути (II), 126,9 мг/г для хрома (VI), 147,5 мг/г для свинца (II), 167,8 мг/г для меди (II) соответственно.

Важным критерием в процессе адсорбции является время контактирования между раствором и адсорбентом. Зависимость степени очистки металлов от времени представлена на рис. 6. Равновесие адсорбции для всех металлов достигается в течение 90 мин. Как показано на рисунке, полная адсорбция определяется двумя периодами времени. Первая соответствует исходной фазе первой сорбции, которая обусловлена высоким градиентом

концентрации, а вторая может быть отнесена к стадии так называемого насыщения.

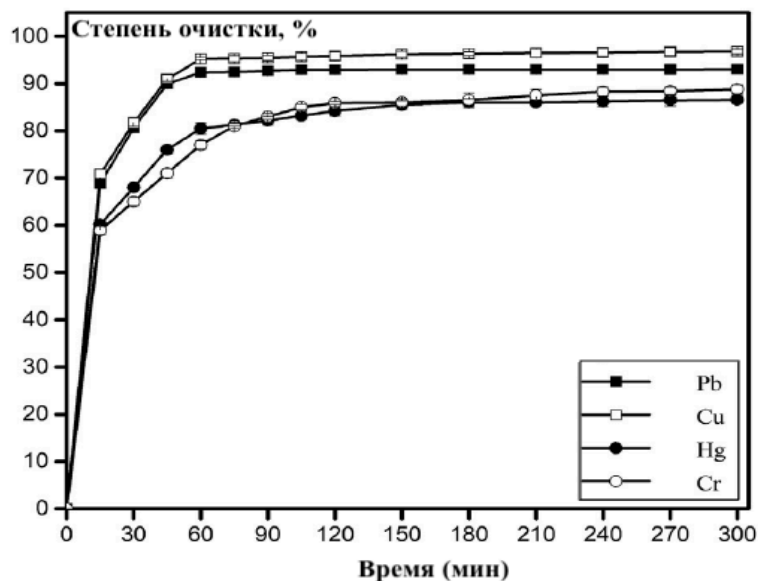


Рис. 6. Влияние времени пребывания на степень очистки металлов [38]

Достоинствами метода адсорбции являются эффективное удаление растворенных веществ и хлора, очистка от нескольких видов загрязнений, высокая удельная производительность.

Недостатками адсорбции являются относительно большие капитальные затраты, необходимость регенерации адсорбента, и, в конечном счете его утилизации.

1.3. Ионный обмен

Ионный обмен (ИО) представляет собой процесс взаимодействия компонентов между жидкостью (раствором) и твердой фазой (ионообменной смолой). Поскольку, перенос ионов между фазами происходит на поверхности твердой фазы, ионный обмен может рассматриваться как сорбционный процесс и имеет общие закономерности с процессом адсорбции, но его механизм определяется, в основном, электростатическими силами. Электростатические силы задерживают ионы заряженных функциональных групп на поверхности ионита.

Основными характеристиками ионного обмена являются: полная обменная емкость (ПОЕ) и динамическая обменная емкость (ДОЕ) ионитов. ПОЕ – это количество вещества, поглощенного до полного насыщения ионита. ДОЕ – количество вещества, поглощенного до проскока ионов в фильтрат, определяемая в условиях процесса очистки.

Ионный обмен широко применяется для процессов водоподготовки и водоочистки сточных и природных вод. Процесс ионного обмена эффективно действует для тонкой очистки сточных вод от ионов тяжелых и цветных металлов, регулирования минерального состава очищенных сточных вод (умягчения, снижения общего солесодержания), селективного удаления ряда органических и неорганических веществ. Ионообменная технология позволяет утилизировать и извлекать драгоценные металлы, очищать сточную воду до норм ПДК с последующим ее применением в промышленных предприятиях или в системах водооборота и водоснабжения [39-43].

1.3.1. Ионообменные материалы

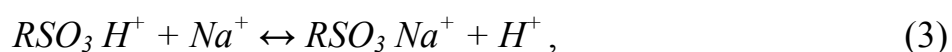
Ионообменные материалы состоят из органической и неорганической сетевой структуры с присоединенными функциональными группами. Большинство ионитов, используемых в водоподготовке, представляют собой синтетические смолы, изготовленные путем полимеризации органических соединений с образованием пористой трехмерной структурой [40].

Иониты подразделяются на катиониты и аниониты. Катиониты содержат неподвижные анионы и подвижные катионы (H^+ или Na^+) и обмениваются ими на катионы металлов; для них характерны кислотные свойства – подвижный ион водорода или металла. Аниониты содержат неподвижные катионы и подвижные анионы (OH^- или Cl^-) и обмениваются ими анионами очищаемого раствора; для них характерны основные свойства – подвижный гидроксид-ион или ион кислотного остатка.

По знаку заряда обменивающихся противоионов иониты подразделяются на 4 функциональные группы: сильнокислотные катиониты – обменивающие катионы в растворах при любых величинах pH ; слабокислотные катиониты – способные к обмену катионов в щелочных средах при $pH > 7,0$; сильноосновные аниониты – обменивающие анионы любой степени диссоциации в растворах при любых величинах pH ; слабоосновные аниониты – способные к обмену анионов из растворов кислот при $pH 1,0 - 6,0$. Реакции ионного обмена проходят вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов и в общем виде могут быть представлены следующим образом



или соответственно для катионитов и анионитов:



1.3.2. Равновесие и кинетика ионного обмена

Наиболее используемыми моделями для равновесия ионного обмена являются эффект Доннана и закон действующих масс [40]. Все эти модели связаны с действием ионов в фазе смолы. В результате фундаментальных исследований, равновесие между жидкой и твердой фазами при ионном обмене имеет ограниченное значение. Однако, экспериментальные данные равновесия используются непосредственно или связаны с изотермами адсорбции, такими как изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха [40, 41].

Ионообменные смолы обычно используются в колоннах, работающих в неравновесных условиях. Основными этапами являются массообмен ионов через пограничный слой на внешней поверхности частицы, диффузия ионов через пористую внутреннюю структуру и обмен ионов в расположениях функциональных групп. Как и в случае адсорбционных процессов, обменная

реакция обычно происходит быстро, так что скорость общего процесса определяется внешней или внутренней диффузией.

Относительные величины массообменных сопротивлений зависят от условий эксплуатации и структуры смолы. Внешнее диффузионное сопротивление играет лимитирующую роль при малых размерах частиц смолы, низкой концентрации раствора и относительно низкой скорости жидкости. Внутреннее диффузионное сопротивление лимитирует массообмен при низкой ионной подвижности и небольшой емкости смолы [41, 42].

Также считается, что при низких концентрациях ионов в растворах ($< 0,003 \text{ M}$), процесс протекает медленно. Лимитирующим общую скорость процесса, является диффузия ионов по раствору к поверхности зерна и через неподвижную граничную пленку жидкости у поверхности зерна ионита (пленочная кинетика). При высоких концентрациях ионов ($> 0,1 \text{ M}$), процессом, контролирующим общую скорость, считается процесс диффузии ионов по зерну в фазе ионита (гелевая кинетика) [43].

1.3.3. Ионообменная очистка сточных вод от тяжелых металлов

Технология ИО широко применяется для удаления тяжелых металлов из сточных вод, благодаря следующим достоинствам: высокая эффективность очистки, высокая обменная емкость и быстрая кинетика [44].

В работе [45] разработана ионообменная технология очистки воды, в которой содержится хром и кислото-щелочные стоки. Эта технология позволяет осуществить на производстве оборотное водоснабжение и утилизировать соединения металлов (Zn, Ni, Cr, Cu). Предложены различные варианты утилизации “регенераторов” ионообменных фильтров. Отмечена высокая эффективность использования цеолитов для извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод.

С целью использования природных цеолитов для очистки сточных вод промышленных и горно-обогатительных предприятий от солей тяжелых

металлов исследованы адсорбционные характеристики природных цеолитов с обменной емкостью 95 – 140 мг-экв/100 г. при обмене ионов натрия или ионов аммония на ионы свинца, кадмия, меди и цинка из водных растворов при времени адсорбции 10 – 100 минут, причем, степень извлечения ионов тяжелых металлов из раствора составляет 90 – 98 % и убывает в указанном ряду тяжелых металлов: $Pb > Cd > Zn > Cu > Ni$ [45, 46].

В результате проведенных исследований [47] предложен метод извлечения ценных металлов (Ni, Zn) из многих технологических потоков, включающий стадии обеспечения основного технологического потока с постоянным расходом и концентрацией металлов, который, проходя через фильтр с активированным углем (с целью разложения перекиси водорода) и ионообменники, делится на поток с высоким содержанием металлов и разбавленный рафинат, причем поток с высоким содержанием металлов направляется обратно в гальваническую ванну. Второй технологический поток образуется при смешении рафината первого потока и промывными водами, имеющие переменный расход и концентрацию металлов. Добавление NaOH во второй технологический поток нейтрализует в нем свободную кислоту и осаждает тяжелые металлы. Полученная суспензия разделяется на фильтр-прессе для извлечения гидроксидов никеля и цинка.

Японские ученые [48] предложили способ выделения ионов хромовой кислоты. Кислый водный раствор, содержащий ионы хромовой кислоты, пропускают через слой анионообменной смолы с сильнощелочными свойствами. Последующую обработку слоев ионитов (регенерацию) проводят в обратном направлении пропуская водного раствора щелочи с целью десорбции адсорбированных смолами ионов хромовой кислоты. Полученный раствор, содержащий ионы хромовой кислоты, пропускают через катионообменную смолу с сильнокислотными свойствами. В результате получают водный раствор, содержащий свободную хромовую кислоту.

Иная технология рассматривается в работе [49]. Предлагается пропускать сточные воды через колонку с кислотной катионообменной

смолой в Н-форме и через колонку с основной анионообменной смолой в ОН-форме. Отработанные сточные воды рециркулируют в процессе.

Полученные ионы трехвалентного хрома промывают неорганической кислотой и раствор обрабатывают щелочью для образования гидроксида хрома. Содержащийся в сточных водах хромат выделяют в виде гидроокиси.

Авторы [50, 51] провели ряд исследований по очистке сточных вод от хрома и меди с помощью ионного обмена на смоле Amberlite-200С. Ионообменная емкость смолы – 0,31 г хрома и 0,28 г меди на 1 г смолы. Оптимальная температура – 30 °С. Регенерацию ионита проводили разбавленной серной кислотой.

Хорошие результаты получены в процессе ионообменной очистки растворов и сточных вод от соединений никеля и меди [51]. Очищаемый раствор пропускают через колонку, загруженную смесью аминокарбоксильного катионита в солевой или водородно-солевой форме и низкоосновного анионита полимеризационного типа в гидроксильной или гидроксильно-солевой форме, взятых в обменном соотношении (0,5 – 1,5) : 1. При этом аминокарбоксильный катионит берется в Kat^+ или Kat^+/H^+ -форме, где Kat^+ – катион щелочного металла или аммония в OH^- или OH^-/An^- -форме, где An^- - анион минеральной кислоты.

В статье [52] исследована сорбция ионов меди и никеля полиамфолитом АНКБ-35 из растворов, моделирующих промывные воды процессов меднения и никелирования. Сделан вывод, что макропористые гранулированные сорбенты с высокой обменной емкостью обладает хорошими кинетическими характеристиками при сорбции ионов тяжелых металлов. Особенно эффективными являются аминокарбоксильные иониты. При извлечении ионов тяжелых металлов важно учитывать рН раствора, подвергаемого обработке. Процесс комплексообразования начинается при рН более 2.

Селективным сорбентом при сорбции ионов никеля и меди является аминокарбоксильный ионит АНКБ-35, обменная емкость которого практически не зависит от содержания противоионов в разбавленных

растворах, а определяется только их соотношением. Для регенерации сорбента достаточно использовать 0,25 М раствор серной кислот.

Для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод гальванических производств важным становится модифицирование слоистых силикатов по их анионообменным центрам, в частности, модифицирование фосфат-ионами [53]. Последние, будучи закреплены на поверхности, вступают в реакцию поликонденсации с несорбированными фосфат-ионами, так что максимальная сорбционная емкость слоистых минералов намного больше емкости их анионного обмена. Модифицированные образцы каолинита обладают высокой емкостью и избирательностью по отношению к ионам хрома, никеля, кобальта. Электронные спектры показывают, что механизм поглощения ионов тяжелых металлов обусловлен комплексообразованием с привитыми лигандами. Подкислением воды можно легко регенерировать каолиты, модифицированный полиосфатами.

Достоинство ионообменной очистки заключается в том, что метод позволяет рекуперировать ценные вещества при высокой степени очистки воды.

Следует отметить, что ионообменный метод применим, в основном, для очистки сточных вод с общим солесодержанием до 2 – 3 г/л [53]. При использовании ионообменного метода достигается высокая степень очистки сточных вод до уровня ПДК и ниже, а также обеспечивается возможность ее повторного использования в технологических процессах или в системах оборотного водоснабжения.

1.4. Мембранная технология

Мембрана представляет собой селективный (полупроницаемый) барьер, пропускающий одни компоненты и задерживающий другие. Поэтому наиболее проницаемый компонент через мембрану переносится в пермеат, в то время как наименьшее проницаемый компонент концентрируется в потоке ретантата (концентрата) [54-56].

Разделение жидких и газовых смесей с помощью мембран эффективно применяется в химической, топливно-энергетической, фармацевтической, биомедицинской, пищевой и других отраслях промышленности. Одна из проблем, решаемая с помощью селективной фильтрации – обессоливание воды, то есть удаление из нее ионов солей.

Основными характеристиками, определяющими эффективность мембранного разделения являются удельная производительность мембран и ее селективность [55-56, 60-61]. На эти характеристики влияют следующие технологические параметры: давление, температура, состав и концентрация исходного раствора, величина рН и скорость жидкости.

1.4.1. Баромембранные процессы

Баромембранные процессы занимают достойное место как в технологии водоподготовки, так и в других отраслях химической технологии.

Процессы разделения жидких смесей, осуществляемые на полупроницаемых мембранах под действием приложенной движущей силы массопереноса – градиента гидростатических давлений между разделяемым раствором и пермеатом. Следующие комплексные факторы играют существенную роль в баромембранных процессах разделения: структура и свойства мембран, физико-химические свойства разделяемого раствора, взаимодействия в системе «мембрана-раствор».

Баромембранные процессы разделения жидких смесей включают в себя: микрофильтрацию (МФ), ультрафильтрацию (УФ), нанофильтрацию (НФ), обратный осмос (ОО).

Микрофильтрация – баромембранный процесс разделения, в котором мембрана задерживает частицы размером свыше 0,1 мкм.

Ультрафильтрация – баромембранный процесс разделения, в котором мембрана задерживает вещества с молекулярной массой 200 - 300 000 Да.

Нанофильтрация – баромембранный процесс разделения, в котором эффективность определяется как размером пор, так и зарядом селективного слоя мембраны.

Обратный осмос – баромембранный процесс разделения низкомолекулярных растворов под давлением, превышающим осмотическое.

Все эти процессы имеют свои механизмы разделения и рабочие характеристики. Основные характеристики баромембранных процессов приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Основные характеристики баромембранных процессов

Процесс	Размер пор селективного слоя мембраны	Перепад рабочего давления	Тип конструкции мембранных элементов
Микрофильтрация (МФ)	0,05 – 10 мкм	1 – 3 бар	Рулонные, Половолоконные, Плоскокамерные, Патронные, Трубчатые
Ультрафильтрация (УФ)	0,001 – 0,05 мкм	2 – 5 бар	Рулонные, Половолоконные, Плоскокамерные, Трубчатые
Нанофильтрация (НФ)	< 2,0 нм	5 – 15 бар	Рулонные, Половолоконные

Обратный осмос (ОО)	~ 0,5 нм	15 – 75 бар	Рулонные, Половолоконные
------------------------	----------	----------------	-----------------------------

1.4.2. Материалы мембраны

Мембраны могут быть изготовлены из различных материалов [57-59]. Для баромембранных процессов применяются органические (полимерные) и неорганические (керамические) мембраны.

Полимерные мембраны можно разделить на три группы по типу полимерного материала, на базе которого создан селективный слой: высокопроницаемые каучуки (сшитые силиконовые каучуки, полиуретаны), низкопроницаемые и высокопроницаемые полимерные стекла [62]. Они изготавливаются из полиамида, поливинилиденфторида (ПВДФ), полисульфона, полипропилена, полиэтилена (ПЭ) и т.д. Достоинствами данных материалов является их механическая прочность, химическая стойкость, широкий ассортимент на рынке продаж, относительно невысокая стоимость изделия. Основными недостатками являются ограничения по температуре разделяемого раствора и относительно невысокая биологическая стойкость.

Керамические мембраны изготавливают в основном из оксидов металлов, таких как Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 [63-65]. Главными достоинствами данных материалов являются высокая механическая прочность, химическая и термическая стабильность, биологическая стойкость и длительный срок эксплуатации мембраны. Однако, высокая стоимость для изготовления керамических мембран и относительная хрупкость материала при высоком градиенте температуры являются главными их недостатками.

Основные материалы для изготовления мембран для каждого из баромембранных процессов представлены в таблице 4.

Основные материалы мембраны баромембранных процессов

Процесс	Материал мембраны
Микрофильтрация (МФ)	Ацетаты целлюлозы, Полипропилен, Полисульфон, ПВДФ, ПЭ, Керамика
Ультрафильтрация (УФ)	Ацетаты целлюлозы, Полипропилен, Полисульфон, ПВДФ, ПЭ, Керамика, Композитные
Нанофильтрация (НФ)	Ацетаты целлюлозы, Пиперазинамид
Обратный осмос (ОО)	Полиамид, Ацетаты целлюлозы

1.5. Механизм нанофильтрации

Основными механизмами разделения при нанофильтрации являются капиллярно-фильтрационный и электростатический.

Капиллярно-фильтрационная модель селективной проницаемости – была предложена Сурираджаном [66] и затем обновлена в работах Дытнерского Ю.И. и др. [67, 68].

Если гидрофильная мембрана помещается в водный раствор, то в системе «мембрана-раствор» возникает слой связанной воды как на поверхности, так и внутри пор мембраны. Вода связывается с материалом мембраны, путем формирования водородных связей с полярными группами в селективном слое мембраны.

Связанная вода, по своим свойствам, заметно отличается от воды в свободном состоянии. У нее повышается вязкость и плотность, снижается растворяющая способность. Таким образом, эта (связанная) вода является некой

особой фазой для молекул и ионов растворенных веществ, в которой они проникают с некоторым коэффициентом разделения, и величина его который может быть значительно меньше единицы. Степень проникновения молекул и ионов в слой связанной воды зависит от физико-химических характеристик ионов и свойств мембран.

Чем гидрофильнее мембрана, тем лучше образуется слой связанной воды, тем значительнее ее свойства отличается от свойств воды в объеме, тем ниже степень проникновения ионов в мембрану и тем выше селективность.

Среди свойств ионов определяющим являются их гидратирующая способность. Гидратация происходит во взаимодействии молекул воды с ионами в растворе. Чем выше степень гидратации иона, тем лучше связаны с ним молекулы воды, тем прочнее гидратная оболочка, тем труднее иону проникнуть в слой связанной воды. Поэтому, мембраны с одинаковым размером пор, но изготовленные из различных материалов, могут иметь разную селективность разделения. Чем более гидрофильна их поверхность, тем лучше становится их гидратирующая способность, и селективность повышается.

Для расчета селективности при разделении бинарных растворов сильных электролитов Кочаров Р.Г. [69] разработал метод расчета, основанный на энтальпии ионов, которая определяется следующим уравнением:

$$\Delta H = H_g - H_p, \quad (5)$$

Где H_g – энтальпия иона в газовой фазе в условиях вакуума; H_p – энтальпия иона в растворе.

Энтальпия (теплота гидратации) ионов представляет собой энергетическую характеристику их взаимодействия с водой и может определить количественную меру связи ион-вода [69].

При разделении бинарных смесей электролитов, содержащих растворенное вещество с одинаковой валентностью, в самом начале ионы распределяются между мембраной и раствором, причем ионы с меньшей энтальпией ($\Delta H^+ > \Delta H^-$) с большей скоростью проходят через мембрану, (рис. 7.).

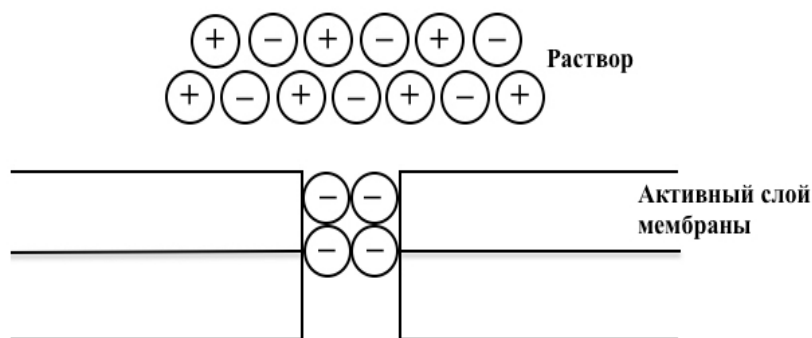


Рис. 7. Схема разделения ионов между мембраной и раствором

Возникает двойной электрический слой (ДЭС), одна часть которого представлена положительным зарядом в фазе электролита, а другая – отрицательным зарядом в фазе мембраны за счет проникновения анионов в мембрану. Происходит повышение концентрации анионов в приповерхностном слое мембраны, и, наоборот, в приповерхностном слое раствора повышается концентрация катионов (рис. 8.).

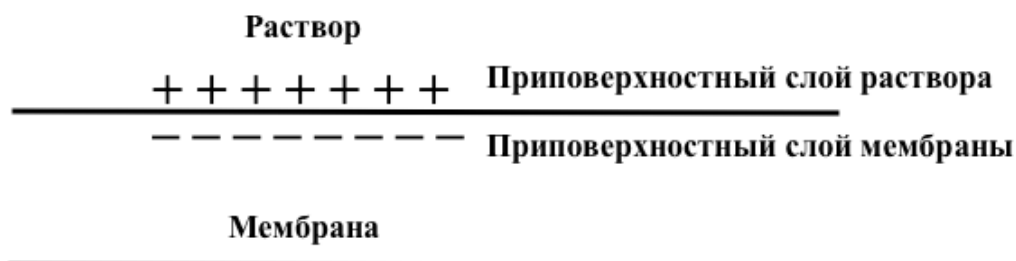


Рис. 8. Схема ДЭС на поверхности мембраны

После появления ДЭС, на поверхности и внутри пор мембраны возникает электрическое поле, которое ускоряет прохождение катионов и тормозит продвижение анионов. В результате потоки ионов становятся равными, а между растворами образуется разность потенциалов. При этом электронейтральность обеспечивается с ионами H^+ и OH^- , которые легко проникают через мембрану как из раствора в пермеат, так и из пермеата в раствор [70].

Электростатический механизм – явление взаимодействия между зарядом НФ мембраны и ионами в растворе (рис. 9).

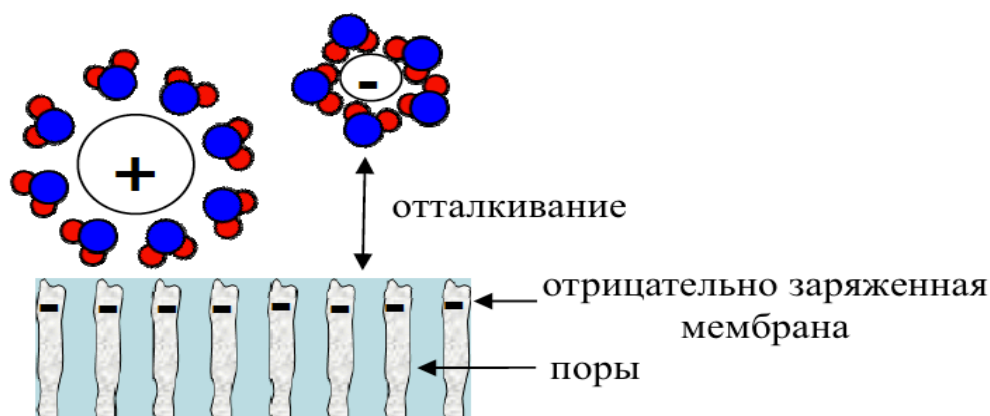


Рис. 9. Схема электростатического механизма [71]

При помещении гидрофильной мембраны в воду происходит диссоциация карбоксильных групп, и мембрана приобретает отрицательный заряд. При этом в приповерхностном слое раствора возникает избыточный положительный заряд, вызванный наличием катионов. Возникает ДЭС, который тормозит дальнейшего проникновения соли сквозь мембрану. Вклад электростатического механизма в общую задерживающую способность НФ мембран можно оценить при изучении зависимости селективности НФ мембран от величины рН разделяемого раствора.

При смещении величины рН в кислую область происходит подавление диссоциации карбоксильных групп и одновременная протонизация аминных

групп. Происходит перезарядка и, далее, рост величины положительного заряда в первоначально отрицательно заряженные мембраны.

Точка нулевого заряда (ТНЗ) НФ мембраны обусловлена такой величиной рН, при которой заряды функциональных групп мембраны взаимоскомпенсированы. В изоэлектрической точке (ИЭТ) (характеристика системы мембрана-раствор) взаимоскомпенсированы как заряды функциональных групп мембраны, так и заряды сорбированных в мембране ионов.

1.5.1. Наночильтрационная очистка сточных вод от тяжелых металлов

При наночильтрации эффективно удаляются ионы тяжелых металлов из различных сточных вод. Современные НФ мембраны позволяют задерживать двухвалентные ионы различных солей, содержащихся в воде. Причем выбор типа мембран (с заданной селективностью) позволяет добиться требуемой степени очистки и состава очищенной воды [72]. НФ эффективна даже при очистке вод с высоким значением жесткости – более 15 мг-экв/л.

Применения НФ очистки находится в водооборотных циклах гальванической промышленности. Перспективным является использование НФ в горнорудной и горнодобывающей промышленности, стоки которых содержат большое количество тяжелых металлов [57, 73].

В работе [74] исследован процесс НФ очистки сточных вод гальванического производства. Эксперименты проводились в ячейке тангенциального типа. Использовалась НФ мембрана марки НЛ, производства GE Osmonics. Данная мембрана имеет отрицательно заряженную поверхность за счет диссоциации карбоксильных функциональных групп ее селективного слоя.

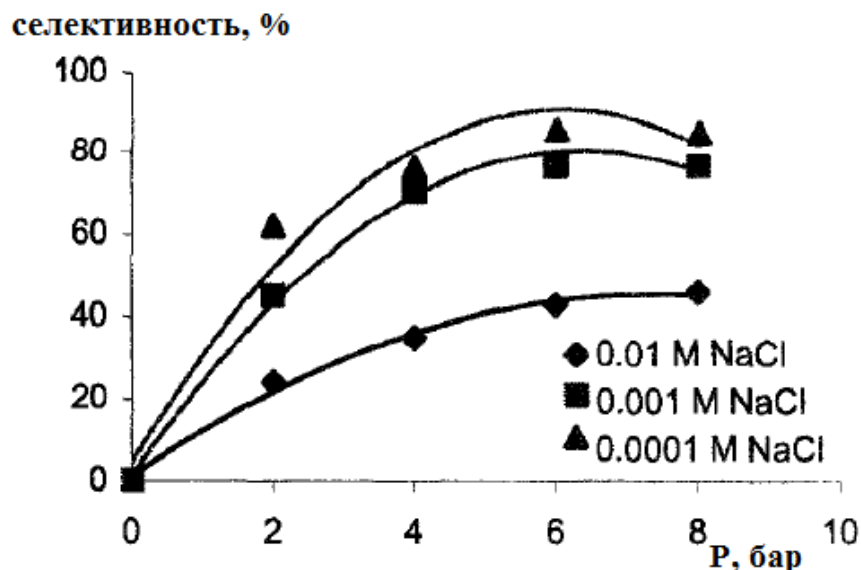


Рис. 10. Зависимость селективности от давления с различными концентрациями NaCl [74]

Исследования проводились на модельных растворах NaCl с начальными концентрациями 0,01 М, 0,001М и 0,0001 М соответственно. Селективность по NaCl уменьшалась с повышением концентрации соли (рис. 10.).

Это закономерно для отрицательно заряженных НФ мембран и может быть объяснено влиянием электростатического механизма на пермеат через мембрану. При более высоких концентрациях соли снижается эффективность мембранного разделения и увеличивается концентрация коиона (Cl^-) в мембране. Таким образом, коион будет задерживаться хуже; благодаря электронейтральности противоион также задерживается меньше. Селективность по NaCl возрастает с увеличением давления, т.к. при повышении давления конвективный перенос ионов становится более существенным по сравнению с диффузионным.

В работе [75], проводилось исследование влияния величины рН исходного раствора на селективности мембраны NF-270 на примере солей Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} . Как правило, в диапазоне рН = 1,5 до $5,0 \pm 0,2$ селективность мембраны уменьшалась. Так, селективность мембраны по Cd^{2+} уменьшалась с 99% до 68% в зависимости от рН. Уменьшение селективности при увеличении рН может быть вызвано наличием заряда на мембране.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ) мембраны NF-270 находится в диапазоне рН = 3,3 – 4,0. Таким образом, при рН = 4 мембрана заряжена отрицательно, а при рН < 4 мембрана заряжена положительно.

Следовательно, при рН = 1,5 мембрана имеет положительный заряд, таким образом, селективность по катиону становится высокой вследствие электростатического отталкивания. Противоположный эффект наблюдается при тех значениях рН, когда мембрана имеет отрицательный заряд. Подобный эффект продемонстрирован на рис. 11 для катионов Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} . К примеру, селективность мембраны по Mn^{2+} при повышении рН падает с 89% до 33% (рис. 11.б). Таким образом, очевидно, что величина рН является определяющим фактором, оказывающий влияние на эффективность НФ при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

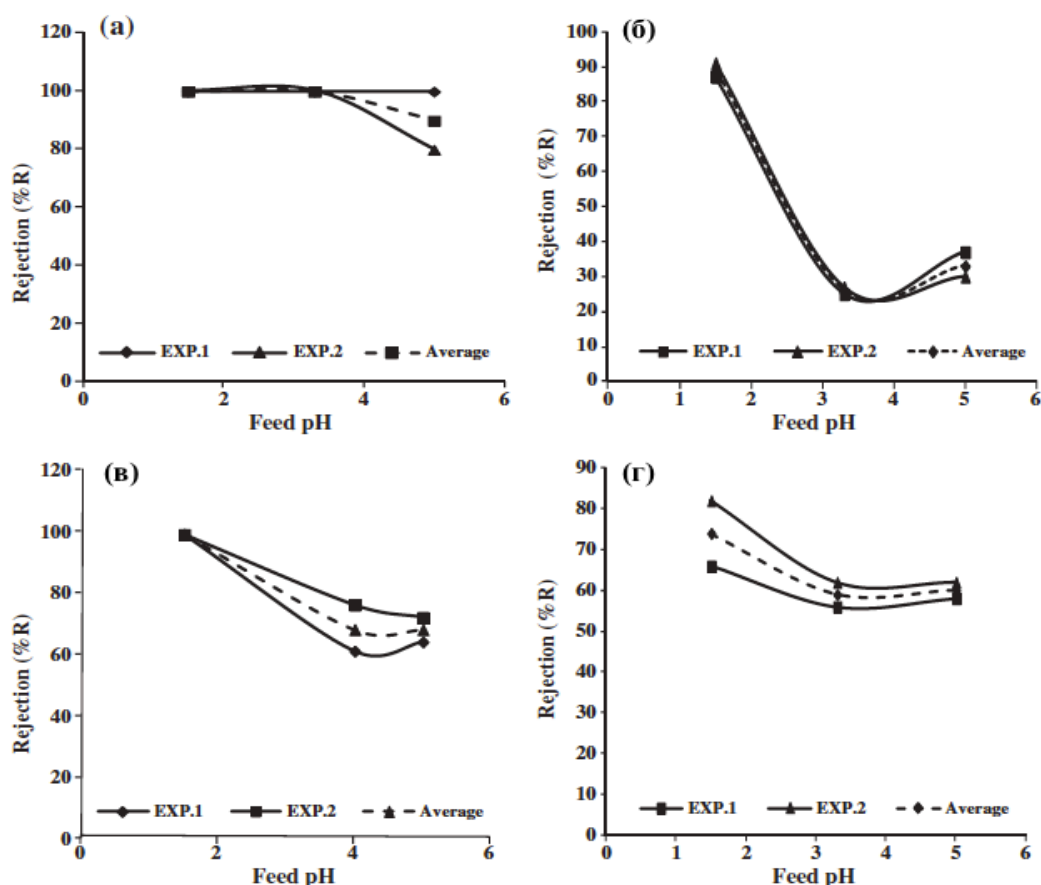


Рис. 11. Влияние величины рН исходного раствора (а) Cu^{2+} , (б) Mn^{2+} , (в) Cd^{2+} и (г) Pb^{2+} на селективность мембраны [75]

Подобные тенденции зависимости селективности НФ мембран от величины рН исходного раствора и положения ИЭТ рассматривались в работе [76] Вангом и его сотрудниками. Объясняли это тем, что в ИЭТ отсутствует электростатическое взаимодействие между мембраной и ионами. Во всем изученном диапазоне величины рН селективность мембраны NF-270 увеличивается в следующем порядке: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

В работе [77], проводились исследования удаления тяжелых металлов при производстве питьевой воды методом НФ. В качестве объекта исследований использовался рулонный НФ мембранный элемент GE-Osmonics.

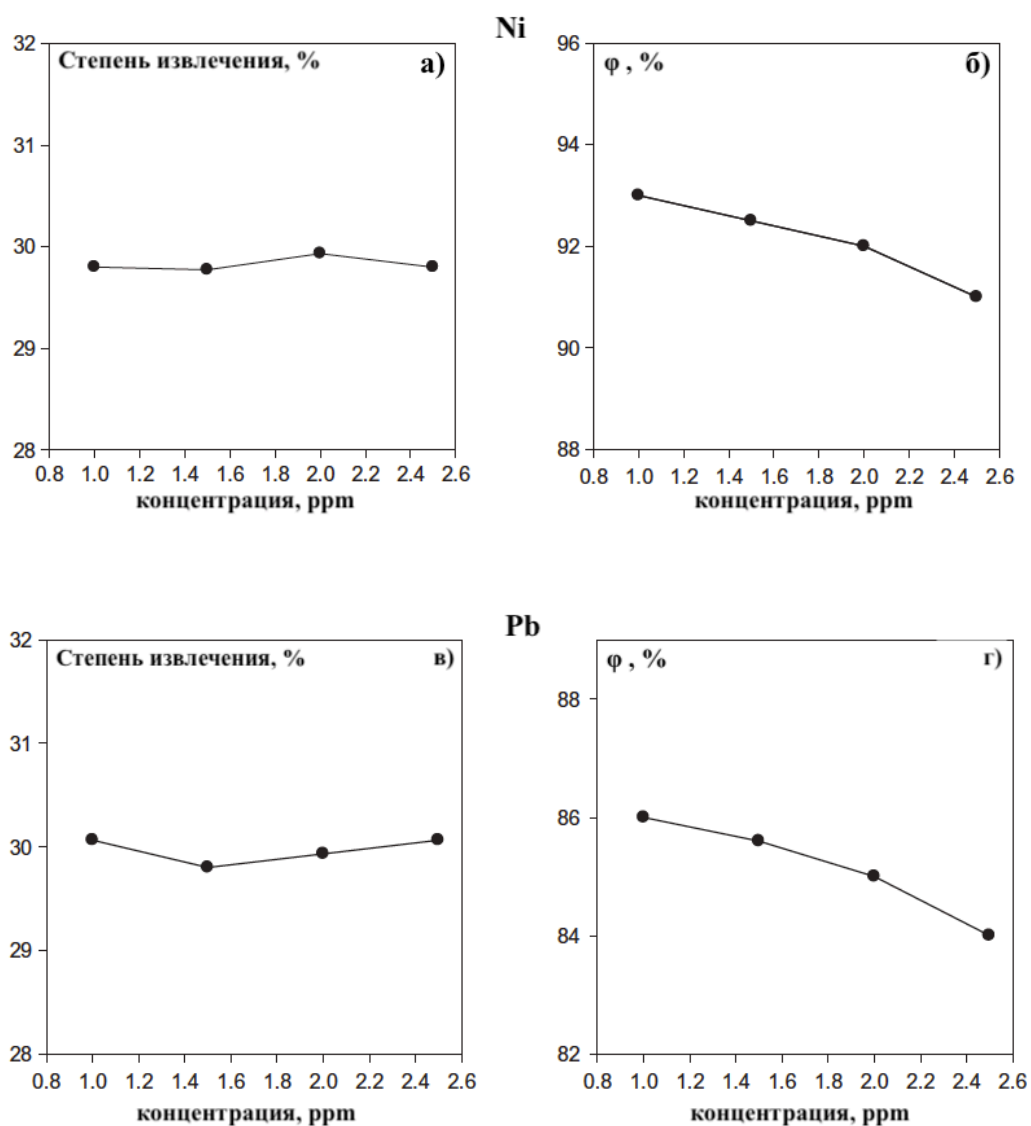


Рис. 12. Влияние концентрации Ni (а, б) и Pb (в, г) исходного раствора на степень извлечения (а, в) и селективность мембраны (б, г) [77]

При оптимальных условиях, степень удаления тяжелых металлов достигает до 93% для никеля и 86% для свинца соответственно. Очевидно, что при малой содержании соли в растворе, увеличение концентрации не влияет на поток пермеата и степень извлечения (рис. 12.). Однако, высокое содержание соли в растворе может приводить к уменьшению степени извлечения и потока пермеата. При увеличении исходной концентрации, селективности мембран для никеля и свинца незначительно снижаются. Это объясняется тем, что диффузионный и конвективный перенос растворенного вещества через мембрану прямо пропорционален его концентрации в исходном растворе, и, тем, что с увеличением концентрации исходного раствора происходит концентрационная поляризация. Это приводит к снижению суммарного заряда на поверхности НФ мембраны и селективность уменьшается.

Далее в работе [78], была рассмотрена зависимость селективности от величины рН исходного раствора по времени фильтрации (рис. 13). В экспериментах использовали полуволоконные НФ мембраны.

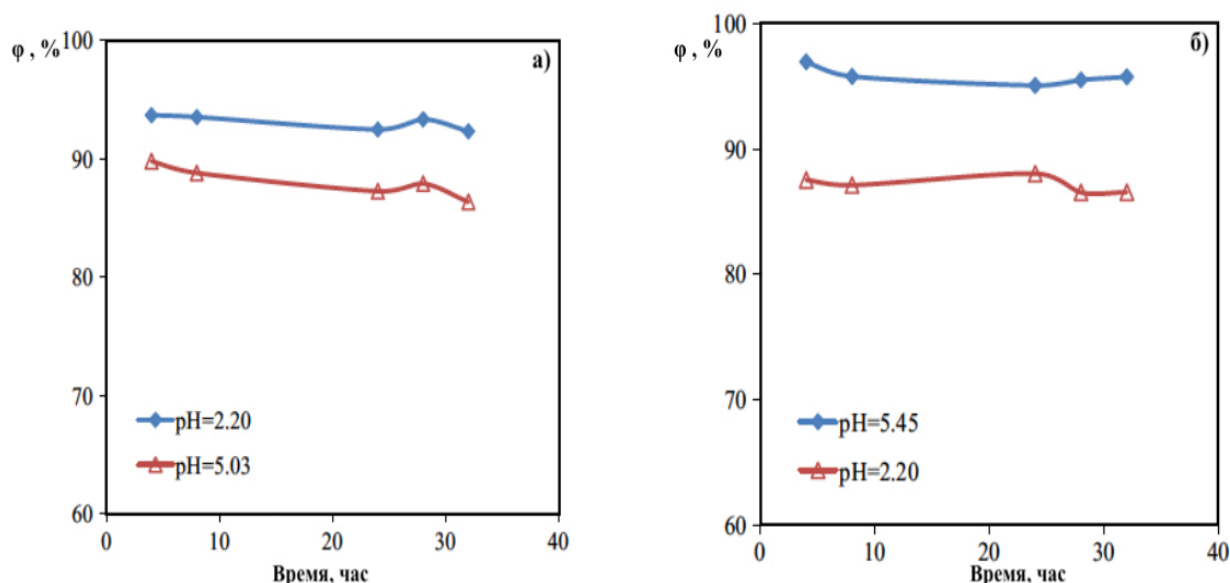


Рис. 13. Зависимость селективности Pb(NO₃)₂ (а) и CdCl₂ (б) от величины рН по времени фильтрации [78]

Очевидно, что величина рН эффективно влияет на селективность мембран разделения при нанофильтрации. При уменьшении величины рН заряд НФ мембраны становится более положительным, и, в результате, влияние электростатического составляющего механизма массопереноса вносит больший вклад в общую задерживающую способность НФ мембраны. Поэтому, при рН = 2,2 НФ мембрана с большей селективностью задерживает катион Pb^{2+} , чем при рН = 5,03. Однако, селективность по Cd^{2+} со снижением величины рН уменьшается. Это связано с тем, что ион кадмия может существовать в формах Cd^{2+} , $CdCl^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$ в растворе $CdCl_2$ [79].

В работах [73, 80, 81], авторы исследовали принципы нанофильтрационного разделения и влияния основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации при очистке сточных вод от тяжелых металлов. При этом проводились исследования влияния ко- и противоионов на селективность НФ мембран, влияние концентрации на селективность, ведутся работы по изучению влияния величины рН на селективность НФ мембран [80, 81]. В исследованиях, было изучение зависимости величины рН пермеата от рН исходного раствора на примере растворов солей Ni^{2+} и Zn^{2+} (рис. 14) и (рис. 15). Эксперименты проводились при следующих условиях: давление – 3,6 бар, температура – 23⁰С; концентрация по катиону металла составляла 10 мг/л. Удельная производительность при данных условиях составляла для ОО 12 ± 1 л/м²·час и 32 ± 2 л/м²·час для НФ соответственно.

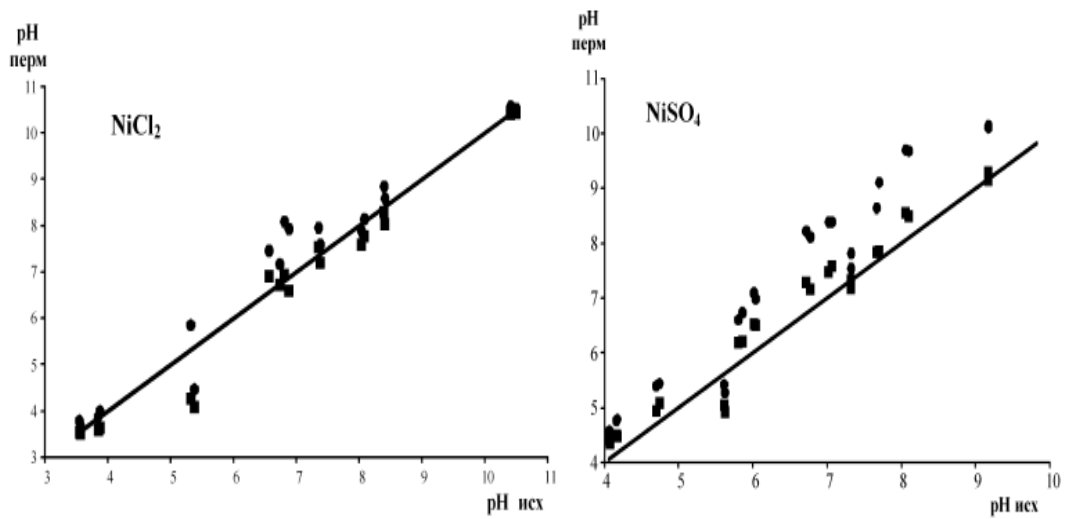


Рис. 14. Взаимосвязь между величинами pH исходного раствора и пермеата ОО и НФ для солей Ni^{2+} . ● – НФ; ■ – ОО

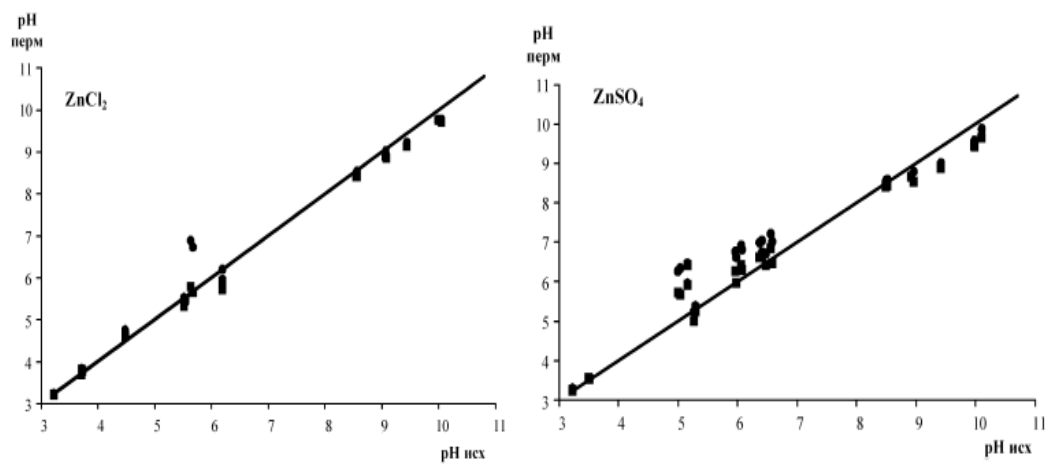


Рис. 15. Взаимосвязь между величинами pH исходного раствора и пермеата ОО и НФ для солей Zn^{2+} . ● – НФ; ■ – ОО

1.6. Заключение из обзора литературы

Промышленные сточные воды, в том числе шахтные воды являются основными источниками загрязнения природы тяжелыми металлами.

Удаление данных загрязнений позволит вторично использовать сточные воды в основной технологии, обеспечив, таким образом, энерго- и ресурсосбережение.

Баромембранные процессы разделения, в частности, нанофльтрация и обратный осмос являются одними из перспективных методов и позволяют значительно снизить затраты на обработку сточных вод и получить воду требуемого качества, экономить производственные площади и снизить трудозатраты.

Для более точного предсказания характеристик ОО и НФ мембран при решении задач очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов необходимы исследования влияния определяющих параметров – состава и концентрации исходной смеси, величины рН на основные характеристики мембранного разделения (селективность и удельную производительность).

Процесс ионного обмена весьма перспективен для достижения высокой степени очищенной воды до норм ПДК и является надежным методом доочистки растворов после мембранного разделения.

Для решения технологических и экологических задач при очистке сточных и шахтных вод большой интерес вызывают сочетание в установках стадий мембранной очистки (ОО и НФ) и ионного обмена.

2. Методическая часть

2.1. Технологическая схема и принцип работы для исследования процесса нанофильтрации

На установке, технологическая схема которой представлена на рис. 16, исследовали зависимости характеристики процессов мембранного разделения (НФ и ОО) от технологических параметров.

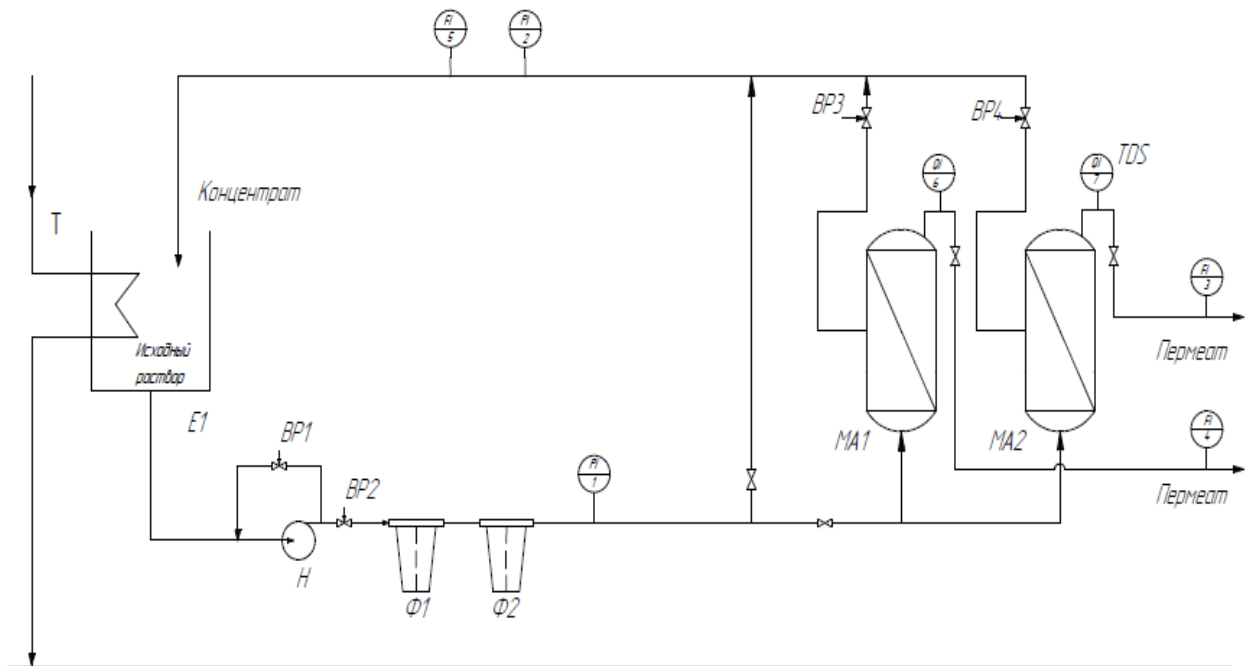


Рис. 16. Принципиальная схема установки НФ и ОО

Где **E1** – емкость для исходного раствора; **BP1-4** – вентили; **Ф1-2** – фильтры; **МА1-2** – мембранные аппараты (НФ и ОО); **1,2** – манометры; **3, 4, 5** – ротаметры; **6, 7** – кондуктометры; **T** – теплообменник.

Исходный раствор находится в емкости **E1** и подается с помощью насоса **Н**, рабочее давление и его расход регулируются вентилями **BP1** и **BP2**. Для удаления механических загрязнений и взвешенных частиц из раствора используют механические фильтры патронного типа **Ф1** и **Ф2** с тонкостью фильтрации в 10 и 5 мкм соответственно. Далее раствор, очищенный от

механических загрязнений и взвешенных частиц, подается на мембранные аппараты **МА1** и **МА2**, на основе НФ и ОО рулонных элементов, где исходный поток разделяется на пермеат и концентрат. Концентрат НФ и ОО объединяются в единый канал и вместе с пермеатом направляются в емкость **Е1**.

Манометры **1** и **2** измеряют давление раствора на входе и выходе из мембранного аппарата. Расходы пермеата и концентрата измеряются ротаметрами **3**, **4** и **5** соответственно. Общее солесодержание пермеата и концентрата определяется с помощью кондуктометра, оснащенного двумя датчиками проводимости **6** и **7**, работа которого основана на методе пересчета единиц электропроводности в единицы концентрации (TDS). Погружной теплообменник **Т** поддерживает постоянную температуру исходного раствора в системе. Внешний вид установки приведен на рис. 17.



Рис. 17. Внешний вид установки мембранного разделения НФ и ОО

2.2. Технологическая схема и принцип работы для исследования процесса ионного обмена

Технологическая схема установки ионного обмена представлена на рис. 18, и включает в себя две ионообменные колонны **Ф1** и **Ф2**, емкости **1**, **22**, **23**, **24** для исходного раствора и регенерационного раствора, два насоса: **2** для рабочего давления и **21** для регенерации, ротаметры **5** и **6** для измерения расхода, клапаны **12-20** и другие приборы.

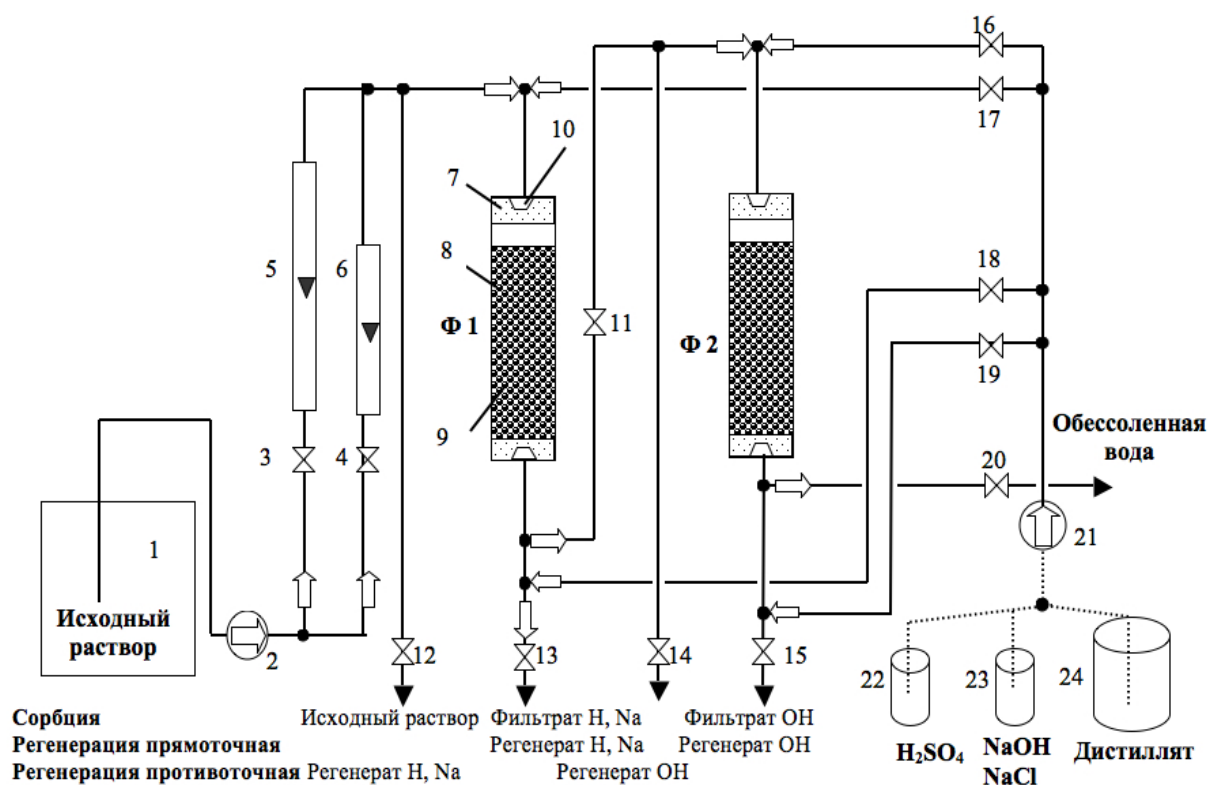


Рис. 18. Принципиальная схема установки ионного обмена

Где **Ф1** – катионообменный фильтр; **Ф2** – анионообменный фильтр; **1** – емкость исходного раствора; **2** – насос исходного раствора; **3**, **4** – регулировочные вентили; **5**, **6** – ротаметры; **7** – инерт; **8** – корпус фильтра; **9** – ионит; **10** – дренаж; **11-20** – клапаны; **12-15** – клапаны вывода регенератов и для пробоотбора; **16**, **17**, **19**, **20** – клапаны переключения подачи кислоты и щелочи на регенерацию и воды на отмывку; **21** – дозирующий насос для регенерации; **22-24** – емкости для реагентов и дистиллята.

Исходный раствор подается насосом 2 из емкости 1 и подается в ионообменную колонку Ф1. Расход раствора проверяются ротаметрами 5 и 6 регулируются клапаном между насосом 2 и ротаметрами. Подача регенерирующего раствора и промывочной воды осуществляется насосом 21 из емкостей 22, 23 и 24. Образцы очищенной воды собирались с помощью клапанов 13 и 15.

Расход исходного раствора, направляемый на очистки, составлял от 10 – 20 л/час, при величине рН равной $4 \pm 0,2$. Значения и характеристики концентрации были измерены на рН-метром и кондуктометром. Внешний вид установки приведен на рис. 19.



Рис.19. Внешний вид установки ионного обмена

2.3. Методика анализа концентрации металлов, измерения pH и температуры

2.3.1. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Концентрацию тяжелых металлов, таких как Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} в исследуемых образцах измеряли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрометра «КВАНТ-2А» (рис. 20.) с плазменным атомизатором производства ООО «КОРТЭК» (погрешность измерения $\pm 0,001$ мг/л).



Рис. 20. Атомно-абсорбционный спектрометр "КВАНТ-2"

Измерения проводили в лаборатории атомно-абсорбционной спектроскопии *Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева РХТУ*.

В методе ААС происходит поглощение излучения свободными атомами (атомным паром) вещества. Для получения свободных атомов в газообразном состоянии осуществляется перевод веществ в атомный пар высокотемпературным испарением пробы в пламени или с помощью электротермического атомизатора. Большинство химических соединений разлагается. Атомы вещества при этом существуют в свободном состоянии.

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 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 5.

Таблица 5.

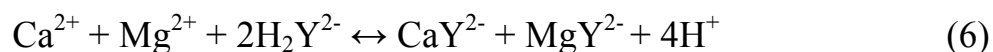
Пределы обнаружения элементов методами атомно-абсорбционной спектроскопии

Элемент	Длина волны, нм	Границ оптимальной концентрации, мг/л
Cu	324,8	0,2-10
Ni	232,0	0,3-10
Zn	213,9	0,05-2
Mn	279,5	0,1-10
Cd	228,8	0,05-2
Pb	217,0	0,05-2

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

2.3.2. Комплексометрическое титрование

Концентрацию катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} определяли с помощью комплексометрического титрования в соответствии с ГОСТ Р 52407-2005 «Вода питьевая. Методы определения жесткости» [82]. Определение основано на взаимодействии ионов кальция и магния с трилоном Б в присутствии аммонийной буферной смеси $\text{pH} = 9$.



Для определения конечной точки титрования применяется металлохромный индикатор эриохром черный «Т».

Пипеткой на 50 мл отбирают пробы анализируемой воды в конические колы для титрования, прибавляют 5 мл аммонийной буферной смеси, сухую индикаторную смесь (на кончике шпателя) до фиолетовой окраски, разбавляют дистиллированной водой до объема 100 мл и титруют раствором трилона Б до перехода окраски в синюю.

Концентрацию катиона Mn^{2+} определяли с помощью комплексометрического титрования [83]. Методика основана на образовании комплексного соединения катиона марганца с ЭДТА. В колбу для титрования отбирают пипетку исследуемого на марганец раствора, добавляют 10 мл аммиачно-ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 8,5-9$), дистиллированной воды до 100 мл, 1-2 капли 3%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, индикатора «кислотного хром темно-синего» (на кончике стеклянной лопаточки) и титруют раствором ЭДТА до перехода окраски из розовой в синюю.

Определение величины pH . Водородный показатель (pH) измеряли с помощью pH -метра И-160МИ НПФ «Тензор» (рис. 21.), оснащенного выносными профессиональными электродами (pH -электрод стеклянный – электролит KCl (гель), электрод сравнения AgCl) и встроенным сенсором для автоматической компенсации температуры (от -20 до 150°C). Погрешность измерения $\pm 0,05 \text{ pH}$.

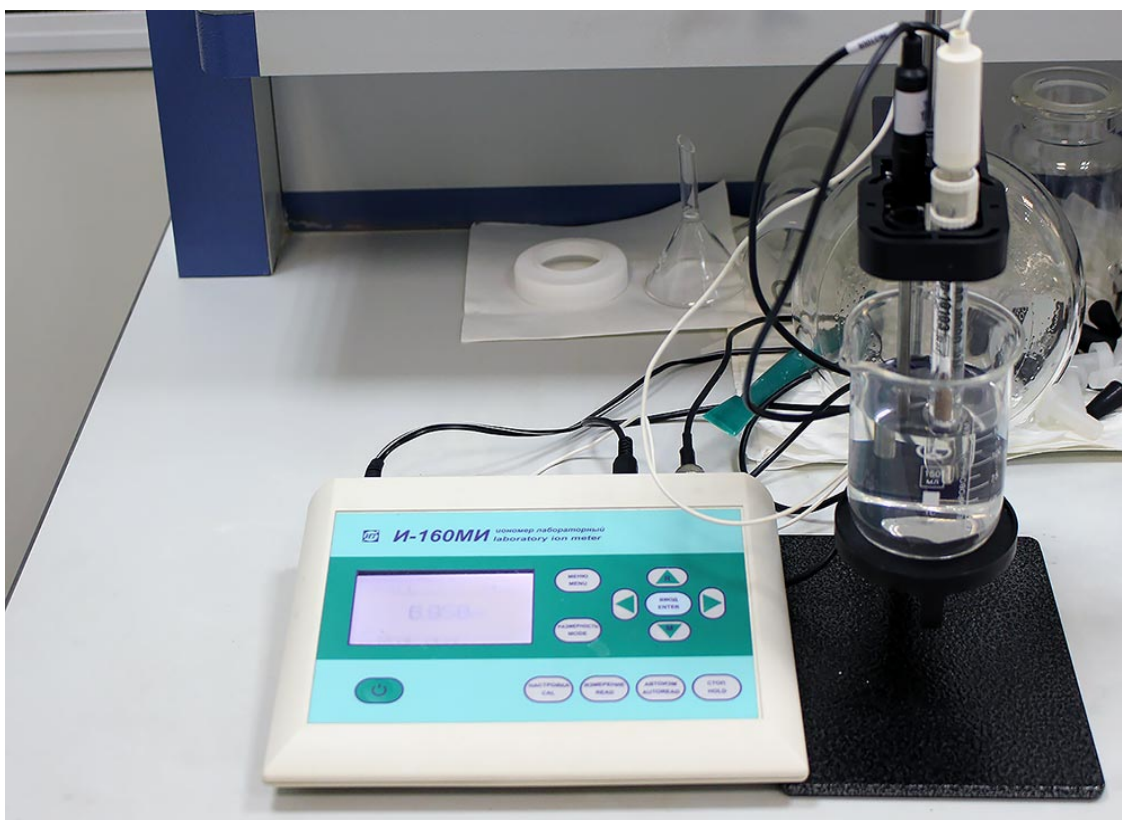


Рис. 21. Внешний вид рН-метра И-160МИ НПФ «Тензор»

Температуру исходных и конечных растворов измеряли ртутным термометром (точность измерения $\pm 0,2$ °С).

2.4. Используемые реагенты и материалы

2.4.1. Химические реактивы

В экспериментах исследовали следующие катионы двухвалентных металлов: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , взятые в виде солей: нитратов, сульфатов и хлоридов. Также использовали кислоты: HCl , H_2SO_4 и HNO_3 , щелочи: NaOH и KOH , цалисиловокислый натрий $\text{C}_7\text{H}_5\text{NaO}_3$, аммиак водный 25%-ый, трилон Б, индикатор хромовый темно-синий кислотный. Все использованные реагенты по классификации химических реактивов по чистоте соответствовали категории не ниже «ХЧ».

2.4.2. Мембранные модули

Исследования проводили с использованием на следующих мембран и мембранных модулей на их основе:

НФ модуль – модель ЭРН-Б-45-350, производитель ЗАО НТЦ «РМ-Нанотех» 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 мм, материал селективного слоя на основе пиперазинамида.

Рабочие характеристики при температуре 25°C и степени конверсии: 15%: селективность по 0,2% MgSO_4 – 90%, по 0,15% NaCl – 55%; производительность по дистиллированной воде – $6,5 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{бар})$.

Условия эксплуатации: рабочее давление – 0,8 МПа, рабочий диапазон рН от 2 до 12, максимальная температура – 55°C .

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

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

Рабочие характеристики при температуре 25°C и степени конверсии: 15%: селективность по 0,5% NaCl – 96%, удельная производительность по дистиллированной воде – $6 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{бар})$.

2.4.3. Ионообменная смола

Исследования процесса ионного обмена проводили на следующая ионообменная смола (КУ-2-8). Рабочие характеристики смолы представлены в таблице. 6.

КУ-2-8 является сильнокислотной катионообменной смолой. Производится в России.

Рабочие характеристики ионообменной смолы (КУ-2-8)

Наименование показателя	Норма для марки и сорта	
	КУ-2-8	
	Высший	Первый
1. Внешний вид	Сферические зерна от желтого до темно-оричневого цвета	
2. Гранулометрический состав:	0.315-1.25	0.315-1.25
а) размер зерен, мм	96	95
б) содержание рабочей фракции, %, не менее	0.40-0.55	
в) эффективный размер зерен, мм, не более		0.35-0.55
г) коэффициент однородности, не более	1.7	1.8
3. Массовая доля влаги, %	48-58	48-58
4. Удельный объем в Н ⁺	2.8	2.8

-форме, см ³ /г, не более		
5. Полная статическая обменная емкость, ммоль/см ³ (мг-экв/см ³), не менее	1.80	1.65
6. Динамическая обменная емкость, моль/м ³ (г- экв/м ³)	526	520

3. Экспериментальные данные и их обсуждение

3.1. Стадия нанофильтрации

Основной и важнейшей задачей исследования нанофильтрации является определение характеристики нанофильтрационных мембран при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Характеристики мембраны – селективность мембраны и ее удельная производительность.

Селективность – процент растворенного вещества, задержанного мембраной. Различают истинную и наблюдаемую селективность.

Истинная селективность – процент вещества, задерживаемого мембраной в условиях отсутствия концентрационной поляризации.

Наблюдаемая селективность – процент вещества, задерживаемого мембраной в условиях присутствия концентрационной поляризации.

$$R = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \cdot 100\% \quad (7)$$

Где c_1 – исходная концентрация растворенного вещества в разделяемом растворе,

c_2 – концентрация растворенного вещества в пермеате.

Удельная производительность – количество пермеата, проходящее в единицу времени через единицу рабочей площади мембраны.

Концентрационная поляризация – явление повышения концентрации задерживаемого мембраной вещества в слое у поверхности мембраны в процессе мембранного разделения.

3.1.1. Очистка однокомпонентных растворов

При исследовании влияния технологических параметров на основные характеристики мембраны и эффективности мембранного разделения, использовались следующие однокомпонентные растворы: MnSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

3.1.1.1. Влияние величины рН исходного раствора на рН пермеата

Важным фактором, влияющим на процесс разделения НФ, является величина рН исходного раствора. Ранее на кафедре мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева также проводились исследования влияния величины рН исходного раствора на основные характеристики НФ и ОО мембран [57, 58, 73, 80, 81]. Однако, экспериментов по раствору тяжелых металлов нитрата меди и нитрата свинца в процессе НФ проведено не было.

Зависимость величины рН пермеата НФ от рН исходного раствора для нитрата меди и свинца представлена на рис. 22 (а) и (б).

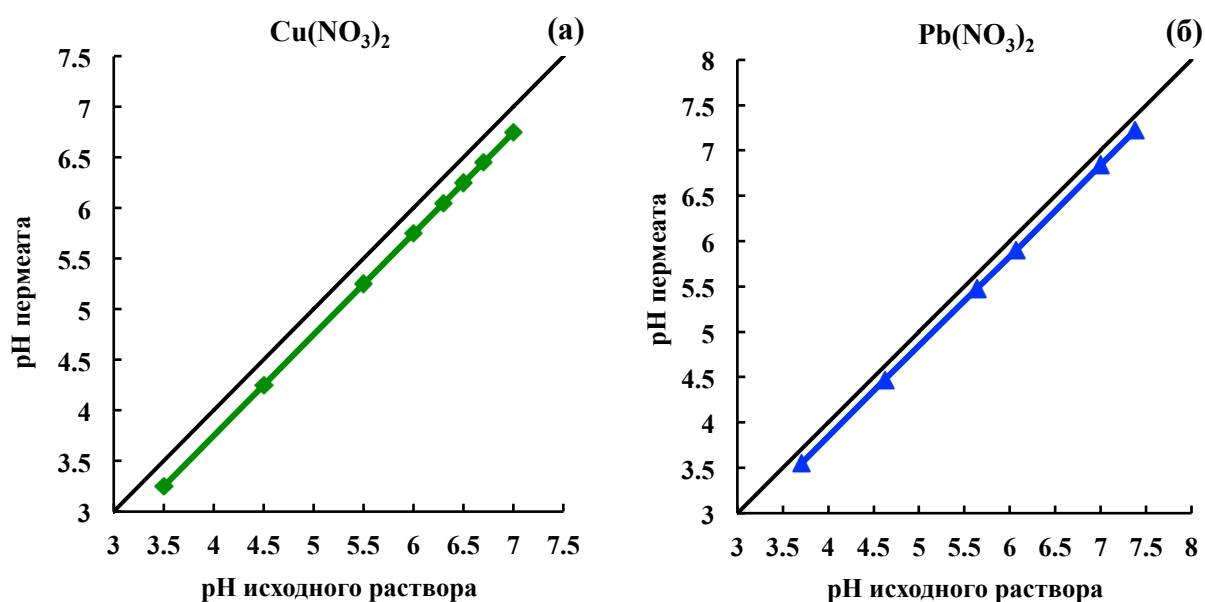


Рис. 22. Зависимость величины рН пермеата НФ от рН исходного раствора
(а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и (б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Как видно из графиков, величина рН пермеата значительно ниже рН исходного раствора (для $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $\Delta\text{pH} = 0,25 \pm 0,1$; для $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – $\Delta\text{pH} = 0,16 \pm 0,1$). Это объясняется тем, что селективность НФ мембраны по относительно крупному и одновалентному NO_3^- - иону, имеющему малую плотность заряда, мала ($\approx 40\text{-}60\%$). В то же время, селективность по двухвалентным катионам (Cu^{2+} , Pb^{2+}) высока ($\approx 93\text{-}98\%$). Нитрат-ион проникает в пермеат в бóльшем количестве, чем катионы металлов. Электронейтральность раствора обеспечивается ионами H^+ , поэтому пермеат «подкисляется».

3.1.1.2. Влияние величины рН исходного раствора на селективность мембраны

При разделении НФ, на электростатический механизм огромную роль оказывает величина рН. Поэтому, исследования влияния величины рН исходного раствора на селективность НФ мембраны также проводились.

Селективный слой исследуемой нанофильтрационной мембраны (ЗАО НТЦ «РМ-Нанотех»), состоит из пиперазинамида. При помещении мембраны в водный раствор, при величине рН близким к нейтральным, мембрана приобретает отрицательный заряд за счет диссоциации карбоксильных групп полимера. При уменьшении рН раствора происходит подавление диссоциации карбоксильных групп и протонизация аминогрупп пиперазинамида, что приводит к росту положительного заряда активных центров на поверхности мембраны. В изоэлектрической точке (ИЭТ) положительные и отрицательные заряды селективного слоя скомпенсированы, в результате чего поверхность мембраны становится нейтральной. В данной области отсутствует электростатическое взаимодействие между мембраной и ионами растворенных веществ за счет снижения потенциала поверхности мембраны. Вклад электростатического механизма в общую задерживающую способность нанофильтрации снижается. В ИЭТ разделение осуществляется за счет

капиллярно- фильтрационного механизма. Точка нулевого заряда обусловлена такой величиной рН, при которой заряды функциональных групп взаимно скомпенсированы.

Предыдущие данные на кафедре мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева были выполнены величины рН минимума селективности НФ мембраны для различных типов электролитов (таблица. 7.) [58]. Однако, данных для солей тяжелых металлов $MnSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ получены не были. Поэтому, в данной работе будет рассмотрена зависимость селективности НФ и ОО мембран от величины рН исходного раствора.

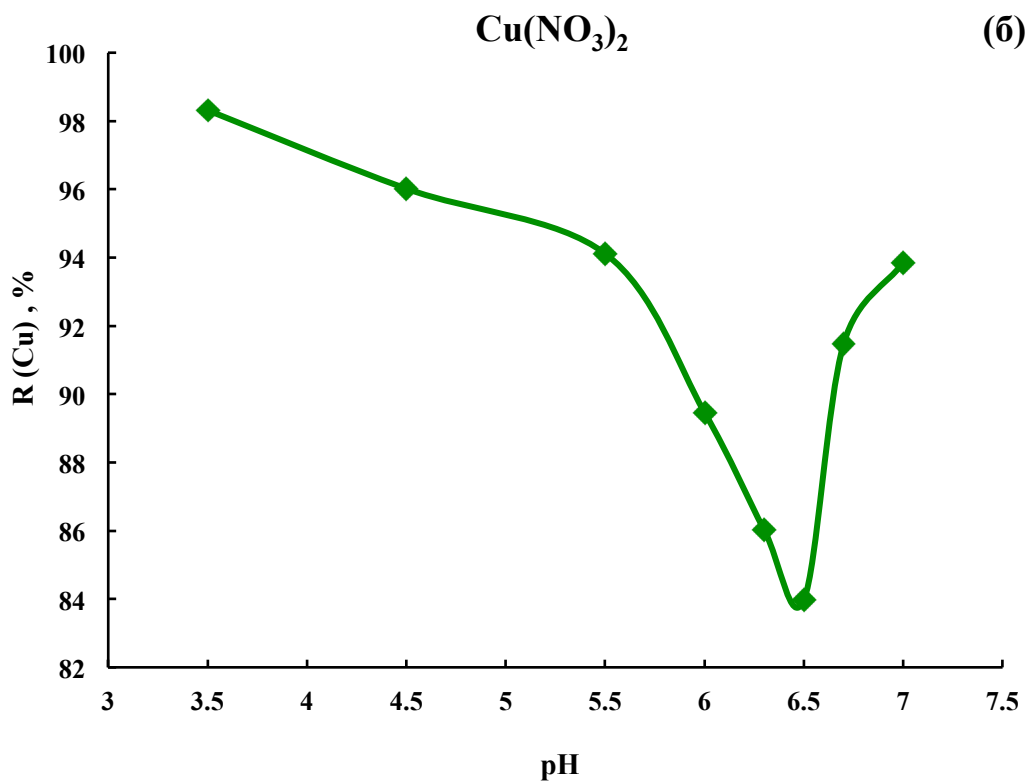
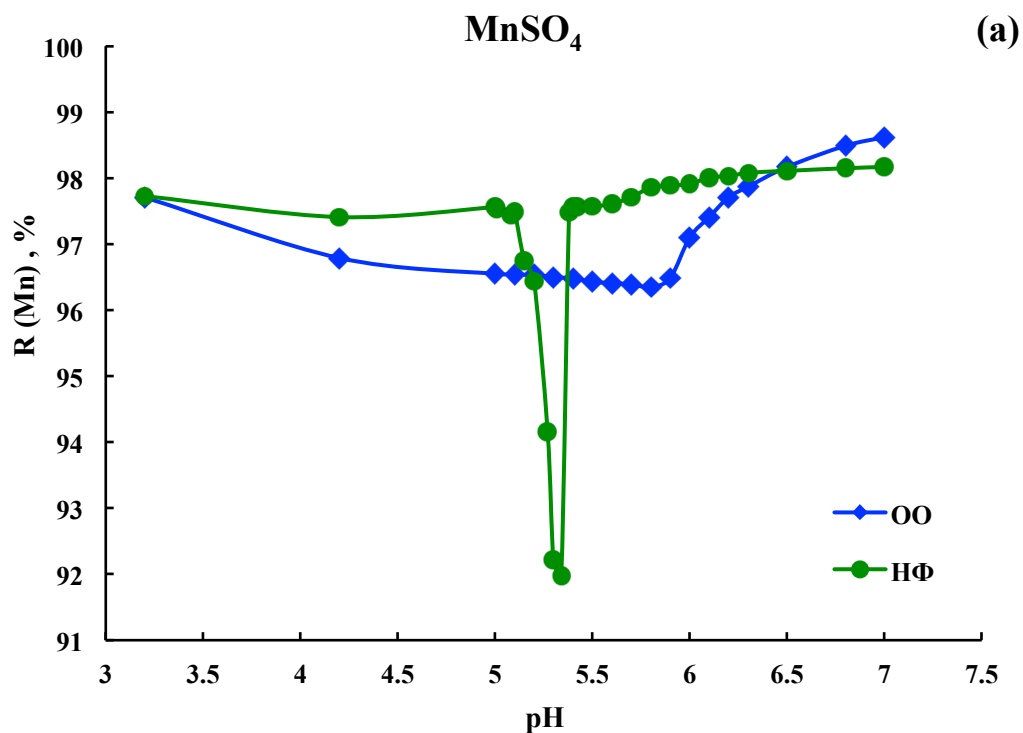
Таблица. 7.

Значение рН изоэлектрической точки НФ мембраны для различных типов электролитов [58]

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

На рис. 23 (а), (б) и (в) приведены зависимость селективности мембран от величины рН исходного раствора для солей тяжелых металлов $MnSO_4$, $Cu(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$. Зависимость селективности НФ мембраны по иону Mn^{2+} от величины рН проходит через минимум при рН равной $5,3 \pm 0,02$, по иону

Cu^{2+} при рН равной $6,5 \pm 0,02$ и по иону Pb^{2+} при рН равной $4,4 \pm 0,02$ соответственно.



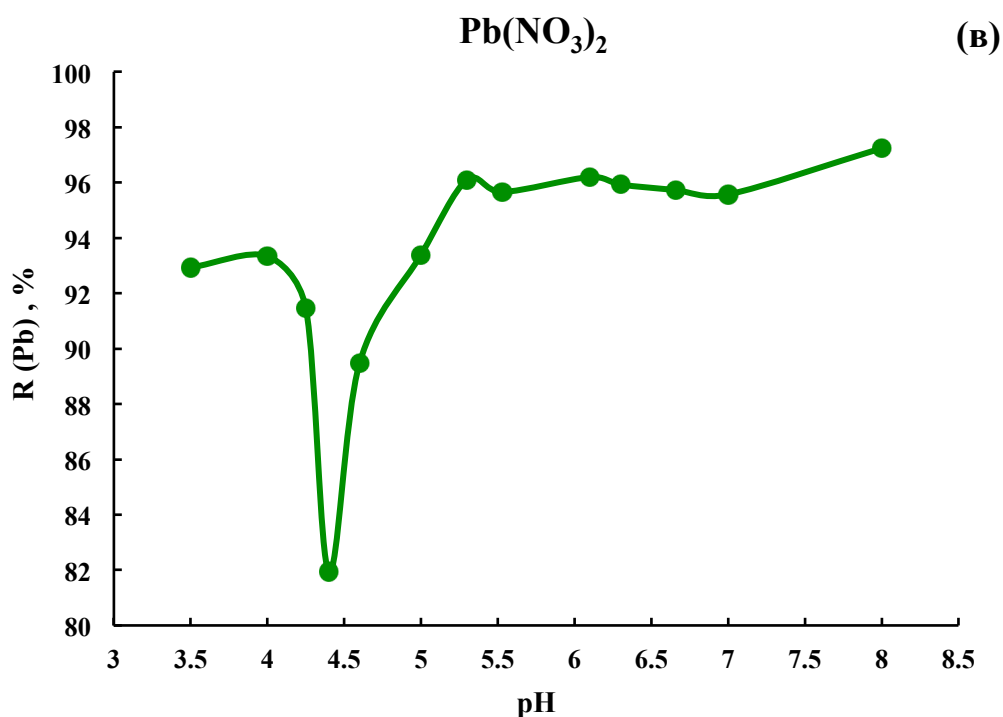


Рис. 23. Зависимость селективности исследуемых мембран от величины pH исходного раствора (а) MnSO₄; (б) Cu(NO₃)₂; (в) Pb(NO₃)₂

$\Delta P = 4$ бар; $T = 20 \pm 1$ °C

(а) $c(\text{Mn}^{2+}) = 10$ мг/л; (б) $c(\text{Cu}^{2+}) = 10$ мг/л; (в) $c(\text{Pb}^{2+}) = 4$ мг/л

Активный слой исследуемой обратноосмотической мембраны (Desal TFM-75NT, GE-Osmonics) является полиамидом. Материал не имеет достаточного количества свободных функциональных групп, диссоциирующих с разделяемым раствором. Поэтому, вклад электростатического взаимодействия в обратном осмосе в задерживающую способность мембраны минимален. Однако, наблюдается небольшое снижение селективности при pH = 5,7 и составляет 96% (рис. 23. а).

Очевидно, что величина pH исходного раствора имеет существенное влияние на эффективность очистки баромембранных процессов (НФ и ОО). Эти данные можно объяснить уменьшением потенциала поверхности НФ мембраны в ИЭТ – и, при этом, влияние электростатической составляющей на механизм массопереноса ничтожно мал, что и объясняет резкое уменьшение значение селективности мембраны. Ионы легче проникают через мембрану, и

данной области процесс разделения определяется капиллярно-фильтрационным механизмом. Следовательно, селективность НФ мембраны в ИЭТ снижается.

3.1.1.3. Влияние концентрации исходного раствора на селективность и удельную производительность мембраны

Концентрация исходного раствора значительно влияет на характеристики мембранного разделения. Если концентрация увеличивается в растворе, то возникает снижение движущей силы процесса, повышение плотности и вязкости раствора, что уменьшает величину проницаемости.

С увеличением концентрации растворенных веществ в разделяемом растворе ухудшаются рабочие характеристики мембран – удельная производительность и селективность. При высоких концентрациях повышается осмотическое давление раствора, а, следовательно, снижается эффективная движущая сила процесса разделения; кроме того, увеличивается вязкость, в результате чего уменьшается коэффициент массоотдачи. Поэтому удельная производительность мембран может снизиться до столь малых значений, что практическое использование баромембранных процессов становится нецелесообразным.

Поэтому следующим этапом было проведено исследование влияния концентрации катиона меди и марганца на основные характеристики разделения – удельную производительность и селективность НФ и ОО мембран.

Все эксперименты проводились с использованием модельных растворов с концентрациями катиона Cu^{2+} до 210 мг/л и катиона Mn^{2+} до 150 мг/л (рис. 24), так как концентрация ионов тяжелых металлов в реальных шахтных и сточных водах находится в широком диапазоне.

Удельная производительность во время эксперимента оставалась практически постоянной и равной 40 ± 2 л/м².час для НФ мембраны при

очистке раствора меди и 27 ± 1 л/м².час для НФ мембраны и 12 ± 1 л/м².час для ОО мембраны при очистке раствора марганца соответственно. (см. Приложение 1).

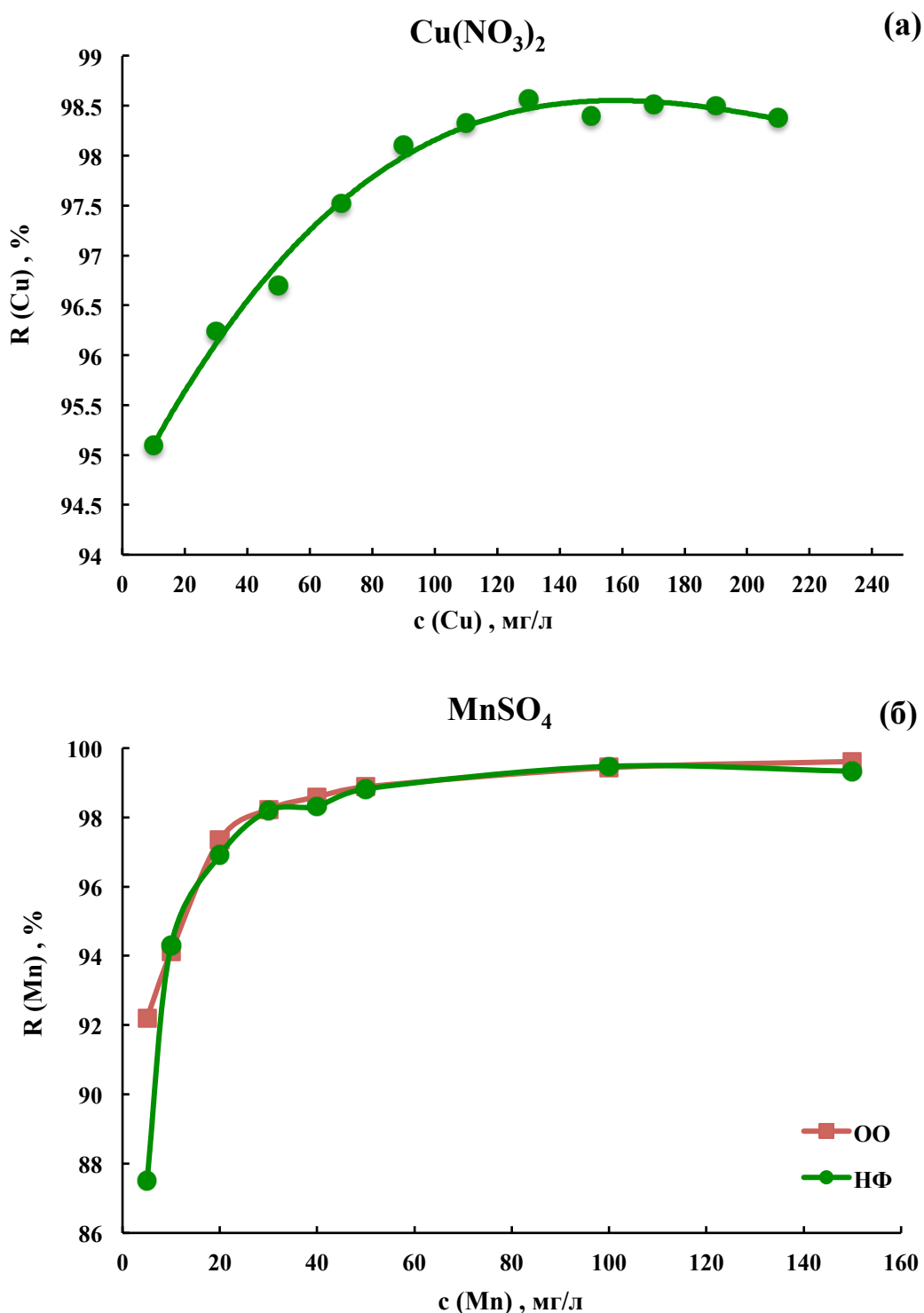


Рис. 24. Зависимость селективности исследуемых мембран от концентрации исходного раствора (а) Cu(NO₃)₂ ; (б) MnSO₄

$\Delta P = 4$ бар; $T = 20 \pm 1$ °C; $pH = 6,1 \pm 0,1$

Очевидно, что с повышением концентрации исходного раствора, селективность нанофильтрационных и обратноосмотических мембран увеличивается и достигает 98-99 %.

Для образования двойного электрического слоя (ДЭС) необходимо определенное количество ионов. При низких концентрациях ионов тяжелых металлов в растворе, недостаточна для насыщения слоя «связанной» воды на поверхности обратноосмотической мембраны, а также двойной электрический слой не образуется на всей поверхности мембраны, и, следовательно, нанофильтрационная мембрана обладает относительно низкой селективностью, которая обеспечивается капиллярно-фильтрационным механизмом [83, 84]. Это объясняется тем, что заряд нанофильтрационной мембраны отрицательный при низких концентрациях катионов. Происходит электростатическое взаимодействие между катионами и мембраной, и катионы легко проникают через мембрану. В результате селективность нанофильтрационной мембраны снижается, а концентрация соли в пермеате увеличивается. При высоких концентрациях катионов, заряд нанофильтрационной мембраны становится положительным, то возникает электростатическое отталкивание ионов от ДЭС на поверхности мембраны, в результате чего селективность нанофильтрационной мембраны повышается с увеличением концентрации. Селективность обратноосмотической мембраны составляет ($\approx 98\%$).

При концентрации иона меди более 100 мг/л селективность нанофильтрационной мембраны достигает 98,5% и при концентрации марганца более 40 мг/л селективность достигает 98% и остается равным, как для нанофильтрационной мембраны, так и для обратноосмотической.

Однако, удельная производительность обратноосмотических мембран значительно ниже нанофильтрационных, а значит применение процесса нанофильтрации является надежным методом для удаления тяжелых металлов из сточных и шахтных вод.

3.1.1.4. Влияние рабочего давления на селективность и удельную производительность мембраны

Рабочее давление является основным фактором и ключевым параметром для баромембранных процессов разделения. С увеличением рабочего давления повышается движущая сила процесса (НФ и ОО) и, соответственно, возрастает величина проницаемости мембраны. Известно, что в процессе НФ, рабочее давление меньше чем в процессе ОО, и, поэтому НФ является более энергосберегающим процессом.

При увеличении рабочего давления происходит концентрационная поляризация на поверхности мембраны, что приводит к уменьшению селективности и загрязнению мембран. Таким образом, целью данного исследования является определение оптимального рабочего давления.

На рис. 25 приведена зависимость селективности нанофильтрационных и обратноосмотических мембран от рабочего давления при концентрации катиона марганца 10 мг/л и температуре 20 °С.

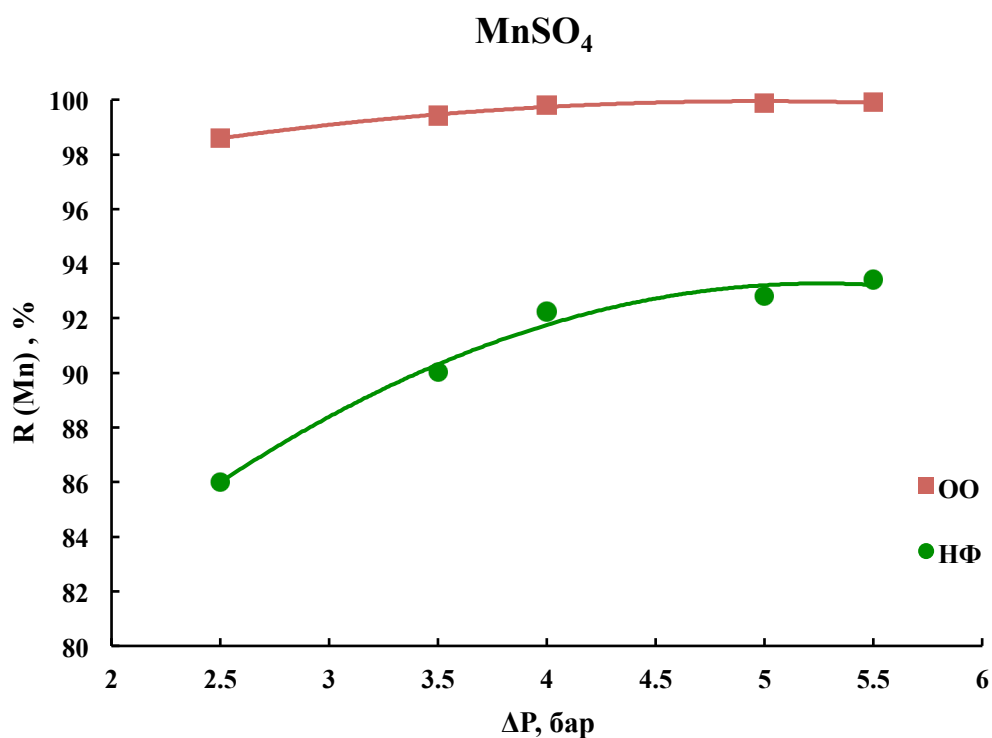


Рис. 25. Зависимость селективности НФ и ОО мембран от рабочего давления

Как видно из графика, селективность увеличивается с повышением рабочего давления. При давлении более 4 бар, селективность нанофильтрационных и обратноосмотических мембран составляет 92% и 99% соответственно.

Так же была проанализирована удельная производительность мембран. На рис. 26 представлена зависимость удельной производительности нанофильтрационных и обратноосмотических мембран от рабочего давления. С ростом рабочего давления удельная производительность мембран линейно увеличивается.

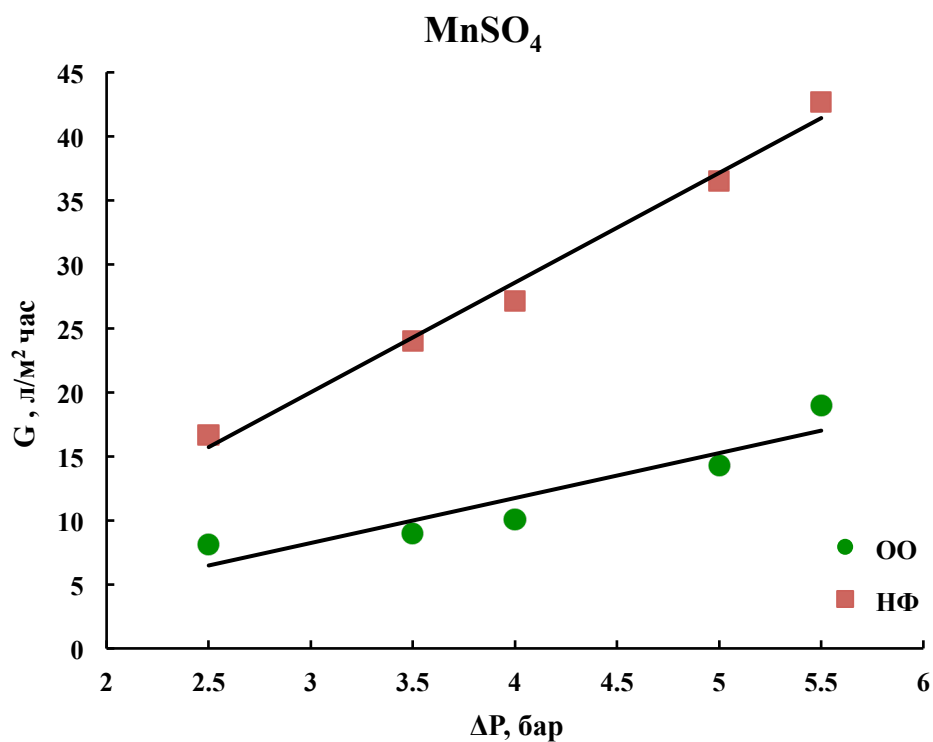


Рис. 26. Зависимость удельной производительности НФ и ОО мембран от рабочего давления

Обратноосмотические и нанофильтрационные мембраны изготовлены из одного полимерного материала, но имеют разную пористую структуру. При повышении давления структура мембраны уплотняется, в следствие чего происходит деформация пористой структуры. И как следствие из этого удельная производительность мембран увеличивается.

3.1.2. Очистка многокомпонентных растворов

Главной проблемой очистки технологических (промышленных) сточных вод является то, что реальные стоки содержат, как правило, не один, а несколько компонентов. Таким образом, наиболее важным аспектом исследования является эффективность использования процессов НФ и ОО при очистке таких сложных систем как реальные стоки, состав которых является многокомпонентным и содержит, помимо марганца, целый комплекс тяжелых металлов (цинк, медь, никель, свинец, хром, стронций, кадмий и др.).

При проведении экспериментов в качестве исходных данных исследовали очистку двух модельных многокомпонентных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов. В таблице 8 показаны химические показатели шахтных сточных вод некоторых горно-обогатительных комбинатов. Как видно из таблицы 8, концентрация тяжелых металлов изменяется в довольно широких пределах.

Таблица. 8.

Химический состав модельных растворов шахтных сточных вод

Ион	Концентрация, мг/л	
	1 состав	2 состав
Кальций, Ca ²⁺	22,1	175,0
Магний, Mg ²⁺	698,8	304,8
Натрий + Калий, Na ⁺ + K ⁺	21,0	51,6
Марганец, Mn ²⁺	43,1	176,0
Медь, Cu ²⁺	129,3	352,0
Цинк, Zn ²⁺	653,0	220,0
Сульфат, SO ₄ ²⁻	1066,0	237,3
Хлорид, Cl ⁻	630,0	1103,2

3.1.2.1. Влияние времени фильтрации на селективность и удельную производительность мембраны

Первым этапом исследования по многокомпонентным растворам является зависимость селективности и удельной производительности НФ и ОО мембран от времени фильтрации. Данный эксперимент необходим для нахождения времени выхода системы на стационарный режим.

В результате проведенных экспериментов по влиянию времени фильтрации на селективность нанофильтрационной мембраны (рис. 27) установлено, что селективность по солям меди (Cu^{2+}) меньше, чем марганца (Mn^{2+}) и цинка (Zn^{2+}). Двухвалентный катион меди (Cu^{2+}) реагирует с солью Na_2SO_3 в растворе и восстанавливается до одновалентного катиона меди (Cu^+) [84]. Селективность нанофильтрационных мембран при этом составляет 60%, как и по одновалентным металлам. Основываясь на предыдущих опытах, проведенных на кафедре мембранной технологии, селективность нанофильтрационных мембран в однокомпонентном растворе, содержащий Cu^{2+} достигает значений 98%.

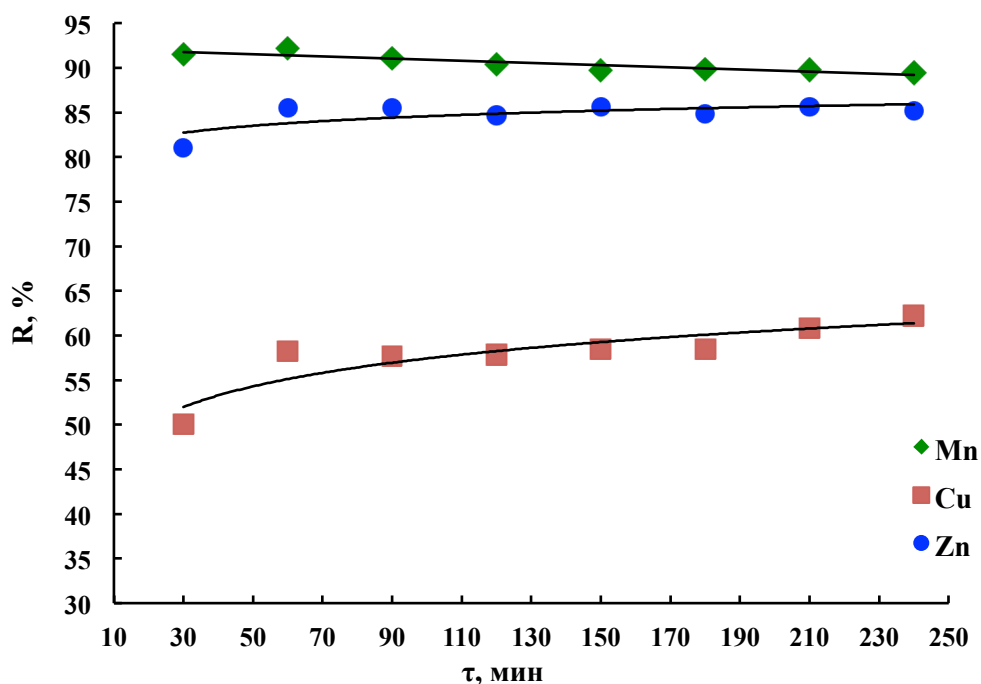


Рис. 27. Зависимость селективности нанофильтрационной мембраны от времени фильтрации

На рис. 28 приведена зависимость селективности обратноосмотической мембраны от времени фильтрации.

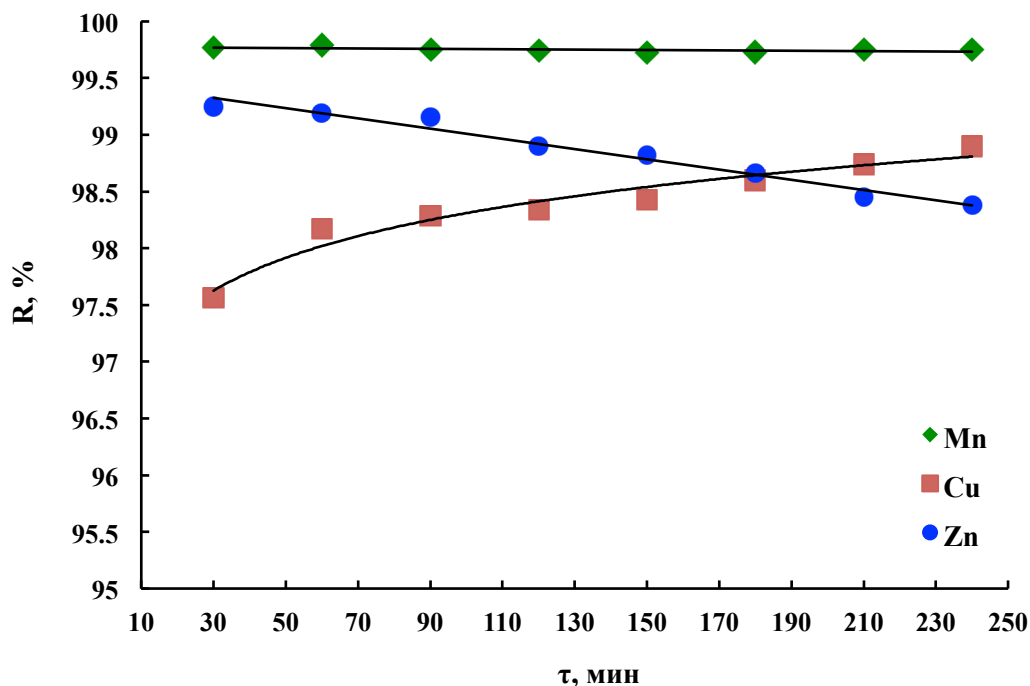


Рис. 28. Зависимость селективности обратноосмотической мембраны от времени фильтрации

Как видно из рис. 28, селективность ОО мембраны по марганцу выше (>99,5%), чем по цинку и меди.

Это можно объяснить тем, что при удалении тяжелых металлов из сточных вод баромембранными методами, физико-химические свойства ионов играют существенную роль как для процесса обратного осмоса, так и нанофильтрации. Радиус иона марганца ($r_i \text{Mn}^{2+} = 0,91 \text{ \AA}$) больше, чем радиус иона цинка ($r_i \text{Zn}^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$) и радиус иона меди ($r_i \text{Cu}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$). Чем меньше радиус ионов, тем легче они проникают через мембрану. Поэтому с ростом радиуса иона увеличивается задерживающая способность мембран (селективность возрастает). (см. Приложение 8)

Следует отметить, что значение удельной производительности практически не изменяется и остается постоянным (см. Приложение 2). Но при этом удельная производительность нанофильтрационных мембран ($G =$

17 ± 1 л/м².час) значительно выше, чем у обратноосмотических мембран ($G = 6 \pm 1$ л/м².час), при постоянных рабочих условиях.

3.1.2.2. Влияние температуры на селективность и удельную производительность мембраны

Второй этап исследований по многокомпонентным растворам – влияние температуры на основные характеристики мембран. Влияние температуры раствора на процесс разделения имеет достаточно сложный характер.

При повышении температуры уменьшается вязкость и плотность раствора и одновременно возрастает его осмотическое давление. Поэтому с уменьшением вязкости и плотности увеличивается проницаемость. Но следует отметить, что увеличение осмотического давления может приводить к снижению движущей силы и уменьшению удельной производительности, а также повышается скорость гидролиза, сокращая срок службы мембран. Степень влияния тех или иных факторов зависит от природы растворенного вещества и концентрации раствора. Влияние температуры на селективность становится все более заметным с ростом концентрации раствора и растворенного вещества.

Все эксперименты по влиянию температуры проводились на модельных растворах при постоянных рабочих условиях.

Зависимость селективности нанофильтрационной мембраны от температуры раствора приведена на рис. 29 (а) и (б). Как видно из графиков, при увеличении температуры селективность нанофильтрационной мембраны незначительно уменьшается. Селективность обратноосмотической мембраны также не резко снижается (см. Приложение 4).

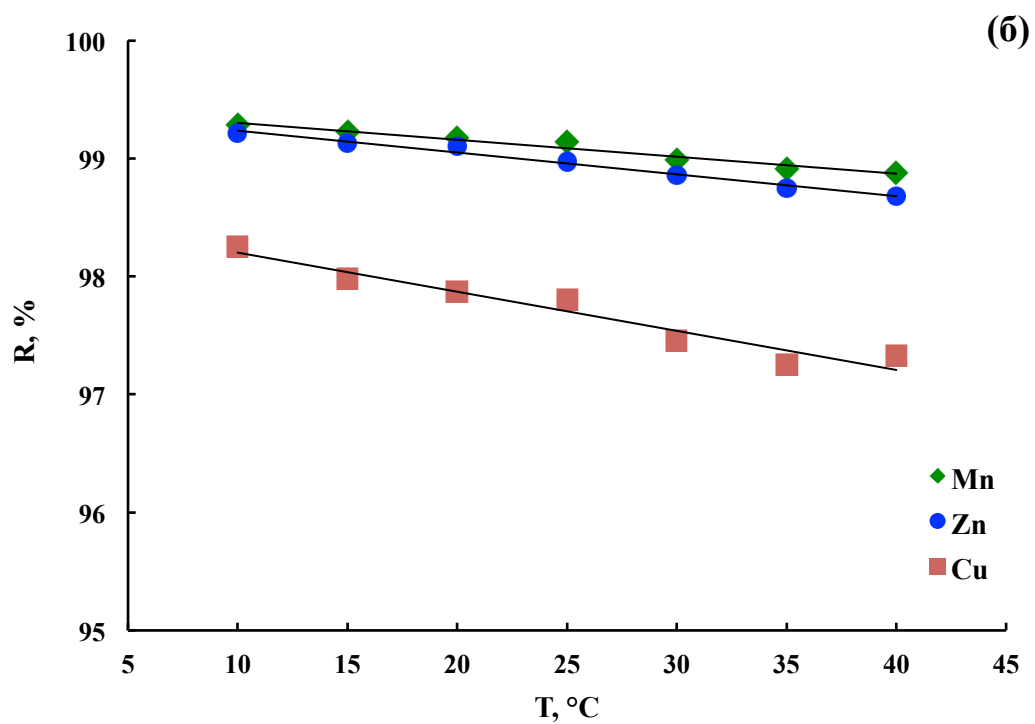
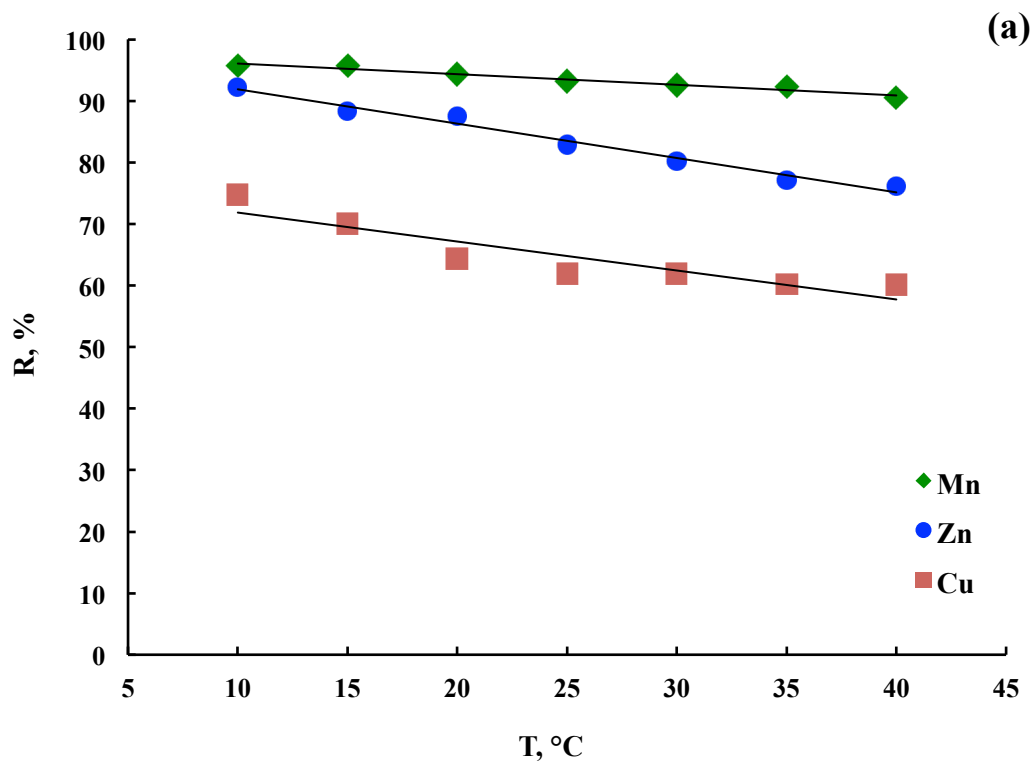


Рис. 29. Зависимость селективности наночелнофилтрационной мембраны от температуры раствора (а) состав №1 и (б) состав №2

$\Delta P = 4$ бар; $pH = 6,6 \pm 0,1$

С увеличением температуры происходит уменьшение толщины слоя «связанной» воды на поверхности мембраны, нарушается упорядоченность молекул воды в данном слое, что приводит к уменьшению селективности мембраны. Коэффициент диффузии увеличивается. Как следствие из этого, проницаемость катионов через мембрану возрастает.

На рис. 30 (а) и (б) далее приведены зависимости удельной производительности нанофильтрационной и обратноосмотической мембраны от температуры раствора.

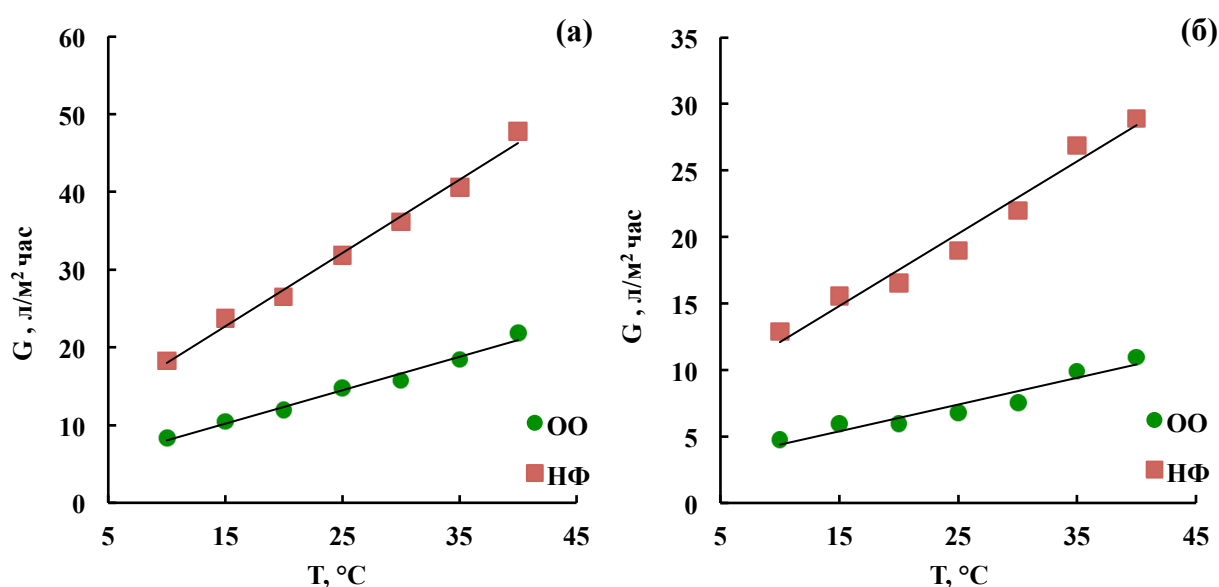


Рис. 30. Зависимость удельной производительности НФ и ОО мембран от температуры раствора (а) состав №1 и (б) состав №2

$$\Delta P = 4 \text{ бар}; \text{pH} = 6,6 \pm 0,1$$

Как видно из графиков, удельная производительность мембраны с ростом температуры линейно увеличивается. С увеличением температуры вязкость пермеата уменьшается, производство удельной производительности и вязкости остается постоянным, что не противоречит литературным данным.

3.1.2.3. Влияние рабочего давления на селективность и удельную производительность мембраны

Как уже указывалось в разделе 3.1.1.4., ключевым и основным параметром для баромембранного разделения является рабочее давление. В этом разделе далее указано влияние рабочего давления на эффективности разделения многокомпонентных растворов.

С ростом рабочего давления повышается движущая сила баромембранного процесса и, соответственно, возрастает проницаемость мембраны. Данные об эффективности процессов разделения (НФ и ОО) многокомпонентных растворов при зависимости рабочего давления представлены на рис. 31 и 32. Эксперименты проводились при концентрациях модельных растворов по составу №1 и №2 (табл. 8.), температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и величине $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$.

В результате проведенных экспериментов по влиянию рабочего давления на селективность нанофильтрационных и обратноосмотических мембран выявлено, что селективность по иону марганца выше, чем по ионам меди и цинка (рис. 31 и 32).

Как видно из рис. 31 (б) и 32 (б), селективность обратноосмотических мембран по каждому из катионов тяжелых металлов при перепаде давления более 2,5 бар достигает более 99%. Нанофильтрационные мембраны также обладают высокой селективностью по катионам цинка и марганца (более 82%). Однако, эффективность удаления по иону меди невысока (45-68%).

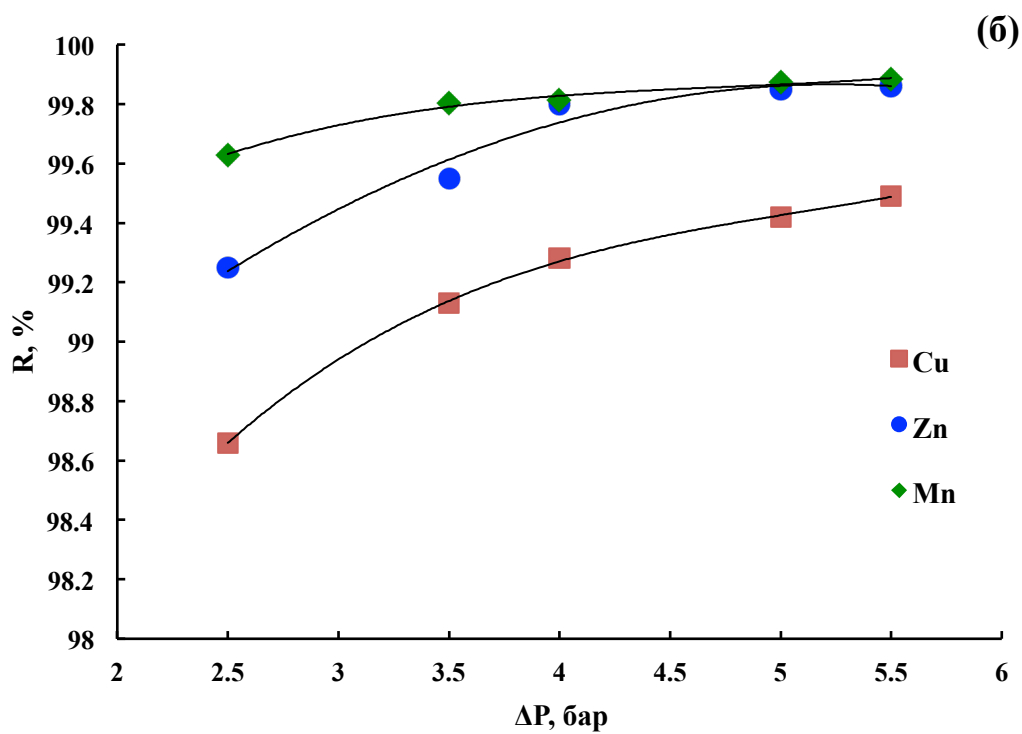
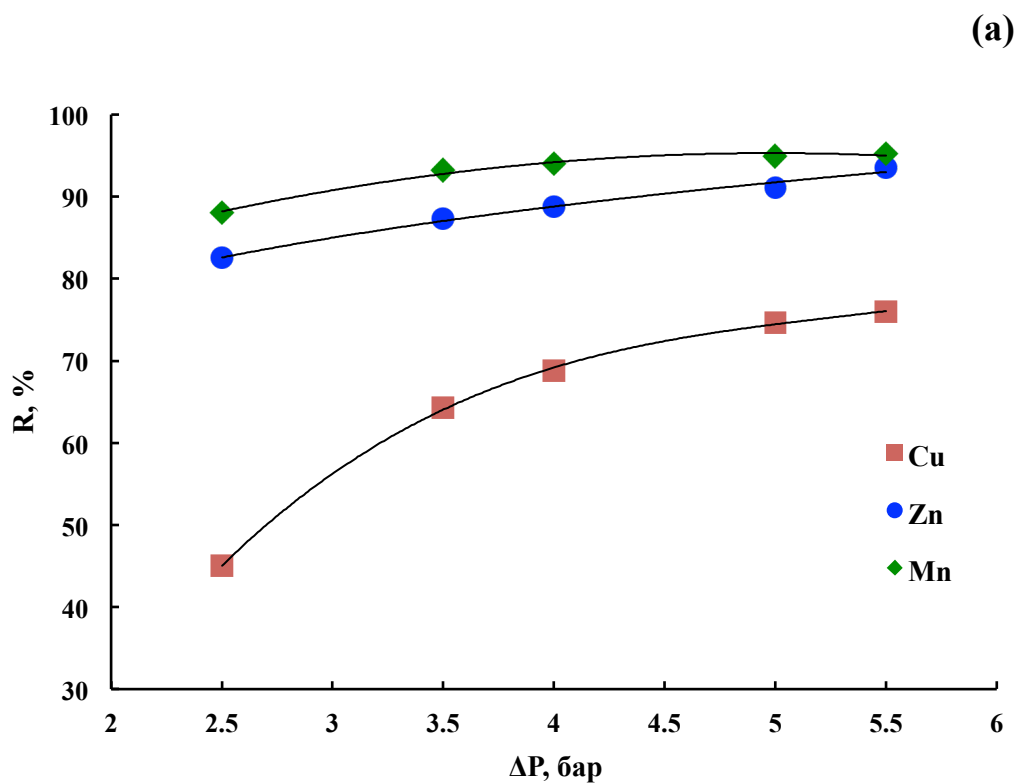


Рис. 31. Зависимость селективности (а) НФ и (б) ОО мембран от рабочего давления

$T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$; состав №1

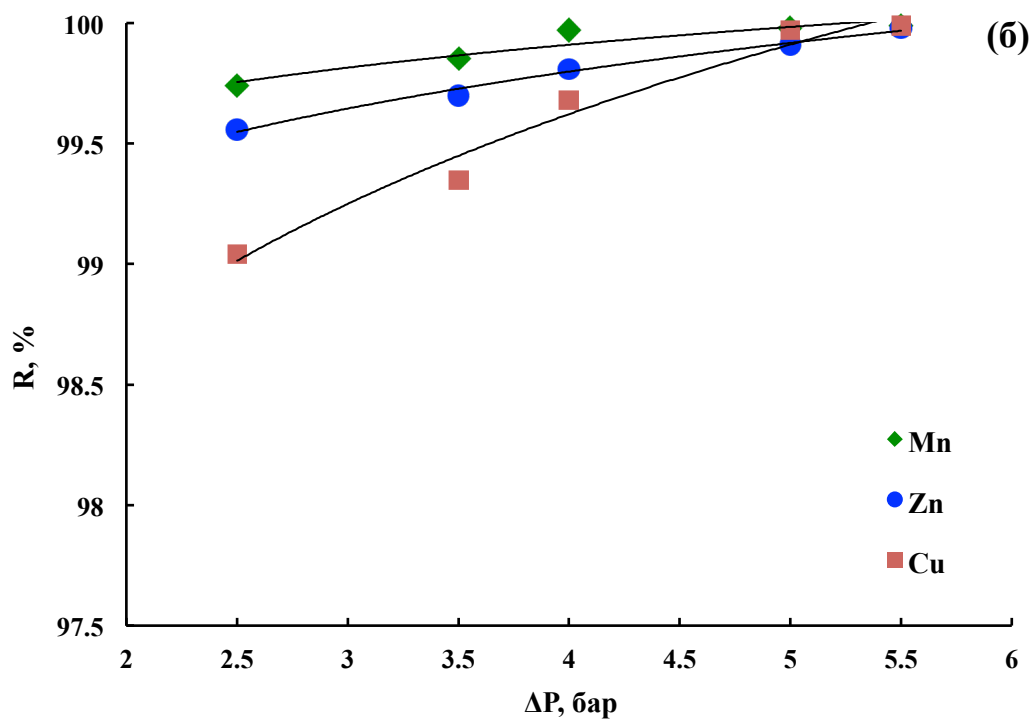
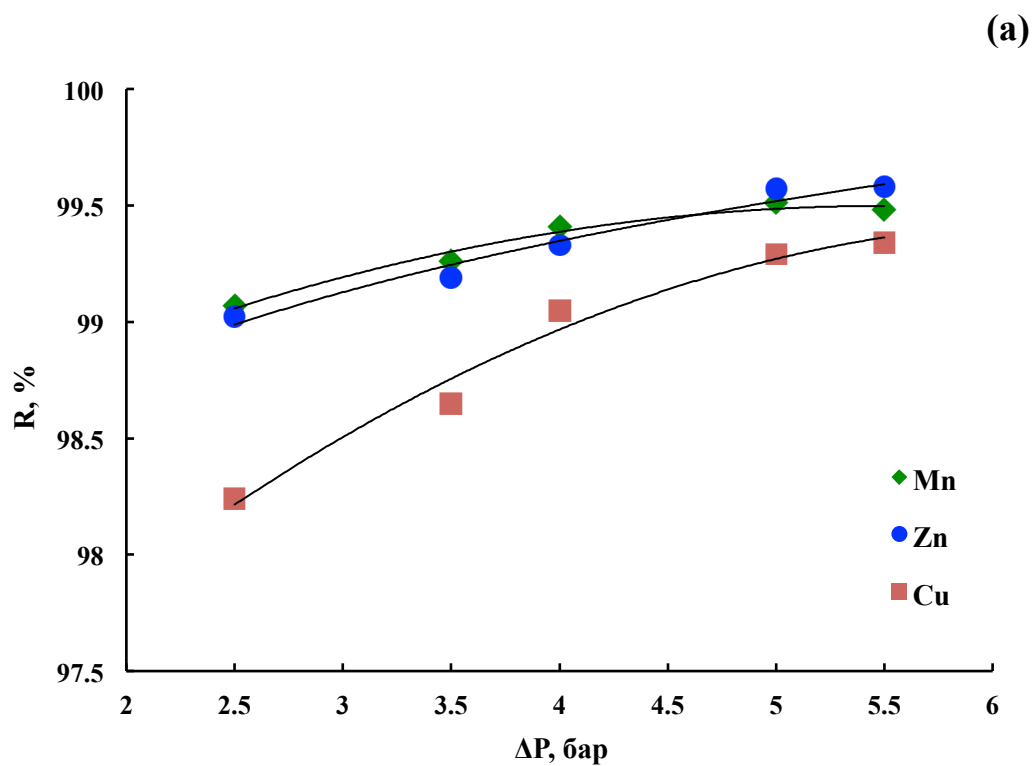
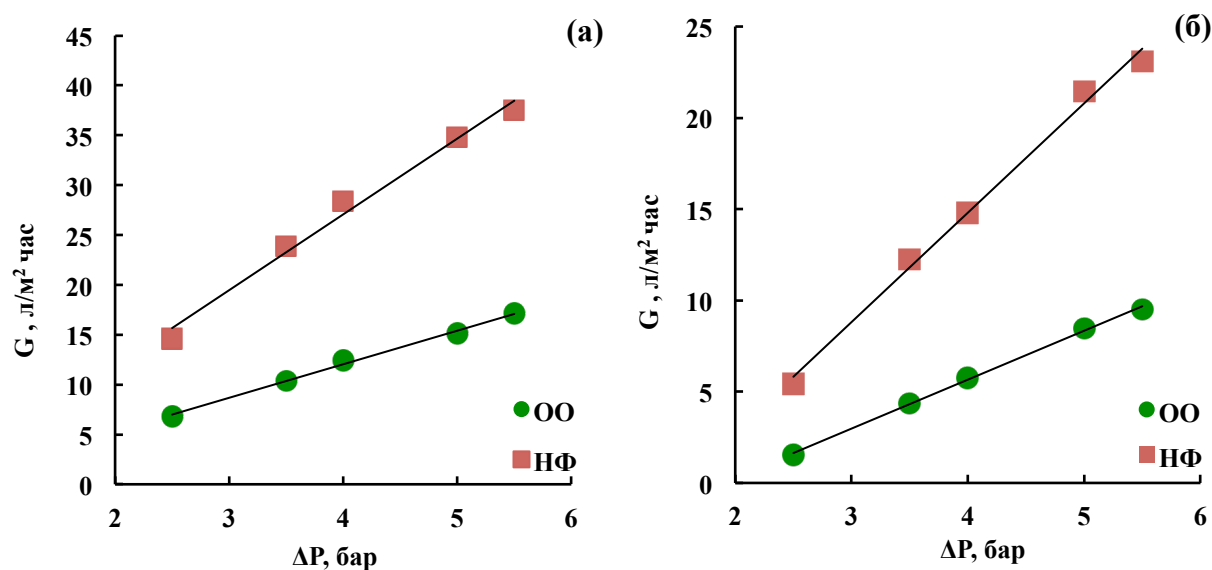


Рис. 32. Зависимость селективности (а) НФ и (б) ОО мембран от рабочего давления

$T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$; состав №2

Аналогичное исследование было проведено на втором модельном растворе по составу №2 (табл. 8.). Данные об эффективности процессов разделения представлены на рис. 32. Как видно из рис. 32, селективность мембран как обратноосмотических, так и нанофильтрационных, по каждому катиону тяжелых металлов данного состава достаточно высока и достигает значения более 99%. Мембраны изготовлены из одного полимерного материала, но имеют разную степень сшивки. Материал нанофильтрационной мембраны представляет собой менее сшитый полимер, в отличие от обратноосмотической, поры крупнее. С увеличением давления происходит уплотнение мембраны, растет движущая сила процесса, как следствие из этого – селективность увеличивается. Однако, следует обратить внимание, что концентрации катионов металлов во втором составе значительно выше, чем в первом. Концентрация катиона Mn^{2+} больше в 4 раза, а Zn^{2+} в 3.

Одной из главных важнейших характеристик всех мембранных модулей является удельная производительность. Необходимой частью работы стало определение зависимости удельной производительности НФ и ОО мембран от рабочего давления. Результаты эксперимента для модельных растворов двух составов представлены на рис. 33.



**Рис. 33. Зависимость удельной производительности НФ и ОО мембран от рабочего давления (а) состав №1 и (б) состав №2
 $T = 20 \pm 1^\circ C$; $pH = 6,5 \pm 0,1$**

Как видно из рис. 33, удельная производительность нанофильтрационных мембран значительно выше, чем обратноосмотических, при одинаковых рабочих условиях. С повышением рабочего давления удельная производительность мембран линейно увеличивается.

Нанофильтрационные и обратноосмотические мембраны изготовлены из одного полимерного материала, но имеют разную пористую структуру. При увеличении рабочего давления структура мембраны уплотняется, в следствие чего происходит деформация пористой структуры. И как следствие из этого, удельная производительность мембран повышается.

3.1.2.4. Влияние величины рН на селективность и удельную производительность мембраны

Величина рН исходного раствора существенно влияет на баромембранные процессы разделения, особенно нанофильтрацию при водоподготовке и очистке сточных и шахтных вод. Величина рН оказывает значительное влияние на электро-поверхностные характеристики и селективности нанофильтрационных мембран.

Величина рН исходного раствора может изменять зарядовые эффекты на поверхности и внутри пор нанофильтрационных мембран и как следствие из этого, задерживающая способность мембраны приводит к снижению или повышению селективности мембран при очистке сточных вод от тяжелых металлов.

Поэтому, следующим этапом работы стало исследование зависимости селективности нанофильтрационных и обратноосмотических мембран от величины рН исходного раствора в процессе очистки многокомпонентных растворов. Рабочее давление составляло 4 бар, температура – $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

На рисунках 34, 35 приведены зависимости селективности обратноосмотических и нанофильтрационных мембран от величины рН исходного раствора.

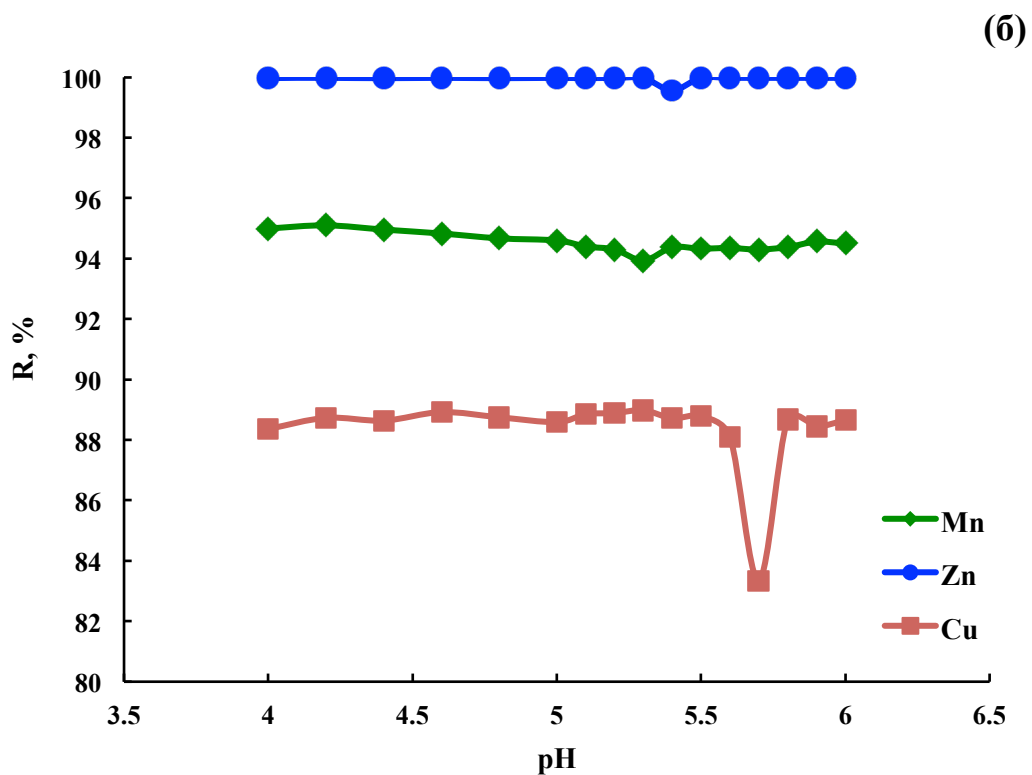
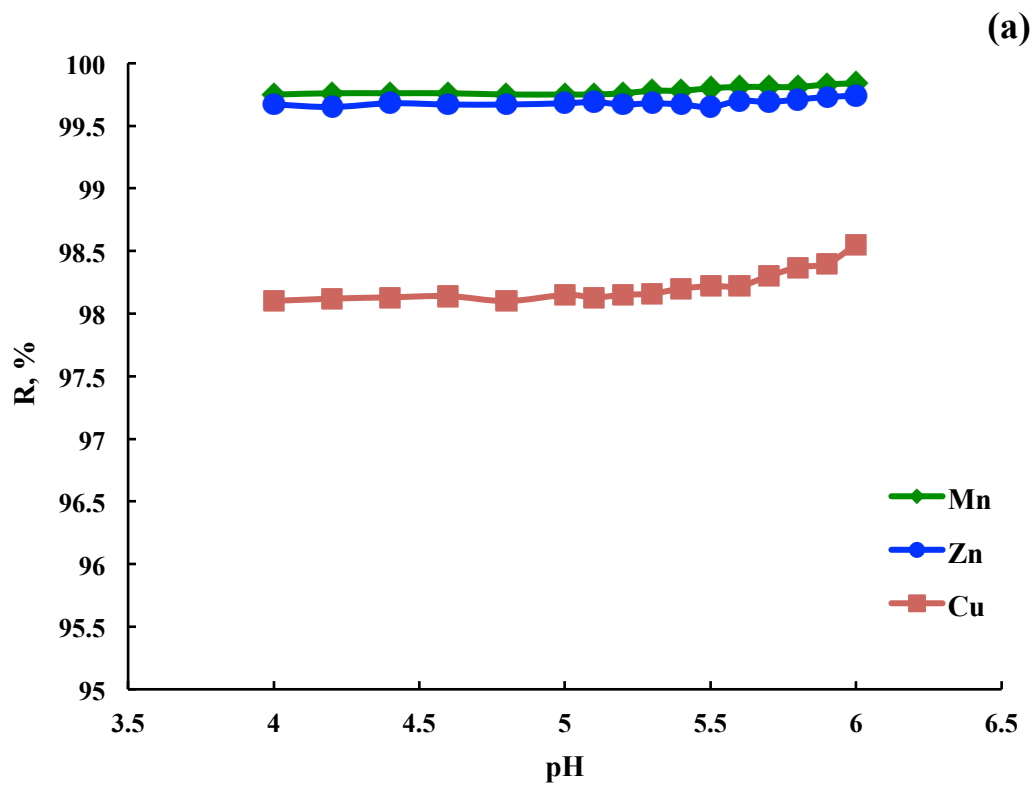


Рис. 34. Зависимость селективности (а) ОО и (б) НФ мембран от величины pH исходного раствора
 $\Delta P = 4$ бар; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; состав №1

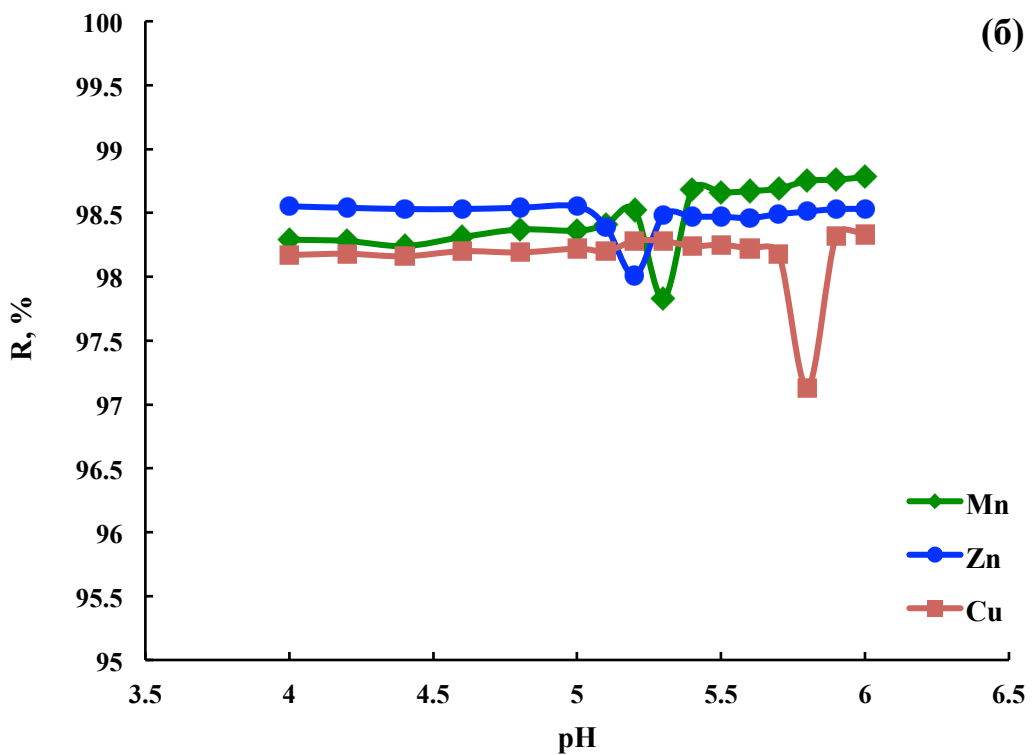
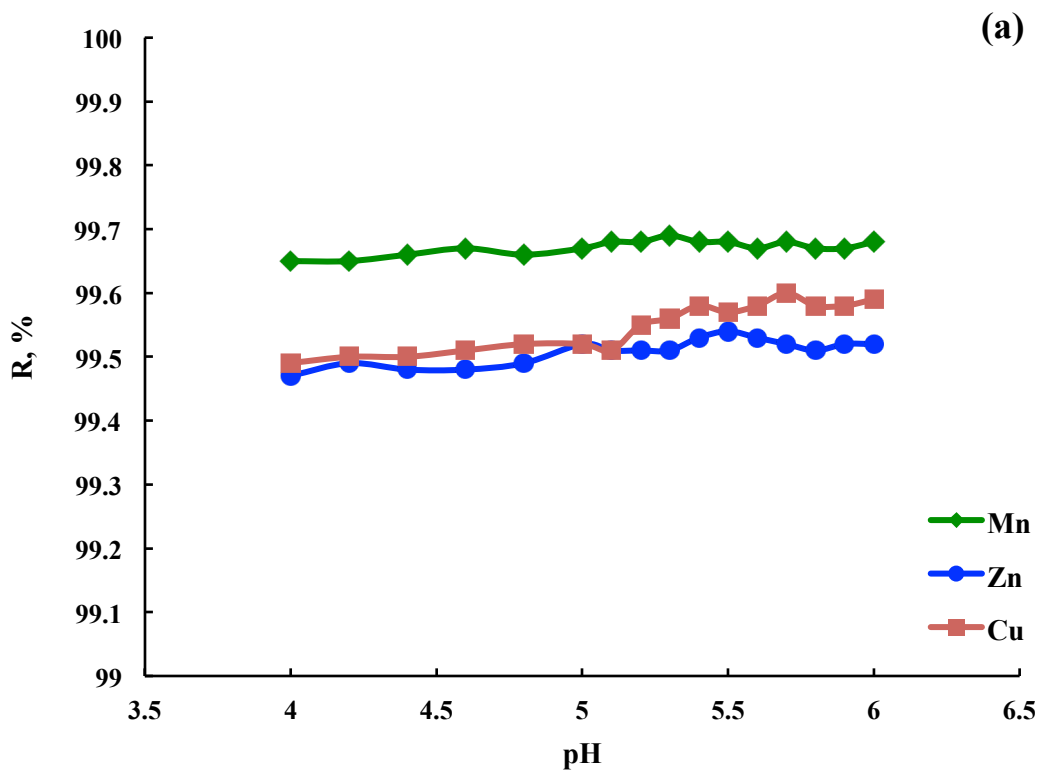
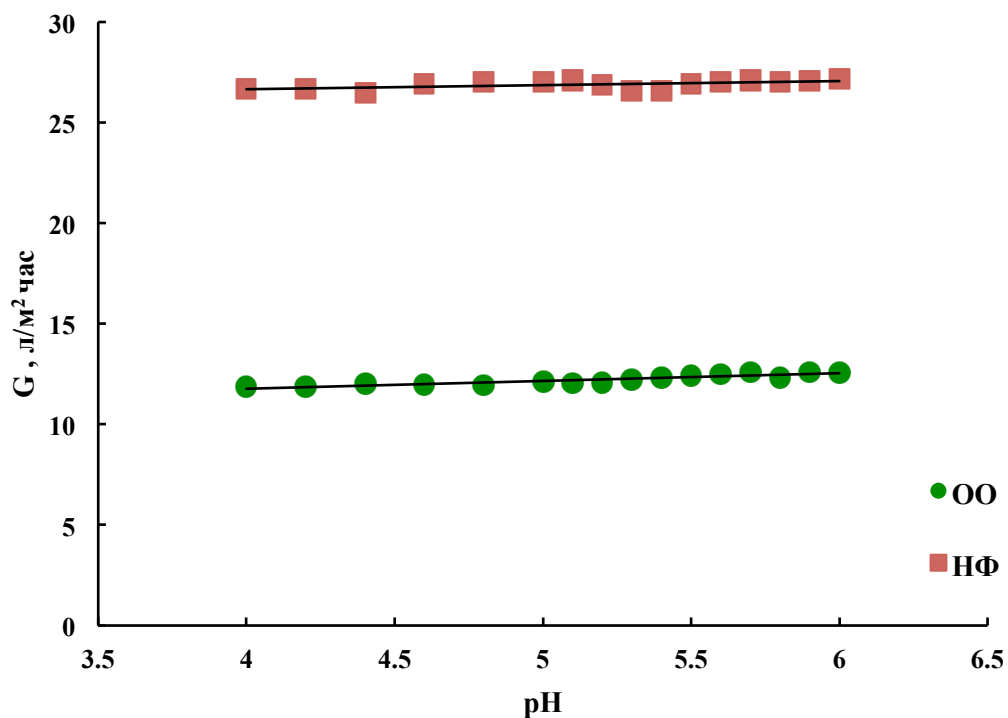


Рис. 35. Зависимость селективности (а) ОО и (б) НФ мембран от величины рН исходного раствора
 $\Delta P = 4$ бар; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; состав №2

Как можно увидеть из рис. 34 (а) и 35 (а), селективность обратноосмотической мембраны по катиону марганца и цинка во всем исследуемом диапазоне величин рН остается высокой (>99%). Селективность обратноосмотической мембраны остается постоянной. Зарядовые явления в процессе обратного осмоса незначительно влияют на эффективность очистки, в отличие от нанофильтрации.

На рис. 34 (б) и 35 (б) можно увидеть другой вид зависимостей для нанофильтрации. В результате экспериментов было обнаружено, что зависимости селективности от величины рН проходят через минимум, соответствующий **рН = 5,3** для марганца, **рН = 5,2-5,4** для цинка и **рН = 5,7-5,8** для меди. При уменьшении рН раствора происходит подавление диссоциации карбоксильных групп и протонизация аминогрупп пиперазинамида, что приводит к росту положительного заряда активных центров на поверхности мембраны. В ИЭТ положительные и отрицательные заряды селективного слоя скомпенсированы, в результате чего поверхность мембраны становится нейтральной. В данной области отсутствует электростатическое взаимодействие между мембраной и ионами растворенных веществ за счет снижения потенциала поверхности мембраны. Вклад электростатического механизма в общую задерживающую способность нанофильтрации снижается. В ИЭТ разделение осуществляется преимущественно за счет капиллярно-фильтрационного механизма.

Как уже говорилось, удельная производительность также является важной характеристикой мембран. Поэтому следующей частью исследования стало определение влияния рН исходного раствора на данный показатель. Результаты эксперимента для многокомпонентных модельных растворов по составу №2 представлены на рис. 36. Данные для модельных растворов по составу №1 представлены в Приложении 3.



**Рис. 36. Зависимость удельной производительности НФ и ОО мембран от величины рН исходного раствора
 $\Delta P = 4$ бар; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$; состав №2**

Очевидно, что величина рН исходного раствора не оказывает существенного влияния на удельную производительность обратноосмотических и нанофильтрационных мембран.

Удельная производительность по модельным растворам №1 и №2 обратноосмотической мембраны составила $6,7 \pm 1$ л/м²·час и $12,6 \pm 1$ л/м²·час, нанофильтрационной – $16,2 \pm 2$ л/м²·час и $27,3 \pm 2$ л/м²·час, соответственно.

3.2. Стадия ионного обмена

Целью работы данной стадии является определение основных характеристик процесса ионного обмена. Характеристики процесса ионного обмена – ионообменные емкости, указывающие количества ионов, нагруженных в ионите. Различают полную и динамическую обменную емкость.

Полная обменная емкость (ПОЕ) – количество вещества, поглощенного до полного насыщения ионитов.

$$\text{ПОЕ} = \frac{(V_{\text{ф}} \cdot C - \sum V_{\text{п}} \cdot C_{\text{п}}) \cdot 1000}{V_{\text{и}}} \quad (8)$$

Динамическая обменная емкость (ДОЕ) – количество вещества, поглощенного до «проскока» ионов в фильтрат, определяемая в условиях фильтрации.

$$\text{ДОЕ} = \frac{V_{\text{ф}} \cdot C \cdot 1000}{V_{\text{и}}} \quad (9)$$

Где $V_{\text{ф}}$ – общий объем фильтрата, пропущенный через ионит до появления ионов рабочего раствора,

$V_{\text{п}}$ – объем порции фильтрата после появления ионов рабочего раствора (проскока),

$V_{\text{и}}$ – объем ионита,

C – концентрация рабочего раствора,

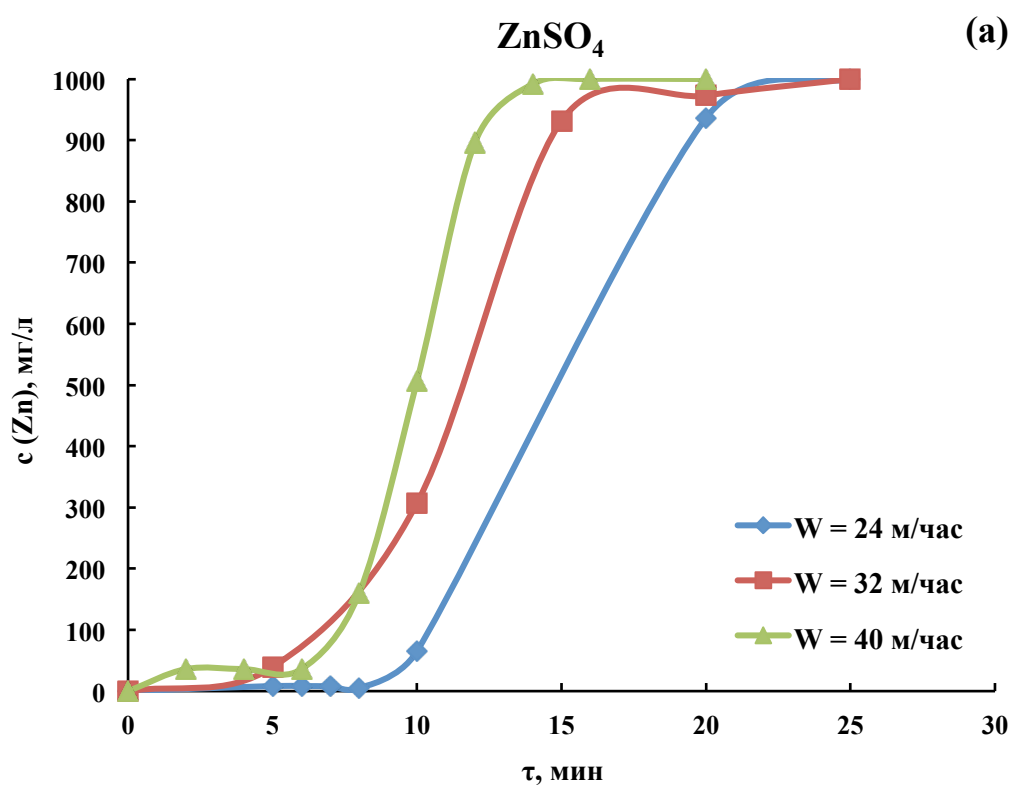
$C_{\text{п}}$ – концентрация раствора в порции фильтрата после появления ионов рабочего раствора (проскока)

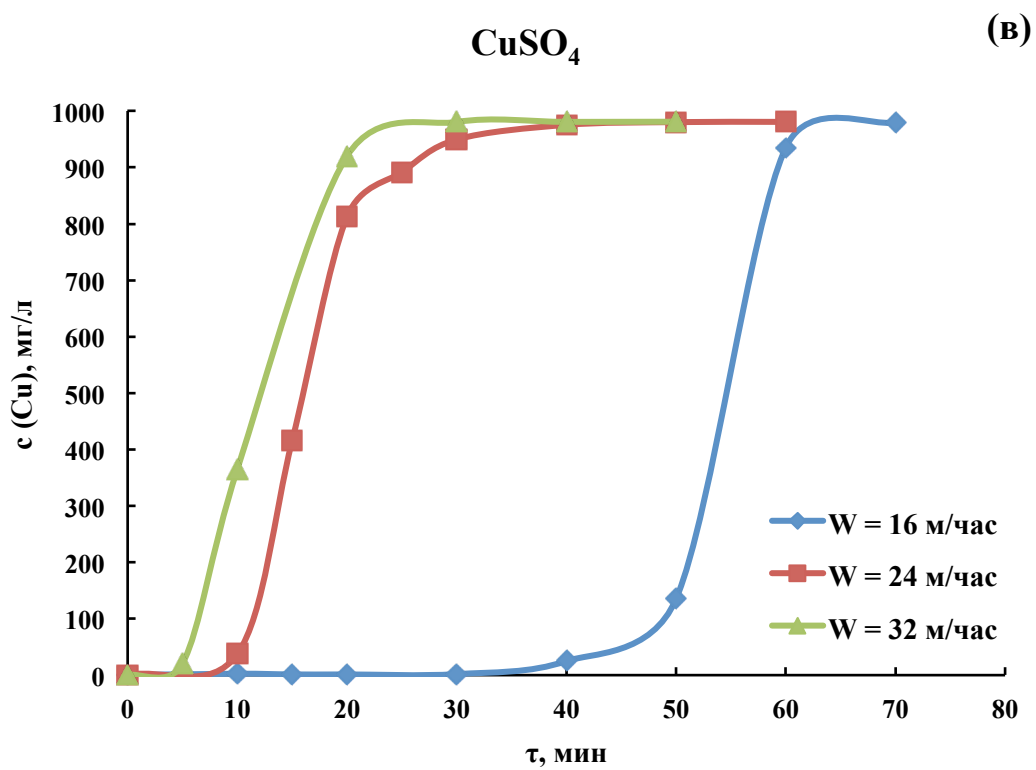
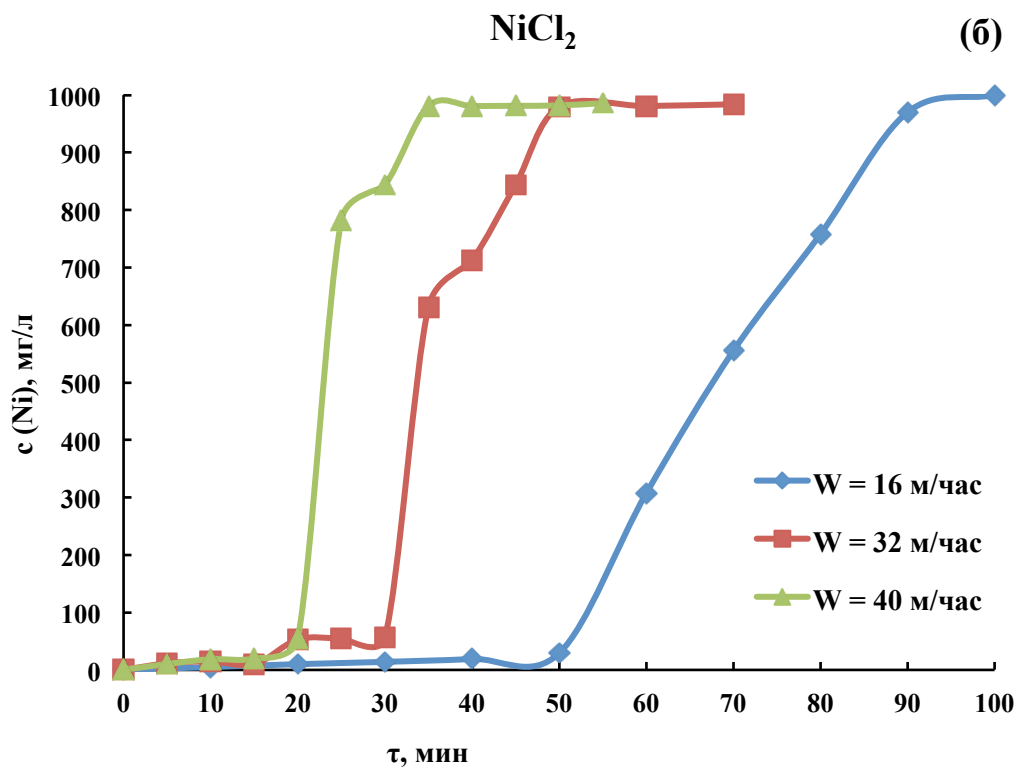
3.2.1. Влияние времени фильтрации на изменение концентрации фильтрата

Ионообменная очистка протекает во времени, т.е. имеет различной скоростью при различных условиях. На скорость ионного обмена могут влиять: степень проницаемости матрицы зерна ионообменной смолы, размер зерна смолы, концентрация, температура и т.д. Следует заметить, что внешнее давление практически не может влиять на скорость ионного обмена из растворов.

Время контактирования раствора с ионитом является важным аспектом в процессе ионного обмена. Поэтому на рис. 37. представлена зависимость изменения выходной концентрации фильтрата от времени фильтрации.

Целью экспериментов было определение ДОО и ПОЕ катионита КУ-2-8 для различных двухвалентных катионов тяжелых металлов – Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} и Pb^{2+} были приготовлены растворы таких как солей, как: $ZnSO_4$, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$. Степень очистки ионов тяжелых металлов уменьшается с повышением скорости потока.





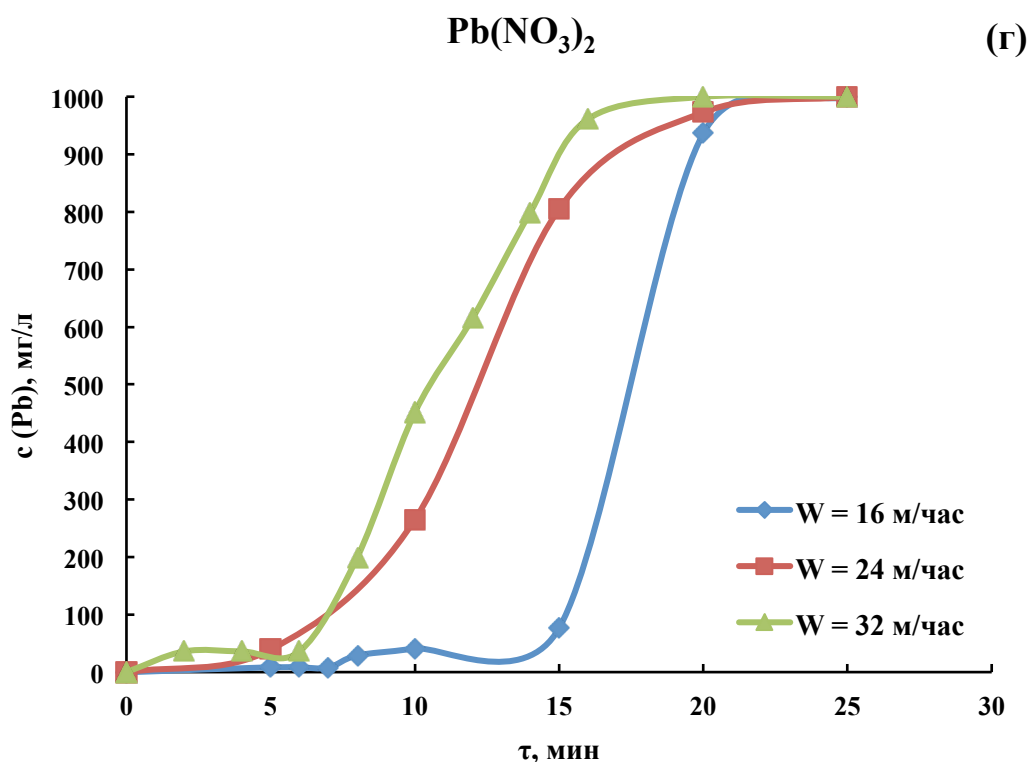


Рис. 37. Выходные концентрации ионов во времени фильтрации

(а) ZnSO₄, (б) NiCl₂, (в) CuSO₄, (г) Pb(NO₃)₂

T = 22 ± 1°C ; с (исх) = 1000 мг/л

Как видно из представленных графиков, при увеличении линейной скорости потока, «проскок» ионов наблюдается быстрее. Это явление вызвано различными значениями энергии адсорбции твердой фазой ионов, которое обусловлены величинами радиусов ионов и их зарядов [43, 44] – при уменьшении радиуса иона энергия адсорбции увеличивается. Однако необходимо учитывать, что ионы, взаимодействующие с ионообменными смолами, находятся в растворе в гидратированном состоянии. Поэтому лимитирующей стадией процесса ионного обмена является внешняя диффузия.

Величины ПОЕ и ДОЕ смолы КУ-2-8 при различных линейных скоростях жидкости представлены в таблице 9.

Величины ПОЕ и ДОЕ смолы КУ-2-8

Ион \ Емкость	ПОЕ (г-экв/м³)	ДОЕ (г-экв/м³)
Pb (NO₃)₂	375	295
Zn SO₄	425	305
Cu SO₄	510	342
Ni Cl₂	679	474

Как видно из таблицы, для каждого катиона металла разная ДОЕ и ПОЕ. Причиной, вызывающее данное явление, служит различие энергий притяжения различных ионов твердой фазой, обусловленной величинами радиуса адсорбируемых ионов и их зарядов.

С уменьшением радиуса должна возрастать энергия притяжения, но при этом необходимо учитывать, что ионы, взаимодействующие с ионитами, находятся в растворе в гидратированном состоянии, т.е. окружены прочно связанной с ними оболочкой из дипольных молекул воды.

Известно, что в пределах каждой основной подгруппы периодической системы элементов радиусы ионов возрастают с увеличением атомной массы элемента. При уменьшении радиуса ионов изменяется и степень их гидратации, уменьшаясь с его возрастанием. Следовательно, минимальный радиус в гидратированном состоянии имеет ион с наибольшей атомной массой. Фактически наблюдаемая селективность ионообменной адсорбции этих ионов полностью отвечает вытекающему из этого соотношения радиусов.

4. Техничко-экономический анализ процесса очистки сточных вод на основе нанофльтрации и ионного обмена

Техничко-экономический анализ проводили на примере очистки сточных шахтных вод Челябинского угольного бассейна [85].

Целью данного анализа является минимизация затрат на очистку сточных вод с помощью гибридной технологии НФ и ИО.

Техничко-экономические расчеты проводились совместно с главным инженером ООО «Группа 7» Парусовым Д.В.

Исходные данные для расчетов:

- График работы предприятия – 24 ч/сут. ;
- Расход сточных вод на очистку – 10 м³/ч (240 м³/сут. при графике работы предприятия 24 ч/сут.) ;
- Величина рН сточных шахтных вод – рН = 2,70 ;
- Состав сточных шахтных вод предприятия приведен в таблице 10.

Таблица 10.

Состав шахтных вод Челябинского угольного бассейна

Компонент	Концентрация, мг/л	
	Челябинский угольный бассейн [85]	ПДК очищенной сточной воды [86]
Кальций, Ca ²⁺	22,1	180
Магний, Mg ²⁺	698,8	40
Натрий + Калий, Na ⁺ + K ⁺	21	120
Марганец, Mn ²⁺	43,1	0,010
Медь, Cu ²⁺	129,3	0,001

Цинк, Zn^{2+}	653	0,010
Сульфаты, SO_4^{2-}	1066	100
Хлориды, Cl^-	630	300

Принципиальная технологическая схема очистки сточных шахтных вод представлена на рис. 38.

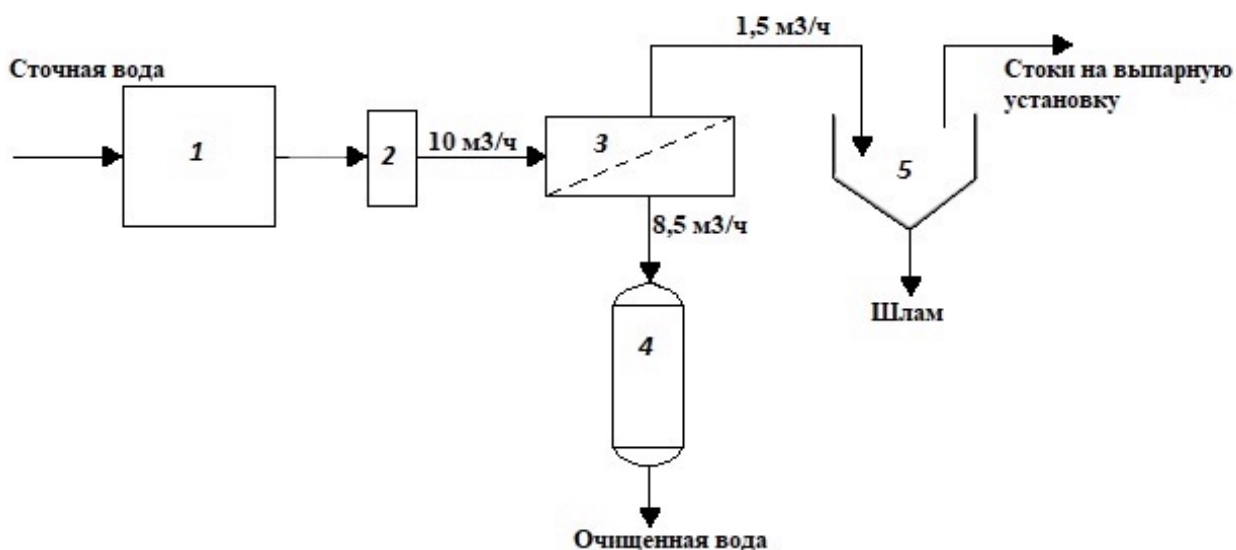


Рис. 38. Принципиальная схема очистки сточных шахтных вод методами нанофильтрации и ионного обмена

1 – приемная емкость сточных вод; 2 – блок механического фильтрования; 3 – стадия нанофильтрации; 4 – стадия ионного обмена; 5 – промежуточная емкость (отстойник) концентрата НФ

Исходная вода из промежуточной емкости 1 подается на стадию механического фильтрования 2 для удаления крупнодисперсных загрязнений. После механической очистки вода поступает на стадию нанофильтрации 3, пермеат НФ подается на ионообменный фильтр 4 для доочистки до требуемых параметров, а концентрат НФ через промежуточную емкость 5 на выпарную установку (на схеме не представлена).

Расчет стадии нанофильтрации

Для нанофильтрационной очистки выбраны НФ мембраны (NanoNF-8040) производства ЗАО НТЦ «РМ-Нанотех», рабочие параметры которых представлены в таблице 11.

Таблица 11.

Рабочие параметры НФ модуля NanoNF-8040

Параметр	Значение
Производительность, м ³ /ч	1,0
Доля отбора пермеата (с аппарата), %	85
Рабочая температура, °С	20-25
Рабочее давление, бар	5-10
Величина рН	6-6,5
Селективность*, %	69 (Cu ²⁺); 89; (Zn ²⁺); 94 (Mn ²⁺)

* экспериментальные данные

При доле отбора 85% объем пермеата Q_p составляет:

$$Q_p = Q_{исх} \cdot 0,85 = 10 \cdot 0,85 = 8,5 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}},$$

где $Q_{исх}$ – объемный расход сточных шахтных вод.

Требуемое количество мембранных модулей :

$$n = \frac{Q_p}{Q_{мод}} = \frac{8,5}{1} = 8,5 \text{ шт},$$

где $Q_{мод}$ – производительность 1 НФ модуля.

Для дальнейших расчетов примем общее количество мембранных модулей равным 10 (с учетом запаса на снижение эксплуатационных характеристик).

Мембраны размещены в пятиместном корпусе. Таким образом, необходимо 2 мембранных корпуса, работающих в параллель.

Стоимость мембранного модуля NanoNF-8040 составляет 48 000 руб., тогда общая стоимость мембранного аппарата:

$$10 \cdot 48\,000 = 480\,000 \frac{\text{руб}}{3 \text{ года}^*} = 160\,000 \text{ руб/год.}$$

* Гарантийный срок службы мембранного модуля – 3 года.

Годовой объем очищенной методом НФ воды $Q_{\text{общ}}$:

$$Q_{\text{общ}} = Q_p \cdot 24 \frac{\text{ч}}{\text{сут}} \cdot 365 \text{ сут} = 8,5 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 24 \frac{\text{ч}}{\text{сут}} \cdot 365 \text{ сут} = 74460 \text{ м}^3/\text{год}$$

Себестоимость очищенной методом НФ воды:

$$\frac{160\,000 \text{ руб/год}}{74460 \text{ м}^3/\text{год}} = 2,15 \text{ руб/м}^3$$

Расчет стадии ионного обмена

После нанофильтрационной очистки пермеат подается на доочистку методом ИО.

Остаточная концентрация металлов:

$$\text{Zn} = 653 (1 - 0,89) = 71,83 \text{ мг/л (2,2 мг-экв/л);}$$

$$\text{Cu} = 129 (1 - 0,69) = 40,1 \text{ мг/л (1,26 мг-экв/л);}$$

$$\text{Mn} = 43,1 (1 - 0,94) = 2,58 \text{ мг/л (0,094 мг-экв/л);}$$

$$\Sigma c = 3,554 \text{ мг-экв/л}$$

Годовой объем воды, поступающий на очистку ИО:

$$8,5 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 24 \text{ ч/сут} \cdot 365 \text{ сут} = 74460 \text{ м}^3/\text{год}$$

Линейная скорость потока w по нашим экспериментальным данным принимается равной 17 м/ч.

Тогда площадь сечения фильтра S :

$$S = \frac{Q_p}{w} = \frac{8,5 \text{ м}^3/\text{ч}}{17 \text{ м/ч}} = 0,5 \text{ м}^2$$

Рекомендуемая высота слоя смолы $h = 2$ м, тогда объем ионообменной смолы $V_{\text{смолы}}$:

$$V_{\text{смолы}} = h \cdot S = 2 \cdot 0,5 = 1 \text{ м}^3.$$

Динамическая обменная емкость (ДОЕ) смолы КУ-2-8 ≈ 320 г-экв/м³ (0,32 г-экв/л) (см. в таблице 9).

Объем воды, очищаемый за 1 фильтроцикл:

$$V = \frac{\text{ДОЕ}}{\Sigma c} = 320 / 3,554 = 90,04 \text{ м}^3$$

Для удобства дальнейший расчет будет вестись на 1000 фильтроциклов. Тогда за 1000 фильтроциклов объем воды очищенной воды V_{1000} составит:

$$V_{1000} = 90\,000 \text{ м}^3$$

Гарантийный срок службы ИО смолы КУ-2-8 составляет 3 года. Тогда общий требуемый объем смолы $V_{\text{смолы}}$:

$$V_{\text{смолы}} = \frac{Q_p \cdot 24 \text{ ч} \cdot 365 \text{ сут.} \cdot 3 \text{ года}}{V_{1000}} = \frac{8,5 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 3}{90\,000} = 2,5 \text{ м}^3 \approx 2\,000 \text{ кг}$$

Стоимость ионообменной смолы:

$$\text{КУ-2-8} = 90 \text{ руб./кг (сухой)}$$

$$\text{АВ-17-8} = 150 \text{ руб./кг (сухой)}$$

За 1000 фильтроциклов стоимость составит:

$$\text{КУ-2-8: } 90 \cdot 1000 = 90\,000 \text{ руб.}$$

$$\text{АВ-17-8: } 150 \cdot 1,5 \cdot 1000 = 225\,000 \text{ руб.}$$

$$\Sigma \text{cost} = 315\,000 \text{ руб.}$$

Себестоимость очищенной методом ИО воды:

$$\frac{\Sigma \text{cost}}{Q_p \cdot 24 \text{ ч} \cdot 365 \text{ сут.} \cdot 3 \text{ года}} = 1,41 \text{ руб/м}^3$$

Затраты на регенерацию:

Стоимость кислоты и щелочи:

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 30 \text{ руб/кг}$$

$$\text{NaOH} = 30 \text{ руб/кг}$$

Удельный расход $\text{H}_2\text{SO}_4 = 100$ г/л смолы

Удельный расход $\text{NaOH} = 80$ г/л смолы

Требуемый объем реагентов на регенерацию:

$$2,5 \cdot 100 = 250 \text{ кг H}_2\text{SO}_4 / \text{регенерация}$$

$$2,5 \cdot 1,5 \cdot 80 = 300 \text{ кг NaOH} / \text{регенерация}$$

За 1000 фильтроциклов:

$$250 \cdot 1000 = 250\,000$$

$$300 \cdot 1000 = 300\,000$$

$$\Sigma cost = 550\,000$$

Стоимость кислоты и щелочи за 1000 фильтроциклов:

$$30 \cdot 550\,000 = 16\,500\,000 \text{ руб.}$$

Себестоимость регенерации:

$$\frac{\Sigma cost}{Q_p \cdot 24 \text{ ч} \cdot 365 \text{ сут.} \cdot 3 \text{ года}} = 73,78 \text{ руб./м}^3$$

Итак, себестоимость очищенной методом ИО воды 75 руб./м³

Прочие затраты

Потребляемая мощность насоса

$$N_p = 0,01 \cdot Q_{исх} \cdot P = 0,01 \cdot \frac{10}{3600} \cdot 8 \cdot 10^5 = 2,5 \text{ кВт}$$

С учетом стоимости электроэнергии удельные затраты составят 11 руб./м³.

- Стоимость насоса - **Grundfos CRE 5-16** = 90 000 руб.

При необходимости 2 насоса:

$$90\,000 \text{ руб} \cdot 2 = 180\,000 \text{ руб.}$$

- Общие капитальные затраты составят $180\,000 + 500\,000 + 180\,000 \cdot 1,5 = 1,5$ млн

- Стоимость вспомогательного оборудования и монтажных работ примем 25% от капитальных 400 000.

Общие капитальные затраты очистки сточных шахтных вод методами НФ и ИО составляют около 1,5 млн. руб.

Таким образом, данные технико-экономического анализа показали перспективность и экономическую эффективность применения гибридной технологии (НФ и ИО) очистки сточных вод от тяжелых металлов.

ВЫВОДЫ

1. Определены характеристики эффективности НФ очистки растворов сточных вод от ТМ – селективность мембраны, удельная производительность и изоэлектрическая точка.
2. Определены, что НФ мембраны обладают высокой селективностью ($\approx 98\%$) при концентрациях более 100 мг/л.
3. Обнаружено, что величина рН пермеата ниже величины рН исходного раствора при очистке раствора от нитрата меди и свинца. Это доказывает вклад электростатического механизма в общую задерживающую способность при разделении НФ.
4. Обнаружено, что селективность исследованной мембраны по катиону меди Cu^{2+} в многокомпонентных растворах значительно ниже ($R = 60\%$), чем по катионам марганца Mn^{2+} ($R = 99,7\%$) и цинка Zn^{2+} ($R = 97,5\%$), что связано с механизмом разделения.
5. Определены величины ДОЕ и ПОЕ для ряда физико-химических систем «катион металла - смола» (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} - КУ 2-8) при различных линейных скоростях очищаемой жидкости.
6. Оценен технико-экономический анализ для очистки сточных вод от тяжелых металлов на основе гибридной технологии НФ и ИО. Применение НФ оптимально при высоких концентрациях исходного раствора (>100 мг/л), при более низких концентрациях оптимален процесс ИО.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Fergusson J.E, editor. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Oxford: Pergamon Press; (1990).
2. Баранов Е.А., Смирнов Д.Н. Комплексные технологические схемы очистки сточных вод с возвратом воды в производство. – М.: Мир, 1978 – 32 с.
3. Смирнов Д.Н., Генкин В.С. Очистка сточных вод в процессе обработки металлов. – М.: Metallurgy, 1989. – 224 с.
4. Хотунцев Ю.Л. Экология и экологическая безопасность: Учеб. пособие. - М.: Академия, 2012. – 233 с.
5. Francisco Macias, Rafael P. Lopez, Manuel A. Caraballo, Carlos R. Canovas, Jose Miguel Nieto. Management strategies and valorization for waste sludge from active treatment of extremely metal-polluted acid mine drainage: A contribution for sustainable mining // Journal of Cleaner Production – 2017. vol.141 – p. 1057-1066.
6. Орлов Д.С. Экология и охрана гидросферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие / Орлов Д.С, Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. - М.: Высшая школа, 2012. – 167 с.
7. Баринов М.Ю., Щербаков С.А., Терентьева А.А. Опытные промышленные испытания очистки шахтных вод Восточного Донбасса // Строительство-2009 : материалы юбилейной международной науч.-практич. конф. Ростов н/Д : РГСУ, 2009. С. 62—65.
8. P.J.C. Favas. Chapter 17 – Acid Mine Drainages From Abandoned Mines: Hydrochemistry, Environmental Impact, Resource Recovery, and Prevention of Pollution Resource Recovery and Pollution Prevention 2016, p. 413–462.
9. Шуленина З.М., Багров В.В. Вода техногенная. Проблемы, технологии, ресурсная ценность // Москва: издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401 с.

10. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / Учебник для вузов, 10-ое издание, стереотипное, доработанное. Перепечатано с изд. 1973 г. – М.: 2004. – 753 с.
11. Hirosuke Sugawara, Hideto Yoshida. Estimation of particle size distribution using the sedimentation method enhanced by electrical potential // Separation and Purification Technology. – 2017. vol. 187, p. 193 – 198.
12. Jianan Zhang, Tao Lin, Wei Chen. Micro-flocculation/sedimentation and ozonation for controlling ultrafiltration membrane fouling in recycling of activated carbon filter backwash water // Chemical Engineering Journal., - 2017.
13. Mokhtar Mahdavi, Afshin Ebrahimi, Hossein Azarpira, Hamid Reza Tashauoei, Amir Hossein Mahvi. Dataset on the spent filter backwash water treatment by sedimentation, coagulation and ultrafiltration // Data in Brief. – 2017. vol. 15, p. 916 – 921.
14. В.А. Perlmutter. Solid-liquid Filtration: Practical Guides in Chemical Engineering, Elsevier Inc, 2015.
15. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995 г. – 368 с.
16. C. Ghidaglia, L. de Arcangelis, J. Hinch, É. Guazzelli. Transition in particle capture in deep bed filtration, Phys. Rev. E 53 (1996) R3028–R3031.
17. Eiji Iritani. Properties of Filter Cake in Cake Filtration and Membrane Filtration // KONA Powder and Particle Journal. – 2003. vol. 21, p. 19 – 39.
18. Hilla Shemer, Abraham Sagiv, Marina Holenberg, Adva Zach Maor. Filtration characteristics of threaded microfiber water filters // Desalination. – 2018. vol. 431, p. 80 – 85.
19. Charerntanyarak L. Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. // Water Science and Technology. – 1999. vol. 39 (10/11), p. 135 – 138.

20. Mojtaba Azadi Aghdam, Flavia Zraick, Julien Simon, James Farrell, Shane A. Snyder. A novel brine precipitation process for higher water recovery // *Desalination*. – 2016. vol. 385. – p. 69 – 74.
21. Eva Macingova, Alena Luptakova. Recovery of Metals from Acid Mine Drainage // *Chemical Engineering Transactions*. – 2012. vol. 28, p. 109 – 114.
22. Максимович Н.Г. Инновационная составляющая природоохранных технологий на основе геохимических барьеров // *Инновационный потенциал естественных наук: в 2 т.: труды междунар. науч. конф.* / Перм. ун-т; Естественнонауч. ин – т. – Пермь, 2006. – Т. II. Экология и рациональное природопользование. Управление инновационной деятельностью - С. 54 – 59.
23. Nanseu-Njiki CP, Tchamango SR, Ngom PC, Darchen A, Ngameni E. Mercury (II) removal from water by electrocoagulation using aluminium and iron electrodes // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009; 168:1430-6.
24. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Гусева Т.В., Варганиян М.А. Совершенствование электрофлотационных процессов очистки сточных вод предприятий керамической промышленности // *Стекло и керамика*. 2014. №12, С. 1-5.
25. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // *Теоретические основы химической технологии*. 2015. Т.49, № 1, С. 3–11.
26. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий/ ред. В.А. Колесников. – Б.: Химия, 2007. – 303 с.
27. Колесникова О.Ю., Колесников В.А., Крючкова Л.А. Электрофлотационное извлечение меди из водных сред // *Успехи химии и химической технологии*. Т. 29, 2015. № 3, С. 45 – 47.

28. Сайт транснационального экологического проекта. Электрофлотаторы / <http://hydropark.ru/equipment/electroflotator.htm>
29. Kongsricharoern N., Polprasert C. Electrochemical precipitation of chromium (Cr^{6+}) from an electroplating wastewater // Water Science Technology. – 1995. – vol. 31 (9). - p. 109 – 117.
30. Kongsricharoern N., Polprasert C. Chromium removal by a bipolar electrochemical precipitation process // Water Science Technology. – 1996. – vol. 34 (9). - p. 109 – 116.
31. Subbaiah T., Mallick S.C., Mishra K.G., Sanjay K., Das R.P. Electrochemical precipitation of nickel hydroxide // Journal of Power Sources. – 2002. – vol. 112. - p. 562 – 569.
32. Дытнерский Ю.И., Борисов Г.С., Брыков В.П., Каган С.З., Ковалев Ю.Н., Кочаров Р.Г., Кочергин Н.В., Мартюшин С.И., Набатов В.А., Трушин А.М., Шерышев М. А. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию. 2008. – 496 с.
33. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1989. – 464 с.
34. Leyva-Ramos R., Rangel-Mendez J.R., Mendoza-Barron J., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto activated carbon // Water Science Technology. – 1997. – vol. 35 (7). – p . 205 – 211.
35. Monser L., Adhoum N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium, and cyanide from wastewater // Separation and Purification Technology – 2002. – vol. 26. - p. 137 – 146.
36. Hilal N., Busca G. et al. Use of activated carbon to polish effluent from metalworking treatment plant: comparison of different streams // Desalination. – 2005. – vol. 185. – p. 297 – 306.
37. K. Santhy, P. Selvapathy. Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption on Coir Pith Activated Carbon // Separation Science and Technology. – 2004. – vol. 39. – p. 3331 – 3351.

38. Vishnu Manirethan, Keyur Raval, Reju Rajan, Harsha Thaira, Raj Mohan Balakrishnan. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri* // *Journal of Environmental Management*. – 2018. – vol. 214. – p. 315 – 324.
39. Rajindar Singh. Chapter 13 – Development of Hybrid Processes for High Purity Water Production. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*, 2016, p. 327 – 357.
40. Herbert E. Klei, Donald W. Sundstrom, Chapter 13 – Ion exchange. *Wastewater Treatment*, 1981, p. 356 – 367.
41. I-Hsien Lee, Yu-Chung Kuan, Jia-Ming Chern, Equilibrium and kinetics of heavy metal ion exchange // *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. – 2007. vol. 38. - p. 71 – 84.
42. Erol Pehlivan, Turkan Altun, Ion-exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. vol – 140. p. 299 – 307.
43. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. М.: Химия, 1986. – 281 с.
44. A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens; Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion exchange method // *Chemosphere*. 2004 (56) p. 91 – 106.
45. Толмачев А.М., Никашина В.А. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов // *Ионный обмен*. – М.: 1981. – с. 45-63.
46. Амиров А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия, 1983. – 295 с.
47. Пат. 5192418 США, МКИ С 02 F 1/100. Metal recovery method and system for electroplating wastes / Hughes Charles R., Herman Stewart T. Bethlehem Steel Corp. - № 726931. Оpubл. 09.03.93 НКИ 205/100.

48. А.С. 55-10310 Япония, МКИ СО 2F 1/42 Способ выделения ионов хромовой кислоты из водного раствора с обработкой ионообменной смолой.
49. А.С. 53-24739 Япония, МКИ С02 С 5/08 Способ обработки поверхностей хроматами.
50. Gurashi G.A. Hamed O.A. Utilization of Spentchrome livege – Англия : // *Enovron Sciana Healt*. 1987 - №1 – с.1- 9.
51. Hwand S., Wen-Jang Z / Ion exchange in a senifluidizrd Fed.//*Ind. And Eng. Chem. Res.* – 1995. – 39, №4. – с. 1434-1439.
52. Вербич С.В., Гребенюк В.Д. Сорбция ионов меди и никеля из разбавленных растворов ионитом АНКБ – 35 // *Химия и технология воды.* – 1994. – т. 16, №2. – с. 11-13.
53. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков. Учеб. пособие / Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л. Лапин и др. – М.: Высшая школа, 2003. – 344 с.
54. Rajindar Singh, Nicholas P. Hankins. Chapter 2 – Introduction to Membrane Processes for Water Treatment. *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*. 2016, p. 15 – 52.
55. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. – 352 с.
56. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы: теория и расчет. М.: Химия, 1986. – 272 с.
57. Н.К. Lonsdale. The growth of membrane technology // *Journal of Membrane Science.* – 1981. vol. 10. – p. 81 – 181.
58. M. Mulder. *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Holland, 1997.
59. R.E. Kesting. *Synthetic Polymeric Membranes*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1985.
60. Фарносова Е.Н. Разработка комбинированной технологии очистки вод от тяжелых металлов с использованием мембранных методов, дис. на

- соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.18 / Фарносова Елена Николаевна. М: 2011. – 123 с.
61. Голованева Н.В. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран, дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.18 / Голованева Надежда Викторовна. М: 2015. – 156 с.
62. Волков А.В. Высокопроницаемые стеклообразные полимеры для процессов разделения органических сред и регенерации абсорбентов диоксида углерода, дис. на соискание ученой степени доктора химических наук: 02.00.13, 05.17.18 / Волков Алексей Владимирович. М: 2016. – 277 с.
63. Томилина Е.М. Пористая прочная керамика на основе оксида алюминия / Е.М. Томилина, О.В. Пронина, Е.С. Лукин, Г.Г. Каграманов // Стекло и керамика. 2000. № 6. С. 23 – 24.
64. Дытнерский Ю.И., Каграманов Г.Г. Моделирование процесса фильтрации с помощью керамических мембран. М.: Учебн. пособие / Рос. хим-технол. университет им. Д.И. Менделеева. 2001. 52 с.
65. Каграманов Г.Г. Научные основы технологии применения керамических мембран, дис. на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.17.18 / Каграманов Георгий Гайкович. М: 2002. – 403 с.
66. 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.
67. 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.
68. 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.
69. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие / Р.Г. Кочаров – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 143 с.
70. Смирнов А.В. Разработка вероятностной математической модели нанофильтрации многокомпонентных смесей, дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук: 05.17.08 / Смирнов Алексей Владимирович. М: 2008. – 110 с.
71. Laura Ann Richards. The Removal of Inorganic Contaminants Using Nanofiltration and Reverse Osmosis. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Edinburgh, UK. 2012. p. 250.
72. Первов А.Г., Ефремов Р.В., Андрианов А.П., Макаров Р.И. Оптимизация использования процесса нанофильтрации при подготовке воды питьевого качества. Критические технологии. Мембраны, 2004 (23), 3-13 с.
73. Голованева Н.В., Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть 1. Механизм мембранного разделения в процессе нанофильтрации // Химическая промышленность сегодня – 2014, № 1, с. 47-52.
74. 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.
75. B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal. Removal of heavy metal ions by nanofiltration // Desalination. – 2013. № 315. p. 2 – 17.
76. Z. Wang, G. Liu, Z. Fan, X. Yang, J. Wang, S. Wang, Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration // J. Membr. Sci. – 2007 (305). p. 185 – 195.
77. Amin Maher, Morteza Sadeghi, Ahmed Mohed. Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration technology and process optimization

- using response surface methodology // *Desalination*. – 2014, vol. 352. p. 166 – 173.
78. Wen-Ping Zhu, Shu-Peng Sun, Jie Gao, Feng-Jiang Fu, Tai-Shung Chung. Dual-layer polybenzimidazole/polyethersulfone (PBI/PES) nanofiltration (NF) hollow fiber membranes for heavy metals removal from wastewater // *J. Membr. Sci.* – 2014 (456). p. 117 – 127.
79. S. Pivovarov. Modeling of ionic equilibria of trace metals (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) in concentrated aqueous electrolyte solutions at 25 °C // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. (291) p. 421– 432.
80. Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г., Канделаки Г.И. Влияние состава раствора на извлечение никеля и цинка из сточных вод // *Перспективные материалы*, 2010, с. 273-277.
81. Голованева Н.В, Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрации. Часть 2. Влияние основных технологических параметров на процесс разделения нанофильтрации // *Химическая промышленность сегодня* – 2014, № 3, с. 54 – 56.
82. ГОСТ Р 52407-2005., Вода питьевая. Методы определения жесткости. М: Национальный стандарт Российской Федерации, 2007.
83. Лин Маунг Маунг, Фарносова Е.Н., Каграманов Г.Г. Очистка сточных вод от тяжелых металлов методами нанофильтрации и ионного обмена // *Химическая промышленность сегодня* – 2017, № 8. с.30 – 35.
84. Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н., Лин Маунг Маунг, Бланко-Педрехон А.М. Удаление тяжелых металлов из шахтных сточных вод // *Химическая промышленность сегодня* – 2018, № 1. с.44 – 49.
85. Баринов М.Ю., Щербаков С.А., Терентьева А.А. Опытные промышленные испытания очистки шахтных вод Восточного Донбасса // *Строительство-2009: материалы юбилейной международной науч.-практич. конф.* Ростов н/Д: РГСУ, 2009. С. 62—65.

86. СП 2.1.5.761-99 Предельно-допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые уровни (ОДУ) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Дополнение N1 к ГН 2.1.5.689-98 и ГН 2.1.5.690-98.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1.

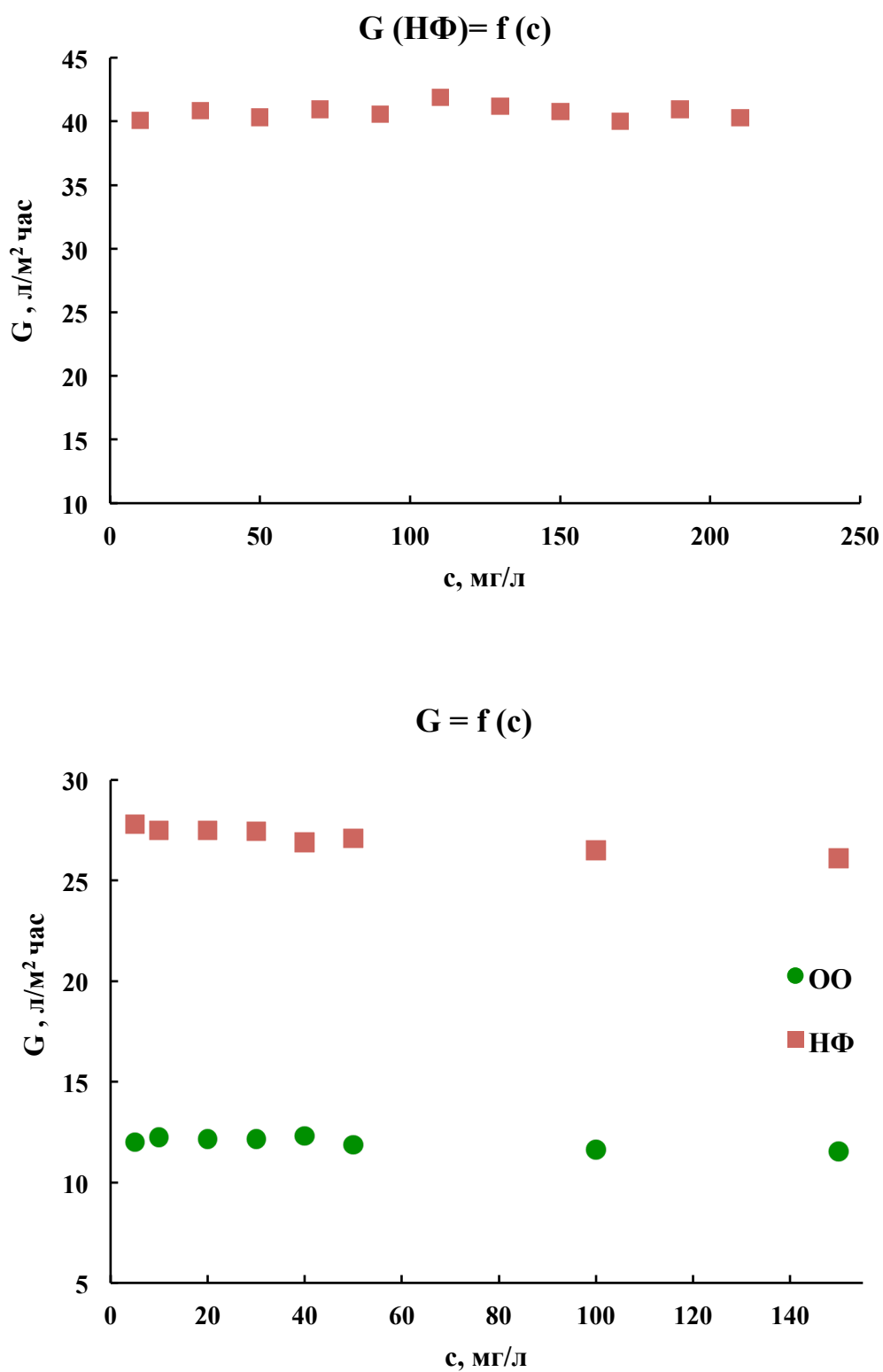


Рис. 1. Зависимость удельной производительности НФ и ОО мембран от концентрации раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и MnSO_4

Приложение 2.

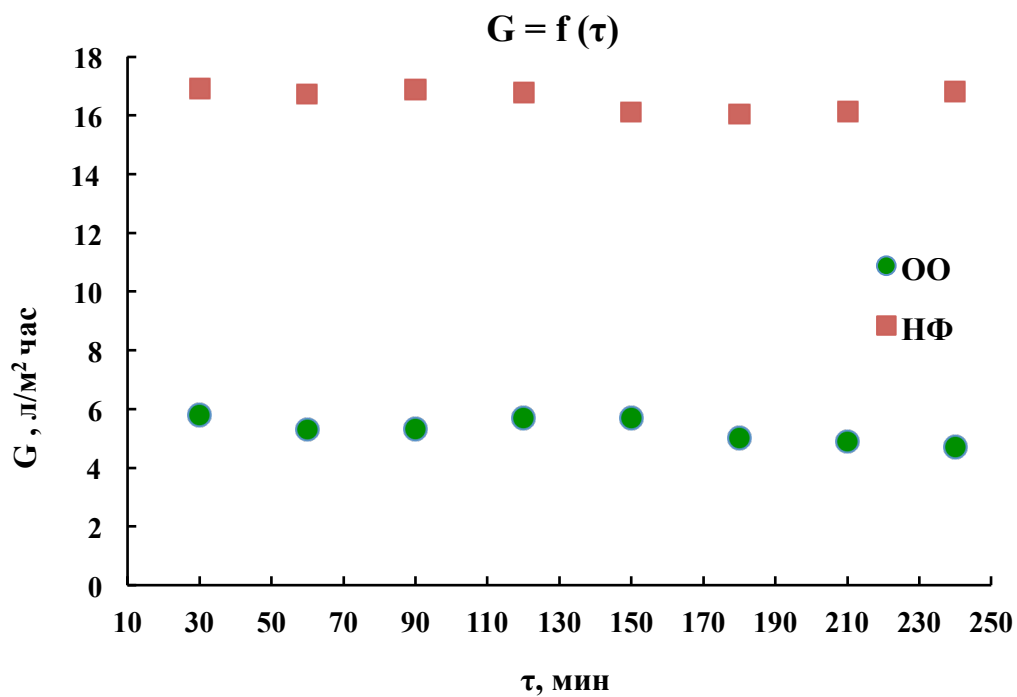


Рис. 2. Зависимость удельной производительности HF и OO мембран от времени, затраченного на процесс очистки многокомпонентных растворов

Приложение 3.

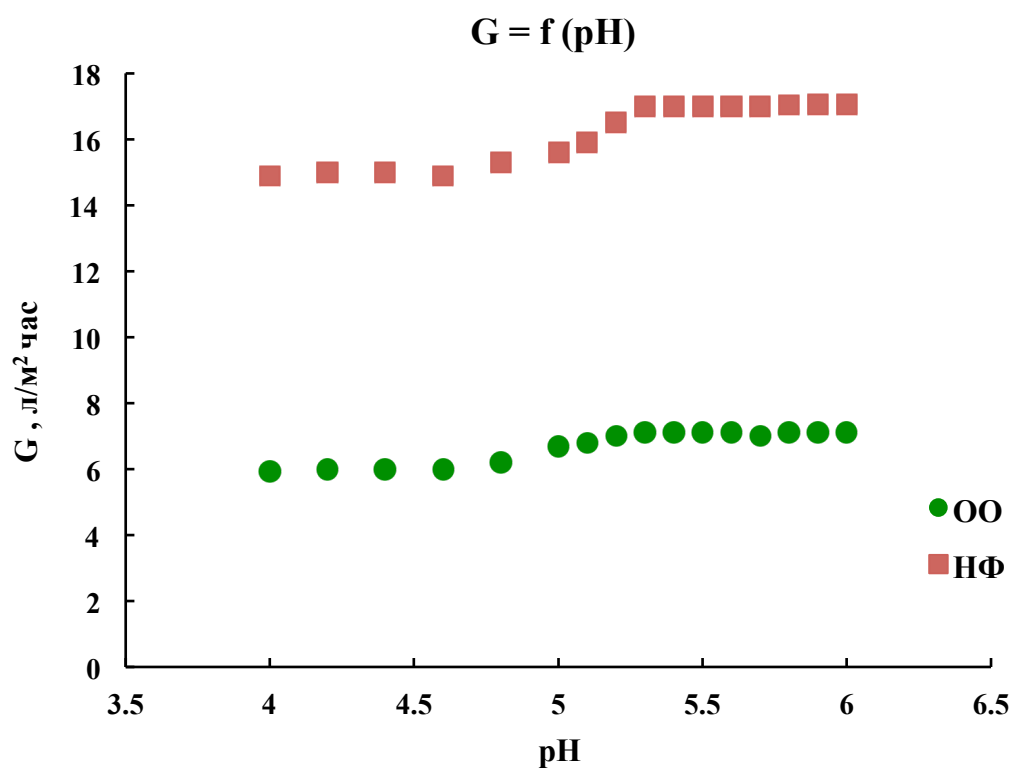


Рис. 3. Зависимость удельной производительности HF и OO мембран от величины pH исходного раствора состав №1

Приложение 4.

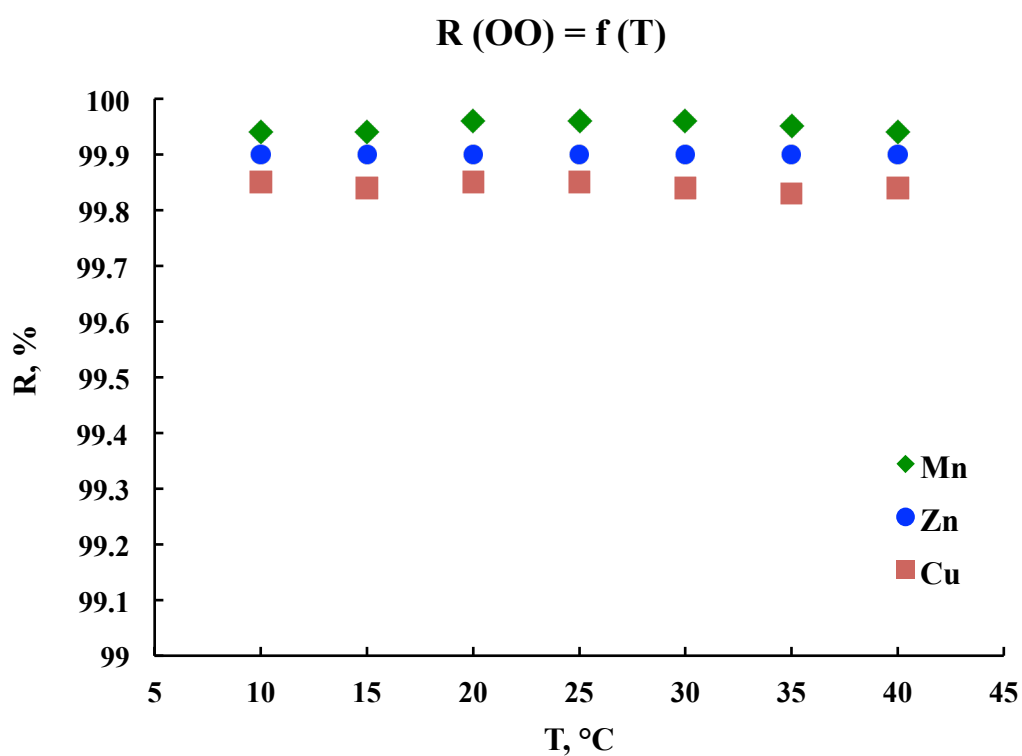
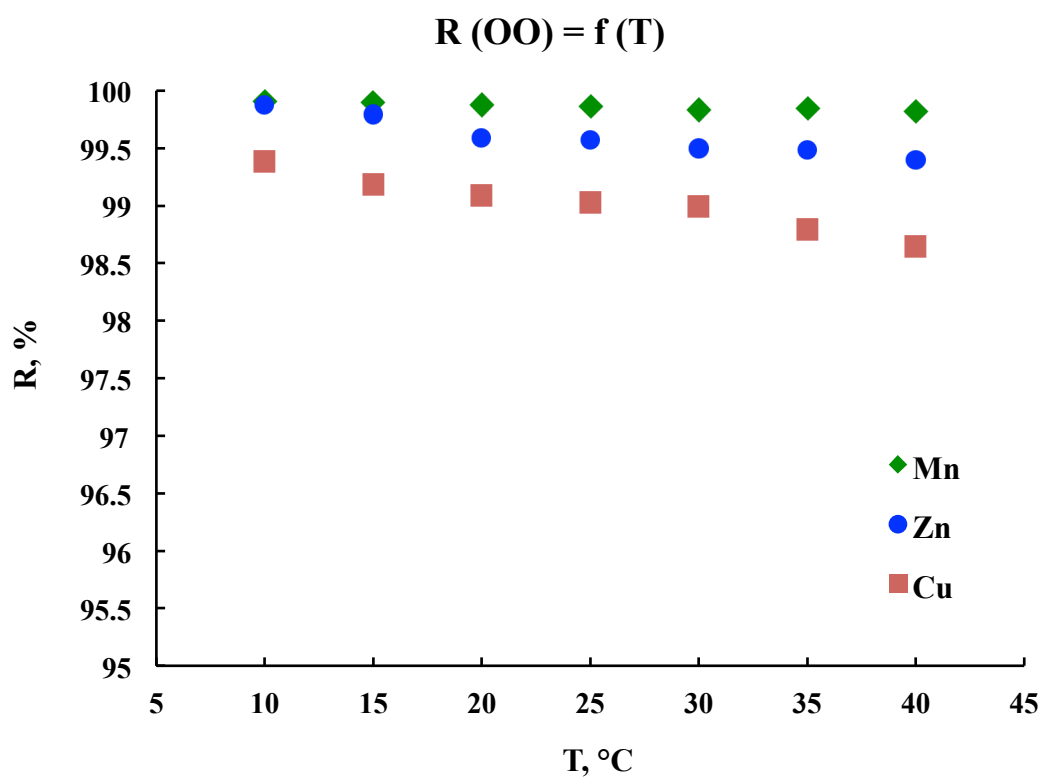


Рис. 4. Зависимость селективности ОО мембраны от температуры
состав №1 и №2

Приложение 5.

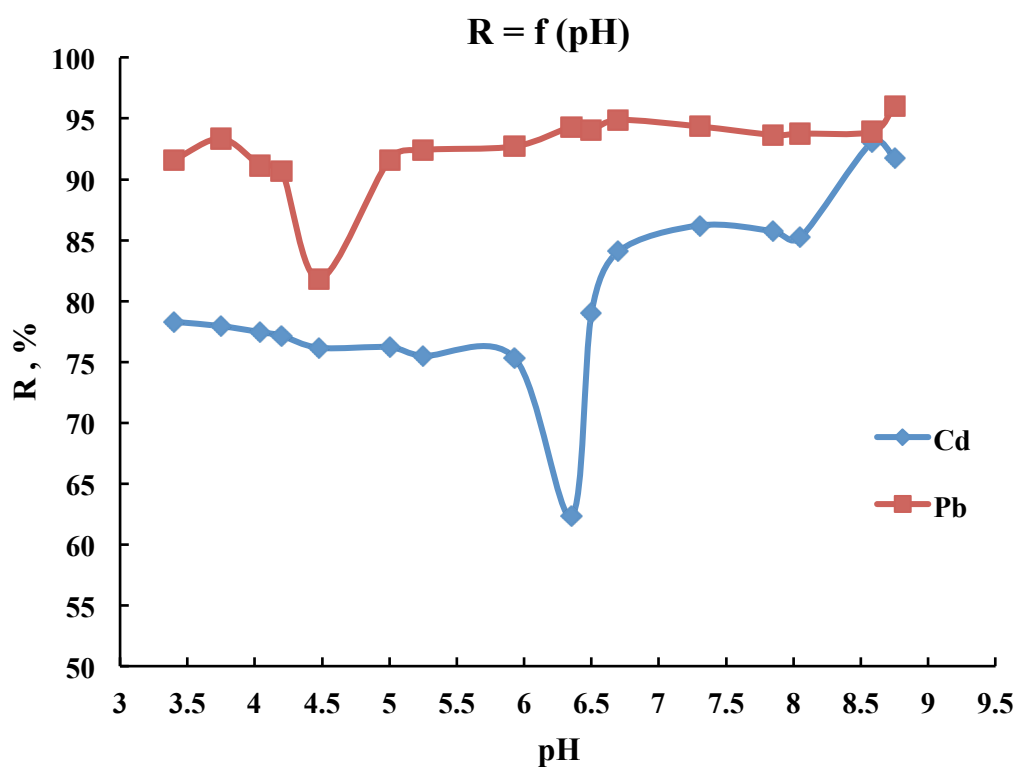
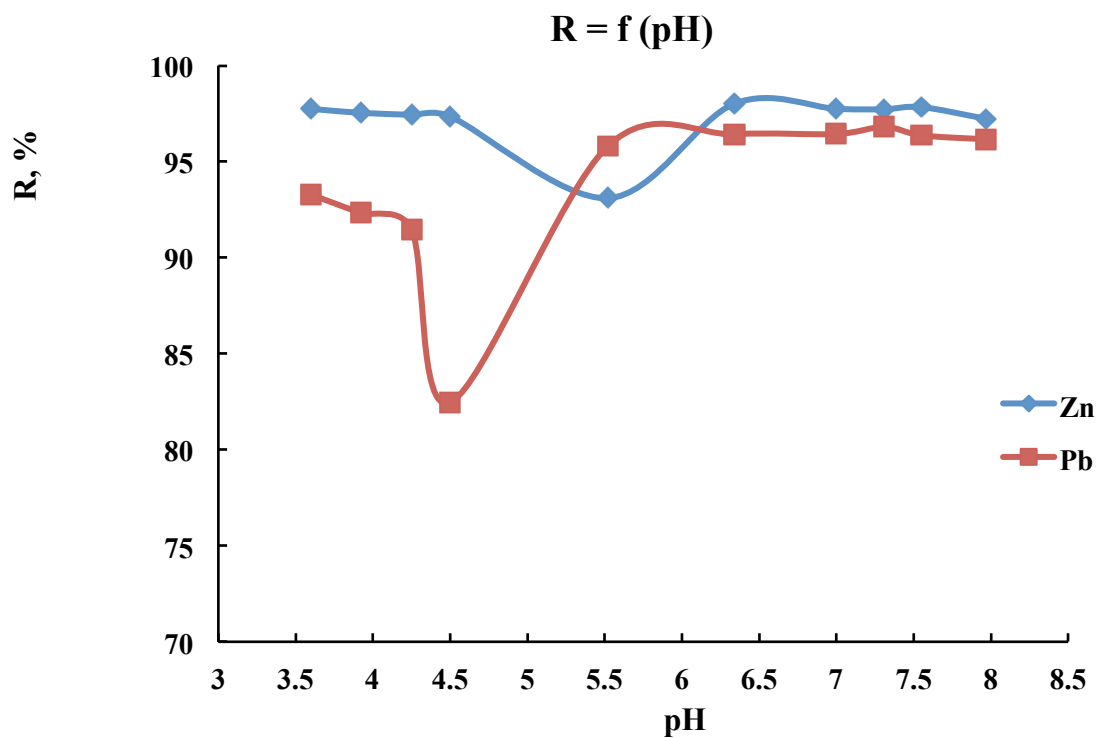


Рис. 5. Зависимость селективности НФ мембраны от величины рН исходного раствора

Приложение 6.

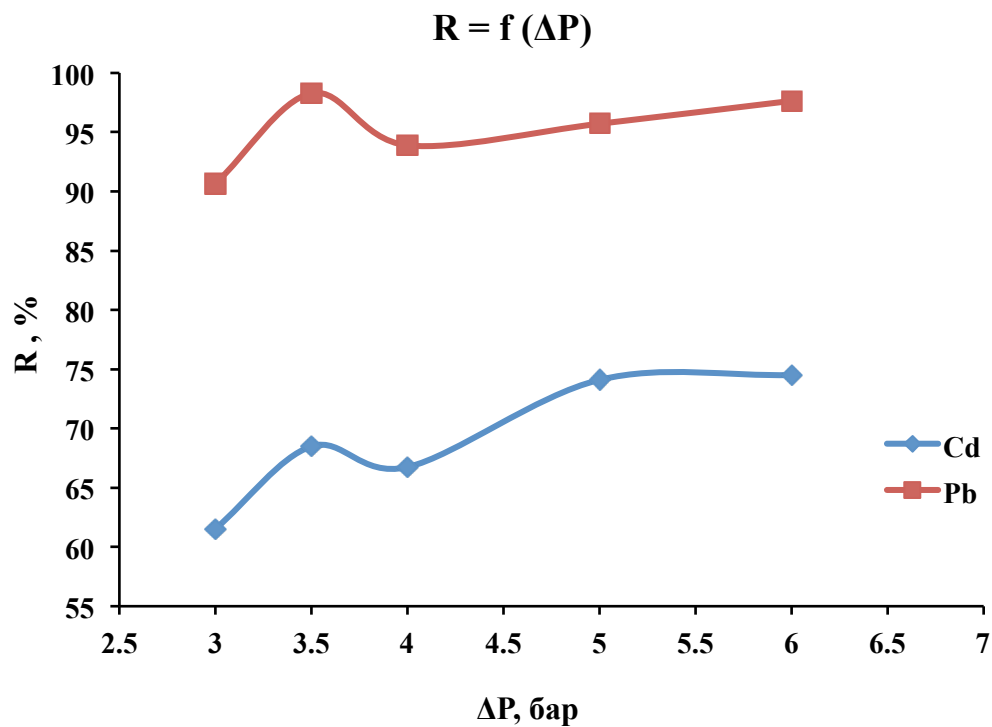
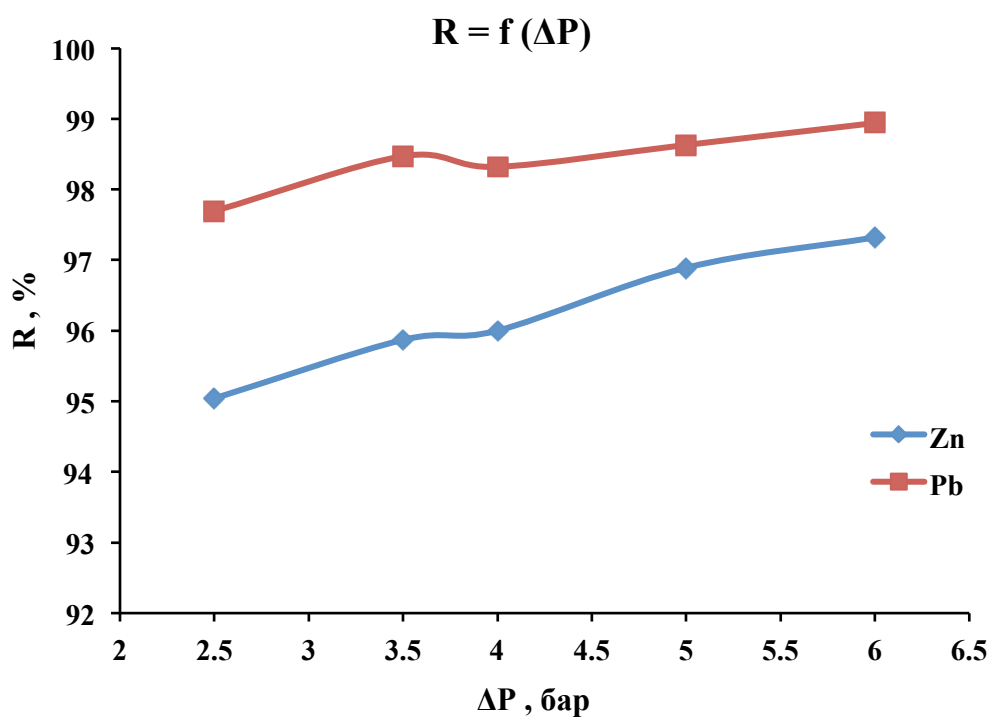


Рис. 6. Зависимость селективности НФ мембраны от рабочего давления

Приложение 7.

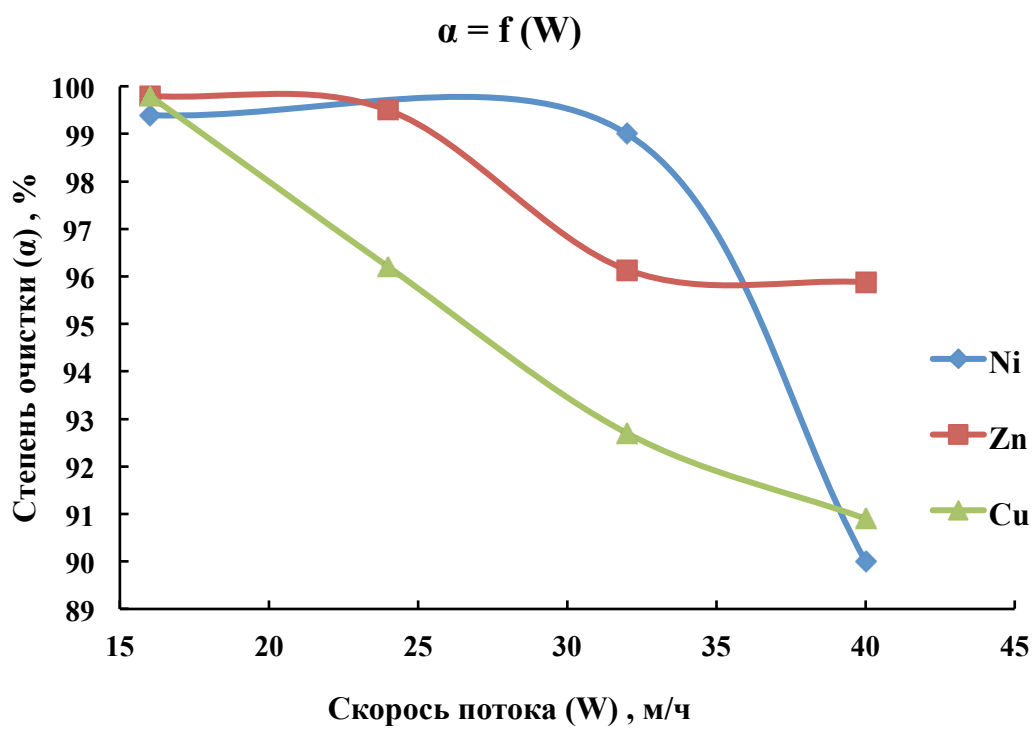


Рис. 7. Зависимость степени очистки ионного обмена от скорости потока

Приложение 8.

Физико-химические характеристики ионов

Ион	Радиус, Å	М, кг/кмоль	Теплота гидратации – ΔН _г , кДж/кмоль	Предельная подвижность иона – λ, Ом ⁻¹ .см ²	Ионный потенциал – z/R · 10 ⁻¹ , нм ⁻¹
H ⁺	-	1	-	362	-
Na ⁺	0,98	23	423	52	
Mg ²⁺	0,78	24,31	1955	53,1	3,03
Ca ²⁺	1,06	40,08	1616	59,5	2,00
Mn ²⁺	0,91	55	1880	53,5	2,20
Ni ²⁺	0,78	58,69	2270	52	2,90
Co ²⁺	0,82	58,93	2089	54	2,78
Cu ²⁺	0,72	63,54	2131	56,6	2,78
Zn ²⁺	0,83	65,38	2080	54,0	2,94
Cd ²⁺	1,03	112,41	1838	54,0	2,06
Pb ²⁺	1,26	207,2	1516	70	1,59
Cl ⁻	1,81	35,5	352	79	-
NO ₃ ⁻	0,189	62	310	74	-
SO ₄ ²⁻	230	96	1017	83	
OH ⁻	0,143	17	-	205	-

Приложение 9.

Величина pH для осаждения металлов

Металл	Гидроксид	pH			
		начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона		практически полного осаждения	начала растворения осадка
		1 M	0,01 M		
Олово	Sn(OH) ₄	0	0,5	1	13
Титан	NiO(OH) ₂	0	0,5	2	-
Сурьма	Sb(OH) ₂	0,2	0,9	1,9	6,9
Олово	Sn(OH) ₂	0,9	2,1	4,7	10
Ртуть	HgO	1,3	2,4	5	11,5
Железо	Fe(OH) ₃	1,5	2,3	4,1	14
Цирконий	ZrO(OH) ₂	1,7	2,7	4,2	-
Галлий	Ga(OH) ₃	1,7	2,4	3,6	5,6
Индий	In(OH) ₃	2,9	3,6	4,6	11
Алюминий	Al(OH) ₃	3,3	4	5,2	7,8
Хром	Cr(OH) ₃	4	4,7	6,8	9,4
Медь	Cu(OH) ₂	4,2	5,2	7,1	14
Бериллий	Be(OH) ₂	5,2	6,2	8,8	13,5
Цинк	Zn(OH) ₂	5,4	6,4	8	10,5
Серебро	Ag ₂ O	6,2	8,2	11,2	12,7
Свинец	Pb(OH) ₂	6,4	7,4	9	10,5
Железо	Fe(OH) ₂	6,5	7,5	9,7	13,5
Кобальт	Co(OH) ₂	6,6	7,6	9,2	14,1
Никель	Ni(OH) ₂	6,7	7,7	9,5	13,2
Кадмий	Cd(OH) ₂	7,2	8,2	9,7	13,7
Марганец	Mn(OH) ₂	7,8	8,8	10,4	14
Магний	Mg(OH) ₂	9,4	10,4	12,4	-