

**Д.Д. Фазуллин,
М.П. Соколов**

Введение в мембранную ТЕХНОЛОГИЮ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Набережные Челны
2018

УДК 66.081.6

Д.Д. Фазуллин, М.П. Соколов

Введение в мембранную технологию: Учебное пособие к практическим занятиям для студентов специальности 20.04.01 «Техносферная безопасность». - Набережные Челны: НЧИ КФУ, 2018. – 121 с.

Пособие предназначено для ознакомления с методами количественных расчетов и получения практических навыков при изучении дисциплины «Мембранные технологии». Приведено теоретическое описание и порядок выполнения практических работ по соответствующим темам.

Табл. 17, рис. 38, библиогр. 13 назв.

Тема 1: Определение пористости мембран.

Общая пористость. Размер пор.

Теоретическая часть

Разнообразие материалов и методов формирования полупроницаемых мембран, а также возможных сфер их применения требует создания стандартных методик оценки их структуры и технологических свойств. Однако сегодня ситуация такова, что единой и универсальной методики не существует. Это объясняется различным теоретическим подходом к объяснению массопереноса, а также различной интерпретацией результатов измерений.

Характеризуя каждую конкретную мембрану, можно говорить о ее структуре и о технологических параметрах.

Структура мембраны - это макрохарактеристика ее с точки зрения наличия, количества, размера пор. Конкретно структура мембраны оценивается пористостью, размером пор и распределением пор по размерам. К технологическим параметрам относятся удельная производительность, селективность, соответствующие характеристики диффузионных мембран.

Общая пористость

Пористость Π - это доля объема твердого тела, не заполненного его материалом.

Общая пористость выражается в процентах и часто не коррелируется с транспортными свойствами мембран из-за наличия закрытых и тупиковых пор. Поэтому иногда для мембран вводят понятие "эффективная" пористость. Экспериментальное определение эффективной пористости очень затруднено и оценивается косвенными методами. Общая пористость Π может быть рассчитана, если известен элементный состав мембраны:

$$\Pi = \left[1 - \frac{m}{V} \left(\frac{a}{\rho_1} + \dots + \frac{a_n}{\rho_n} \right) \right] 100\% \quad (1)$$

где m - масса образца; V - общий его объем; a - доля составного элемента; ρ - его плотность.

Наиболее простой способ измерения П - это пропитка образца абсолютно смачивающей жидкостью и определение массы до и после пропитки

$$\Pi = \frac{m_k - m_0}{V \rho_{\text{ж}}} 100\% = \frac{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}}}{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}} + \frac{m_0}{\rho_{\text{т}}}} 100\% \quad (2)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ - плотность жидкого; $\rho_{\text{т}}$ - плотность твердого состояния образца.

Обычно общая пористость асимметричных полимерных мембран составляет 60-80%, трековых мембран - 2-10%, неорганических мембран - 20-50%.

Общую пористость мембран, находящихся в набухшем состоянии, определяют в обратном порядке, т.е. сначала определяют массу набухшего, а потом высушенного образца.

Размер пор

Все методы исследования пористой структуры можно разделить на транспортные, связанные с переносом жидкости или газа через мембрану, и нетранспортные.

Задача №1

Определите плотность нейлоновой мембраны измеренного методом пропитки образца абсолютно смачивающей жидкостью и определением массы до и после пропитки:

Плотность образца нейлоновой мембраны $\rho_{\text{ж}} = 1,14 \text{ г/см}^3$

Таблица 2. Данные для расчета показателя плотности нейлоновой мембраны

№ варианта	Масса до смачивания, г	Масса после смачивания, г	Объем мембраны, м^3
1	0,1022	0,2005	3,4
2	0,0973	0,2547	3,1
3	0,1032	0,3172	3,6
4	0,1110	0,2476	2,9
5	0,1066	0,3241	3,2
6	0,1201	0,2994	3,5

Тема 2: «Методы определение размера пор мембран»

Теоретическая часть

Все методы исследования пористой структуры можно разделить на транспортные, связанные с переносом жидкости или газа через мембрану, и нетранспортные. В любом случае нельзя забывать, что реальные поры очень сильно отличаются от идеализированных пор, которые положены в основу различных моделей мембран (рис.1.).

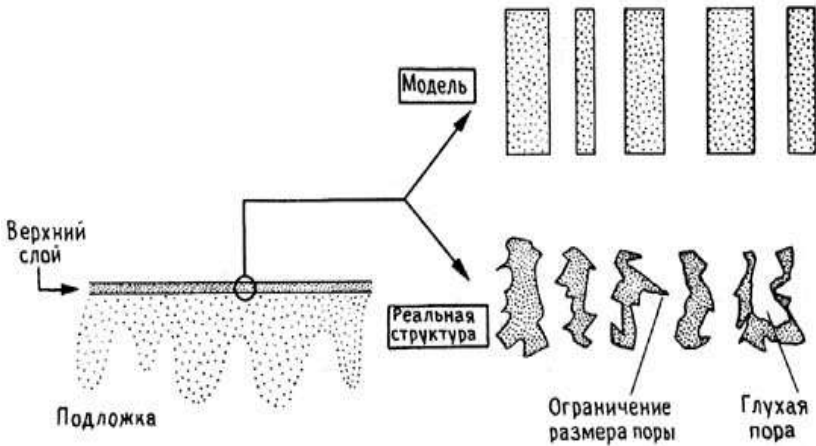


Рис. 1. Сравнение идеальной и реальной структуры разделительного слоя пористой мембраны

1. Электронная микроскопия

Различают два варианта такого анализа - сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и трансмиссионная или просвечивающая (ТЭМ). Первый вариант более прост и информативен, поэтому используется чаще. На рисунке 2 дана принципиальная схема СЭМ.

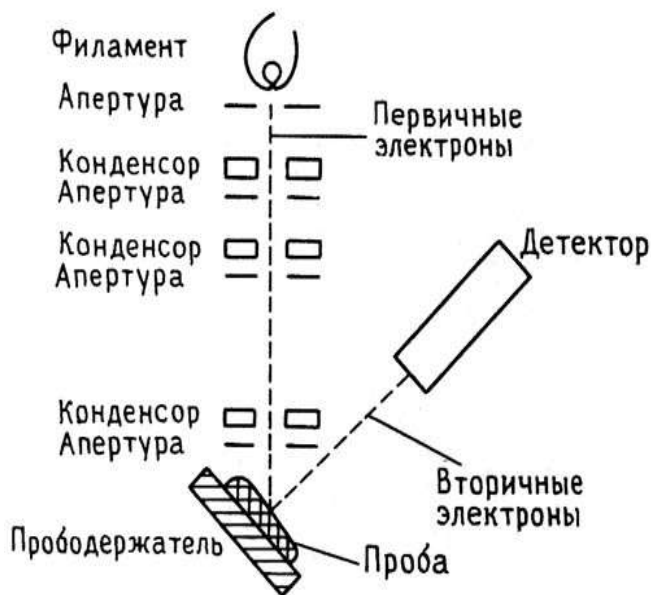


Рис. 2.. Принципиальная схема сканирующей электронной микроскопии

Узкий пучок электронов направляется на исследуемый образец. Эти электроны называются первичными и имеют высокую энергию - до 25 кВ. От поверхности образца отражаются вторичные низкоэнергетические электроны, которые выбиваются первичными из электронных оболочек атомов образца. Узкий пучок первичных электронов перемещают построчно по образцу, ощупывая (сканируя) его поверхность. Вторичные электроны улавливают, усиливают, преобразуют в электрический сигнал и реконструируют в изображение на экране.

Для получения лучшей контрастности поверхность образца подтягивают слоем металла (Cr, Pt, Au, Pd и др.). Иногда, если изучаемый материал неустойчив под действием электронного пучка, после покрытия металлом изучаемой поверхности, т.е. получения слепка (реплики), материал удаляют растворением и исследуют реплику.

Иногда для отверждения образца используют криометод, т.е. образец быстро замораживают жидким азотом, а лед сублимируют под вакуумом.

Среди трудностей, связанных с использованием электронной микроскопии для изучения пористой структуры мембран, необходимо указать на возможность изменения последней при высушивании и замораживании образцов, а также на сложность получения их ультратонких срезов, что приводит к неадекватности исследуемой структуры первоначальной. Полностью избежать указанных изменений, по всей

видимости, невозможно, поэтому электронная микроскопия, несмотря на очевидные достоинства, не может быть признана абсолютным и исчерпывающим методом анализа пористой структуры мембран.

2.Ртутная порометрия

Метод основан на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело, проникает в его поры лишь при воздействии внешнего давления. Объем жидкости, проникшей в поры, является функцией давления, что позволяет судить о распределении пор по размерам. Самой не смачивающей жидкостью является ртуть, поэтому ее и используют.

На рисунке 3. представлен типичный результат измерения.

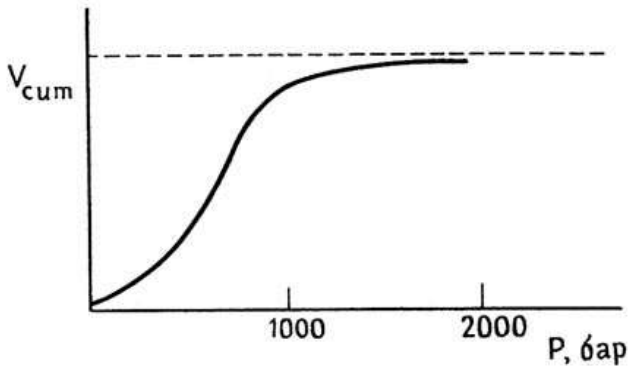


Рис. 3. Объем поглощенной ртути как функция приложенного давления

При низком давлении заполняются большие поры, затем все более мелкие согласно уравнению Лапласа. При достижении насыщения можно по кривой рассчитать и распределение пор по размерам.

3.Метод "точка пузырька"

Метод относится к группе транспортных и определяет только сквозные поры, в то время как предыдущие позволяли обнаружить и тупиковые, и даже замкнутые поры. Поэтому с его помощью можно характеризовать пористую структуру разделительного слоя мембраны, правда, только со стороны крупных пор.

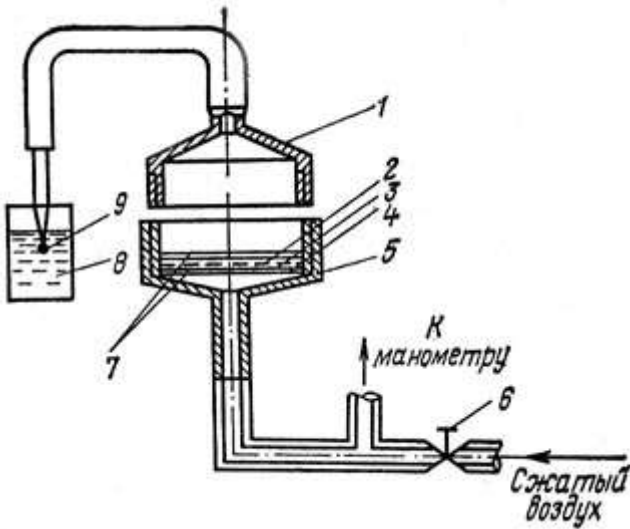


Рис. 4. Схема установки для определения максимального размера пор в мембране:

1-верхняя крышка; 2-металлическая сетка; 3-мембрана; 4-пористая подложка; 5-корпус ячейки; 6-регулирующий вентиль; 7-прокладки; 8-емкость с водой; 9-пузырек воздуха.

В измерительную ячейку помещают исследуемую мембрану и заливают слой жидкости высотой 3-5 мм, обычно воду. Затем начинают ступенчато повышать давление сжатого газа, регулируя его с помощью вентиля 6 и выдерживая 1-2 мин. на каждой ступени, до проскока первого пузырька 9 через мембрану. На рис.8.5. представлено изображение происходящего процесса.

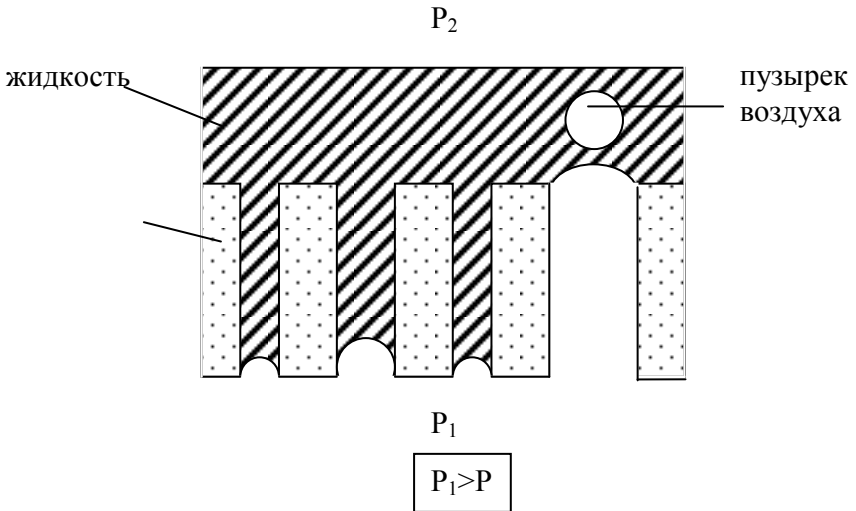


Рис. 5. Принцип метода "точка пузырька"

Для понижения давления иногда заменяют воду жидкостью с малым поверхностным натяжением, чаще всего изопропанолом, если в нем не набухает мембрана. Нетрудно убедиться, что для одного и того же значения точки пузырька рассчитанный размер пор в предположении их круглого сечения больше, чем для эллипсоподобного, что приводит к завышению размеров реальных пор, сечение которых ближе по форме к эллипсу.

Определенную погрешность в оценку размеров пор вносит и допущение об идеальной смачиваемости мембран ($\cos \theta = 1$). Тем не менее, доступность метода "точки пузырька" позволяет широко использовать его для первичной характеристики мембран и проверки их целостности. Иногда в каталогах дают коэффициент соотношения $\gamma_{\max}/\gamma_{\text{ср}}$, для оценки этим методом $\gamma_{\text{ср}}$.

4. Проточная порометрия

Перенос жидкости или газа через пористую среду связан с параметрами этой среды. Проточный метод измерения пористой структуры основан на зависимости удельной производительности от параметров пористости. Расчет основан на уравнении Пуазейля:

$$(3) \quad V = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta \delta}$$

Модель упрощена до представления мембраны как пористого тела с прямыми цилиндрическими порами. Реальность поры, т.е. ее извилистость, шероховатость, анизотропность, учитывается эмпирическими коэффициентами.

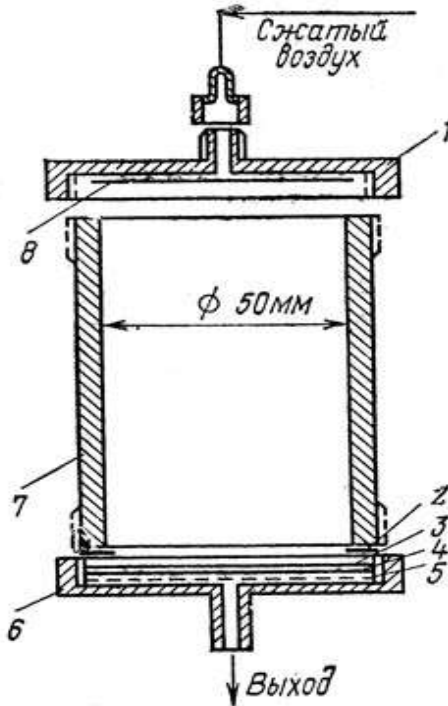


Рис 6. Ячейка для определения среднего размера пор в мембранах: 1- верхняя крышка;

2-уплотнительное кольцо; 3-мембрана; 4-пористая подложка;

5-сетка; 6-нижняя крышка;

7-корпус ячейки;

8-уплотнительная прокладка (резиновое кольцо)

Для стандартизации условий испытаний используют ячейки с постоянной площадью мембраны (рис. 6.). На дно нижней крышки 6 помещают металлическую сетку 5, затем подложку 4, испытываемую

мембрану 3, уплотнительное кольцо 2. Толщину мембраны предварительно измеряют микрометром. Регулируют давление сжатого воздуха и измеряют производительность образца по жидкости, заливаемой в ячейку.

Если бы поры в мембране были все одинаковы, мы имели бы графическую зависимость проницаемости от давления как на левой части рис.7. Сначала мембрана остается непроницаемой, поскольку для продавливания жидкости через любую пору необходимо некоторое давление. Величина P_{\min} определяется смачиваемостью мембраны жидкостью и размером самых больших пор.

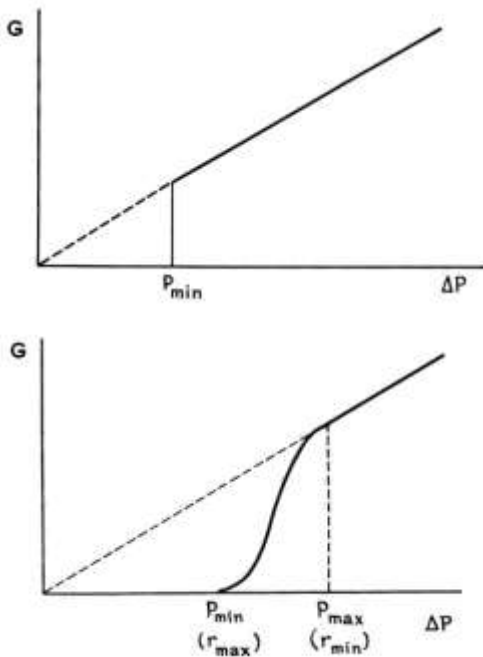


Рис. 7. Зависимость удельной производительности мембраны от приложенного давления для идеальной (слева) и реальной (справа) мембраны

В реальной мембране всегда существует некоторое распределение пор по размерам, поэтому кривая проницаемости сначала имеет S-образный участок, а затем линейный. Уравнение Пуазейля можно

записать для выражения количества жидкости, прошедшей через мембрану площадью S с числом пор N на единице площади за время t :

$$W = \frac{\pi r^4 \Delta P t S N}{8 \eta \delta} \quad (4)$$

В свою очередь $N = \sigma / \pi r^2$, где σ - общая пористость мембраны, отсюда

$$r = (8 \eta \delta W / \sigma \Delta P t S)^{1/2} = (8 \eta G / \sigma \Delta P)^{1/2} \quad (5)$$

Расчет, проведенный по данным линейного участка зависимости на рис. 7, даст величину среднего размера пор мембраны, что для мембран с узким распределением пор является достаточной характеристикой.

Принимаемые в методе допущения (о цилиндричности и неизвилистости пор, постоянстве сечения по всей длине отдельных пор, равенстве общей и эффективной, т.е. участвующей в транспорте жидкости, пористости мембраны) вносят определенные погрешности в оценку среднего размера пор ультрафильтрационных мембран. В частности, извилистость реальных пор приводит при расчетах к заниженным значениям их размеров. К заниженным результатам приводит и различие в общей и эффективной пористости мембран вследствие ориентационной упорядоченности пор.

К уменьшению величины эффективной пористости по сравнению со значениями, используемыми в расчетах, а, следовательно, и занижению результатов, приводит наличие в мембранах не участвующих в течении пристенных слоев связанной воды.

Толщина таких гидродинамически неподвижных слоев составляет примерно 1 нм и, следовательно, вклад этого фактора становится весьма ощутимым для сравнительно тонкопористых мембран. С другой стороны, асимметрия структуры мембраны приводит к завышенным значениям средних размеров пор. Это в определенной мере нивелирует их занижение вследствие неучета пристенных слоев воды, извилистости и ориентационной упорядоченности пор.

Итак, в реальной мембране существуют поры разного размера, поэтому зависимость G от ΔP на рисунке 4.67 имеет S-образный характер, т.е. по мере повышения давления в работу включаются все меньшие поры. Если проводить ступенчатое по ΔP исследование, то на каждый прирост ΔP наложится прирост в G (рисунк 8.).

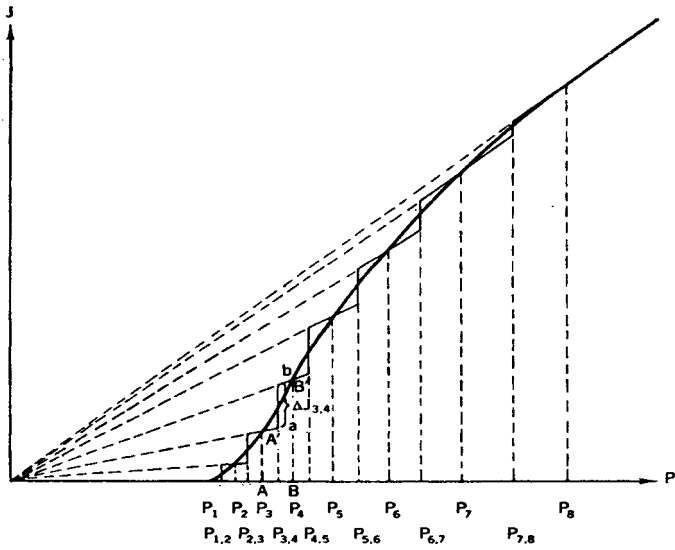


Рис. 8. Графическая дифференциация зависимости удельной производительности мембраны от приложенного давления

В расчете будем использовать модифицированные уравнения Пуазейля и Лапласа:

$$V_{i-j} = \frac{\pi \cdot r_{i-j}^4 \cdot t \cdot S \cdot N_{i-j}}{8 \eta \delta} \cdot P_j \quad (6)$$

$$P_j = 2\sigma / r_{i-j} \quad (7)$$

Из них получим расчетные выражения для r и N :

$$N_{i-j} = \frac{r \cdot \delta}{2\pi\sigma^4} \cdot P_j^3 \cdot \Delta G_{i-j} \quad (8)$$

$$r_{i-j} = 2\sigma / P_j \quad (9)$$

Расчет для каждого интервала $i-j$ эти две величины, получим информацию для построения зависимости $N_{i,j}$ для каждого интервала $r_{i,j}$ (рис. 9.).

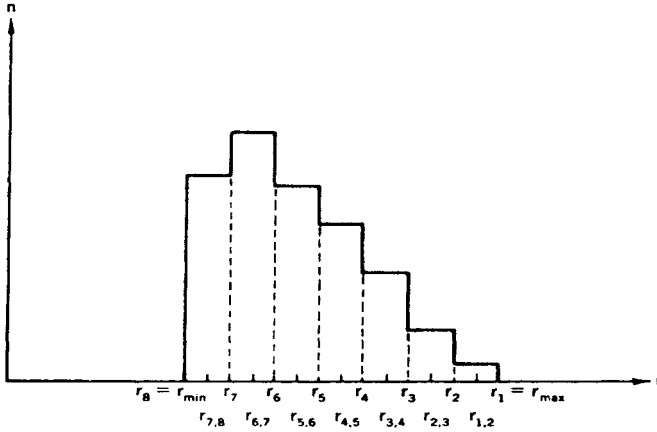


Рис. 9. Зависимость «количество пор – радиус пор», т.е. кривая распределения пор по размеру

Распределение пор по размеру является наиболее объективной характеристикой пористой мембраны.

Вопросы для подготовки студентов к практическому занятию:

1. Методы определения размера пор мембран
2. Проточная порометрия
3. Метод "точка пузырька"
4. Ртутная порометрия
5. Электронная микроскопия

Тема 3. Физико-механические характеристики мембран.

Толщина мембраны. Механическая прочность. Анизотропия мембран. Методы калибровки пористых мембран.

Теоретическая часть

1. Толщина мембраны

Толщина мембраны контролируется в процессе ее изготовления и определяется природой самого материала и условиями изготовления мембраны. Толщину готовой мембраны измеряют специальным прецизионным микрометром.

Толщина пленки, если она работает как мембрана, не влияет существенно на ее технологические свойства в баромембранных процессах при наличии анизотропии. Но она очень важна в диффузионных процессах, где анизотропии не создают. Толщина большинства пористых мембран находится в интервале 50-150 мкм. Трековые мембраны более тонкие - 50-100 мкм. Для сравнения, толщина фильтровальной бумаги Ватман № 1-180 мкм.

Как правило, после эксплуатации толщина полимерной мембраны уменьшается (усадка). Это происходит из-за необратимой через некоторое время деформации структуры. При этом меняются технологические свойства мембраны, в основном падает удельная производительность. Это нужно учитывать в расчетах и научных экспериментах. Желательно заранее проводить усадку мембран выдерживанием под давлением.

2. Механическая прочность

Количественной оценкой этого свойства является модуль или напряжение разрыва. Исследование образцов ведут на специальных разрывных машинах. При этом определяется и относительная упругая деформация. Кардинальным способом улучшения этой характеристики мембран является их армирование.

Иногда изучают стойкость мембран к двухосной деформации. Изучение проводят на приборах, принцип действия которых основан на растягивании газом или жидкостью резиновой перемычки, закрепленной по периметру вместе с исследуемым образцом. Прочность характеризуется либо давлением разрушения, либо прогибом до разрушения.

Часто определяют сопротивление раздиру - т.е. усилие, необходимое для разрыва предварительно надрезанного образца.

Очень важна стойкость материала к многократным деформациям. Метод оценки основан на определении числа циклов двойного изгиба с постоянной частотой и амплитудой до разрушения образца.

К сожалению, в проспектах механические свойства мембран не указывают, и, прежде всего, из-за отсутствия унификации методов и приборов.

3. Анизотропия мембран

Это свойство мембран оценивается степенью анизотропности (СА), т.е. отношением среднего размера пор на подложке и на разделительном слое. Грубо это можно оценить по размеру пятен красителя при прикосновении капилляра с красителем к обеим сторонам мембраны. У сильно анизотропных мембран $СА \gg 5$.

Методы калибровки пористых мембран

1. Калибровка по определению молекулярно-массового отсекаания (*cut-off*) мембран.

Под данным показателем подразумевается молекулярная масса вещества, на 90,95 или 99% задерживаемого мембраной. В качестве веществ-калибраторов используют глобулярные белки, гибкоцепные полимеры - полиэтиленгликоли, декстраны и поливинилпирролидон.

Естественно, вещества-калибраторы должны характеризоваться очень узким молекулярно-массовым распределением. В случае белков данное требование выполняется строго специфическими условиями их синтеза в живом организме. Для синтетических полимеров процесс фракционирования многоступенчат и сложен (гель-хроматография, ультрацентрифуги и т.п.). Поэтому вещества-калибраторы малодоступны технологам.

Иногда для калибровки используют смесевые калибраторы, тогда необходимо знать молекулярно-массовое распределение растворенной смеси в исходном растворе и в пермеате.

Основная трудность в сопоставлении задерживающих характеристик различных мембран состоит в том, что номинальные пределы ММО определяются в различных условиях и с использованием различных модельных веществ. Вместе с тем хорошо известно, что кроме соотношения размеров поры и частицы задерживающая способность существенно зависит и от многих других факторов, в том числе условий проведения экспериментов (рабочее давление, температура, гидродинамическая обстановка над мембраной), состава и коллоидно-химических характеристик разделяемого раствора, различного рода взаимодействий между поверхностью мембраны и растворенным веществом. Следовательно, пределы ММО мембраны, определенные с

использованием одного и того же калибровочного вещества, но в разных условиях, могут существенно отличаться, так же как и в случае одинаковых условий определений, но различных калибровочных веществ. Поэтому возникают проблемы стандартизации и оптимизации условий проведения калибровки и выбора соответствующих веществ.

Проблема – в наличии такого чистого вещества, оно очень дорого, в промышленном серийном производстве мембран его использовать нельзя.

Можно взять любое вещество или смесь стабильного состава (синтетическое или природное (ВМС) и определить его молекулярно-массовое распределение. По каждой фракции рассчитать или определить экспериментально R_i , а затем суммировать и узнать R_{Σ} по всему веществу для серии мембран с известным $M_{0,9}$.

Зависимость $R_z - M_{0,1}$ для серии мембран с определенной и постоянной дисперсией σ позволяет проводить калибровку любой мембраны этой серии по результатам одного эксперимента с неочищенным техническим полимером.

Определяем R_z (простым весовым методом) \rightarrow находим $M_{0,9}$
 \rightarrow строим КЗ по известному σ и по одной точке.

2. Калибровка по задержанию частиц определенного размера.

Продавливая через мембрану раствор, содержащий частицы определенного размера, можно по результатам задержания охарактеризовать размеры пор исследуемой мембраны. Обычно для этого используют суспензии латексов или растворы ВМС. Между молекулярной массой и размером частиц в растворе существует соотношение, которое иногда выражают уравнением Стокса:

$$r_s = 0,528M^{0.39} \quad (12)$$

В свою очередь размер частиц связан со средним размером пор и с наблюдаемой селективностью уравнением Ферри:

$$R = [\lambda (2 - \lambda)]^2 \quad (13)$$

где $\lambda = r_s/r_p$

Уравнение Ферри относится к сферическим частицам и порам, не учитывает возможной адсорбции частиц на материале мембраны, но, тем не менее, его можно использовать для первоначальной оценки мембран.

Соединяя уравнения Стокса и Ферри, можно получить характеристику мембраны в виде зависимости селективности R от молекулярной массы M , т.е. калибровочную кривую.

Вопросы для подготовки студентов к практическому занятию:

1. Физические характеристики мембран.
2. Толщина мембран.
3. Механическая прочность мембран.
4. Анизотропия мембран.
5. Методы калибровки пористых мембран.

Тема 4. Технологические свойства мембран.

Расчет удельной производительности (проницаемость) G . Расчет задерживающей способности R .

Теоретическая часть

Удельная производительность (проницаемость) G .

Эта характеристика измеряется в следующих единицах: $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$, $\text{моль}/\text{м}^2\text{с}$, $\text{м}^3/\text{м}^2\text{с}$, $\text{л}/\text{м}^2\text{ч}$ и т.д. Иногда пользуются коэффициентом проницаемости - K_G : $\text{кг}/\text{м}^2\text{с}$ Па, $\text{л}/\text{м}^2\text{ч}$ МПа.

Удельную производительность мембран определяют по стандартным растворам или по чистой воде на установке. Удельная производительность очень чувствительна к условиям проведения испытания, зависит от конструкции ячейки, от скорости раствора над мембраной, от материала и характеристик дренажной подложки. Для точного определения G часто целесообразно проводить испытания на реальных смесях, а не заниматься теоретическими разработками пересчета с одной системы на другую.

Удельная производительность зависит и от предварительной обработки мембран - промывки и особенно гидрофилизации (спиртами или растворами ПАВ).

Ресурс мембран определяется и происходящими в ней физическими и химическими изменениями. Физические изменения обусловлены деформациями мембраны под действием силовых нагрузок, прежде всего рабочего давления. Сжатие структуры усадки приводит к закрытию малых пор, сужению крупных пор и, соответственно, к падению производительности. Это явление называют еще ползучесть (крип) мембран.

Безусловно, усадка зависит от формы и материала мембраны и подложки. При неудачном решении мембрана может вовсе потерять производительность, наступает так называемый коллапс. Это часто происходит в полволоконных мембранах, когда сначала канал сужается, а потом смыкаются стенки. Поскольку там дренажа нет, то коллапса можно избежать, если правильно соотносить свойства материала мембраны, ее геометрические размеры и рабочее давление.

При прочих равных условиях усадка мембраны описывается логарифмической зависимостью:

$$\log G_{\tau} = \log G_0 + m \log \tau \quad (14)$$

где: m – коэффициент, зависящий от температуры и давления (рис.1).

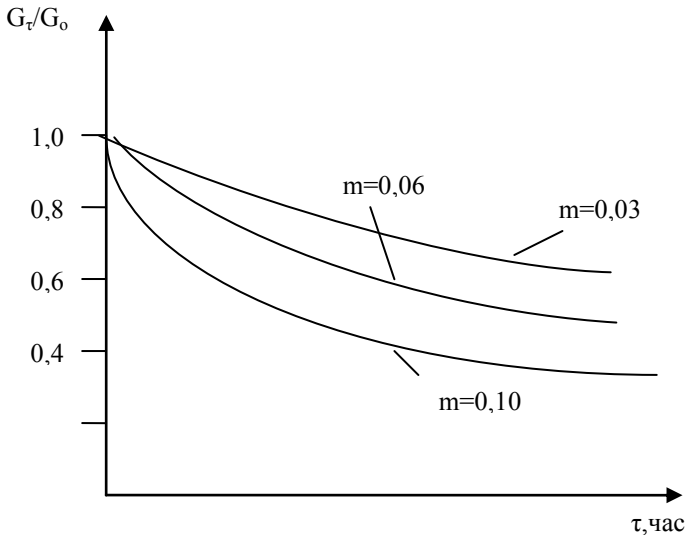


Рис.10. Изменение относительной проницаемости мембран из-за усадки при различных m .

Как правило, в начальный период происходит резкое, иногда довольно существенное падение производительности, а затем оно имеет плавный характер.

Изучив эти зависимости в начальный период, можно по ним прогнозировать изменение производительности на все время работы, если она будет зависеть только от усадки.

При снижении производительности за счет ползучести обычно происходит некоторое повышение селективности мембран. Компенсировать снижение производительности можно повышением рабочего давления, но не доводя его до коллапса мембран.

Все эти рассуждения относятся к полимерным мембранам, но не к мембранам с жесткой структурой.

Надо учесть, что усадка мембраны зависит от приложенного давления из-за сопротивления материала давлению. Иногда этим пользуются для введения количественной оценки усадки - коэффициента стабильности мембраны K_{CT} :

$$K_{CT} = \frac{G_{(P1)}}{G_{(P2)}} \quad (15)$$

Для жестких мембран

$$K_{CT} = \frac{G_{(P1)}}{G_{(P2)}} = \frac{\Delta P1 - \Delta \pi}{\Delta P2 - \Delta \pi} = \text{const} \quad (16)$$

Для полимерных мембран

$$K_{CT} = \frac{\Delta P1 - \Delta \pi}{\Delta P2 - \Delta \pi} \neq \text{const} \quad (17)$$

Общий срок службы мембран называется ресурс работы. Он зависит от загрязненности раствора, от химической стойкости мембран, но и от их усадки. Если усадка определяет ресурс работы, мембрану надо заменить на другой тип.

2. Задерживающая способность R

Для обратного осмоса стандартными условиями паспортизации мембран являются: раствор NaCl в воде, концентрация - 0,5%, давление - 50 атм (5 МПа). Усадка мембран не оказывает существенного влияния на R, но лучше измерять R после усадки.

$$R = \frac{C_0 - C_1}{C_0} 100\% \quad (18)$$

Для микрофильтрационных мембран возможно использование и других параметров. Тонкость фильтрования (ТФ) - способность задерживать частицы определенного размера. Можно говорить об абсолютной ТФ - это минимальный размер частиц, полностью задерживаемых мембраной. Можно о номинальной ТФ - это размер частиц, задерживаемых мембраной с определенной степенью (коэффициентом отсева).

Для многокомпонентных смесей можно использовать коэффициент разделения ϕ :

$$\phi = \frac{C_A^1 / C_B^1}{C_A^0 / C_B^0} \quad (19)$$

где индексы 0 и 1 относятся к исходной смеси и пермеату, соответственно.

Влияние концентрации разделяемого компонента на удельную производительность мембран

На процесс мембранного разделения водомасляных эмульсий влияют такие факторы как температура жидкости, рабочее давление, водородный показатель, свойства мембраны, состав и концентрация компонентов в эмульсии. Так как основным компонентом в составе водомасляной эмульсии являются углеводороды, их содержание оказывает прямое воздействие на удельную производительность мембран.

В таблице 1 представлены характеристики мембранных элементов.

Таблица 1 – Характеристика мембранных элементов

Марка мембраны	ЭМУ 45-300	ЭМН 45-300
Процесс фильтрации	УФ	НФ
Тип мембранного элемента	Рулонный	
Площадь мембраны, м ²	0,12	0,12
Материал мембраны	Полисульфонамид	
Диаметр пор, мкм	0,02-0,05	0,001
Диаметр модуля, мм	45	45
Рабочее давление, МПа	0,2-0,5	0,3-0,6
Уд. производительность, дм ³ /м ² ·ч	208	75

Процесс мембранного разделения эмульсии провели по схеме представленной на рисунке 11.

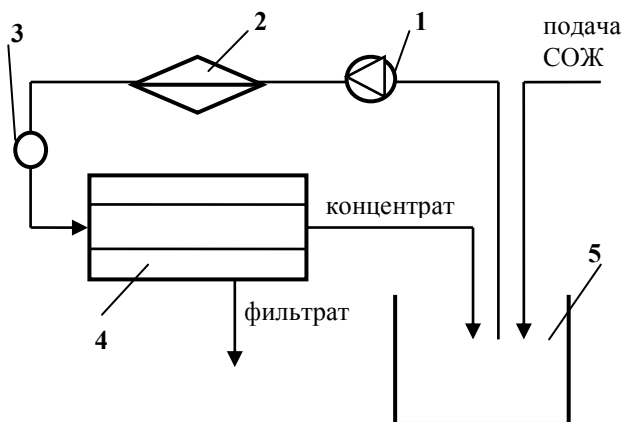


Рис. 11 – Принципиальная схема мембранного разделения водомасляной эмульсии.

Исходная отработанная СОЖ, содержащая в качестве примесей взвешенные частицы, эмульгированные углеводороды и ПАВы, насосом (1) из емкости (5) подается в микрофильтр (2) для удаления взвешенных частиц, далее в мембранный модуль (ультрафильтрация) (4). Под действием рабочего давления происходит разделение потока на две части: частично очищенный от загрязнений фильтрат, который собирается в приемную емкость, и концентрат, который постоянно возвращается в исходную емкость (5). В процессе работы происходит постепенное концентрирование примесей до максимально возможных значений. Давление регистрируется манометром (3). В качестве микрофильтра использовали вспененный полипропилен с размером пор 10 мкм. Процесс нанофильтрации аналогичен процессу ультрафильтрации, отсутствует только микрофильтр.

Условия процесса мембранного разделения эмульсии: температура жидкости 24-25 °С, давление на входе – 0,4 МПа для ультрафильтрации и 0,6 МПа для нанофильтрации. В качестве начальной точки отсчета удельной производительности была взята производительность по дистиллированной воде, которая составляет для мембраны ультрафильтрации 208 $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$, и 75 $\text{дм}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$ для мембраны нанофильтрации при $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

Графики, характеризующие зависимости удельной производительности УФ и НФ мембран от концентрации НП, приведены на рис. 12 и 13.

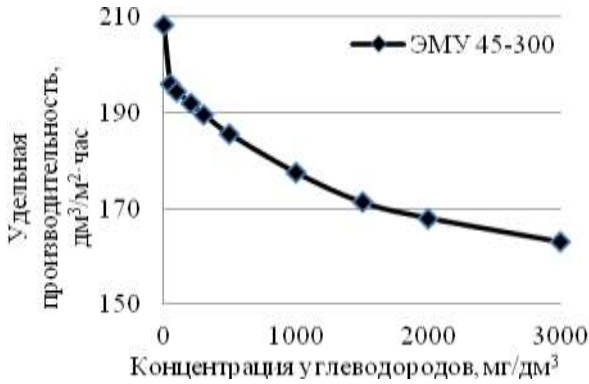


Рис. 12 – Зависимость производительности УФ мембраны марки «ЭМУ 45-300» от концентрации углеводородов

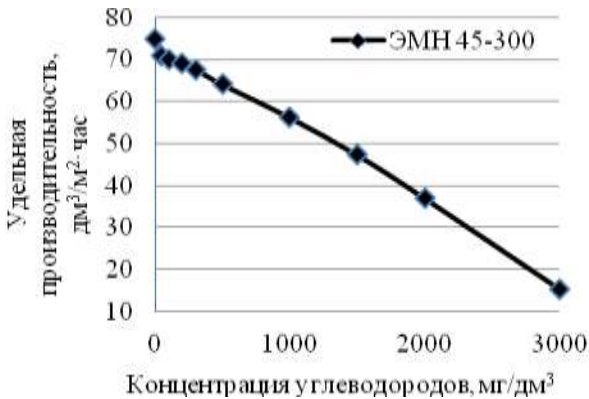


Рис. 13 – Зависимость производительности НФ мембраны марки «ЭМН 45-300» от концентрации углеводородов

Исследовано влияние концентрации углеводородов на удельную производительность УФ и НФ мембран. По данным, приведенным на рис. 12 и 13, можно заметить, что с увеличением концентрации углеводородов в эмульсии происходит непрерывное уменьшение удельной производительности мембраны, связанное с увеличением вязкости жидкости. При увеличении концентрации углеводородов в эмульсии до 3 г/дм³ удельная производительность УФ мембраны снизилась в 1,3 раза, а у НФ мембраны – снизилась в 4,9 раза.

Уменьшение удельной производительности мембран с ростом концентрации углеводов вызвано, по-видимому, явлением концентрационной поляризации, т.е. образованием при мембранном слое осадка и увеличением его толщины за счет повышения концентрации эмульсии и увеличивающейся вязкости. Вследствие этого, уменьшается снос вещества параллельно мембране и появляется дополнительное сопротивление примембранного слоя.

Основным способом, снижающим загрязнение мембран и увеличивающим продолжительность их работы, является предварительная подготовка исходного раствора. Необходимо провести предварительную очистку сточных вод от свободных масел перед подачей на ультрафильтрацию другими методами, такими как отстаивание, микрофильтрация. Также при снижении удельной производительности мембран необходимо промыть мембранный элемент моющим раствором [1].

Задача №1

Расчет задерживающей способности R.

Рассчитайте задерживающую способность рулонной полисульфонамидной мембраны в процессе ультрафильтрационного разделения сточной воды от нефтепродуктов:

Таблица 2. Данные для расчета показателя R

№ варианта	Исходная концентрация нефтепродуктов, C_0 мг/дм ³	Концентрация нефтепродуктов после фильтрации, C мг/дм ³
1	573,3	51,2
2	10052,0	2143,0
3	28,4	3,1
4	125,2	9,2
5	77,8	6,4
6	3,1	0,6
7	5342	1562
8	513	74
9	210	10,1
10	0,91	0,05
11	42311	5321
12	1,55	0,10

Задача №2**Расчет удельная производительности плоских круглых мембранных элементов, G (дм³/м²ч)**

Рассчитайте удельная производительности плоских круглых мембранных элементов в процессе ультрафильтрационного разделения сточной воды от нефтепродуктов:

Таблица 2. Данные для расчета показателя G

№ варианта	Диаметр мембраны d, м	Объем фильтрата, дм ³	Время мембранного разделения, Δ T, час
1	0,1	12	1
2	0,03	6	1,1
3	0,05	17	1,5
4	0,12	20	1
5	0,5	14	1,2
6	1,0	11	1,3
7	1,2	5	1,7
8	0,3	10	2
9	0,7	25	1
10	1,5	50	5
11	0,9	30	8
12	2,0	150	3

Тема 5. Технологические приемы осуществления мембранных процессов разделения

Диафильтрация. Мицеллярно-усиленная ультрафильтрация. Мембранный реактор.

Теоретическая часть

Диафильтрация

Диафильтрацией называют такой способ проведения баромембранного процесса разделения многокомпонентного раствора, когда одновременно с выводом пермеата в исходный раствор добавляют чистый растворитель. Схема процесса с диафильтрацией представлена на рисунке 14.

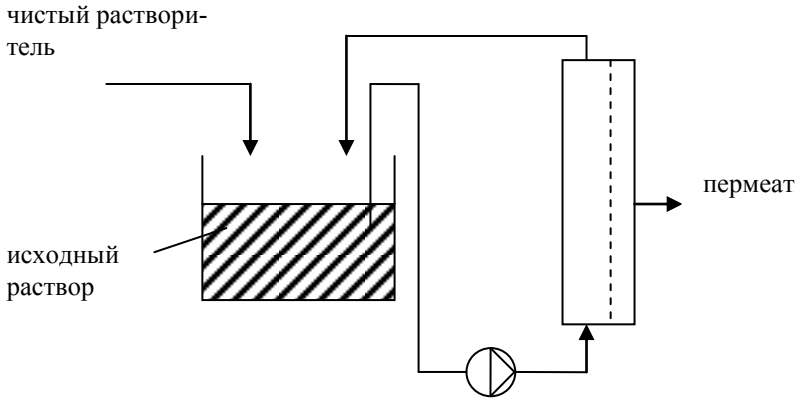


Рис. 14. Схема мембранного процесса разделения с диафильтрацией

Исходный раствор, содержащий два компонента А и В, по которым задерживающие способности мембраны резко различаются ($R_A \gg R_B$), постоянно прокачивается через мембранный аппарат. Пермеат, содержащий компонент В, выводится из установки, а концентрат, обогащенный по компоненту А, возвращается в емкость исходного раствора. В нее же добавляется чистая вода в количестве, равном количеству выведенного пермеата. Это позволяет гораздо эффективнее освободить компонент А от компонента В.

Для достижения равнозначного результата непрерывный процесс требует меньшего количества растворителя, чем периодический, но большего количества мембранных аппаратов. Поскольку $R_A \neq 1$ и $R_B \neq 0$, расчет процесса диафильтрации усложняется.

Мицеллярно-усиленная ультрафильтрация

В этом технологическом приеме для увеличения эффективности разделения многокомпонентных смесей используют различия в химических свойствах компонентов. Метод основан на переводе растворенных низкомолекулярных компонентов в новое ассоциированное молекулярное или коллоидное состояние с последующим отделением ассоциированной формы на крупнопористой мембране.

Перевод в ассоциированное состояние проводят реагентами, которые вступают в различные химические реакции с целевыми компонентами раствора, поэтому процесс иногда называют «реагентная ультрафильтрация».

Ассоциирование, т.е. кардинальное укрупнение частиц целевого компонента, можно осуществить несколькими способами:

1. Добавление в раствор водонерастворимого органического соединения, которое по механизму экстракции взаимодействует с нужным компонентом. Образуется микроэмульсия, которая далее разделяется на мембране с выполнением соответствующих требований.

2. Добавление в раствор водорастворимых полиэлектролитов с такими функциональными группами, которые способны по механизму ионного обмена, комплексообразования и т.п. присоединить к себе нужные компоненты. Образуется комплексное соединение большой молекулярной массы (см.рис.15).

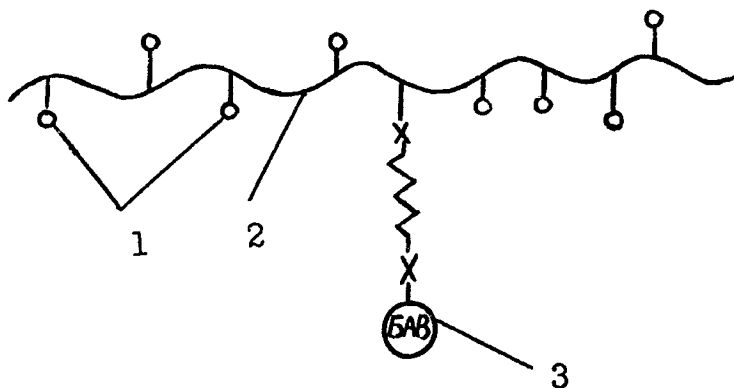


Рис.15. Структура комплексной молекулы функционально активного полиэлектролита с присоединенным целевым компонентом:

1 – функциональные группы полиэлектролита; 2 – основная цепь молекулы полимера;

3 – молекула целевого компонента

Раствор остается гомогенным, разделение осуществляют по закономерностям ультрафильтрации растворов ВМС. В процессе разделения очень эффективным является применение диафильтрации. После разделения возможна обратная реакция отсоединения целевого компонента от полиэлектролита и повторное разделение на ультрафильтрационной мембране. Тогда возникает возможность многократного использования полиэлектролита.

При использовании 2-го варианта надо учитывать проблемы гель-поляризации, которые осложняют также и прохождение остающихся неассоциированными нецелевых компонентов через мембрану, задерживающая способность которой по этим компонентам должна быть минимальной. Основным параметром, определяющим эффективность метода, является избирательность и полнота химической реакции связывания полиэлектролитом низкомолекулярного целевого компонента. Например, для иона йода идеальным партнером является крахмал.

3. Добавление в раствор свежеприготовленного золя, на частицах которого за счет физической адсорбции связывается нужный компонент.

4. Перевод растворенных ионных частиц компонента сначала в молекулярную, а затем в коллоидную форму при их гидролизе в результате добавления в раствор щелочи. В отличие от чисто осадительных процедур расход щелочи снижается в несколько раз до стехиометрического.

5. Добавление в раствор химических реагентов, при взаимодействии с которыми нужный компонент переводится в нерастворимую форму. Образование осадка должно быть остановлено на стадии формирования коллоидной фазы.

При использовании 4 и 5 вариантов учитывают закономерности процесса образования осадков. Известно, что это происходит при пересыщении системы и процесс можно разделить на четыре этапа: 1 – образование молекул будущего осадка; 2 – образование зародышей критического размера; 3 – рост частиц вокруг зародышей; 4 – осаждение хлопьев и старение осадка. Все эти четыре этапа происходят на фоне и по причине постоянно растущей концентрации реагентов. Остановить процесс на этапе коллоидной фазы, т.е. на втором, можно прекращением добавления реагентов, а, значит, существенным снижением их потребности.

Мембранный реактор

Концепция мембранного реактора заключается в следующем: при проведении большинства химических реакций скорость накопле-

ния продукта постоянно падает и превращается в нуль при достижении системой равновесия. Накапливающийся продукт инициирует и постоянно ускоряет обратную реакцию, при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны. Если из системы выводить продукт, можно добиться полной конверсии сырья и сохранить высокую начальную производительность процесса. Вывести продукт из реакционной среды проще всего с помощью полупроницаемой мембраны.

На рисунке 16 представлены два варианта мембранного реактора – со встроенной в реактор мембраной (а) и с вынесенным мембранным аппаратом (б).

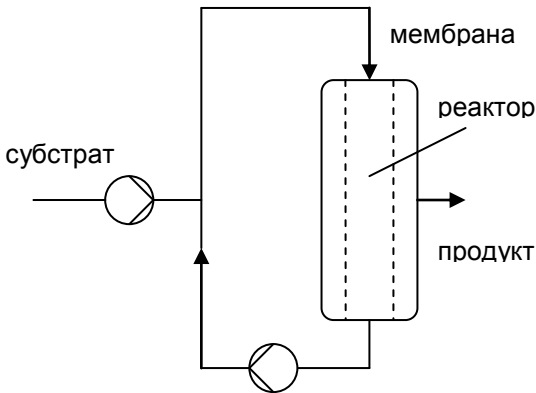


Рис.16. Принципиальные схемы мембранных реакторов со встроенной мембраной

Для реализации концепции мембранного реактора необходимо, чтобы мембрана легко пропускала продукт, но задерживала исходные реагирующие компоненты. Это ограничивает перечень процессов. Наиболее успешно концепция развивается в биотехнологии, где протекают процессы ферментативного и микробного катализа.

Вопросы для подготовки студентов к практическому занятию:

1. Технологические приемы осуществления мембранных процессов разделения.
2. Диафильтрация.
3. Мицеллярно-усиленная ультрафильтрация.
4. Мембранный реактор.

Тема 6 Рынок мембранных технологий

Опреснение соленых вод. Получение сверхчистой воды. Переработка промышленных отходов. Биотехнология. Пищевая промышленность. Медицина. Первапорация. Разделение газовых смесей.

Теоретическая часть

Если исследовать рынок, беря за основу мембранные процессы, то он хорошо иллюстрируется диаграммой, представленной на рисунке 17.

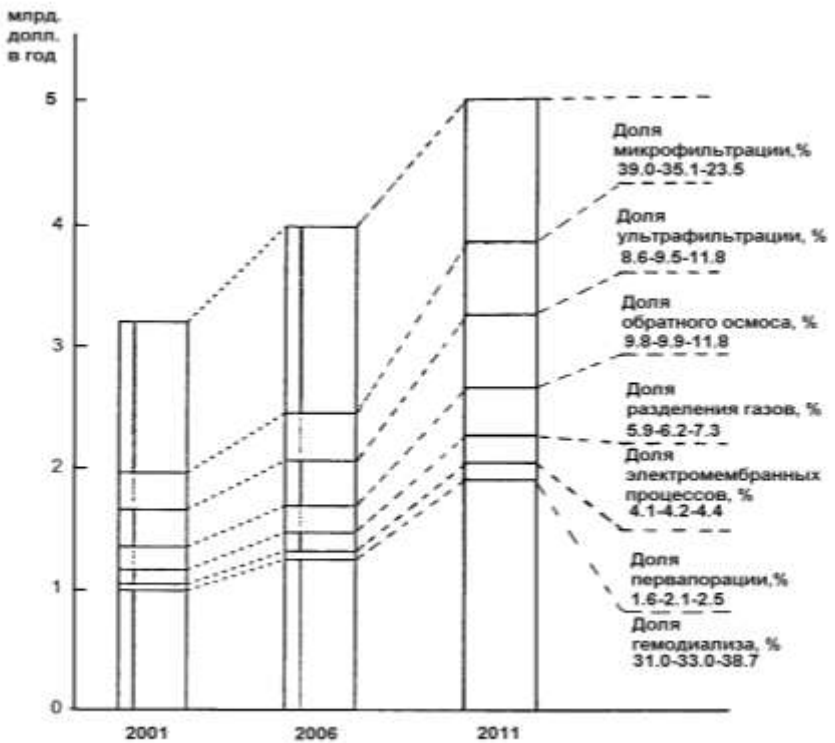


Рис.17. Существующая и прогнозируемая рыночная конъюнктура мембранных процессов

Намечается и абсолютный, и относительный рост всех мембранных процессов, за исключением микрофильтрации. Это можно

объяснить тем, что микрофильтрация в основном является вспомогательным процессом для предварительной очистки растворов, с ней конкурируют тонкие фильтры зернистого слоя, которые легче регенерировать, а также новые фильтровальные материалы типа металлических сеток.

Перспективы роста любого продукта на рынке обусловлены глубиной научной и технической разработки и проявляемыми преимуществами перед конкурентным продуктом. С этой точки зрения линию жизни любого продукта, в том числе и технологического процесса с использованием мембран, можно разбить на несколько стадий.

Как правило, далее следует спад продаж из-за появления нового лучшего продукта, хотя есть примеры очень большой продолжительности жизни продукта, особенно если фирмы-производители не жалеют средств на его усовершенствование и модернизацию.

С этой точки зрения рассмотрим некоторые традиционные и перспективные мембранные продукты, т.е. технологии с использованием мембранных процессов разделения.

Опреснение соленых вод

Рост населения и нехватка воды ведут к растущей потребности в новых источниках питьевой воды. По прогнозам Всемирной метеорологической организации к 2025 году больше 1 млрд. человек столкнется с критической нехваткой воды. Вода морей и океанов – это неограниченный источник. Мембранная технология может стать универсальным способом добычи питьевой воды. Если говорить об обратном осмосе или электродиализе для этих целей, то по линии жизни они находятся на 4 стадии, но тормозит их дальнейшее продвижение высокая получающаяся себестоимость опресненной воды.

Кроме того, работающие опреснительные заводы столкнулись с проблемой засоления районов водозабора из-за сброса образующихся концентратов. Возникла новая задача – комплексная переработка соленых вод с получением нескольких продуктов. Например, из морской воды можно получить:

- различные соединения магния (хлориды, сульфаты, оксиды), которые в свою очередь являются сырьем для выработки металлического магния. Область его применения широка – в металлургии для производства сплавов, в сельском хозяйстве как добавка к удобрениям и кормам, в химии, фармацевтике, производстве строительных материалов и т.п. Металлический магний и его соединения являются биржевым товаром;

- калийные соли, которые являются химическим удобрением;

- поваренная соль пищевого качества. Уже сегодня третья часть продукта производится из морской воды. Из самой соли электролизом и электродиализом получают металлический натрий, едкий натр, соляную кислоту и чистый хлор;

- гипс как строительный материал;

- соединения брома, основными потребителями которого являются производства негорючих пластических масс, производства бромцинка элементов питания (батареек), производства компонентов для глубинного бурения.

Вот этот новый продукт – комплексная технология – находится на первой стадии.

Получение сверхчистой воды

Потребителями такой воды являются электронная промышленность, теплоэнергетика, медицина и фармацевтика. Уровень развития мембранной технологии здесь очень высок, можно оценить его пятой стадией. Источником продукта обычно является водопроводная вода или вода пресных водоемов.

Переработка промышленных отходов

По причине огромного разнообразия таких объектов и индивидуального состава каждого объекта типовых решений не существует. Однако общее требование к этой проблеме следующее – максимальная локализация очистных установок на местах образования стоков для возврата и очищенной воды, и ценных компонентов в повторное использование. Главное преимущество мембранных процессов разделения перед любой другой технологией – безреагентность, что и позволяет удовлетворить это требование.

Уровень развития этой проблемы – вторая стадия, но все ужесточающиеся требования экологических служб заставляют производителей вкладывать деньги в собственные очистные сооружения, что дает перспективы быстрого продвижения продукта. Уже сегодня в РФ стоимость сброса в канализацию 1 м^3 промышленных стоков равна стоимости 1 м^3 свежей воды, и то лишь при условии не превышения нормативов содержания в воде загрязняющих компонентов. Это уже сейчас вызывает ажиотажный спрос на рынке этого продукта.

Переработка стоков, содержащих эмульгированные нефтепродукты. К этому типу стоков относятся – ливневые стоки, отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), стоки автомоек, отработанные моющие растворы ремонтных, гальванических, покрасочных и т.п. предприятий и цехов. Основная технологическая идея очистных установок для этих стоков представлена на рис. 18.

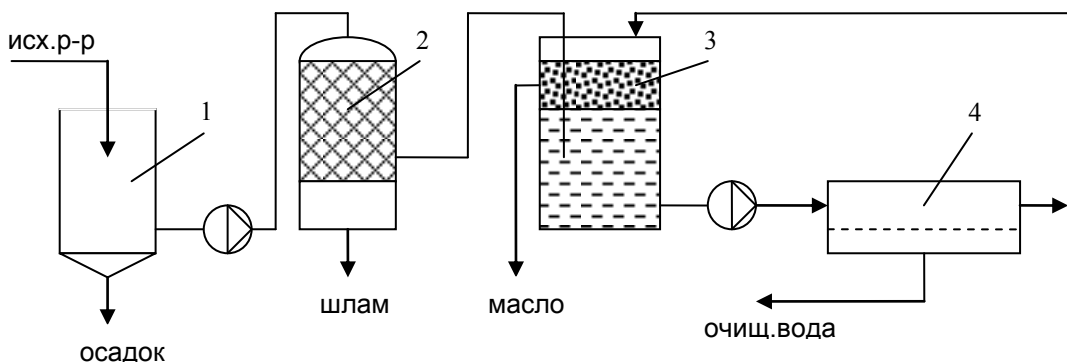


Рис.18. Принципиальная технологическая схема очистки масляных эмульсий:

1 – отстойник; 2 – механический фильтр; 3 – сборник-разделитель; 4 – мембранный аппарат

Часто в исходном растворе содержится крупнозернистая твердая фаза – песок, металлические и полимерные частицы. Они удаляются в отстойнике 1 в виде осадка, а жидкая фаза поступает на механический фильтр 2, где освобождается от взвешенных и коллоидных частиц твердых загрязнений. Фильтрат поступает в сборник-разделитель 3, откуда подается в мембранный аппарат 4. Требования к мембране – ультрафильтрационная мембрана из сильно гидрофильного материала. При гарантированной высокой линейной скорости жидкости происходит выделение пермеата, который может быть отправлен обратно в производство, и возвращение концентрата в сборник 3. В нем постепенно повышается концентрация масла до состояния, когда оно из эмульсии переходит в сплошную фазу-слой нефтепродуктов на поверхности воды. Этот слой удаляется и обычно поступает на сжигание.

Стоки, содержащие ионы тяжелых металлов. К этому типу относятся промывные воды гальванических производств, шахтные воды, жидкие радиоактивные отходы. Особенностью этих стоков является относительно низкая концентрация токсичных компонентов на фоне высокого содержания нейтральных солей. Например, в гальванических отходах при 500 мг/л хлоридов Na^+ и Ca^{2+} содержится 10-50 мг/л одного из ионов Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и др. В жидких радиоактивных отходах содержание Cs^{137} , Co^{60} , Sr^{90} или U^{237} вообще не может быть измерено в массовых единицах. Для таких многокомпонентных отходов идеальным является технологический прием – мицеллярно-

усиленная ультрафильтрация. Процесс можно проводить по той же технологической схеме (рис.6.8), надо только в сборник 3 дозировать тщательно подобранный ассоциирующий реагент. Обычно процесс проходит в периодическом режиме, когда после длительного этапа накопления концентрата в сборнике до предельно возможного уровня его сразу весь передают на последующую переработку – выделение металлов или подготовку к длительному хранению.

Стоки, содержащие ПАВ. Такие стоки образуются при стирке одежды, после любых процессов мойки оборудования и изделий. Они содержат растворенные поверхностно-активные вещества и различные загрязнения, которые отмылись с твердых поверхностей. Спецификой этих стоков являются следующие обстоятельства:

- ПАВ – это низкомолекулярные соединения, М.м. ~ 300;
- отмываемые загрязнения, как правило, - это высокомолекулярные и коллоидные частицы – белки, полисахариды, микроорганизмы, жиры, нефтепродукты, оксиды металлов и т.д.;
- роль ПАВ в процессе мойки и стирки – снизить поверхностное натяжение воды, чтобы облегчить либо растворение молекул загрязнений в воде, либо переход их в воду в виде эмульсий и взвесей.

Благодаря разделительным свойствам мембран возникает уникальная возможность почти полностью вернуть ПАВ на повторное использование (рис.19).

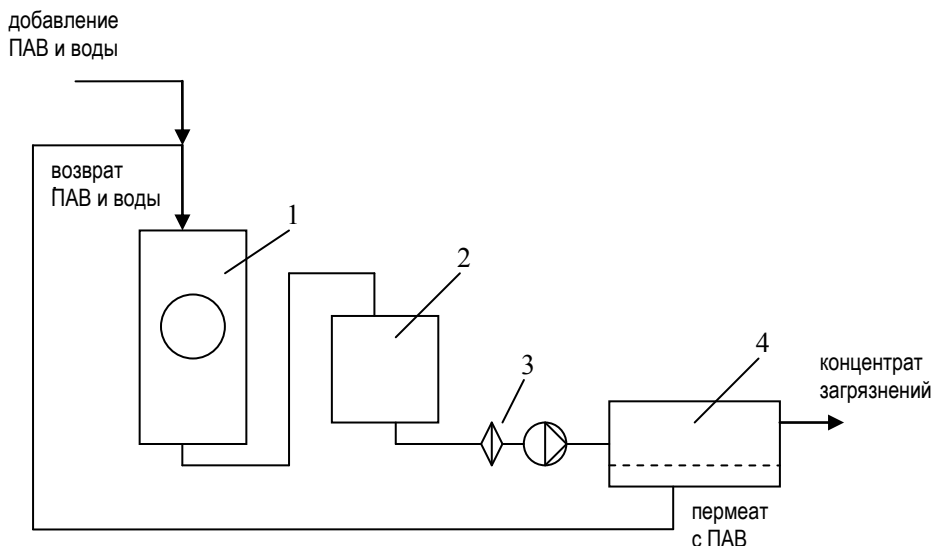


Рис.19. Принципиальная схема переработки моющих растворов:

1 – стиральная машина; 2 – емкость; 3 – механический фильтр; 4 – мембранный аппарат

Раствор после стирки в машине 1 собирается в емкости 2, где производится его подготовка к разделению. На механическом фильтре 3 из раствора выделяются крупные твердые частицы, в мембранном аппарате образуется пермеат с той же концентрацией ПАВ, что и в сбросном растворе, но освобожденный от всех видов загрязнений. Расход концентрата может быть доведен до 0,5-1,0% от начального.

Стоки, содержащие белковые соединения. Эти стоки образуются в перерабатывающей и биотехнологической промышленности: сыворотка после выделения творога и сыра; бульоны после варки рыбы при производстве рыбной муки; культуральные жидкости после выделения из них продуктов микробного синтеза, барда после отгонки спирта из бражки. Особенностью этих стоков являются следующие обстоятельства:

- белковые соединения имеют очень большую молекулярную массу ($M.м. > 20000$), но концентрация их в стоках низка для того, чтобы выделять их денатурацией – нагреванием, высаливанием или коагуляцией нерастворителями;
- все белки являются ценной пищевой или кормовой добавкой;
- как правило, остальные компоненты стоков – органические и минеральные соединения – имеют малые молекулярные массы.

Особенно замечательным примером является переработка сточных вод сыроваренных заводов. Сыр представляет собой денатурированный молочный белок – казеин, который практически полностью утилизируется. Но параллельно с казеином в молоке находятся так называемые сывороточные белки, пищевая ценность которых гораздо выше, чем у казеина. Они остаются в растворе, т.е. в сыворотке, и до появления мембранных процессов весь поток целиком сбрасывался в канализацию. Сегодня сывороточные белки улавливаются в ультрафильтрационном концентрате и служат для изготовления специальных продуктов питания.

В пермеате ультрафильтрации содержится лактоза-молочный сахар, которую концентрируют обратным осмосом, сушат и используют в кондитерской промышленности.

Биотехнология

Биотехнологией называют сегодня производство огромного количества различных органических соединений – от спирта до антибиотиков – из простых веществ-субстратов, как правило, углеводов, с помощью биологических катализаторов-ферментов. Ферменты могут быть выделены, очищены, и тогда мы говорим о биоорганическом син-

тезе, но они могут находиться в составе живых микроорганизмов, и тогда мы говорим о микробиологическом синтезе.

Биотехнология развивается невероятно быстро и может вообще перевернуть наше представление о цивилизации. В технологических схемах этих производств всегда есть три стадии: ферментация (синтез продукта) – разделение реакционной среды (отделение биомассы микроорганизмов) – очистка и выделение продукта из культуральной жидкости. При блестящих результатах на первой стадии весь прогресс биотехнологии затормозился барьером третьей стадии. Проблема в том, что большинство продуктов не переносит традиционных методов очистки, которые используются в химической промышленности. Мембранные технологии здесь – наилучшие.

Уровень развития такого сочетания – мембранной и биотехнологии соответствует 3 стадии, разработка мембранных биореакторов – на 1 стадии.

На вспомогательных стадиях очень важна «холодная» (мембранная) стерилизация как питания, так и полученных продуктов. Стерилизующие мембраны должны иметь очень узкое распределение пор по размерам, поскольку надо достичь степени стерилизации 10^{10} - 10^{15} . К сожалению, гарантирующих стерилизующих мембран пока не существует.

Пищевая промышленность

Мембранные процессы в пищевой промышленности служат в основном для повышения качества продуктов. Проблемами здесь являются усиленные поляризационные явления на мембранах и затруднения с тепловой стерилизацией оборудования. Тем не менее имеются наглядные примеры успешного использования мембран, хотя пик развития этой отрасли еще впереди. На линии жизни – начало третьей стадии.

Виноделие. Осветление красных и особенно белых сухих вин – наиболее успешный пример. Практически все ординарные вина Европы после ферментации очищаются на керамических микрофильтрационных мембранах. Неправильный выбор мембраны может привести к «обдирке» вина – потере им цветовых и вкусовых параметров.

Кроме этого основного применения мембранные процессы используются:

- для концентрирования виноградного сусла обратным осмосом;
- для концентрирования готового вина обратным осмосом;
- для стабилизации вина (снижения обсемененности) микрофильтрацией.

Консервирование соков. Большинство прозрачных соков проходят сегодня стадию «придания блеска», т.е. достижения прозрачности на керамических УФ мембранах. Проблема в том, что после пресса сок содержит волокна клетчатки, пектины, белки, крахмал, обуславливающие его мутность. Традиционный способ осветления – отстаивание, процесс очень медленный и связанный с большими потерями продукта. Ультрафильтрация снижает потери до 3% и позволяет отказаться от громоздких отстойников.

Поскольку заготовка сока – процесс сезонный, его концентрируют для длительного хранения, затем постепенно отбирают, разбавляют водой и разливают в тару. Вместо вакуум-выпарки начинают использовать обратный осмос, который показывает отличные результаты – сохраняется в концентрате 97-99% всех растворенных веществ и до 90% вкусовых легколетучих компонентов, что невозможно достичь вакуум-выпариванием.

Переработка молока. В молочной промышленности мембранная технология развивается очень интенсивно, ее можно оценить 4-ой стадией. Связано это с тем, что только мембрана позволяет сохранить сывороточные белки в различных продуктах. Практически везде вместо цельного молока стараются использовать его УФ-концентраты, которые в большой степени освобождены от кальциевых солей и лактозы. Это существенно улучшает реологические и вкусовые качества сыров, творога, сметаны и т.д. Очень важно также то, что увеличение вдвое концентрации белка означает удвоение мощности того же завода по сыру. На УФ установках с керамическими мембранами получают готовые жидкие твороги высокой питательной ценности.

УФ обработка цельного молока в режиме диафильтрации позволяет получить безлактозное молоко, что очень важно для большинства взрослых людей, организм которых не воспринимает лактозу.

УФ концентрирование обезжиренного молока позволяет получить прекрасное сырье для йогуртов, где необходимо повышенное содержание белка.

Большие перспективы имеет концентрирование цельного и обезжиренного молока обратным осмосом. В первом случае получают концентраты, которые гораздо дешевле упарить для получения сгущенки или высушить для молочного порошка. Во втором случае концентраты используются для производства низкожирного мороженого и сухого казеина.

Производство сахара. После варки сырья образуются сахарные сиропы, которые перед кристаллизацией сахара проходят очистку на ультрафильтрационных мембранах. Достигается абсолютная белизна продукта. Обратный осмос используют для предварительного концентрирования сиропа.

Очистка жидких продуктов. Очистке на мембранах подвергают уксус, растворы глюкозы, водку после адсорбционной очистки на активированном угле, пиво после стадии брожения, минеральную воду после выхода ее из скважин.

Переработка яичного белка. Взглянем на таблицу 10.1, где представлены компоненты куриного яйца.

Таблица 10.1 Содержание основных компонентов в курином яйце

Фракция	Общее содержание сухих веществ, %	Протеин, %	Жир, %	Зола, %
Белковая	11,5	10,5	0,03	0,5
Желтковая	52,0	17,5	32,5	0,2
Меланж	25,0	12,5	11,0	0,4

Молекулярная масса протеинов в яйце – от 20 000 до 900 000 дальтон. Они очень легко денатурируют при нагревании – уже при 57°C и не выдерживают механического воздействия. Поэтому ОО концентрирование белковой фракции и затем распылительная сушка дают качественный протеиновый порошок. Обычно предварительное концентрирование доводят до 20%, и тогда на сушке получают гораздо более плотный порошок – не 4 г/л, а 400 г/л.

Такие же работы ведутся на меланже, но благодаря большому содержанию жира процесс ведут на УФ мембранах.

Медицина

В медицине мембранные технологии оказались наиболее продвинутыми по причине того, что многие органы человека работают по принципу мембранного разделения – почки, печень, легкие. Хотя попытки воссоздать биологические мембраны пока не привели к заметным успехам, тем не менее, на синтетических мембранах созданы устройства, помогающие миллионам болеющих людей. Все эти методы относятся к так называемой эфферентной терапии, суть которой – в выведении из организма патологических продуктов, появляющихся в результате болезни. Сопровождается заболевание нарушением иммунитета, т.е. системы самозащиты, в организме больного начинается и постоянно усиливается «токсический пресс». Если его не остановить, то лечение только медикаментозной стимуляцией, т.е. лекарствами, затруднено или невозможно. На ликвидацию «токсического пресса» через выведение из организма патологических веществ и санацию (очистку) внутренней среды и направлены методы эфферентной терапии. Под патологическими веществами медики подразумевают не только токсичные вещества экзо- и эндогенного происхождения, но и

естественные метаболиты, концентрация которых превышает физиологические нормы.

Методы эфферентной терапии делятся на две группы: одна основана на селективном выведении из крови определенных веществ практически без изменения водного баланса (гемодиализ), другая – на выведении патологических метаболитов вместе с частью самой крови – плазмой (плазмаферез или гемоультрафильтрация).

Гемодиализ. За счет создания градиента концентраций патологических метаболитов по обе стороны диффузионной мембраны через нее постепенно переносятся эти вещества, очищая (санируя) организм. Поскольку здесь моделируется работа живой почки, устройства для гемодиализа называются «искусственная почка». В качестве выносящего потока используют физиологические растворы, содержащие необходимый солевой состав в предварительно обессоленной воде.

Практически все гемодиализаторы изготовлены на полом волкне. Ничего лучшего для этой цели пока не придумали, поэтому данное направление находится на 6 стадии линии жизни продукта.

Сегодня во многих странах существуют специальные бюджетные программы гемодиализа, по которым больные получают бесплатное или дешевое лечение, поскольку при хронических заболеваниях сеансы гемодиализа проводятся регулярно в течение всей жизни.

Плазмаферез. Метод ультрафильтрации живой крови проводится либо под естественным давлением (безаппаратный способ), либо под избыточным давлением, создаваемым насосом (аппаратный способ). Через мембрану переносится плазма, т.е. водная часть крови вместе с метаболитами. В зависимости от размера пор мембрана задерживает только форменные элементы крови (живые клетки), или клетки и белковые молекулы.

Иногда в течение сеанса у больного выводят до 20 л жидкости, которую необходимо замещать физиологическим раствором. Создается своеобразный режим диафильтрации, в который включен и сам пациент.

Первапорация

Основное применение первапорации – дегидратация спиртов, т.е. удаление остатков воды после достижения точки азеотропы в ректификационных колоннах. Потребность в абсолютизированном спирте постоянно увеличивается благодаря постепенному переводу двигателей внутреннего сгорания с бензина на бензино-спиртовую смесь. Направление находится на третьей стадии развития.

Разделение газовых смесей

Этот мембранный процесс известен очень давно, но уровень его развития по линии жизни едва достиг 3-ей стадии, что объясняется присутствием мощных конкурентов – адсорбции, абсорбции и криогенного разделения. Тем не менее эксперты считают, что мембранное газоразделение – один из наиболее потенциальных рынков мембранной технологии. Сегодня во всем мире ведутся интенсивные научные и инженерные исследования по расширению сфер применения этого процесса.

Разделение воздуха. Не для всех случаев применения необходимы чистые компоненты – азот и кислород. Гораздо чаще требуется либо обогащенный, либо обедненный по кислороду воздух, что прекрасно обеспечивается диффузионными мембранами.

Обогащенный кислородом воздух используется в системах очистки сточных вод для интенсификации процессов окисления органических загрязнений; для оздоровления и реабилитации водных бассейнов; для интенсификации процессов горения в топливных агрегатах и при уничтожении твердых отходов; для ускорения выращивания рыбы; для оснащения аппаратами кислородного дыхания медицинских клиник и машин скорой помощи.

Обедненный кислородом воздух широко применяют в хранилищах сельскохозяйственной продукции для предотвращения гниения; при перевозке нефтепродуктов для исключения воспламенения; при лечении многих болезней в атмосфере, имитирующей горный воздух с пониженным парциальным давлением кислорода.

Концентрирование водорода. Полимерные и металлические мембраны позволяют получить практически чистый водород из смесей с любыми газами, что очень важно в развивающейся водородной энергетике.

Выделение углекислого газа. Несмотря на наличие большого количества источников углекислого газа его использование часто затруднено вследствие низкой его концентрации в этих газовых смесях. Углекислый газ часто мешает и является вредным газом, загрязняющим окружающую среду и являющимся причиной возникновения так называемого парникового эффекта, влияющего на климат земли.

СО₂ много в сбросных газах тепловых электростанций, в продуктах сгорания органических веществ, как результат микробиологических процессов, в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания и т.д. С другой стороны СО₂ нужен без примесей в сварочном производстве, в пищевой промышленности, в технологиях получения низких температур, в медицине и т.д.

Поэтому развитие технологии мембранного разделения смесей углекислого газа с другими газами сегодня особенно актуально.

Мембранный рынок в России и за рубежом

Рынок полупроницаемых мембран в России, как и во всем мире, - один из наиболее динамичных и стабильных рынков, что связано с относительно короткой пока продолжительностью жизни этого продукта.

Мембранная технология (МТ) стала достойным конкурентом на рынке процессов разделения. На рисунке представлена диаграмма применения различных методов разделения смесей, где видно, что мембранные методы охватывают весь диапазон – от ионов до коллоидных частиц. Такие преимущества МТ, как безреагентность, отсутствие отходов, простота оборудования и управления им, более низкие энергозатраты обеспечили ей опережающий рост.

По данным компании «Гидротех», закончившей исследование рынка применения технологии полуволоконной ультрафильтрации в составе водоподготовительных установок на промышленных объектах (Россия и СНГ), суммарный объем данного сегмента рынка составил 32 \$млн. по мембранным модулям (при этом 10 \$млн. приходится на долю российских компаний) и 118 \$млн. по установкам.

В исследование включены установки полуволоконной УФ производительностью не менее 10 м³/час В обзор не вошли объекты, на которых используются установки меньшей производительности, а также установки с использованием других вариантов ультрафильтрации: аппаратов типа «фильтр-пресс», аппаратов трубчатого типа и рулонных мембранных модулей.

Таблица 11. Сравнение российского и европейского мембранных рынков

	ВВП, млрд.\$*	Объем рынка жид- кофазных мембран- ных процессов, млн.\$**	Доля в ВВП, %
Германия	3818	821	0,0215
Франция	2978	573	0,0192
Италия	2399	460	0,0192
Россия	1757	21	0,0012

*Источник www.cia.gov

**Источник ВСС и Гелла-ТЭКО

В 1993 году в США существовало 140 мембранных заводов по производству питьевой воды с общим объемом выработки 760 тыс. м³

в сутки. К 2010 году количество заводов выросло до 500, а общий объем продукции до 7,6 млн. м³ в сутки. С использованием УФ модулей производится 3 млн. м³ воды и пропорция имеет тенденцию увеличиваться в сторону мембранных технологий.

В 2010 году американский рынок использования УФ-мембран оценивается в \$106 млн., включая использование УФ как предварительной стадии ОО-процессов.

Основными продуктами мембранного рынка являются собственно **полупроницаемые мембраны**, необходимые как расходный материал для проведения химических и микробиологических анализов жидкостей и газов, и **мембранные модули**, в которых мембраны различным образом уложены в некоторые объемные конструкции. Изготовление мембранных модулей производится теми же предприятиями, которые изготавливают и мембрану, и в некоторых случаях эти две операции совмещены и во времени, и в пространстве, т.е. мембрана формируется непосредственно в мембранном модуле.

Все реализуемые на российском рынке мембранные продукты распределены в восьми товарных группах. Безусловно, у каждого производителя в каждой группе имеются некоторые различия в предлагаемых продуктах, начиная от природы материала мембраны и кончая особенностями конструкции. Однако эти различия чаще всего остаются вне запросов и информирования покупателей.

Важно отметить и еще одно обстоятельство: продукты из разных групп в большинстве своем **не конкурируют друг с другом**, занимая определенные ниши на рынке. Единственное исключение – рулонные и капиллярные напорные модули с ультрафильтрационными мембранами.

Конкуренцию на мембранном российском рынке необходимо рассматривать с двух позиций – конкуренция среди производителей внутри каждой товарной группы и конкуренция среди исполнителей заказа, т.е. изготовителей мембранной установки. Обусловлено это тем, что мембранные модули не являются конечным товаром потребления, а приобретаются у производителей как ключевое, но далеко не единственное комплектующее изделие, необходимое для изготовления мембранной установки.

Среди инжиниринговых компаний, создающих конечный продукт – мембранную установку, на нашем рынке представлены исключительно российские компании, которые и конкурируют между собой в борьбе за получение заказа. Заказ можно получить, только выиграв тендер, условия которого всегда индивидуальны. Как правило, в тендере участвует 2-3 инжиниринговые компании. Безусловно, цена предложения является базовым фактором выбора исполнителя, но очень

часто решающими факторами становятся совершенно не рыночные обстоятельства.

Конкуренция среди производителей мембранных модулей внутри каждой товарной группы практически отсутствует. Особых признаков такой борьбы не наблюдается по причине того, что сегодня российский рынок не превышает и 1% мирового рынка мембран, и мировые лидеры ждут его разворачивания. В аналитических рыночных обзорах обсуждаются политическая и экономическая ситуация в РФ и высказываются различные предположения о динамике развития мембранной технологии.

Производители мембранных модулей не проявляют явной маркетинговой активности на рынке РФ.

Исторически сложилось, что крупные инжиниринговые компании изначально тяготели к конкретным производителям мембран: ООО «Гидротех» - к GE Osmonics, ООО «Медиана-Фильтр» - к Dow Chemical, «Грасис» - к UBE Industries и т.д. Особых конкурентных преимуществ у каких-либо производителей в одной товарной группе на российском рынке не проявляется. Ключевым преимуществом компании-изготовителя может стать только цена продукта.

Мембранный рынок оказывается тесно связанным и даже зависимым от непрофильных его участников – научно-исследовательских, проектных и машиностроительных организаций. Практически все производители мембранных модулей не могут выполнить весь перечисленный комплекс работ, поэтому и не могут оказывать какого-либо заметного влияния на развитие и расширение рынка, т.е. являются его пассивными участниками. Активными же участниками, которые проводят маркетинговые и рекламные кампании, к которым обращаются заказчики, являются инжиниринговые фирмы.



Рис.20. Структура мембранного рынка

В СССР научные исследования по мембранной технологии проводились в институтах Академии наук, отраслевых НИИ и в ВУЗах. Общий развал советской науки привел к почти полной ликвидации НИИ, резкому сокращению исследований в РАН и к прекращению научной деятельности ВУЗов.

В последние годы в силу необходимости, этот провал стал заполняться возрождением науки в некоторых институтах РАН и возникновением небольших исследовательских групп в появившихся на рынке отечественных инжиниринговых компаниях. Несколько научных коллективов сохранились в ВУЗах и НИИ.

Несмотря на оккупационную деятельность правительства, в России все эти годы продолжались всероссийские мембранные конференции, выпуск научного журнала «Мембраны» и подготовка специалистов-мембранщиков в РХТУ им.Д.И.Менделеева.

Успешными на рынке почти исключительно стали те компании, которые были основаны специалистами-мембранщиками, либо при-

влекли в свой состав оставшихся свободными специалистов и выпускников РХТУ им.Д.И.Менделеева.

За последние 3 года новых инжиниринговых компаний на рынке не появлялось. Объединений или укрупнений компаний тоже не происходило.

Большинство инжиниринговых компаний работают в области водоподготовки и питьевого водоснабжения, где практически не требуется проводить каких-либо научных исследований. В РФ инжиниринговых компаний насчитывается более 120. Они крайне неравномерно распределены по регионам, что определяется не промышленным потенциалом региона, а наличием специалистов (например, в дальневосточном регионе инжиниринговых компаний нет).

Анализ рыночной конъюнктуры мембранных технологий.

1. В стоимостном выражении на рынке преобладают диффузионные мембраны для газоразделения, хотя в натуральном выражении такого преобладания нет. Объясняется это совершенно неадекватной расходу сырьевых материалов и технологии изготовления стоимостью диффузионной мембраны – в 5-6 раз выше, чем любой пористой мембраны. Это связано, видимо, с отраслевым профилем покупателей мембранных установок – нефтедобыча и нефтепереработка, т.е. с абсолютно спекулятивным поведением производителей мембранных модулей.

2. Доля газоразделительных мембран в мембранном спектре российского рынка даже в натуральном выражении неестественно велика по сравнению с этим же параметром в спектре мирового рынка (35% в России и 7% в мире). Причина в том же отраслевом профиле заказчиков. Нарботка азота из воздуха и закачивание его в нефтяной пласт становится абсолютно необходимой операцией при добыче нефти из частично разработанных месторождений и именно российских месторождений, где добывается так называемая «тяжелая» нефть. Стоимость мембранных установок даже при очень высокой цене закупаемых мембранных модулей не оказывает заметного влияния на прибыльность нефтедобычи, чем и пользуются поставщики мембранных модулей.

3. На российском рынке крайне не развит сегмент рулонных УФ-модулей и МФ-модулей. Инжиниринговые компании, работающие в области водоподготовки, при необходимости использования ультрафильтрации или микрофильтрации для предочистки воды перед обратным осмосом предпочитают капиллярные модули, хотя удельные капитальные вложения на единицу объема очищенной воды при этом даже выше. Объяснить это можно тем обстоятельством, что капиллярные модули переносят регенерацию, т.е. очистку от осевших на по-

верхность мембран загрязнений, обратным током пермеата. Эта процедура сопровождается гидравлическим ударом, и в силу конструктивных особенностей рулонные модули к этому плохо приспособлены, хотя в последнее время усовершенствования конструкций в этом направлении ведутся. Появились сообщения даже о мембранных биологических реакторах на рулонных модулях, где регенерация обратным током обязательна.

4. Рынок капиллярных напорных УФ-модулей сегодня растет пропорционально рынку рулонных ОО-модулей, поскольку основное применение УФ-капилляров – предочистка воды. До разрушения отечественного производства капиллярных мембран, которое было создано на опытном заводе ВНИИ искусственного волокна в г. Мытищи, широко проводились НИОКР по использованию капиллярных мембран в перерабатывающей, фармацевтической, биотехнологической промышленности, для очистки промстоков. Потом работы были прекращены и не возобновляются до сих пор, что существенно ограничивает рынок капиллярных мембран.

5. Рынок патронных мембранных модулей развивается стабильно и определяется только распространением информации о преимуществах мембранной технологии по сравнению с картонными, намывными и тканевыми фильтрами. Особых технологических разработок здесь не требуется, поставщики патронных модулей могут дать очень грамотные рекомендации заказчикам и инжиниринговым компаниям, поскольку применение этого продукта почти исключительно вспомогательное. Маркетинговая стратегия тщательно разработана, регулярно проводятся семинары для технологов и организуются выставочные экспозиции.

6. Трубчатые модули на полимерной мембране заслуживают большего внимания, но поскольку они не используются в водоподготовке, их рынок больше всех страдает от отсутствия технологических разработок. Качество российских трубчатых модулей сопоставимо с лучшими мировыми образцами. По старым технологическим разработкам трубчатым УФ-модулям были найдены очень интересные области применения – в цехах покраски кузовов автомобилей для регенерации грунтовок из промывных вод. В настоящее время рынок не расширяется, идет лишь замена отработавших модулей.

7. Погружные модули на полимерных мембранах – это основа мембранных биореакторов. Ценовая политика производителей этих модулей пока не очень ясна, поскольку в пересчете на 1 м^2 мембран в составе модуля удельная цена на порядок выше, чем в других мембранных модулях. Возможно, это объясняется ажиотажным интересом к этой продукции, огромным количеством рекламных и научных публикаций и закликательным характером заявлений об отсутствии аль-

тернативы МБР. Действительно, преимущества МБР перед типовыми аэротенками-отстойниками очевидны, но очень высокая цена мембранных модулей сегодня является тормозом развития российского рынка.

8. Явно недостаточно развит российский рынок керамических мембран. Причина та же, что и в случае рулонных УФ-модулей – отсутствие технологических разработок.

9. Рынок раскроманных полимерных мембран развивается стабильно по мере расширения потребностей и распространения информации.

Ввиду подавляющей доли ГР-мембран приведено доленое распределение рынка только жидкофазных процессов, исключая газоразделение.

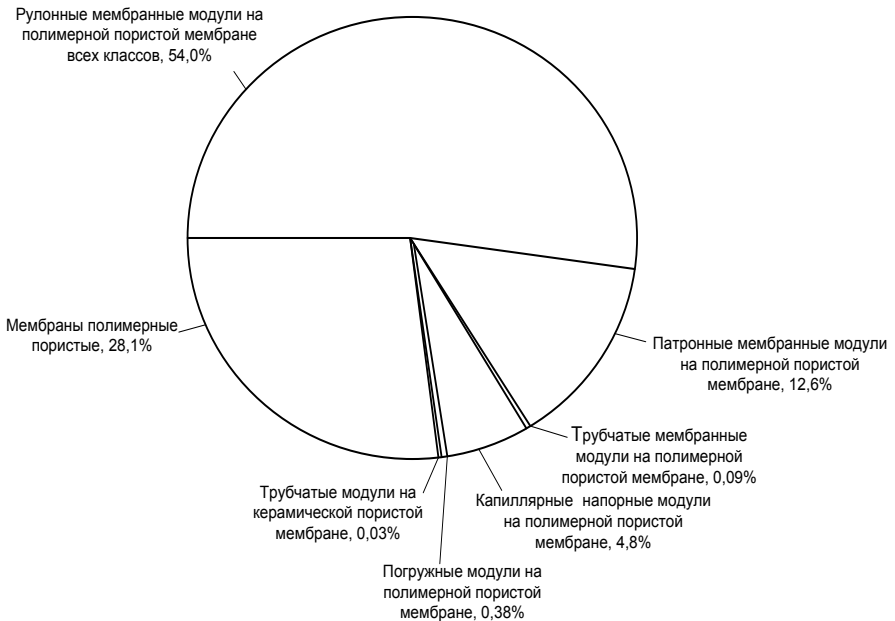


Рис.21. Доли рынка по классам мембран

Уже много лет российский рынок развивается почти с тем же темпом, как и мировой мембранный рынок, но в абсолютном выражении составляет не более 1% от последнего. При этом в последние годы происходили экстремальные события, которые могли дать толчок

взрывному характеру развития, но этого не случилось. Речь идет о таких крупных единичных проектах, как строительство опреснительной станции в г. Актау (Казахстан), осуществленное ФГУП «Центр Келдыша», по снабжению города питьевой водой из Каспийского моря, и строительство станции финишной очистки водопроводной воды, разработанной ФГУП «ВодоканалНИИпроект» для Московского водоканала. К сожалению, даже масса положительных отзывов об этих проектах не изменили в целом консервативного отношения руководителей соответствующих ведомств к мембранной технологии и темпов развития внутреннего мембранного рынка не ускорили.

Вопросы для подготовки студентов к практическому занятию:

1. Опреснение соленых вод.
2. Получение сверхчистой воды.
3. Переработка промышленных отходов.
4. Мембраны в биотехнологии.
5. Мембраны в пищевой промышленности
6. Мембранные технологии в медицине.
7. Первапорация.
8. Разделение газовых смесей на основе мембранных технологий.
9. Мембранный рынок в России и за рубежом
10. Анализ рыночной конъюнктуры мембранных технологий.

Тема 7. Мембранные процессы разделения отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей

Применение процесса ультрафильтрации (УФ) нефтепродуктов из эмульсий, определение селективности УФ мембран. Применение процесса нанофильтрации (НФ) и обратного осмоса (ОО) для обессоливания водного раствора, определение селективности НФ и ОО мембран.

Теоретическая часть

Цель работы: ознакомление с процессами мембранного разделения СОЖ, определение производительности, селективности мембранных процессов.

Вопросы: *Мембранные процессы. Свойства и характеристики мембран. Типы мембран. Классификация мембран. Основные закономерности процессов мембранного разделения. Лабораторная установка мембранного разделения СОЖ.*

1. Мембранные процессы

Мембранные процессы – это процессы разделения, осуществляемые на полупроницаемых мембранах под действием приложенной движущей силы. К наиболее распространенным промышленным мембранным процессам относятся обратный осмос, ультра-, микро- и нанофильтрация.

Основное отличие мембран от обычных фильтрующих сред состоит в том, что они тонкие, и удаляемые примеси задерживаются не в объеме, а только на поверхности мембраны. Грязеемкость поверхности, очевидно, гораздо меньше, чем у объема. Казалось бы, мембрана должна из-за этого очень быстро засориться и перестать пропускать воду. Так бы оно и было, если бы в мембранном фильтре не происходило постоянного самоочищения мембраны. Для этого применяется так называемая «тангенциальная» схема движения воды в аппарате, при которой собирают воду с обеих сторон мембраны: одна часть потока проходит через мембрану и образует фильтрат (или пермеат), то есть очищенную воду, а другую направляют вдоль поверхности мембраны, чтобы смывать задержанные примеси и удалять их из зоны фильтрации. Эта часть потока называется концентратом или ретентатом, и обычно ее либо сбрасывают в дренаж, либо (например, при очистке гальванических стоков) отводят для дальнейшей обработки и выделения нужных компонентов. Таким образом, узел мембранной фильтрации имеет один вход и два выхода, и часть воды постоянно расходуется на очистку мембраны.

2. Свойства и характеристики мембран

Мембраны являются основной частью мембранных элементов, называемых модулями. Определяющей проблемой при реализации мембранных технологий является разработка и изготовление высококачественных полупроницаемых мембран, которые отвечали бы следующим основным требованиям:

- высокая разделяющая способность (селективность);
- высокая удельная производительность (проницаемость);
- химическая стойкость к воздействию среды разделяемой системы;
- неизменность характеристик в процессе эксплуатации;
- достаточная механическая прочность, отвечающая условиям монтажа, транспортирования и хранения мембран;
- низкая стоимость.

В настоящее время на рынке имеются мембраны двух основных типов, изготавливаемые из ацетилцеллюлозы (смесь моно-, ди- и триацетата) и из ароматических полиамидов: полисульфон, полиэтерсульфон, полиамид, поливинилиденфторид, полиакрилонитрил и их производные

3. Типы мембран

Мембраны могут иметь различную геометрическую форму: трубчатые, полволоконные и плоские.

Трубчатые мембраны представляют собой трубки диаметром от нескольких миллиметров до 1-2 см, изготовленные из пористого материала, например керамики. При этом они могут быть симметричными или асимметричными. Симметричная мембрана имеет одинаковую пористость по всему объему материала. У асимметричной же трубки на одной из поверхностей – наружной или внутренней – при изготовлении формируют тонкий слой такого же или другого материала с гораздо большей плотностью. Этот слой и является работающим, так как именно он определяет задерживающую способность мембраны. Более крупнопористый материал играет роль подложки-носителя с дренажными свойствами. Подача очищаемой воды осуществляется со стороны рабочей поверхности.

Мембраны в виде полых волокон (Hollow Fibre) тоже имеют трубчатую форму (рис. 22), но их диаметр составляет обычно от 0,1 до 0,5 мм. Из-за такого малого размера в единицу объема фильтровально-го аппарата можно поместить огромное количество волокон, и их суммарная рабочая поверхность будет в десятки и даже сотни раз выше,

чем у трубчатых мембран большого диаметра. Имея развитую рабочую поверхность, полволоконные фильтры обладают и гораздо большей, по сравнению с трубчатыми, производительностью при прочих равных условиях – давлении, размере пор и т. д. Однако это преимущество имеет и обратную сторону: из-за того, что движение очищаемой жидкости вдоль рабочей поверхности каждого волокна трудно контролировать и регулировать, волоконная мембрана имеет склонность к загрязнению, а очистка ее поверхности крайне затруднена.

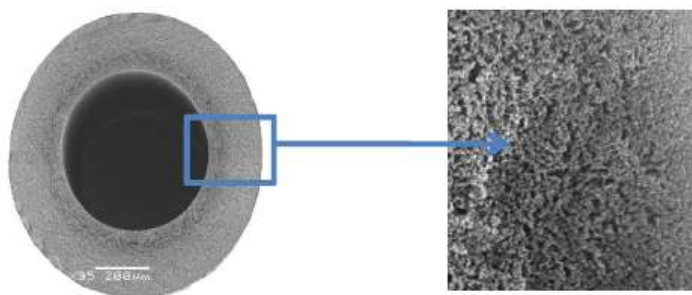


Рис.22. Полволоконная мембрана

Плоские мембраны производят в виде пленок (thin film), которые могут быть бесподложечными (однородное вещество), армированными (с тканевой основой и нанесенным пористым материалом) и подложечными (с подложкой из крупнопористого материала и нанесенным рабочим слоем). Современные обратноосмотические мембраны, как правило, тонкопленочные композитные, то есть многослойные, причем каждый слой изготавливается из разных химических соединений. На рис. 23 такая мембрана показана в разрезе. В качестве основы используется нетканое полотно из полистирола. Сверху наносится достаточно толстый слой микропористого полисульфона, назначение которого в том, что он должен иметь хорошую проницаемость, но при этом сопротивляться деформации (сжатию) под действием давления. Верхний слой – барьерный – изготавливают из ароматического полиамида (РА, Nylon). По способу упаковки плоских мембран различают плоскорамные, диско-модульные и рулонные (рис.24) (Spiral Wound) аппараты. Наиболее распространены рулонные фильтроэлементы, в которых, как следует из их названия, мембраны вместе с дренажными прокладками накручивают на дренажную трубку в виде рулона.

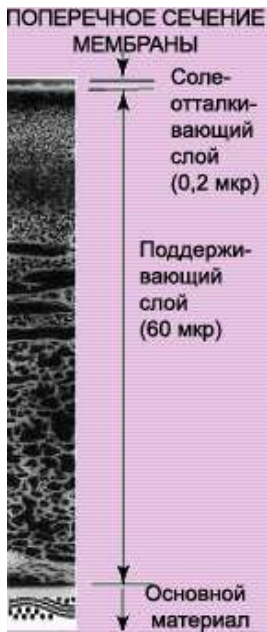


Рис.23. Поперечное сечение мембраны

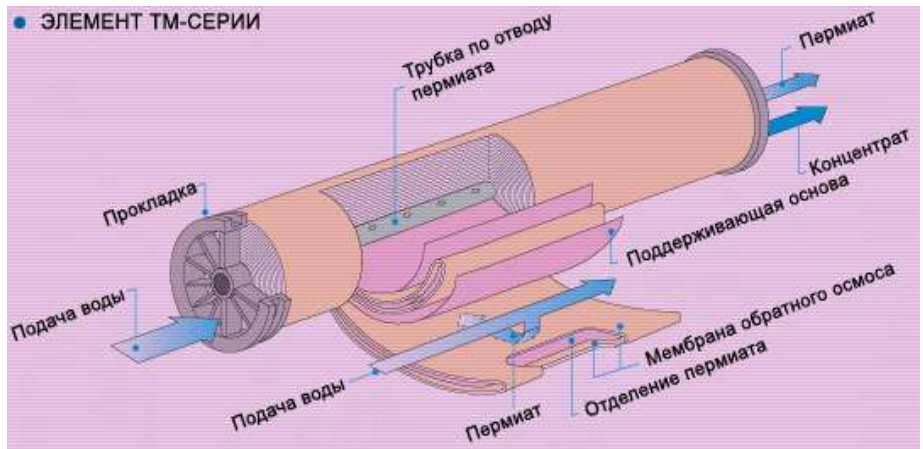


Рис.24. Рулонный элемент

4. Классификация мембран по размеру пор.

С точки зрения технологических возможностей различают мембраны для ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса. В этом ряду размер пор уменьшается, а рабочее давление растет.

Ультрафильтрационные мембраны имеют наиболее крупные поры диаметром от 1 до 0,05 микрон (1 мкм) и работают обычно при давлениях 2-5 бар. Они применяются, например, для доочистки питьевой водопроводной воды от коллоидных и высокомолекулярных загрязнений, если не требуется корректировка ее солевого состава.

Нанофильтрационные элементы (поры 5-50 нм, или 0,05-0,005 мкм) используют для умягчения воды с повышенной жесткостью, для удаления ионов тяжелых металлов и хлороорганики. Одновалентные ионы, такие как Na, K, Cl, NO₃ задерживаются слабо – в среднем не более 10-30%. Рабочее давление нанофильтрации обычно не превышает 5-7 бар.

Обратноосмотические мембраны имеют поры диаметром менее 10 нанометров (менее 0,001 мкм), работают при давлениях до 100 бар и позволяют осуществлять глубокое обессоливание, или деминерализацию. Обратный осмос применяют для получения сверхчистой воды для производственных нужд, а также для опреснения морской и солоноватых подземных вод, причем степень обессоливания (селективность) составляет обычно не менее 92-97%.

5. Основные закономерности процессов мембранного разделения

1. Поток очищенной воды прямо пропорционален площади мембраны.

2. Поток воды через мембрану тем больше, чем выше приложенное давление.

3. Производительность мембраны тем выше (при прочих равных условиях), чем тоньше мембрана. Для многослойных мембран учитывают толщину самого плотного рабочего слоя.

4. Повышение температуры воды уменьшает ее вязкость и вследствие этого повышает пропускную способность мембраны. Увеличение потока составляет примерно 3% на каждый градус Цельсия.

5. Производительность мембраны снижается при увеличении концентрации примесей.

6. Осмотическое давление тем больше, чем выше концентрация растворенных солей: каждые 1000 мг/л=1 г/л солей дают прирост осмотического давления на 0,6-0,8 бар.

7. Конверсией (recovery) называют отношение объема полученного фильтрата к объему исходной воды, выраженное в %. Поскольку часть воды расходуется на промывку мембраны, конверсия должна быть меньше 100% и обычно находится в пределах 40-80%. Конверсию можно регулировать, изменяя параметры проведения процесса фильтрации. Иметь высокую конверсию – значит меньше воды сбрасывать в дренаж и больше получать конечного продукта.

8. Изменение давления влияет на селективность мембранного разделения (понижение концентрации примесей в % по сравнению с исходной водой). При увеличении давления поток воды через мембрану растет, а прохождение примесей практически не меняется. Кроме того, под действием давления полимерная мембрана несколько уплотняется и становится менее проницаемой для примесей.

6. Разделение эмульсий мембранными методами

Концентрированные маслосодержащие сточные воды образуются при механической обработке деталей с применением смазочно-охлаждающих жидкостей, которые представляют собой 3-10 %-ные растворы эмульсолов, в состав которых входят индустриальное масло, асидол, этиленгликоль, щелочь, кальцинированная сода, нитрит натрия и другие вещества. В смазочно-охлаждающие жидкости попадает много масел из гидросистем станков, при этом содержание нефтепродуктов может составлять до 100 г/л и более.

Помимо указанных выше компонентов в состав смазочно-охлаждающих жидкостей входят различные стабилизаторы, также большое количество присадок (антикоррозионные, бактерицидные, противозадирные и др.).

Основными причинами замены смазочно-охлаждающих жидкостей являются наличие в них большого количества взвешенных веществ, расслаивание и загнивание. Технологические схемы очистки маслосодержащих сточных вод в нашей стране и за рубежом предусматривают смешивание всех видов маслосодержащих сточных вод, их отстаивание для удаления грубодисперсных и всплывающих примесей, обработку коагулянтами и обезвоживание образующихся осадков. Основной целью процесса утилизации эмульсий является получение технически чистых оборотных и сточных вод. Кроме того, при утилизации может попутно осуществляться сбор масляной фазы в целях ее последующей регенерации или утилизации. Чаще всего утилизация эмульсий проводят при ее разделении на составляющие фазы различными способами или комбинациями этих способов

Наиболее распространенные методы утилизации отработанных СОЖ основаны на разрушении структуры эмульсии неорганическими

электролитами с последующим отделением масляной фазы отстаиванием, флотацией, разделением в поле центробежных сил. При этом происходит изменение химического состава воды, затрудняющее ее повторное использование, образование большого количества осадков, значительный расход реагентов и электроэнергии.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом стали применять мембранные технологии. Использование мембран для утилизации отработанных СОЖ в отличие от традиционных методов имеет следующие преимущества: разделение осуществляется без фазовых превращений; простота конструкции установок, процесс разделения происходит при температуре окружающей среды, не требует применения реагентов; высокая селективность очистки, позволяющая использовать очищенную воду повторно, тем самым достигается экономия природных ресурсов и электроэнергии.

Для очистки маслосодержащих сточных вод используют органические (полимерные) и неорганические мембраны. Полимерные мембраны, как правило, имеют двухслойную структуру. Неорганические мембраны обычно состоят из пористой металлической подложки и тонкого керамического слоя.

Институтом ВНИПИЧерметэнергоочистка была разработана технологическая схема промышленной установки по обезвреживанию эмульсионных сточных вод методом ультрафильтрации на трубчатых ультрафильтрах с использованием отечественных мембран различных марок: Ф-1 (с фторопластовыми мембранами на полипропиленовой подложке), Ф-2 (с фторопластовыми мембранами на картонной подложке). Содержание нефтепродуктов в очищенной воде составило 5-20 мг/дм³.

ЗАО «Мембраны» г. Владимир разработаны одно- и двухступенчатые установки ультрафильтрации на базе трубчатых ультрафильтров БТУ-0,5/2. Производительность установок по фильтрату от 0,5 м³/ч до 6 м³/ч. Остаточное содержание нефтепродуктов в фильтрате 2-0,05 мг/л. Рабочая температура разделяемой смеси до 50°C, pH=1-14, рабочее давление 0,3-0,4 МПа. Селективность удаления взвешенных веществ не менее 99%, нефтепродуктов 95-99%.

Очистка нефтесодержащих сточных вод предприятия станкостроения с помощью спирального мембранного модуля Membrex ESP рассматривается в работе. Расход сточных вод 151 м³ в месяц. Сточные воды содержали 5-6% нефтепродуктов. Ретентат содержал 30-50% нефтепродуктов, фильтрат - не более 7,5 мг/дм³. Окупаемость установки составила три месяца.

Технопарк РХТУ им. Д.И. Менделеева представляет технологию очистки сточных вод сложного состава с использованием установок ультрафильтрации, изготавливаемых на основе трубчатых керами-

ческих УФ мембран нового поколения. Данная технология позволяет вести очистку воды в тяжелых рабочих условия без снижения производительности установок и физического износа керамических элементов. Керамические мембраны серийно выпускаются в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Недостатками предложенных установок является отсутствие предварительной очистки отработанных СОЖ перед мембранными методами, которое приводит к быстрому снижению производительности мембран и к их выходу из строя, а также к остаточному содержанию нефтепродуктов в очищенной воде.

Цель работы – разработка схемы утилизации отработанных СОЖ мембранными методами, предварительно очищенных на коалесцентной установке.

В настоящей работе предложена комплексная установка утилизации отработанных СОЖ. Технология предполагает следующие основные стадии:

- съём свободных масел и нефтепродуктов, осаждение взвешенных веществ в установке коалесцентной очистки;
- сорбция растворенных нефтепродуктов на композиционном угольном адсорбере;
- выделение и концентрирование для последующей утилизации нефтепродуктов, ПАВ, жиров на ультрафильтрационном мембранном модуле;
- удаление солей на нанопермембранном мембранном модуле, укомплектованном рулонными мембранными элементами.
- доочистка от ионов тяжелых металлов ионообменными мембранами нейлон-ПАНИ.

На первой стадии очистки коалесцентная установка, изготовленная в аналитической лаборатории Набережночелнинского института КФУ, предназначена для удаления нефтепродуктов и взвешенных частиц. Стоки подвергаются жидкостной коалесцентной очистке, и тонкослойному разделению жидкости на модуле из наклонных тонкослойных пластин. В установке также проводится магнитная очистка от металлических частиц. Отделённые загрязняющие вещества отводятся из жидкости непрерывно через переливную перегородку в сборник всплывших загрязнителей. При необходимости проводится доочистка жидкости с помощью композиционных углеродо-фторопластовых сорбентов.

Для следующей стадии очистки был использован композиционный поверхностно-слоистый сорбент из пористого фторопластового (ПТФЭ) носителя с сорбционно-активным материалом. Пористый фторопласт получили из ПТФЭ марки Ф-4ПН с размером частиц фторопласта 20 мкм. В качестве сорбционно-активного материала использо-

ван измельченный уголь марки БАУ с размерами частиц 50-100 мкм. В результате были получены композиционные сорбенты с различным массовым содержанием угля БАУ от 10 % до 40 %, в виде гранул средним диаметром 0,6 – 0,9 мм. Результаты очистки первых двух стадий представлены в таблице 1. Количественный химический анализ (КХА) проводили в аналитической лаборатории кафедры Химии и экологии Набережночелнинского института КФУ.

Таблица 12. – Результаты очистки на коалесцентной установке 3% эмульсии СОЖ «Кампрол-3»

Показатель	Установка коалесцентной очистки		
	Исходная эмульсия	После очистки	Селективность, % (без сорбента)
Взвешенные вещества, мг/дм ³	1254	60,2	95,0
Нефтепродукты, мг/дм ³	7722	1344	68,2

Таблица 13. – Результаты очистки адсорбцией 3% эмульсии СОЖ «Кампрол-3»

Показатель	Угольный композиционный сорбент		
	До очистки	После очистки	Селективность, %
Взвешенные вещества, мг/дм ³	60,2	1,90	96,8
Нефтепродукты, мг/дм ³	1344	152	88,7

На второй ступени очистки применили мембранную установку с рулонными мембранами ультрафильтрации марки ЭМУ 45-300. Экспериментальные процессы мембранного разделения проведены на лабораторной установке. Разделение эмульсии происходит следующим образом: СОЖ после угольного композиционного сорбента, насосом подается на мембранный модуль. Под действием рабочего давления происходит разделение потока на две части: частично очищенный от загрязнений фильтрат, который собирается в приемную емкость, и концентрат, который постоянно возвращается в исходную емкость. В процессе работы происходит концентрирование примесей до максимально возможных значений.

В процессе ультрафильтрации эффективно удаляются нефтепродукты и жиры. Результаты КХА фильтратов 3% эмульсии «Кампрол-3» приведены в таблице 12 и 13. Средняя селективность по этим загрязнителям рулонной тонкопленочной мембраны ЭМУ 45-300 составляет 90%, при коэффициенте концентрации эмульсии равной 7. После каждого эксперимента мембранные элементы обрабатываются моющим раствором до восстановления исходной производительности. Концентрат возвращается в установку коалесцентной очистки. Водная фаза поступает в модуль нанофильтрации. Производительность установки с мембраной нанофильтрации ЭМН-45-300 составила 3 дм³/час. По результатам (табл.14) КХА нано-фильтрата видно, что в процессе нанофильтрации наиболее эффективно задерживаются многовалентные ионы, поверхностно активные вещества (ПАВ), полностью задерживаются нефтепродукты и жиры. Концентрат после нанофильтрации возвращается в модуль ультрафильтрации для последующего разделения.

Для доочистки водной фазы СОЖ от ионов тяжелых металлов, получены ионоселективные мембраны, рабочим слоем в которых является полианилин (ПАНИ). Результаты доочистки водной фазы нанофильтрата представлены в таблице 14. В качестве матрицы для полимеризации анилина была использована мембрана из ПТФЭ и нейлона. Ионообменная емкость полученной мембраны нейлон-ПАНИ не уступает некоторым серийно выпускаемым катионообменным мембранам. Ионообменная емкость мембраны нейлон-ПАНИ равна 0,59 ммоль/г, ПТФЭ-ПАНИ - 0,17 ммоль/г, а для серийно выпускаемых отечественных катионообменных мембран МФ-4СК и его зарубежного аналога Nafion-117 равна 0,56 ммоль/г. Селективность мембраны нейлон-ПАНИ по ионам металлов составляет в среднем 85%.

Таблица 14. – Результаты очистки на мембранных элементах водной фазы эмульсии.

Показатель	До ультра- фильтрации	Ультра- фильтрат	Нано- фильтрат	Селек- тив- ность, %	После ионо- обмен- ной мем- браны	Селек- тив- ность, %
Взвешенные вещества, мг/дм ³	1,9	-	-	-	-	-
Сухой остаток, мг/дм ³	4050	2290	807	65	-	-
Нитраты, мг/дм ³	59,2	46,7	1,95	96	-	-
Сульфаты, мг/дм ³	117,9	108	22,5	79	-	-
Фосфаты, мг/дм ³	42,4	40,5	3,36	92	-	-
Хлориды, мг/дм ³	407	401	49,4	88	-	-
Аммоний, мг/дм ³	72,3	73	5,1	93	-	-
Железо, мг/дм ³	13,8	13,2	3,3	75	0,22	93
Медь, мг/дм ³	0,317	0,315	0,105	68	0,021	80
Никель, мг/дм ³	0,454	0,454	0,154	66	0,036	77
Цинк, мг/дм ³	3,11	3,1	0,92	70	0,073	92
Свинец, мг/дм ³	0,107	0,107	0,061	43	0,007	89
Нефтепродук- ты, мг/дм ³	152	12,8	<0,02	100	-	-
Жиры, мг/дм ³	333	54,5	<0,1	100	-	-
НПАВ, мг/дм ³	2250	974	0,6	99	-	-

* «Требования к составу производственных сточных вод, поступающих в систему промышленной канализации»

Предложенная технологическая схема утилизации отработанных СОЖ удовлетворяет требованиям к сбросу очищенной водной фазы в систему канализации. В процессе утилизации образуется осадок, содержащий шлам из металлов и неорганических веществ, и концентрат, состоящий из нефтепродуктов и ПАВ, подлежащих дальнейшей утилизации или переработке [2].

Экспериментальная часть

7. Лабораторная установка мембранного разделения СОЖ

Мембранная установка предназначена для разделения СОЖ на воду (фильтрат) и другие компоненты не прошедшие через поры мембраны (концентрат).

Этапы разделения СОЖ:

1. В зависимости от степени загрязненности эмульсии на первом этапе следует применить следующие методы:

1а. Отстаивание, для удаления свободных масел.

1б. Электрофлотация, удаление масел, взвешенных частиц (отработанная эмульсия с высоким содержанием взвешенных веществ более 2 г/дм^3 , масел более 10 г/дм^3 , жиров).

2. Процесс микрофльтрации, для удаления взвешенных веществ.

3. Процесс ультрафльтрация, удаление из СОЖ коллоидов, эмульсии, жиров, нефтепродуктов, ПАВ.

4. Нанофльтрация, удаление из воды многозарядных ионов и молекул размером $0,01 - 0,001$, молекул органических веществ массой более 200 Дальтон (Dalton) и вирусов.

5. Обратный осмос для удаления растворенных солей, тяжелых металлов.

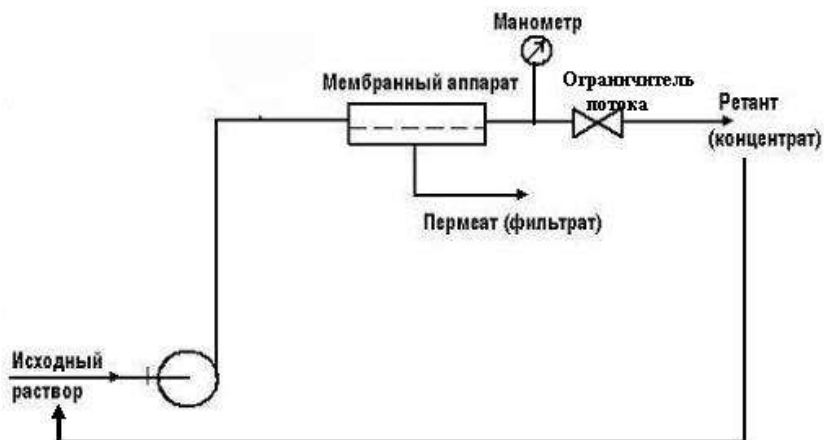


Рис. 25 Схема лабораторной установки мембранного разделения

Исходная СОЖ, содержащая в качестве примесей взвешенные частицы, эмульгированные нефтепродукты и СПАВ насосом подается на модуль мембранный (рис. 25). Под действием рабочего давления происходит разделение потока на две части: частично очищенный от загрязнений фильтрат, который собирается в приемную емкость и концентрат, который постоянно возвращается в исходную емкость. В процессе работы происходит постепенное концентрирование примесей до максимально возможных значений. Давление регистрируется манометром.

Схема и принцип разделения для процессов ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса аналогичны. На рисунке 26 изображение лабораторной мембранной установки.

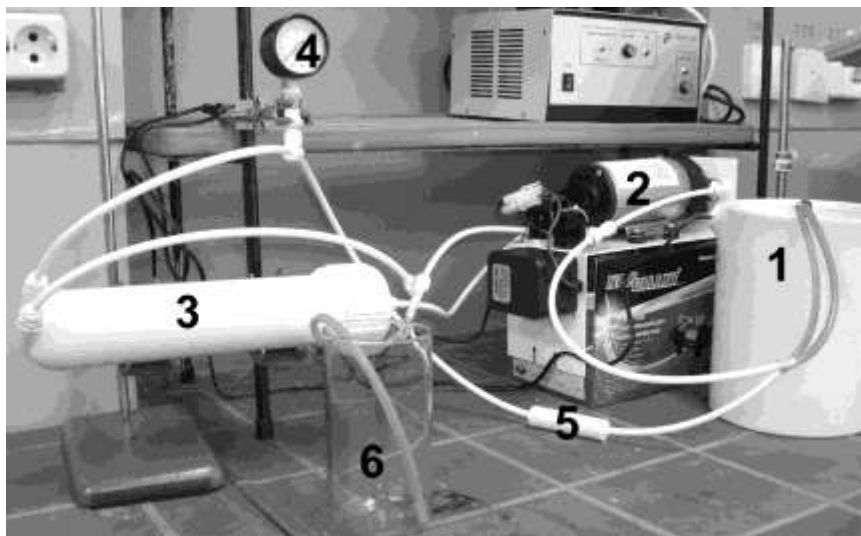


Рис. 26 Лабораторная установка мембранного разделения СОЖ

1– емкость с исходной СОЖ, 2 – насос, 3 – мембранный модуль, 4 –манометр, 5 – ограничитель потока концентрата, 6 – емкость сбора фильтрата;

8. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

8.1. Средства измерений, вспомогательное оборудование

- Лабораторная установка мембранного разделения.
- Секундомер СОПр-2а-2-010
- Термометр ТТ стекл. ртутный (0-100°С)
- Кондуктометр Анион-7020
- Мембрана ультраfiltrации Raifil UF 11"
- Мембрана ультраfiltrации ЭМУ 45-350
- Мембрана наноfiltrации ЭМН 45-350
- Обратноосмотическая мембрана FilmTec TW30-1812-50
- Обратноосмотическая мембрана ЭМО-Н 45-350

8.2. Посуда

- Цилиндры мерные 2-100, 2-250 2-1000, ГОСТ 8682-93.
- Воронка стеклянная лабораторная В-100-150 мм, ГОСТ 25336-82.
- Стаканы высокие с делениями В-1-150, В-1-700, В-1-1000 ГОСТ 25336-82.

8.3. Реактивы и материалы

- 8.3.1. Отработанная СОЖ марки Инкам-1
- 8.3.2. Отработанная СОЖ марки Кампрол-3
- 8.3.3. Отработанная СОЖ марки Борамин

9. Порядок выполнения работы

9.1 Процесс ультрафильтрации (УФ)

В тех случаях, когда мы имеем дело с растворами высокомолекулярных соединений и полиэлектролитов, возникает два обстоятельства, заметно изменяющих условия проведения баромембранного процесса:

- 1 – осмотическое давление таких растворов очень мало;
- 2 – размер молекул таких веществ в растворе значительно больше величин $d_{г.и.}$ для неорганических ионов.

Ясно, что для таких систем можно использовать мембраны с большими порами (0,01 – 0,1 мкм) и в этих случаях толщина слоя связанной воды не будет играть сколько-нибудь важной роли в эффективности процесса разделения. Гораздо более важным становится взаимо-

действие материала мембраны с растворенным веществом, что проявляется, прежде всего, в адгезии (адсорбции) вещества на мембране.

Во-вторых, для достижения величин проницаемости того же порядка, что и в обратном осмосе, не требуется высоких давлений.

При этом принимаются допущения, что адсорбция и блокирование поверхности мембраны растворенным веществом не происходит.

Задерживающая способность мембраны определяется соотношением $r_{\text{ч}}/r_{\text{п}}$, где $r_{\text{ч}}$ – размер частицы, $r_{\text{п}}$ – размер поры, т.е. механизм разделения – обычное просеивание (сито).

Если происходит адсорбция растворенного вещества на поверхности и в порах мембраны, это приводит к сужению больших неселективных пор и переводу их в селективные (т.е. к увеличению задерживающей способности), а также к блокированию (мостичному перекрытию) селективных пор (т.е. к снижению проницаемости мембраны).

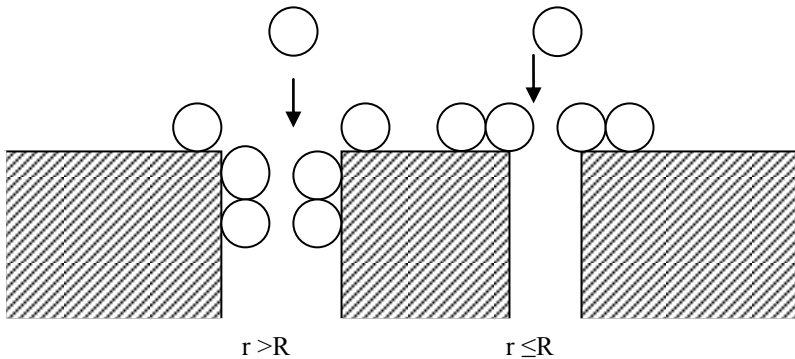


Рис.27. Схематичное представление влияния адсорбции растворенного вещества на параметры ультрафильтрации

Правда, поскольку слой связанной воды образуется, то под величиной r подразумевают размер канала, по которому протекает свободно вода. Интересно рассмотреть в связи с этим зависимость задерживающей способности различных мембран по глобулярному белку, размер свернутой в клубок молекулы которого сохраняется в экспериментах.

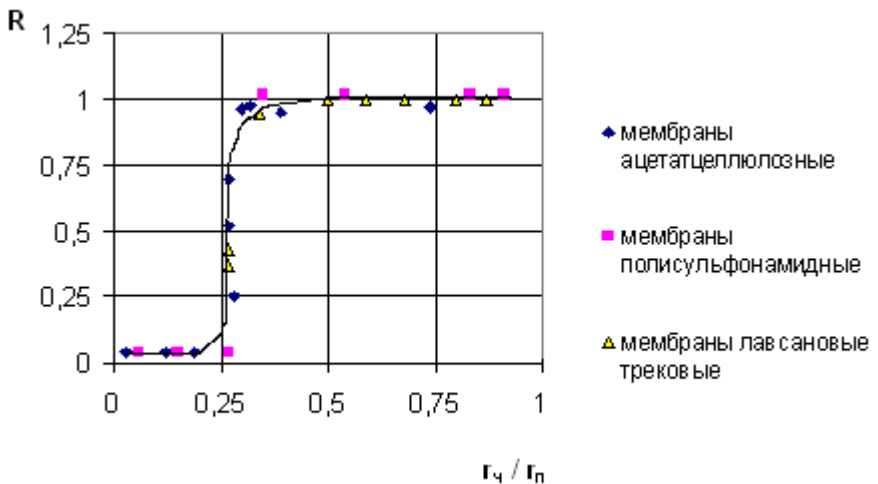


Рис.28 Влияние параметра $r_ч / r_п$ на задерживающую способность различных мембран по глобулярному белку

Экспериментальная часть

9.1.1. В мембранный модуль 3 устанавливаем мембранный элемент Raifil UF 11" или ЭМУ 45-350 (рис. 29). Характеристики мембранных элементов представлены в таблице 16.

9.1.2. В емкость 1 наливают отработанную СОЖ предварительно отфильтрованную на установке микрофльтрации, объемом 4 литра с помощью воронки и мерного цилиндра (рис.30).

9.1.3. Измеряют температуру СОЖ.

9.1.4. Включают насос 2, СОЖ подается на модуль мембранный. Под действием рабочего давления происходит разделение потока на

две части: фильтрат собирается в емкость 6 и концентрат собирается обратно в емкость 1.

9.1.5. После появления первой капли фильтрата включают секундомер.

9.1.6. Насос отключают после накопления не более 3 литров фильтрата. Измеряют объем фильтрата.

9.1.7. Измеряют объем концентрата.

9.1.8. 500 см³ фильтрата передают на количественный химический анализ для определения концентрации нефтепродуктов.

Таблица 16

Характеристики мембранных элементов

№	Процесс	Конструкция мембранного элемента	Марка	Материал мембраны	Размер пор, мкм	Производительность по H ₂ O, л/ч	Селективность, %	Давление рабочее/макс. бар
1	ОО	Рулонные элементы	TW30-1812-50	TF C	0,0001	7,9	98 по NaCl	4 -7/21
2			ЭМО-Н 45-350	PS F	0,0001	5,0	95 по NaCl	3/10
3	НФ		ЭМН 45-350	PS F	0,001	8,0	90 по MgSO ₄	3/10
4	УФ		ЭМУ 45-350	PS F	Уд. размер молекул 20-50 кДа	25	93 по миоглобину	2/10
5			Трубчатый композит	Raifil UF 11"	PAN	0,05-0,005	35	-

TFC - Полиамидная тонкопленочная композитная мембрана

PSF – Полисульфонамид

PAN – Полиакрилонитрил



Рис. 26. Мембранный элемент ультраfiltrации ЭМУ 45-350

8.2 Процесс наноfiltrации (НФ)

Схема и процесс наноfiltrации аналогичен процессу ультраfiltrации.

8.2.1. В мембранный модуль 3 устанавливаем мембранный элемент ЭМН 45-350. Характеристики мембранных элементов представлены в таблице 1.

8.2.2. В емкость 1 наливают ультраfiltrат, полученный ранее (см. п. 8.1), объемом 4 литра с помощью воронки и мерного цилиндра (рис.5).

8.2.3. Измеряют минерализацию ультраfiltrата с помощью кондуктометра Анион-7020.

Далее выполняют операции по пунктам 8.1.3.-8.1.8

8.2.4. Измеряют минерализацию общую полученного filtrата с помощью кондуктометра Анион-7020.

8.3 Процесс обратного осмоса (ОО)

Схема и процесс обратного осмоса аналогичен процессу ультраfiltrации.

8.3.1. В мембранный модуль 3 устанавливаем мембранный элемент ЭМО-Н 45-350 или FilmTec TW30-1812-50. Характеристики мембранных элементов представлены в таблице 1.

8.3.2. В емкость 1 наливают наноfiltrат, полученный ранее (см. п. 8.2), объемом 4 литра с помощью воронки и мерного цилиндра (рис.5).

8.3.3. Измеряют минерализацию наноfiltrата с помощью кондуктометра Анион-7020.

Далее выполняют операции по пунктам 8.1.3.-8.1.7.

8.3.4. Измеряют общую минерализацию полученного фильтрата с помощью кондуктометра Анион-7020.

9. Результаты эксперимента

9.1. Расчет производительности мембранного элемента.

Производительность исследуемых мембран определялась путем замера мерным цилиндром объема фильтрата за определенный промежуток времени.

$$Q = W_{\phi} / t, \text{ л/час} \quad (9.1)$$

где W_{ϕ} - объем фильтрата, л; t - продолжительность отбора пробы, ч.

9.2. Расчет конверсии.

Конверсией (recovery) называют отношение объема полученного фильтрата к объему исходной воды, выраженное в %. Иметь высокую конверсию – значит больше получать фильтрата.

$$K = 100(W_{\phi} - W_{\text{исх}}) / W_{\text{исх}}, \% \quad (9.2)$$

где W_{ϕ} - объем фильтрата, л; $W_{\text{исх}}$ – объем исходной пробы.

9.3. Определение селективности удаления нефтепродуктов для процессов УФ и НФ.

Для определения селективности удаления нефтепродуктов исходную СОЖ и фильтраты передаем на количественный химический анализ.

Селективность по нефтепродуктам $S, \%$ определяют по формуле:

$$S = 100(C_1 - C_2) / C_1, \% \quad (9.3)$$

где C_1 и C_2 - концентрации задерживаемого вещества в исходной СОЖ и фильтратах.

9.4. Определение селективности удаления ионов для процессов НФ и ОО.

В исходной СОЖ и фильтратах измеряют общую минерализацию (по NaCl).

Селективность S рассчитывают по формуле:

$$S = 100(C_1 - C_2) / C_1, \% \quad (9.4)$$

где C_1 и C_2 - концентрации задерживаемого вещества в исходной СОЖ и фильтратах.

Тема 8. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в смазочно-охлаждающих жидкостях методом ИКС

Цель работы: ознакомиться с методом количественного определения нефтепродуктов в эмульсиях по интенсивности поглощения в ИК-области спектра.

Вопросы. Смазочно-охлаждающие жидкости. Разрушение структуры СОЖ в результате эксплуатации и загрязнение сточных вод продуктами разложения эмульсии. ИК-спектроскопическое определение нефтепродуктов в СОЖ. Анализатор содержания нефтепродуктов АН-2.

Теоретическая часть

1. Смазочно-охлаждающие жидкости

Широкое применение масел и нефтепродуктов в промышленности приводит к тому, что сточные воды практически всех предприятий машиностроения в большем или меньшем количестве содержат эмульгированные нефтепродукты. Это отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ), а также отработанные моющие растворы, представляющие собой стойкие эмульсии типа “масло в воде”.

Современные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) представляют собой сложные многокомпонентные системы. По химическому составу СОЖ делятся на две основные группы: масляные и водные.

Масляные СОЖ представляют собой минеральные масла кинематической вязкости от 2 до 40 мм²/с при температуре +50 °С без присадок или с присадками различного функционального назначения: антифрикционными, противоизносными, противозадирными, антиокислительными, моющими, антипенными, противотуманными, антикоррозионными и другими. Большинство масляных СОЖ поставляются с нефтемазозаводов потребителю готовыми к применению и не требуют дополнительных мероприятий по приготовлению. Обладая хорошими смазочными свойствами, этот класс СОЖ имеет и ряд недостатков: низкую охлаждающую способность, повышенную испаряемость, пожароопасность и высокую стоимость.

Водные СОЖ могут содержать минеральные и синтетические масла, эмульгаторы, ингибиторы коррозии, биоциды, противоизносные и противозадирные присадки, антипенные добавки, электролиты, вещества-связки (спирты, гликоли и др.) и другие органические и неорганические вещества. В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы различают СОЖ с ионной (размер частиц не более 10⁻⁸ мм, к ним относят водные растворы электролитов), молекулярной (10⁻⁷-10⁻⁸ мм, синтетические жидкости),

коллоидной 10^{-6} мм (полусинтетические жидкости), грубой дисперсии (более 10^{-6} мм, эмульсии).

По сравнению с масляными водные СОЖ обладают рядом преимуществ: более высокой охлаждающей способностью, пожаробезопасностью, меньшей опасностью для здоровья персонала, относительно невысокой стоимостью. Вместе с тем им присущ и ряд недостатков: повышенная поражаемость микроорганизмами (кроме водных растворов электролитов и синтетических СОЖ), ценообразование, необходимость дорогостоящей утилизации отработанных водных жидкостей.

2. Разрушение структуры СОЖ в результате эксплуатации и загрязнения сточных вод продуктами разложения эмульсии.

При длительном циркулировании водосмешиваемых СОЖ изменяются показатели их эксплуатационных свойств, уменьшается концентрация компонентов и повышается загрязнённость систем. Например, в системах СОЖ, содержащих нитрит натрия как ингибитор коррозии, его концентрация постепенно снижается. При этом скорость уменьшения концентрации зависит от степени "старения" рабочей эмульсии и от типа применяемого бактерицида. Так, скорость уменьшения концентрации ингибитора коррозии (скорость его "срабатывания") значительно больше в рабочей эмульсии, в которой произведена корректировка концентрации компонентов и её свойств добавлением концентрата или пакета присадок, по сравнению с тем же показателем в свежеприготовленной эмульсии. В присутствии фурацилина скорость уменьшения концентрации нитрита натрия значительно меньше, чем при использовании бактерицида "Вазин".

В процессе эксплуатации уменьшается концентрация и других компонентов СОЖ: эмульгаторов - в результате их экстракции "иностраным" маслом, аминов - из-за их взаимодействия с солями жёсткости воды, многих компонентов СОЖ - в результате постепенного объединения их в кинетически неустойчивые агрегаты с последующим выпадением в осадок.

Из-за необратимых изменений в сбалансированной (первоначально) системе СОЖ происходит изменение эксплуатационных свойств ("старение" системы), и она перестаёт выполнять свои технологические функции.

Замедление процесса "старения" эмульсий и растворов СОЖ достигается своевременной корректировкой показателей их качества (эксплуатационных свойств) на основе данных текущего контроля свойств.

В смазочно-охлаждающие жидкости попадает много масел из гидросистем станков, при этом содержание нефтепродуктов может достигать до 100 г/л и более. Следует отметить, что масла, поступив-

шие из гидросистем станков, образуют с водой малоустойчивую систему. Их можно удалить отстаиванием, флотацией, разделением в поле центробежных сил и др.

Смазочно-охлаждающие жидкости представляет собой устойчивую эмульсию типа "масло в воде", помимо указанных выше компонентов, в состав смазочно-охлаждающих жидкостей входят различные стабилизаторы, а также большое количество присадок (антикоррозионные, бактерицидные, противозадирные и др.)

Основными причинами замены смазочно-охлаждающих жидкостей являются наличие в них большого количества взвешенных веществ (металлическая пыль, частицы абразивных материалов), раскисление и загнивание. Отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) представляют собой опасные для окружающей среды агрессивные и токсичные продукты, включающие в себя биологически не разлагаемые компоненты.

По концентрации основного загрязнения (масла) сточные воды делятся на малоконцентрированные и концентрированные.

На многих предприятиях концентрированные маслосодержащие сточные воды состоящие из отработанных СОЖ и моющих растворов разбавляются большим количеством условно чистых вод и превращаются в малоконцентрированные, которые в составе сточных сбрасываются в систему канализаций.

3. ИК-спектроскопическое определение нефтепродуктов в СОЖ

Принцип спектроскопии основан на поглощении энергии электромагнитного излучения молекулами вещества.

Поглощение ИК-излучения вызывает изменение колебательных состояний молекулы. При этом изменяются также и вращательные уровни энергии. ИК-спектры являются вращательно-колебательными.

ИК-излучение с частотой (волновым числом) менее 100 см^{-1} поглощается и преобразуется молекулой в энергию вращения. Поглощение квантованно, и вращательный спектр состоит из набора линий.

ИК-излучение в интервале $10\,000\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ при поглощении преобразуется молекулой в энергию колебания. Это поглощение также квантованно, но колебательный спектр состоит не из линий, а из полос, поскольку каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменениями многочисленных дискретных состояний энергии вращения.

Спектрометры (рис. 27), предназначенные для измерения поглощения электромагнитного излучения образцом, содержат источник излучения, кювету с веществом, через которую пропускают излучение, и детектор. Частоту излучения непрерывно меняют, а интенсивность

света, попадающего на детектор, сравнивают с интенсивностью источника. Когда частота падающего света достигает определенного значения, происходит поглощение излучения веществом. Детектор отмечает снижение интенсивности прошедшего через образец (кювету) света. Зависимость между частотой света и поглощением, записанная на бумаге в виде линии, называется спектром.

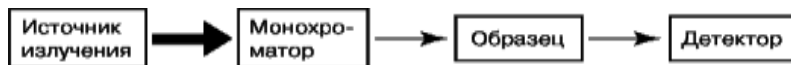


Рис. 26. Принципиальная блок-схема ИК-спектрометра

При исследовании органических соединений обычно используют поглощение ИК-излучения в области $\lambda=2\text{--}50$ мкм, что соответствует волновым числам $5000\text{--}200\text{ см}^{-1}$.

Хотя ИК-спектр является характеристикой всей молекулы, оказывается, что некоторые группы атомов имеют полосы поглощения при определенной частоте независимо от структуры остальной части молекулы. Эти полосы, которые называют характеристическими, несут информацию о структурных элементах молекулы.

Имеются таблицы характеристических частот, по которым многие полосы ИК-спектра могут быть связаны с определенными функциональными группами, входящими в состав молекулы (таблица). Характеристическими будут колебания групп, содержащих легкий атом водорода (C–H, O–H, N–H), колебания групп с кратными связями (C=C, C≡C, C=N, C=O, C≡N) и т. д. Такие функциональные группы проявляются в диапазоне спектра от 4000 до 1600 см^{-1} .

В ряде случаев можно выделить такие колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей или углы между связями. Тогда первое колебание называют валентным, а второе – деформационным.

ИК-спектры измеряют для газообразных, жидких и твердых соединений, а также их растворов в различных растворителях.

В наиболее высокочастотной области располагаются колебания групп X–H. Увеличение массы присоединенного к углероду атома приводит к появлению полос поглощения в более низкочастотной области. Так, частоты колебаний C–H-группы находятся около 3000 см^{-1} (табл. 17), колебания C–C в области $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, а C–Br – около 600 см^{-1} . Увеличение кратности связи вызывает повышение частот.

Таблица 17 Характеристические частоты поглощения некоторых групп атомов

Структурная единица	Частота, см ⁻¹	Длина волны, мкм
Валентные колебания ординарных связей		
sp C–H	3320–3310	3,01-3,02
sp ² C–H	3100–3000	3,23-3,33
sp ³ C–H	2950–2850	3,39-3,51

Типичный ИК-спектр, такой, как спектр *n*-гексана CH₃(CH₂)₄CH₃ (рис. 28), проявляется в виде серии полос поглощения различной формы и интенсивности. Почти все органические соединения обнаруживают пик или группу пиков близ 3000 см⁻¹. Поглощение в этой области обусловлено валентными колебаниями C–H. Поглощение в области 1460, 1380 и 725 см⁻¹ обусловлено различными деформационными колебаниями C–H-связей.

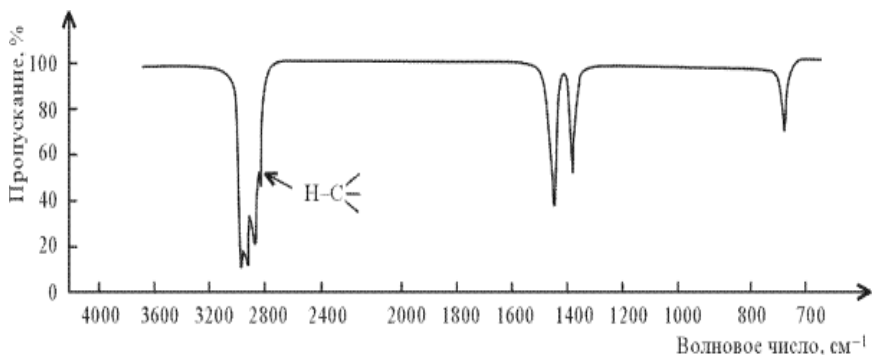


Рис. 28. ИК-спектр *n*-гексана CH₃(CH₂)₄CH₃.

Поскольку нефть и нефтепродукты являются смесью, прежде всего, различных углеводородов, у которых преобладают связи C–H, то о содержании их в исследуемой пробе можно судить по интенсивности полосы, отвечающей валентным колебаниям C–H-связей при $\lambda = 3,42$ мкм (2924 см⁻¹).

4. Анализатор содержания нефтепродуктов АН-2

Анализатор содержания нефтепродуктов АН-2 предназначен для определения содержания нефтепродуктов в воде и почве.

Диапазон измерения содержания нефтепродуктов в четыреххлористом углероде (CCl_4) от 2 до 100 мг/л, что обеспечивает измерение в 3-х поддиапазонах.

В основу работы анализатора положен экстракционно-фотометрический метод определения содержания нефтепродуктов. Извлечение углеводов производится путем экстрагирования анализируемой пробы экстрагентом - CCl_4 . На хроматографической колонке с окисью алюминия очищают экстракт от полярных соединений и получают элюат. Фотометрическим методом в инфракрасной (ИК-) области спектра определяют содержание нефтепродуктов в элюате.

Анализатор состоит из концентратомера, 2-х экстракторов (для экстрагирования нефтепродуктов из воды) и блок хроматографических колонок. Концентратомер предназначен для непосредственного измерения содержания нефтепродуктов в элюате. Сверху концентратомера укреплена откидывающаяся крышка кюветного отсека, в котором устанавливается кювета с рабочей толщиной 40 мм.

Концентратомер работает следующим образом. Генератор задает импульсный режим работы источника излучения. Излучение формируется в параллельный пучок и проходит через кювету с анализируемым раствором, объектив и попадает на фотоприемники, там выделяются 2 спектральных участка – первый лежит в области поглощения нефтепродуктов ($\lambda_{\text{изм}} = 3,42$ мкм), второй (сравнительный в области, где избирательное поглощение отсутствует ($\lambda_{\text{ср}} = 3,42$ мкм)). Таким образом, содержание нефтепродуктов в элюате определяется только интенсивностью излучения после прохождения кюветы в спектральной области $\lambda_{\text{изм}} = 3,42$ мкм. Величина электрических сигналов, снимаемых с фотоприемников, определяется интенсивностью падающего на них излучения. Сигналы преобразуются в цифровой код, после чего микроконтроллер производит вычисление концентрации нефтепродуктов в исследуемой пробе. Значение полученной концентрации отображается на цифровом табло.

На лицевой стороне концентратомера расположены (рис. 29): цифровые индикаторы шкалы; тумблер СЕТЬ; три кнопки ЭКСТРАКТОРЫ;

кнопка переключения диапазонов ДИАПАЗОН;

кнопка НОЛЬ для установки нулевого значения шкалы;

кнопка КАЛИБР для установки конца диапазона измерения.

На задней стороне концентратомера расположены: разъемы 1,2,3 для подключения экстракторов; сетевой провод с вилкой.

Экстракторы предназначены для извлечения НП из анализируемой пробы воды экстрагентом (рис. 29) и рассчитаны на максимальный объем пробы воды до 500 мл. Включение экстракторов произво-

дится нажатием соответствующей кнопки ЭКСТРАКТОРЫ, расположенной на передней панели концентратора. Основной функциональной частью экстрактора является вращающаяся бутылка. Вращение бутылки осуществляется от двигателя. После окончания работы экстрактора в режиме экстракции содержимое бутылки переливают в воронку, которая закреплена на стойке. В нижней части воронки присутствует фторопластовый кран, предназначенный для слива экстракта после окончания процесса отстоя.

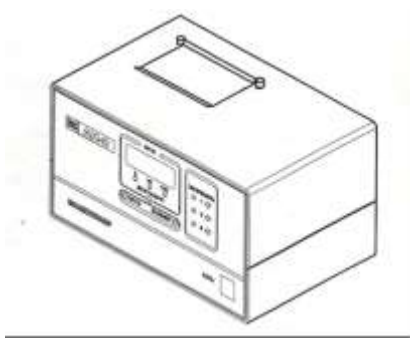
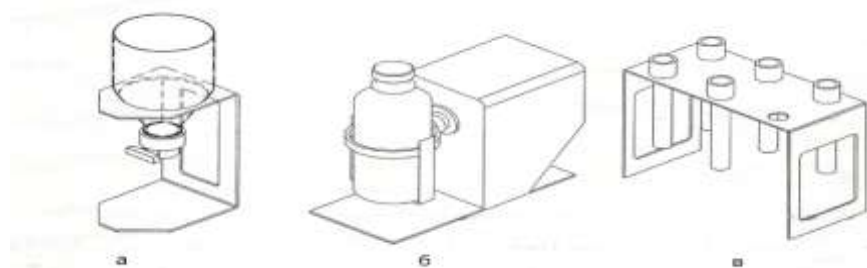


Рис. 29 а – воронка, б – экстрактор, в – блок хроматографических колонок

Блок хроматографических колонок предназначен для отделения полярных соединений от экстракта и получения элюата. Блок представляет собой стойку с шестью отверстиями для установки фторопластовых хроматографических колонок с сорбентом и установки стака-

нов или пробирок для элюата, располагающихся под хроматографическими колонками.

Экспериментальная часть

4. Метод анализа.

Метод заключается в экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом; отделение нефтепродуктов от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия и измерением массовой концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии.

5. Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы

5.1. Средства измерений и вспомогательное оборудование

- Анализатор нефтепродуктов АН-1 или КН-1.
- Весы лабораторные общего назначения, 2 кл. точности, ГОСТ 24104
- Печь муфельная любого типа, позволяющая получать и поддерживать температуру 800-850°C.
- Сушильный шкаф с терморегулятором и термометром до 200°C ГОСТ 215.

5.2. Посуда

- Цилиндры мерные 2-50, 2-100, ГОСТ 1770.
- Колбы мерные 2-250-2; 2-25-2, ГОСТ 1770.
- Пипетки 4(5)-2-2; 6(7)-2-5; 6(7)-2-10; 2-2-25; ГОСТ 20292.
- Дозаторы объемом до 1000 мкл, 200 мкл, 50 мкл
- Бюксы, ГОСТ 7148.
- Стаканчики для взвешивания. СВ ГОСТ 25336.

- Колонка хроматографическая с внутренним диаметром 10 мм (прилагается к прибору).

5.3. Реактивы и материалы

5.3.1. Оксид алюминия, ч.д.а. II степень активности, ТУ 6-09-426.

Перед употреблением прокаливают в муфельной печи при 600°C в течение 4 ч, после чего добавляют к прокаленному оксиду дистиллированную воду (3% масс) и выдерживают в течение суток при комнатной температуре.

5.3.2. Углерод четыреххлористый ГОСТ 20288 х.ч. или ч.д.а.

Проверку спектральной чистоты CCl_4 проводят на фотометре АН-1 (КН-1), выставив нулевое показание по пустой кювете. Затем заливают в кювету CCl_4 . Если показания превышают "10", то его очищают перегонкой или пропускают через регенератор.

5.3.3. Кислота серная. ГОСТ 4204, разбавленная 1:10.

5.3.4. Натрий серноокислый, безводный ГОСТ 4166, х.ч.; ч.д.а.

Перед использованием реактив прокаливают при 110°C в течение 3 ч.

5.3.5. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

5.3.6. Медицинская вата.

5.4. Пробы СОЖ для анализа

5.4.1. Исходная СОЖ марки: Инкам-1, Кампрол-3

5.4.2. СОЖ после очистки электрофлотацией

5.4.3. Фильтраты СОЖ микрофльтрации

5.4.4. Фильтраты СОЖ ультрафльтрации

5.4.5. Фильтраты СОЖ нанофльтрации

5.4.6. Фильтраты СОЖ обратного осмоса

6. Получение экстракта

Экстракцию нефтепродуктов из воды проводят в день отбора пробы (при невозможности проведения экстракции в течение этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода из расчета 2 см^3 концентрированной кислоты и $10+0,05 \text{ см}^3$ четыреххлористого углерода на 1 л пробы). При экстракции этот объем следует учитывать.

В сосуд с пробой воды приливают разбавленную серную кислоту из расчета 2 см^3 кислоты на 100 см^3 пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 см^3 четыреххлористого углерода и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще $20 \text{ см}^3 \text{ CCl}_4$ в экстрактор (если проба была законсервирована CCl_4 , то добавляют его столько чтобы общее количество CCl_4 было 30 см^3) и включают экстрактор на 4 мин, отстаивают эмульсию в течение 10 мин. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 100 см^3 . Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течение 30 мин (не менее: 5 г сульфата натрия на 30 см^3 экстракта до его осветления). После чего экстракт осторожно сливают в цилиндр вместимостью 50 см^3 .

7. Хроматографическое отделение нефтепродуктов.

1. В нижнюю часть 2-х хроматографических колонок помещают медицинскую вату, промытую CCl_4 и высушенную.
2. В каждую колонку засыпают активированную окись алюминия до широкой части колонок.
3. Хроматографические колонки вставляют в блок колонок и закрывают их ватой.
4. Под колонки подставляют стаканчики.
5. В колонки наливают 10 мл CCl_4 для смачивания сорбента.
6. После выпитывания CCl_4 5 мл каждого из полученных ранее экстрактов с помощью пипетки медленно выливают в свои колонки и следят, чтобы уровень жидкости не опускался ниже верхнего края слоя оксида алюминия, после чего вливают еще 5 мл (V_1) CCl_4 .
7. Элюаты собирают в цилиндр на 25 мл, причем первые 10 мл элюата в каждом случае отбрасывают. Измеряют объемы 2-х полученных элюатов (V_2).

8. Определение концентрации нефтепродуктов в почве с помощью анализатора АН-2.

1. Тумблер СЕТЬ концентратомера устанавливают в положение выключено.
2. Сетевой провод подсоединяют к сети переменного тока.
3. Включают концентратомер и прогревают его 0,5 часа.
4. Кювету с CCl_4 помещают в кюветный отсек.
5. После появления устойчивых цифровых значений кнопкой НОЛЬ устанавливают нулевое показание.
6. После удаления кюветы из кюветного отсека на цифровом табло появляется контрольное показание условного нуля.
7. CCl_4 выливают из кюветы, и в кюветный отсек заливают раствор нефтепродукта в CCl_4 с концентрацией $C = 100,0$ мг/л.
8. Кнопкой КАЛИБР устанавливают показание 100,0.
9. Кювету вынимают из кюветного отсека и промывают.
10. Записывают показание цифровой шкалы при отсутствии кюветы. Это показание является контрольным показанием условного нуля для последующих измерений при использовании данной партии CCl_4 .
11. Устанавливают требуемый диапазон измерения последовательным нажатием кнопки ДИАПАЗОН.
12. Внутреннюю поверхность кюветы ополаскивают небольшим количеством анализируемого экстракта (элюата).
13. Заливают в кювету элюат и устанавливают её в кюветный отсек анализатора.
14. Записывают установившееся показание цифрового табло концентратомера в мг/л (C_1). Если показание цифрового табло превышает установленный диапазон, элюент необходимо разбавить CCl_4 .
15. Операции 12-14 повторяют для 2-ого элюата и получают значение C_2 .

8.1. Приведение анализатора в исходное состояние.

1. Содержимое хроматографических колонок высыпают, колонки промывают CCl_4 и сушат.
2. Кювету вынимают, содержимое выливают в приемную посуду и промывают CCl_4 .
3. Устанавливают тумблер СЕТЬ анализатора в положение отключено и отсоединяют провод питания от сети переменного тока.
4. Кювету устанавливают в кюветный отсек анализатора.
5. Использованные CCl_4 , экстракты и элюаты выливают в дренажную емкость.

9. Обработка результатов измерений

9.1. Концентрацию нефтепродуктов, вычисляют по формуле

$$C_x = \frac{C_{изм.} \times B \times K}{V}, \text{ мг} / \text{дм}^3$$

где $C_{изм.}$ - содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе

B - объем экстракта, пошедшего на анализ, см^3 .

V - объем пробы воды, взятой для определения, дм^3 .

K - коэффициент разбавления элюата.

9.2. Для двух параллельных определений получают два значения концентрации C_1 и C_2 и рассчитывают среднее арифметическое

$$C_{ср} = (C_1 + C_2) / 2$$

Допускаемое расхождение между параллельными определениями вычисляют, подставляя $C_{ср}$ в соответствующее выражение табл.2. Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемого: $(C_1 - C_2) < d$, то среднее арифметическое значение принимают за среднее найденное значение. В противном случае анализ повторяют, используя резервную пробу. По среднему арифметическому значений концентрации рассчитывают абсолютную погрешность в виде:

$$C \pm \dots (\text{мг} / \text{дм}^3) \text{ при } P=0.95.$$

Численное значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

Таблица 18. Характеристики погрешностей результатов анализа

Диапазон анализируемых содержаний мг/дм ³	Наименование метрологической характеристики			
	Характеристика погрешности, P=0,95 мг/дм ³	Норматив оперативного контроля погрешности, K, мг/дм ³ (P=0,90, m=3)	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D, мг/дм ³ (P=0,95, m=2)	Норматив оперативного контроля сходимости, d, мг/дм ³ (P=0,95, n=2)
от 0,05 до 0,10 вкл.	0,68X	0,86X	0,75X	0,61X
св. 0,10 до 1,00 вкл.	0,47X	0,68X	0,53X	0,45X
св. 1,0 до 25,0 вкл.	0,24X	0,34X	0,26X	0,19X
св. 25	0,10X	0,14X	0,11X	0,08X

Тема 9. Ионообменные мембраны

Цель работы: ознакомиться с принципом механизма массопереноса в ионообменных мембранах, с свойствами и методами получения ионообменных мембран.

Мембранные методы разделения, в частности ионообменные мембраны, являются одними из самых перспективных, позволяющих значительно снизить затраты на обработку сточных вод и получать воду любого требуемого качества.

Известны перфорированные сульфокатионитовые ионообменные мембраны “Nafion” производимые компанией Dupont, и их отечественный аналог мембрана “МФ-4СК”, обладающие высокой протонной проводимостью. Недостатками таких мембран являются недостаточная высокая протонная проводимость, что не позволяет использовать их для интенсификации процессов очистки, разделения различного рода растворов и самопроизвольного концентрирования растворов без наложения электрического потенциала, а также понижает эффективность их использования в очистке воды.

В связи с этим перспективным является создание композиционных мембран, обладающих высокой проводимостью катионов и проницаемостью веществ. На практике часто модифицируют поверхностный слой мембраны, чтобы увеличить производительность мембран, а также для обеспечения или повышения селективности к протонам, и к другим ионам.

Изменение транспортных свойств в таких системах наблюдается преимущественно за счет протекания сорбционных явлений в катионообменной группе. В связи с этим предлагается рассматривать в качестве допантов гидратированные оксиды циркония, а также полианилин, имеющий в своем составе атом азота, способный сорбировать протоны.

Процесс переноса заряда в композитных мембранах модифицированных полианилином зависит от степени поверхностного покрытия мембраны полианилином, который усиливает на поверхности межфазный перенос заряда. Перенос заряда в объеме мембраны зависит от уровня интеркаляции полианилина (ПАНИ), который изменяется в зависимости от используемого метода полимеризации. Это исследование показывает зависимость механизмов переноса заряда в ПАНИ композитных мембранах от степени содержания ПАНИ в мембране.

ПАНИ привлекает внимание исследователей благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, а также высокой химической стабильности. Некоторые катионообменные материалы с поверхностным слоем ПАНИ характеризуются повышенной селективностью

переноса. Для получения проводящей формы ПАНИ его допируют различными кислотами.

В работе композиционные мембраны получали химической полимеризацией полианилина тонким слоем на поверхности анионообменной мембраны в присутствии высокой концентрации персульфата аммония. По результатам экспериментов пришли к выводу, что можно разделять электролиты с помощью этих ионообменных мембран.

Структура модифицированной полианилином композиционной мембраны исследована в работе. В качестве подложки использована катионообменная мембрана “Neosepta CMX” предварительно выдержанная в растворе 0.5 М NaCl. Мембрану выдерживали в растворе гидрохлорида анилина, с последующей полимеризацией персульфатом аммония. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) получены спектры поглощения, по которым сделали вывод, что CMX-ПАНИ композитная мембрана состоит из трех слоев. Во внешнем слое цепи ПАНИ легированы ионами хлора, в промежуточном слое – сульфонат-группами, а внутренний слой является подложкой из CMX мембраны.

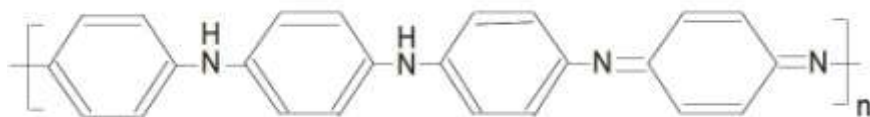


Рис. 30 Структурная формула полианилина

ПАНИ (рис. 30) привлекает внимание исследователей благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, а также высокой химической стабильности и повышенной селективностью переноса.

Ионоселективные мембраны обладают высокой степенью разделения растворов, как с низкой, так и с высокой концентрацией растворенных солей, так же разделение растворов с применением ионоселективных мембран происходит в области низких рабочих давлений 0,1-2 бар, в зависимости от подложки, в которую наносится рабочий слой.

Способ получения катионообменной мембраны.

В данной работе получены ионоселективные мембраны, рабочим слоем в которых является полианилин (ПАНИ). Исследования проводились на лабораторной установке мембранного разделения.

В качестве матрицы для полимеризации анилина была использованы мембраны из ПТФЭ и нейлона с размерами пор 0,45 мкм. Модифицирование мембран с образованием на поверхности и в порах

слоя ПАНИ, который является катионоактивным, позволяет получить ионообменные мембраны, не уступающие по селективности обратно-осмотическим по ряду катионов.

Синтез мембран с поверхностным распределением ПАНИ осуществляли полимеризацией анилина непосредственно в матрице мембран. В первом случае мембрану предварительно выдерживали в течение 5 ч в растворе персульфата аммония (метод 1), в другом случае держали в растворе гидрохлорида анилина в течение 5 ч (метод 2). Далее мембрану помещали в раствор второго реагента. Частицы ПАНИ образовывались непосредственно в матрице мембраны, о чем свидетельствовало изменение цвета полимера на темно-зеленый. Время обработки мембраны каждым реагентом составляло 5 мин, при постоянном взбалтывании при помощи лабораторного встряхивателя. Концентрацию растворов брали по 1 моль/л.

Изменение в структуре мембран фиксировали с помощью микроскопа. Производительность мембран определялось пропусканием через мембраны определенного объема дистиллированной воды. Одной из характеристик мембран является селективность. Через мембраны под вакуумом пропускали определенный объем растворов солей металлов с известной концентрацией. Измерения концентрации исследованных ионов металлов в исходном растворе и фильтрате проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с электротермической атомизацией "Квант Z.ЭТА". Селективность по полученным результатам рассчитывали по формуле: $\varphi = (C_f - C_p) / C_f$,

где C_f – концентрация ионов металлов в исходном растворе и C_p концентрация растворенного вещества в фильтрате.

Для исследования набухания мембран образцы диаметром 45 мм помещали в дистиллированную воду и проводили измерения массы мембраны аналитическими весами с точностью 0,0001 граммов, до и после эксперимента.

Обменную емкость определяли в динамических условиях, пропуская через мембрану определенные объемы модельных растворов с известной концентрацией катионов. С помощью метода ААС определяли концентрацию катионов в фильтрате и рассчитывали сорбированную мембраной массу катионов. Фильтрацию проводили до уменьшения селективности 10%. Рассчитали обменную емкость в расчете на 1 грамм мембраны.

После каждого эксперимента проводили регенерацию мембраны, путем выдерживания ее в 3% растворе соляной кислоты с последующей промывкой деионизованной водой.

Свойства катионообменных мембран

Основными свойствами ионообменных мембран являются такие показатели как обменная емкость, набухание, проницаемость и селективность.

Таблица 19. Средняя проницаемость мембран по дистиллированной воде

Мембрана	Проницаемость, л/час	Удельная проницаемость, л/см ² ·час
ПТФЭ*	2,29	0,144
ПТФЭ-ПАНИ (1 метод)	2,21	0,139
ПТФЭ-ПАНИ (2 метод)	1,93	0,121
нейлон	5,04	0,317
нейлон-ПАНИ (1 метод)	4,93	0,310
нейлон-ПАНИ (2 метод)	4,76	0,299

* перед фильтрацией мембрана смачивалось ацетоном

Проницаемость и удельная проницаемость мембран, рассчитанная по результатам экспериментов, представлена в таблице 19. После нанесения слоя ПАНИ на поверхность мембран по первому методу, проницаемость снижается по сравнению с исходной мембраной на 2,2% - 3,5%, по второму методу проницаемость уменьшается 5,6% - 15,7%. Проницаемость исходной мембраны уменьшается в результате расположения цепей ПАНИ как в поверхности и в порах мембран. Следовательно, исходный размер пор мембраны равный 0,47 мкм в результате нанесения слоя ПАНИ может соответствовать размерами пор для мембраны нейлон-ПАНИ 0,45 мкм и для мембраны ПТФЭ-ПАНИ 0,4 мкм. Регулируя в процессе полимеризации концентрацию мономера можно получать модифицированные мембраны с разными размерами пор.

Для изучения селективности исходных и модифицированных мембран, через мембраны пропускали растворы солей тяжелых металлов (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}). После каждого эксперимента проводили регенерацию мембраны, путем выдерживания раствором соляной кислоты, для перевода мембраны в водородную форму. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 20. Селективность мембраны нейлон-ПАНИ

Показатель	Концентрация ионов, мг/л		Селективность, %
	исходная	после очистки мембраной	
Fe ^{3+*}	5,57	0,015	99,3
Fe ³⁺		0,040	99,7
Cu ²⁺	10,3	0,092	99,1
Mn ²⁺	191	31,7	80,2
Cr ^{3+*}	1,19	0,62	48,9
Cr ³⁺		0,54	55,0
Ni ²⁺	316	30,3	90,4
Co ²⁺	0,025	0,006	76,0
Cd ²⁺	6,59	2,03	69,2
Zn ²⁺	8,22	3,38	59,0
Zn ^{2+*}		3,95	51,6

*нейлоновая мембрана с рабочим слоем ПАНИ, полученная по 1 методу

По результатам можно сделать вывод о том, что исходные микрофильтрационные мембраны размером пор 0,47 мкм не обладают селективностью по ионам металлов. Мембраны, полученные по второму методу, обладают селективностью выше, чем мембраны, полученные по первому методу по отношению к ионам металлов. Следовательно, при получении по второму методу насыщение анилином мембраны идет интенсивнее. По некоторым металлам (Cr, Co, Cd, Zn) селективность не высокая, несмотря на низкую их концентрацию в исходном растворе. Видимо, это связано с разной степенью растворимости солей металлов в зависимости от водородного показателя воды.

В рисунке 3 представлены данные эксперимента селективности мембраны нейлон-ПАНИ в динамических условиях при пропускании через мембрану растворов солей железа (3+) и марганца (2+) с низкой и высокой концентрацией исходного раствора. При низких исходных концентрациях селективность постепенно уменьшается до 55%, дальше наблюдается установление значений селективности на уровне 50%. Селективность по железу выше, чем по ионам марганца. Видимо, часть ионов железа находится в связанном состоянии в виде коллоидов, так как водородный показатель раствора составляет 3,5–4,5 ед. рН, следовательно, задерживающая способность мембраны нейлон-ПАНИ связана не только ионным обменом, но и задерживанием коллоидов в порах мембраны. Динамика селективности мембраны при высоких кон-

центрациях ионов марганца в рисунке 3 b, показывает резкое снижение до 3% уже после пропускания более 150 мл раствора.

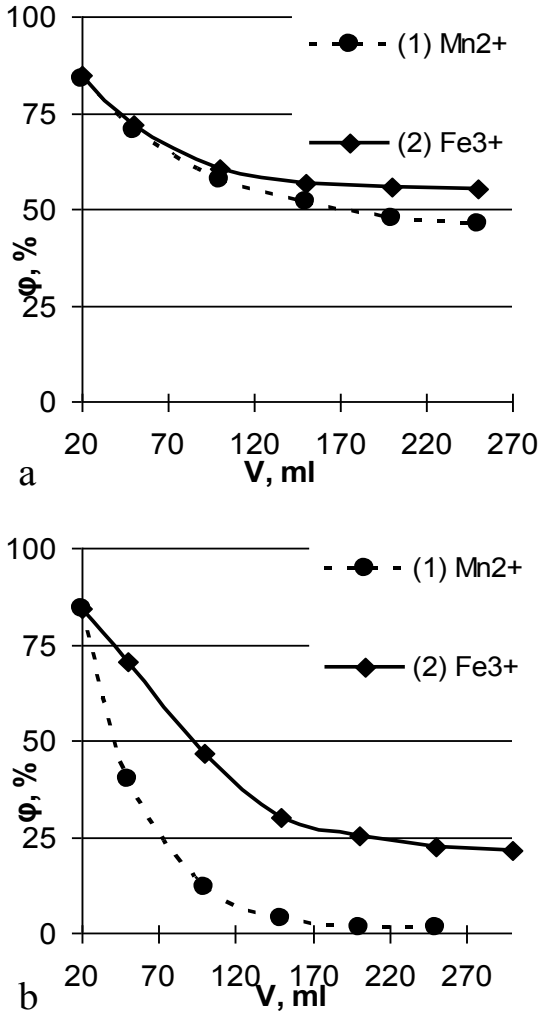


Рис. 31 Кривые динамической селективности мембраны нейлон-ПАНИ: а) исходные концентрации ионов марганца 0,041 мг/л, железа 0,025 мг/л; б) марганца 95,5 мг/л, железа 5,94 мг/л в растворе.

Некоторые изученные свойства модифицированных нами мембран в сравнении с ионообменными мембранами отечественных и зарубежных производителей приведены в таблице 21.

Таблица 21. Физико-химические свойства мембран в набухшем состоянии

Мембрана	Тип мембраны	Толщина, см	Обменная емкость, ммоль/г	Набухание по массе, %
МФ-4СК	гомогенная перфторированные сульфокатионитовые	0,033	0,56	20
МК-40	гетерогенная сульфокатионитовая	0,06	1,55	30
RALEX AM(H) (RALEX, 2013)	гетерогенная четвертичный аммоний, армированный полиэтиленом	0,07	1,8	<60
Nafion-117	гомогенная перфторированные сульфокатионитовые	0,017	0,56	20
нейлон-ПАНИ	гомогенная полианилин на подложке из нейлона	0,0125	0,59	59
ПТФЭ-ПАНИ	гомогенная полианилин на подложке из фторопласта	0,005	0,17	3,6
Нейлон Phenex AF0-0504	нейлон	0,0125	0	55
ПТФЭ Phenex AF0-0514	фторопласт	0,005	0	<0,1

Набухание и поглощающая способность мембран являются важнейшими характеристиками ионообменных мембран, которые определяют доступность ионообменных групп и скорость установления ионообменного равновесия. По результатам исследований и литературных данных, наименьшими значениями набухания в растворе солей метал-

лов обладает мембрана ПТФЭ-ПАНИ, затем идут анионообменные мембраны МФ-4СК и Nafion-117.

Наибольшее значение набухания соответствует катионообменной мембране нейлон-ПАНИ и RALEX AM(H). В результате модификации набухание нейлоновой мембраны увеличилось на 4%, мембрана ПТФЭ после модифицирования стала гидрофильной.

В работе (Иванов и др., 2004) указана, что ПАНИ в форме эмеральдина имеет блочную структуру, характеризуется чередованием хинониминных и аминных звеньев. В полуокисленном состоянии (эмеральдин) обладает электронной проводимостью, обусловленной переносом нелокализованных электронов по цепи сопряженных связей. Образование этой формы ПАНИ придает неокрашенной прозрачной мембране МФ-4СК зеленый цвет, также в нашей работе белая нейлоновая мембрана приобретает зеленый цвет.

Известно, что катионообменная мембрана способна в большей степени сорбировать катионы, чем анионы. Катионообменная мембрана сравнительно хорошо насыщается гидрохлоридом анилина (в виде катиона фениламмония), но гораздо хуже окислителем – персульфат анионами. Как представленным исследованиям диффузионной проницаемости растворов реагентов через исходную мембрану МФ-4СК, диффузия даже достаточно большого катиона фениламмония протекает значительно быстрее, что определяется его положительным зарядом. Так селективность по некоторым ионам металлов равна 48-99%.

Селективность по ионам железа высокая, по данным источника растворимость солей железа в диапазоне рН 4-12 минимальная, а для солей марганца растворимость минимальная в диапазоне рН 9-12, что позволяет в этих диапазонах рН образованию коллоидов в растворах. Как в работе (Волков и др., 2008) на примере трековых мембран, принципиальную роль могут играть факторы, такие как изменение формы пор в коническую. В нашей работе может происходить сужение пор за счет сорбции объемных молекул полианилина.

По данным (Фалина и Березина, 2010) в сравнении с исходной мембраной МФ-4СК проводимость модифицированных ПАНИ мембран выше в среднем на 25%. И полученные нами мембраны нейлон-ПАНИ не уступают по проводимости некоторым серийно выпускаемым ионообменным мембранам.

Получены катионообменные мембраны полимеризацией анилина в структуре нейлоновой и ПТФЭ мембран. Определены физико-химические свойства полученных мембран. Доказана селективность мембран на ионы катионов в модельных растворах солей металлов. Однако при высоких концентрациях ионов металлов в динамических условиях селективность резко снижается. Ионообменная емкость по-

лученной мембраны нейлон-ПАНИ не уступает некоторым серийно выпускаемым катионообменным мембранам.

Использование модифицированных мембран на этапе доочистки гальванических стоков, отработанных смазочно-охлаждающих стоков позволит достичь показателей установленных нормативов сброса ряда загрязняющих веществ в водоемы.

В дальнейшем планируются исследования свойств полученных катионообменных мембран, в частности исследования влияния таких факторов как температура, водородный показатель, концентрация исходного раствора. Исследования структуры мембран нейлон-ПАНИ, типов молекулярной связи образующихся в результате полимеризации гидрохлорида анилина. Также планируются получение анизотропной ионообменной мембраны [3].

ИК-спектроскопические исследования ионообменных мембран

Ионоселективные мембраны обладают высокой степенью разделения растворов, как с низкой, так и с высокой концентрацией растворенных солей. Кроме того разделение растворов с применением ионоселективных мембран происходит в области низких рабочих давлений 0,1-2 бар, в зависимости от подложки, в которую наносится рабочий слой. В последнее время в производстве используют электропроводящие полимеры, такие как полианилин (ПАНИ), например для изготовления солнечных батарей, сенсорных устройств, защит от электростатических зарядов и коррозии, а также ионообменных мембран. Использование ПАНИ в области получения или модифицирования ионообменных мембран имеет преимущества в связи и доступностью сырья и легкости изготовления, а также благодаря такому качеству, как высокая селективная проницаемость. Модифицирование мембран с образованием на поверхности и в порах слоя ПАНИ, который является катионоактивным, позволяет получить ионообменные мембраны, не уступающие по селективности обратноосмотическим по ряду катионов. Целью работы является установление химической природы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии слоя модификации поверхности ПТФЭ и нейлоновых мембран посредством полимеризации анилина и изучение возможных изменений таких свойств мембран, как обменная емкость и влагоемкость. В данной работе получены катионообменные композиционные мембраны с модифицированным поверхностным слоем полианилина на подложке из нейлона и ПТФЭ. Представлены результаты изучения методом ИК-спектроскопии молекулярной структуры полианилина и ряда материалов на его основе.

В последнее время были проведены различные исследования, доказывающие высокую электропроводность органического полимера полианилина.

В работе (Fazullin *et al.*, 2014) получены ионоселективные мембраны, рабочим слоем в которых является полианилин (ПАНИ). Исследования проводились на лабораторной установке мембранного разделения (Фазуллин и др., 2012).

В качестве матрицы для полимеризации анилина была использована мембрана из ПТФЭ и нейлона с размерами пор 0,45 мкм. Модифицирование мембран с образованием на поверхности и в порах слоя ПАНИ, который является катионоактивным, позволяет получить ионообменные мембраны, не уступающие по селективности обратноосмотическим по ряду катионов.

Синтез мембран с поверхностным распределением ПАНИ осуществляли полимеризацией анилина непосредственно в матрице мембран. В первом случае мембрану предварительно выдерживали в течение 5 ч в растворе персульфата аммония (метод 1), в другом случае держали в растворе гидрохлорида анилина в течение 5 ч (метод 2). Далее мембрану помещали в раствор второго реагента. Частицы ПАНИ образовывались непосредственно в матрице мембраны, о чем свидетельствовало изменение цвета полимера на темно-зеленый. Время обработки мембраны каждым реагентом составляло 5 мин, при постоянном взбалтывании при помощи лабораторного встряхивателя. Концентрацию растворов брали по 1 моль/л.

Для исследования набухания мембран образцы диаметром 45 мм помещали в дистиллированную воду и проводили измерения массы мембраны аналитическими весами с точностью 0,0001 граммов, до и после эксперимента.

Обменную емкость определяли в динамических условиях, пропуская через мембрану определенные объемы модельных растворов с известной концентрацией катионов. С помощью метода ААС определяли концентрацию катионов в фильтрате и рассчитывали сорбированную мембраной массу катионов. Фильтрацию проводили до уменьшения селективности 10%. Рассчитали обменную емкость в расчете на 1 грамм мембраны.

После каждого эксперимента проводили регенерацию мембраны, путем выдерживания ее в 3% растворе соляной кислоты с последующей промывкой деионизованной водой.

В результате получены катионообменные мембраны полимеризацией анилина в структуре нейлоновой и ПТФЭ мембран. Определены физико-химические свойства полученных мембран. Доказана селективность мембран на ионы катионов в модельных растворах солей металлов. Однако при высоких концентрациях ионов металлов в динамиче-

ческих условиях селективность резко снижается. Ионообменная емкость полученной мембраны нейлон-ПАНИ не уступает некоторым серийно выпускаемым катионообменным мембранам.

Упрощенный метод для подготовки полисульфон (PSF) был предложен в работе (Song Zhaoa et al., 2011) / полианилина (ПАНИ) нанокомпозит мембраны. С помощью этого метода, анилин полимеризуют с помощью пероксидисульфата аммония в качестве окислителя и N-метил-2-пирролидон (NMP) в качестве растворителя, который был также растворитель ФСФ. Смесь после полимеризации анилина, содержащего ПАНИ наносферы, ПАНИ олигомеры, ионы NMP и неорганические, названные ПАНИ / NMP, добавляют непосредственно в раствор, состоящий из ПСф и NMP без постобработки для формирования мембраны решение литья. Тогда, PSF / ПАНИ нанокомпозитных мембран были получены посредством погружения фазы процесса инверсии, используя решение корпуса. Этот метод называется методом Ситу смешивания в. PANI олигомеры были растворимы в воде и органического растворителя в то время как PANI наносферы были диспергированы в воде и органического растворителя. Поведения ПАНИ олигомеров и ПАНИ наносферами при формировании мембраны были исследованы и проанализированы. Большая часть ПАНИ олигомеров и небольшая часть полианилина наносфер будет выщелачивают из литевой пленки во время разделения фаз и действовать в качестве порообразователя, вызывая повышение пористости мембраны и размера поверхности пор. Большая часть ПАНИ наносферами и небольшая часть ПАНИ олигомеров, проживающих в подготовленных мембран способствовали усилению мембранной гидрофильности, прочность на разрыв и термическую стабильность. По сравнению с PSF мембраны, PSF / ПАНИ нанокомпозитных мембран, полученные с помощью этого метода было больше гидрофильную поверхность, высокую пористость, большую поверхностную размер пор, менее игольчатые поры, толстый skinlayer, широкие поры под skinlayer, лучше вертикально соединены пальцеобразные поры и меньше macropoids . Чистые потоки воды из ПСф / ПАНИ нанокомпозитных мембран были 1.7-4.1 раза больше, чем PSF мембраны и BSA отказы мембран были все выше 96%. В BSA ультрафильтрации, PSF / ПАНИ нанокомпозитных мембран показали медленнее потока темпы падения и более высокие значения потока коэффициента извлечения после простой промывки водой, чем PSF мембраны.

Полимерная цепь электропроводящего полианилина (ПАНИ) состоит из регулярно чередующихся бензольных колец и азотсодержащих групп. Такая структура цепи обеспечивает полисопряжение (регулярное чередование одинарных и двойных связей). Полимерная цепь образует зигзаг, лежащий в одной плоскости, при этом облака п-

электронов перекрываются над и под плоскостью цепи. Носители заряда формируются в таком полимере при его окислении. Центрами окисления ПАНИ служат атомы азота, имеющие не задействованную в химических валентных связях пару электронов. При окислении, т.е. изъятии одного из электронов, в полимерной цепи появляется положительный заряд.

По литературным данным известно, что продукты полимеризации анилина представляют собой олигоанилины содержащие протонированные хинондииминные и фенолдиаминные фрагменты.

Некоторые катионообменные материалы с поверхностным слоем ПАНИ характеризуются повышенной селективностью переноса. Для получения проводящей формы ПАНИ его допируют различными кислотами. Интересно использование полимерных мембран, как матриц для полимеризации анилина.

По данным ИК-спектроскопии произведен анализ химической природы композиционных систем на основе нейлона и ПТФЭ, и электропроводящего полимера – полианилина (ПАНИ).

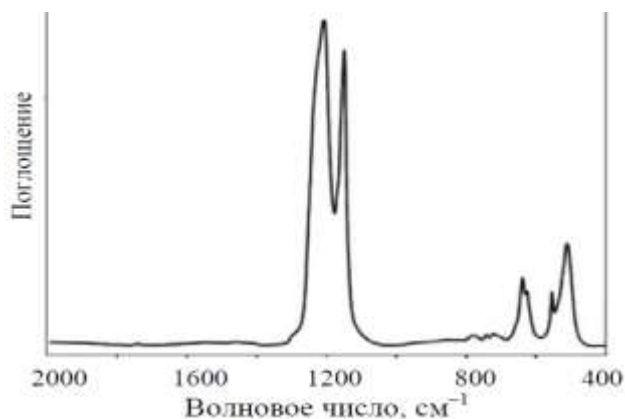


Рис. 32. ИК-спектр поглощения политетрафторэтилена марки Ф-4.

ИК-спектр политетрафторэтилена (ПТФЭ) относительно прост (рис. 32), что объясняется простой химической структурой макромолекул полимера $(-CF_2-)_n$. Наиболее интенсивные полосы относятся к валентным колебаниям групп CF_2 (1211 и 1154 cm^{-1}) и колебанию $\nu(C-C)$, проявляющемуся в виде перегиба при $\sim 1233 cm^{-1}$. В области ниже 650 cm^{-1} располагаются деформационные и вне плоскостные колебания групп CF_2 : веерные колебания $\gamma\omega(CF_2)$ проявляются при 639 cm^{-1} , полосы 555 и 516 cm^{-1} характеризуют деформационные и маятниковые колебания CF_2 -групп, соответственно.

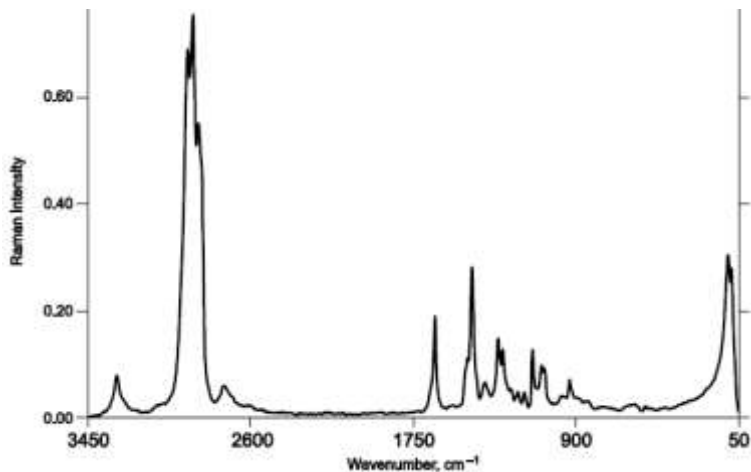


Рис. 33. ИК спектр поглощения стандартного образца нейлона

Для полианилина характерен ряд полос поглощения: 3450 и 3370 cm^{-1} (валентные колебания N–H); 3010 cm^{-1} (валентные колебания C–H в бензольном кольце); 1590 cm^{-1} и 1500 cm^{-1} отвечают деформационным колебаниям хиноидного и бензоидного колец; 1307 cm^{-1} – соответствует колебанию связи C–N вторичного ароматического амина; 1167 cm^{-1} – соответствующая деформационным плоскостным колебаниям C–H группы.

На рисунке 34 представлены ИК-спектры поглощения образцов ПТФЭ до и после модифицирования ПАНИ.

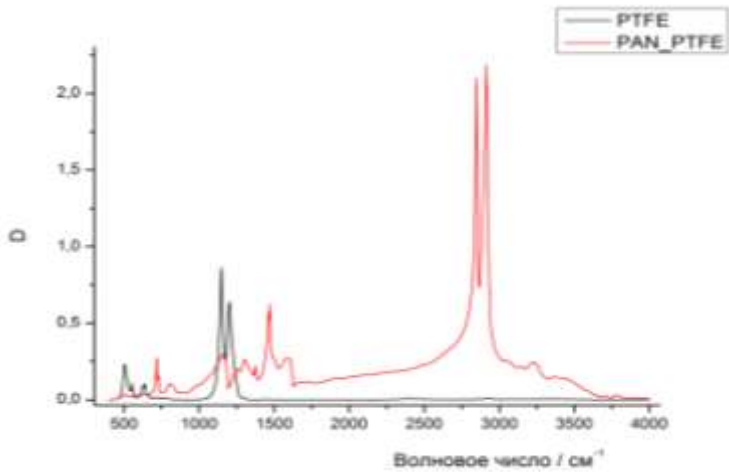


Рис. 34. ИК-спектры поглощения ПТФЭ: нижний – ПТФЭ, верхний – система ПТФЭ-ПАНИ

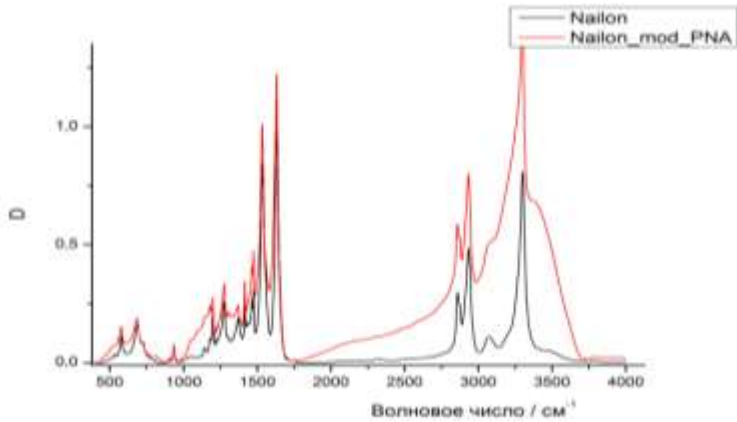


Рис. 35. ИК-спектры поглощения нейлона: нижний – нейлон, верхний – система нейлон-ПАНИ

Таблица 22. Физико-химические свойства мембран

Мембрана	Обменная емкость, ммоль/г	Влагоемкость, %
Нейлон-ПАНИ	0,59	71,7
ПТФЭ-ПАНИ	0,17	3,6
Исходная мембрана Нейлон Phenex AF0-0504	0	67,4
Исходная мембрана ПТФЭ Phenex AF0-0514	0	<0,1

Влагопоглощающая способность мембран являются важнейшими характеристиками ионообменных мембран (таблица 22), которые определяют доступность ионообменных групп и скорость установления ионообменного равновесия.

При сопоставлении ИК спектров ПТФЭ и ПТФЭ-ПАНИ обнаруживается ряд отличий. Они состоят в появлении в спектрах ПТФЭ-ПАНИ дополнительных полос с частотами 720, 790, 1313, 1490, 2823, 2900 см^{-1} и изменении формы и соотношения интенсивностей большинства полос (рисунок 34). Одной из причин наблюдаемого изменения спектра может быть появление в этой области новых полос, связанных с появлением новых группировок. Так полосы поглощения при 720, 790 и 1154 см^{-1} соответствуют деформационным и внеплоскостным колебаниям групп CF_2 , при 1233 см^{-1} - колебанию $\nu(\text{CC})$, проявляющемуся в виде перегиба, полосы при 1313 см^{-1} можно отнести к валентным и симметричным деформационным колебаниям связей CN в ароматических аминах, а при 1490 см^{-1} соответствуют плоскостным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ в хинондииминных и $\text{C}-\text{C}$ в фенилдиаминных фрагментах ПАНИ.

Сильное фоновое поглощение в области волновых чисел выше 2000 см^{-1} является характерным признаком электропроводящей формы ПАНИ – соли эмеральдина, которая представляет собой поликатион-радикал.

Исследование полученных мембран, представленных на рисунке 35, методом ИК-Фурье спектроскопии показало, что в спектре композита присутствуют полосы поглощения при 1260 см^{-1} , характерные для катион-радикала, а также в областях 1581-1600 и 1494-1500 см^{-1} , соответствующие хинондииминным и фенилдиаминным фрагментам. Сильное фоновое поглощение в области волновых чисел выше 2000 см^{-1}

¹ является характерным признаком электропроводящей формы ПАНИ – соли эмеральдина, которая представляет собой поликатион-радикал.

Модификация нейлона полианилином приводит к появлению в ИК-спектрах образцов хорошо разрешенных полос поглощения, характерных как для полианилина (1589, 1506, 1313, 1164 и 833 см^{-1}), так для нейлона (1635, 1539 см^{-1}). При этом сравнение ИК-спектров таких мембран с ИК-спектром исходного нейлона, выявляет их качественное совпадение. В обоих спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения в областях 1580-1590 и 1490-1510 см^{-1} , соответствующие плоскостным валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ в хинондииминных и $\text{C}-\text{C}$ в фенилдиаминных фрагментах ПАНИ, из соотношения интенсивностей которых можно оценить степень окисления полимера. Интенсивные полосы при 1164 и 1313 см^{-1} можно отнести к валентным и симметричным деформационным колебаниям связей CN в ароматических аминах. Полоса поглощения при 833 см^{-1} в ИК-спектрах отвечает деформационным колебаниям группы CN в 1,4-замещенном бензольном кольце.

В ИК-спектре композиционного материала наблюдается сдвиг полос поглощения 1584, 1496, 1295 и 1141 см^{-1} , характерных для ПАНИ, в длинноволновую область и полос 1643 и 1544 см^{-1} , характерных для нейлона – в коротковолновую область. Такие спектральные изменения свидетельствуют об образовании водородных связей между ПАНИ и нейлоном.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают, что в композиционном материале ПАНИ образуется в форме соли эмеральдина, содержащей фениламинные и хинондииминные фрагменты.

В результате модификации влагоемкость нейлоновой мембраны увеличилось на 4%, мембрана ПТФЭ после модифицирования стала гидрофильной. Увеличение влагопоглощающей способности мембран объясняется присутствием полианилина в структуре мембраны.

Анализ полученных ИК-спектров поглощения исходных и модифицированных мембран показывают присутствие полианилина в матрице мембран. В модифицированной мембране ПТФЭ, фоновое поглощение в области волновых чисел выше 2000 см^{-1} является характерным признаком электропроводящей формы ПАНИ – соли эмеральдина. Спектральные изменения в исходной нейлоновой мембране свидетельствуют об образовании водородных связей между ПАНИ и нейлоном, ПАНИ образуется в форме соли эмеральдина, содержащей фениламинные и хинондииминные фрагменты. После модификации полианилином наблюдается увеличение влагопоглощающей способности мембран. Следовательно, на поверхности и внутри пор исходных мембран нейлон и ПТФЭ, после модифицирования их анилином образуется слой полианилина. Причем полианилин находится в мембране в

форме соли эмеральдина, который придает мембране способность к ионному обмену. Чем больше содержание полианилина в мембранах, тем выше сорбционная емкость и влагоёмкость мембраны. Полученные мембраны можно использовать для очистки сточных, технических вод от ионов металлов, также использовать для концентрации из растворов ценных компонентов с низким содержанием в растворе [4].

Вопросы для подготовки студентов к практическому занятию:

1. Ионообменные мембраны.
2. Способы получения ионообменных мембран.
3. Применение ионообменных мембран.
4. Катионообменные мембраны.
5. Очистка воды от ионов тяжелых металлов с помощью катионообменных мембран.
6. Механизм переноса в ионообменных мембранах.
7. Исследование ИК-спектров модифицированных ионообменных мембран.

**10. Словарь (глоссарий) основных терминов
и понятий
по дисциплине «Мембранные технологии»**

анионообменная мембрана - мембрана, селективная к катионам, пропускающая через себя (обменивающая) преимущественно анионы.

ацетатцеллюлозные мембраны– синтетического полимера, получаемого из природной целлюлозы и широко применяемого в производстве мембран для систем ультрафильтрации и обратного осмоса.

баромембранные методы (разделения) - методы разделения веществ при помощи мембран. Движущая сила — градиент давления по обе стороны от мембраны. Включают микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию, обратный осмос.

биообрастание мембран - рост и размножение микроорганизмов на поверхности мембран. Характеризуется образованием биологических пленок, состоящих из колоний микроорганизмов. Снижает селективные и перколяционные свойства мембран. Может являться причи-

ной роста гидродинамического сопротивления в мембранной системе. Предотвращается периодической обработкой мембран специальными веществами — биоцидами, подавляющими рост микрофлоры.

Ван-дер-Ваальсовы силы - силы межмолекулярного взаимодействия с энергией 0,8 — 8,16 кДж/моль. Этим термином первоначально обозначались все такие силы, в современной науке он обычно применяется к силам, возникающим при поляризации молекул и образовании диполей.

взвешенные примеси - грубодисперсные вещества (песок, глина и т.п.)

вирусы - мельчайшие возбудители инфекционных заболеваний человека, животных, растений и бактерий, являющиеся внутриклеточными паразитами, не способными к жизнедеятельности вне живых клеток.

гетерогенная мембрана – в гетерогенных мембранах отсутствует сплошная фаза ионообменного компонента; перенос ионов осуществляется через контакты между частицами ионита или через раствор, присутствующий между частицами, или обусловлен двумя этими факторами.

гидравлическое сопротивление - сопротивление движению жидкости, оказываемое трубопроводом или внешней поверхностью течения. Гидравлическое сопротивление на участке трубопровода оценивается величиной "потерянного" давления Δp , представляющего собой ту часть удельной энергии потока, которая необратимо расходуется на работу сил сопротивления.

гидроизоляция - покрытие поверхности, соприкасающейся с водой резистентным к проникновению воды составом или веществом.

гидролиз - гидρόлиз (от др.-греч. ὕδωρ — вода и λύσις — разложение) — один из видов химических реакций, где при взаимодействии

веществ с водой происходит разложение исходной молекулы с образованием новых соединений. Гидролизу подвергаются соединения различных классов: соли, углеводы, белки, сложные эфиры, жиры и др.

гомогенная мембрана - в гомогенной мембране ионообменный компонент образует сплошную фазу по всей структуре. Большинство гетерогенных мембран, которые обладают достаточной механической прочностью, обычно отличаются низкими электрохимическими параметрами. С другой стороны, мембраны, которые содержат достаточно крупные ионообменные частички, что значительно улучшает электрохимические свойства, проявляют низкую механическую прочность.

граница раздела фаз - условная граница, отделяющая однородные области (фазы) с разными свойствами

гуматы - соли гуминовых кислот, обуславливающие в воде коричневатый, оранжевый цвет, вследствие образования комплексных соединений с трехвалентным железом.

гуминовые кислоты - органические вещества, извлекаемые из природных продуктов (торф, бурый уголь, каменный уголь) водными растворами щелочей. Сложная смесь соединений разного состава, свойств и строения, переходящая в воду из природных продуктов, таких как торф, бурый уголь, каменный уголь. Гуминовые кислоты влияют на органолептические свойства воды (запах, цвет), ускоряют коррозию металла, оказывают отрицательное влияние на развитие водных микроорганизмов, влияют на химический состав воды (снижают содержание кислорода, влияют на ионные и фазовые равновесия).

дальтон - то же, что и атомная единица массы (а.е.м) - внесистемная единица массы, применяемая для масс молекул, атомов, атомных ядер и элементарных частиц. Атомная единица массы численно равна $1/12$ массы нуклида углерода ^{12}C .

двойной электрический слой - слой ионов, образующийся на поверхности частиц в результате адсорбции ионов из раствора, диссоциации поверхностного соединения или ориентировании полярных молекул на границе фаз. Ионы, непосредственно связанные с поверхностью называются потенциалоопределяющими. Заряд этого слоя компенсируется зарядом второго слоя ионов, называемых противоионами. Двойной электрический слой возникает при контакте двух фаз, из которых хотя бы одна является жидкой. Стремление системы понизить поверхностную энергию приводит к тому, что частицы на поверхности раздела фаз ориентируются особым образом. Вследствие этого контактирующие фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины, что приводит к образованию двойного электрического слоя.

деаэрация - процесс удаления растворенных в воде коррозионно-активных газов (кислород, свободный диоксид углерода, аммиак, азот и др.), которые, выделяясь в парогенераторе и трубопроводах тепловой сети, вызывают коррозию металла, что снижает надежность их работы.

дезинфекция - комплекс мероприятий, направленных на уничтожение возбудителей инфекционных заболеваний и разрушение токсинов на объектах внешней среды (в нашем случае — вода). Для её проведения обычно используются химические вещества, например, формальдегид или гипохлорит натрия, растворы органических веществ, обладающих дезинфицирующими свойствами

деионизация - удаление ионных (содержащих ионы) примесей из воды.

декарбонизация - процесс удаления растворенного в воде углекислого газа

десорбция - удаление адсорбированного вещества с поверхности адсорбента

диполь (электрический) - система двух точечный зарядов $+Q$ и $-Q$, расположенных на некотором расстоянии друг от друга. На диполь, находящийся в электрическом поле, действует пара сил, стремящихся установить его вдоль силовых линий.

дисперсные системы - образования из двух или более числа фаз (тел), которые совершенно или практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически. Первое из веществ (дисперсная фаза) мелко распределено во втором (дисперсионная среда). Если фаз несколько, их можно отделить друг от друга физическим способом (центрифугировать, сепарировать и т. д.). Обычно дисперсные системы — это коллоидные растворы, золи. К дисперсным системам относят также случай твёрдой дисперсной среды, в которой находится дисперсная фаза.

диспропорционирование - химический процесс, в котором один и тот же элемент выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя, причём в результате реакции образуются соединения, которые содержат один и тот же элемент в разных степенях окисления.

диссоциация воды - разделение диполей воды на протон и гидроксил под действием электрических сил внешних, либо создаваемых соседними диполями воды

дозировочный насос (станция) - устройство для подачи определенного количества жидкости в единицу времени. Может быть мембранного, плунжерного типа (в зависимости от вида перекачиваемой жидкости и производительности, сферы применения. Станция дозирования помимо насоса включает также емкость для реагента, а также внешний прибор (датчик, импульсный водомер и т.п.), управляющий скоростью дозирования насоса.

дренажно-распределительная система - часть фильтра, распределяющая потоки жидкости в фильтре. В напорных фильтрах с зерни-

стой загрузкой, как правило включает в себя верхнее и нижнее распределительное устройство и водоподъемную трубу.

жесткость воды - комплексный показатель качества воды, характеризующий общую концентрацию двухвалентных катионов кальция и магния в воде. Единицы измерения — мг-экв/л, ммоль/л, немецкий градус, французский градус. В питьевой воде общая жесткость согласно российским нормативам, нормируется 7 мг-экв/л.

зернистые фильтры - насыпные напорные фильтры с зернистой загрузкой. Применяют, в основном, при очистке жидкостей, у которых содержание твердой фазы ничтожно мало, и осадок не представляет ценности, основное назначение фильтров – для осветления природной воды. Именно они наиболее широко применяются в технике водоподготовки.

идеально селективная мембрана - в применении к мембранным процессам вообще, идеально селективная мембрана задерживает все проходящие вещества. То есть селективность ее (доля задержанных веществ от их общего количества) равна 1. В применении к электро-мембранным процессам, для идеально селективной мембраны числа переноса (доля тока, переносимого ионами данного вида), в фазе мембраны и во внешнем растворе электролита не отличаются одно от другого, поэтому их принимают равными единице. Следовательно, селективности идеальной мембраны также равна единице.

ионит - материалы естественного происхождения (глауконит, гумусовые угли) или синтетические (искусств, смолы, сульфированные угли), используемые в качестве фильтрующего слоя сорбционного фильтра при умягчении воды, ее обессоливании, извлечении из промышленных сточных вод меди, никеля, хрома и других металлов. Иониты представляют собой полимерные практически нерастворимые в воде вещества, содержащие активные ионогенные группы, способные

обменивать подвижный ион активной группы на ионы растворенных в воде электролитов. Наиболее широко применяются синтетические органические иониты. Обычно иониты используются в виде зерен размером 0,3—1,5 мм.

ионитная матрица - высокомолекулярная, практически нерастворимая в воде или других растворителях часть ионообменного материала, обладающая определенным зарядом (у катионитов – отрицательный, у анионитов – положительный). С матрицей связаны подвижные ионы – противоионы.

ионный обмен – в технологии водоподготовки - процесс, при котором определенные анионы или катионы в воде замещаются другими ионами при прохождении через слой ионообменного материала.

камера обессоливания - камера в электродиализаторе, ограниченная катионообменной и анионообменной и катионообменной мембранами, из которой при протекании электрического тока через мембраны удаляются катионы и анионы солей.

каталитическое окисление - процесс окисления некоторых примесей в воде (железо, марганец, сероводород), протекающий на активной поверхности катализатора (как правило являющегося носителем электронов), ускоряющего в сотни и тысячи раз скорость реакции окисления.

катионообменная мембрана - мембрана, селективная к анионам, пропускающая через себя (обменивающая) преимущественно катионы.

катод - положительно заряженный электрод аппарата. В электродиализаторах как правило выполняется из инертных материалов (нержавеющая сталь, титан).

католит - кислый раствор катодной камеры электродиализатора

коагулянт - реагент, добавление которого в раствор приводит к выпадению осадка или образованию геля, приводящее к агрегации (укрупнению) частиц в растворе.

коллоидная мутность - мутность воды, обусловленная наличием в воде коллоидных частиц

коллоидные вещества - вещества по своему дисперсному состоянию промежуточные между истинными растворами и взвесями. Размеры коллоидных частиц варьируются в пределах от 0.001 до 0.1 микрон. К коллоидным веществам в воде можно отнести мелкую глину, некоторые белки, взвеси и так далее.

коллоидные частицы - См. коллоидные вещества

комплексоны - минополикарбоновые кислоты и их производные, применяемые в методе комплексонометрии, а также для умягчения воды, приготовления и проявления цветной киноплёнки и др. технических целей. В аналитической практике используют нитрилотриуксусную кислоту $N(CH_2COOH)_3$ — комплексон I, этилендиаминтетрауксусную кислоту $(HO_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2$ — комплексон II и динатриевую соль этой кислоты — комплексон III, или трилон Б. Для большинства комплексонометрических титрований применяют комплексон III, образующий устойчивые комплексные соединения со многими катионами. Перспективны также транс-1,2-диаминциклогексантетрауксусная и диэтилентриаминпентауксусная кислоты, образующие ещё более устойчивые комплексы, чем комплексон III.

композиционные мембраны - мембраны, представляющие собой композиционный материал, то есть искусственно созданный неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов с четкой границей раздела между ними. Так, полиамидные мем-

браны для обратного осмоса выполнены в виде многослойной разнородной конструкции.

линейная скорость фильтрации - скорость, которая могла быть достигнута жидкостью, если бы она текла с тем же расходом через ту же емкость, но без слоя зернистого материала. Математически линейная скорость определяется так: $V_s = Q/A$, где Q - объемный расход; A - площадь поперечного сечения пустой емкости.

межфазная поверхность - поверхность соприкосновения двух сосуществующих фаз, по крайней мере одна из которых жидкая или твердая.

мембранные методы (разделения) - методы разделения с использованием полупроницаемых перегородок (мембран).

пермеат (фильтрат) - фаза, прошедшая через мембрану, задержанная - концентратом.

микрофильтрация - баромембранный процесс разделения жидких смесей от взвешенных частиц диаметром 100-0,1 мкм (микрон). В обычной практике зачастую под процессами микрофильтрации понимают процессы, где применяются дисковые, каркасно-навитые или патронные фильтры. Их применяют как "полирующие" фильтры, устанавливаемые в качестве последней стадии очистки воды в системах водоподготовки.

мутность - показатель качества воды, косвенно характеризующий количество взвешенных частиц в единице объема воды (единица измерения — мг/л). Мутность воды вызвана присутствием тонкодисперсных взвесей органического и неорганического происхождения. Взвешенные вещества попадают в воду в результате смыва твердых частичек (глины, песка, ила) верхнего покрова земли дождями или талыми водами во время сезонных паводков, а также в результате размыва русла рек. В России мутность воды определяют фотометрическим

путем сравнения проб исследуемой воды со стандартными суспензиями. Результат измерений выражают в мг/дм³ при использовании основной стандартной суспензии каолина или в ЕМ/дм³ (единицы мутности на дм³) при использовании основной стандартной суспензии формазина. Последнюю единицу измерения называют также Единица Мутности по Формазину (ЕМФ).

нанофильтрация - баромембранный процесс, сходный с обратным осмосом, отличающийся пониженной селективностью мембраны к задерживаемым примесям: молекулам, ионам. Используется для удаления из воды многовалентных ионов, органических загрязнителей, крупных молекул. При нанофильтрации в основном минеральный состав изменяется незначительно.

напорные фильтры - фильтры, в которых фильтрация воды происходит под давлением исходной воды.

нефтепродукты - смеси углеводов, а также индивидуальные химические соединения, получаемые из нефти и нефтяных газов.

обеззараживание воды - уменьшение количества болезнетворных организмов в воде до пределов, установленных санитарно-гигиеническими требованиями. Обеззараживание воды проводится путем обработки воды газообразным хлором, озоном, ультрафиолетовыми лучами, ультразвуком, малыми концентрациями тяжелых металлов и высокой температурой.

обратная промывка мембраны - способ удаления накопившихся загрязнений с поверхности ультрафильтрационной мембраны, при котором чистая вода подается в течение короткого промежутка времени с обратной стороны волокна (мембраны).

обратный осмос - баромембранный процесс перетекания растворителя из раствора через полупроницаемую перегородку (мембрану) под воздействием внешнего давления, превышающего осмотическое

давление — давление возникающее за счет разности химических потенциалов растворителя по разные стороны от мембраны

общее солесодержание (минерализация) - комплексный показатель качества воды, характеризующий общую концентрацию катионов и анионов в воде. Измеряется обычно в мг/л.

общий хлор - суммарная концентрация всех форм хлорноватистой кислоты, неорганических и органических хлораминов. Зависит от первоначальной дозы хлорирующего агента в процессе дезинфекции

объемная фильтрация - вид фильтрации, при котором фильтровальный материал является единственным барьером для улавливания и удаления твердых частиц. Волокна нетканого фильтровального материала расположены в трех измерениях и образуют таким образом объемную пространственную решетку. В этом виде фильтрации частицы улавливаются и удерживаются не только поверхностью, а всей структурой материала. Таким образом, частицы забивают поры на поверхности и в глубине материала и забитый частицами участок материала должен быть заменен на новый.

осветление - процесс удаления мутности

осмотическое давление - давление возникающее за счет разности химических потенциалов растворителя по разные стороны от мембраны

остаточный растворенный кислород - кислород, оставшийся в воде после термической дегазации (то есть после удаления газов из воды за счет снижения их растворимости в воде при нагревании (обычно при пониженном давлении). Может быть удален химическим методом путем реакции с восстановителем (например- бисульфит натрия).

открытые (безнапорные) фильтры фильтры, в которых фильтрация воды происходит под воздействием гравитационных сил.

оценка воды Зонневельда по электропроводности - классификация воды по электропроводности, позволяющая легко определить пригодна или непригодна вода для полива растений

параллельное соединение RO-элементов - такое соединение RO-элементов, при котором исходная вода поступает на все RO-элементы цепи, выходящая из мембранного контура вода выходит из всех RO-элементов цепи..

паровая активация угля - метод создания пористой структуры при производстве активированного угля, заключающийся в обработке сырья водяным паром при 700 - 900 °С. При этом во внутренней структуре активированного угля образуются поры, в результате образуется мелкопористый активированный уголь. При паровой активации происходит частичное окисление угля.

ПДК - предельно допустимая концентрация. Утверждённый в законодательном порядке санитарно-гигиенический норматив. Под ПДК понимается такая концентрация химических элементов и их соединений в окружающей среде, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени на организм человека не вызывает патологических изменений или заболеваний, устанавливаемых современными методами исследований в любые сроки жизни настоящего и последующего поколений.

питьевая вода - вода, по показателям качества пригодная для применения в питьевых целях. В различных странах существуют свои национальные стандарты качества питьевой воды, кроме того существуют международные нормативы, например рекомендации Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ).

пленочная (поверхностная) фильтрация - вид фильтрации, при котором фильтровальный материал является единственным барьером для улавливания и удаления твердых частиц. Волокна нетканого

фильтровального материала для поверхностной фильтрации расположены в двух измерениях и образуют плоскую пористую структуру. В этом виде фильтрации частицы улавливаются на поверхности материала и сразу блокируют поры на поверхности материала, таким образом, забитый частицами отрезок материала должен быть заменен на новый.

плоскосторонние мембранные элементы - мембранные аппараты с плоскокамерными мембранными элементами находят применение в установках небольшой производительности. Такая конструкция обеспечивает конфигурацию, наиболее близкую к плоским мембранам, используемым в лабораторных опытах. Две мембраны соединяются в виде сэндвича, так что их стороны, омываемые сырьевым потоком, обращены друг к другу. В каждом элементе такого модуля помещается разделительная прокладка из дренажного материала. Для получения необходимой поверхности мембраны, набирают необходимое число таких элементов и дренажных вкладок; стопка подобных элементов и образует плоскосторонний модуль. Плотность упаковки в таких модулях составляет 100 - 400 м²/м³

плоскосторонние электродиализаторы - электродиализный аппарат конструктивно выполненный в виде плоскостороннего элемента, состоящего из попеременно разделенных катионообменных и анионообменных мембран, образующих камеры обессоливания и концентрирования, коллекторов для подачи и отбора соответственно исходной и очищенной воды, разделительных перегородок (рамок). Различают также безрамочную конструкцию электродиализаторов с внешними коллекторами.

поверхностное натяжение - термодинамическая характеристика поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз, определяемая работой образования единицы площади этой поверхности раздела при условии, что температура, объем системы и химические потенциа-

лы всех компонентов в обеих фазах остаются постоянными. Сила поверхностного натяжения направлена по касательной к поверхности жидкости, перпендикулярно к участку контура, на который она действует и пропорциональна длине этого участка. Коэффициент пропорциональности - сила, приходящаяся на единицу длины контура называется коэффициентом поверхностного натяжения. Единица измерения - ньютон на метр. Но более правильно дать определение поверхностному натяжению, как энергии (Дж) на разрыв единицы поверхности (m^2). В этом случае появляется ясный физический смысл понятия поверхностного натяжения.

показатель кислотности pH - водородный показатель, pH — мера активности (в очень разбавленных растворах она эквивалентна концентрации) ионов водорода в растворе, и количественно выражающая его кислотность, вычисляется как отрицательный (взятый с обратным знаком) десятичный логарифм активности водородных ионов, выраженной в молях на литр.

полиамидные мембраны - мембраны из полиамида — синтетического полимера, содержащего амидную группу $-CONH_2$ или $-CO-NH-$. Полиамиды - гидрофильные полимеры, их водопоглощение достигает нескольких процентов (иногда до 8) и существенно влияет на прочность и ударную вязкость. Наибольшее значение имеют полиамиды общих формул $[-HNRNHOCR'CO-]_n$ и $[-HNR''CO-]_n$, где $R, R' = Alk, Ar, R'' = Alk$. Используются в составе композитных материалов для производства мембранных элементов для систем нанофильтрации и обратного осмоса.

полимеризация - процесс образования высокомолекулярного вещества (полимера) путём многократного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера, олигомера) к активным центрам в растущей молекуле полимера. Молекула мономера, входящая в

состав полимера, образует так называемое мономерное (структурное) звено. Элементный состав (молекулярные формулы) мономера и полимера приблизительно одинаков.

полисульфоновые мембраны - мембраны из полисульфона (PES) – синтетического гетероцепного полимера, содержащего в основной цепи повторяющиеся группы SO₂. Полисульфон используют для создания полых волокон ультрафильтрационных аппаратов. Метод производства — формование из растворов.

полифосфаты - линейные полимеры ортофосфорной кислоты, в которых фосфорные остатки связаны между собой фосфоангидридными связями. Полифосфаты являются макроэргическими соединениями. Из-за присутствия в их молекуле атомов фосфора, связанных между собой ангидридными связями, способны к делокализации энергии и выделению большого её количества при гидролизе этих связей. Применяются в качестве комплексообразователей с металлами в частности так называемыми «солями жесткости».

полые волокна - сновной рабочий элемент современных ультрафильтрационных систем. Современная технология производства полволоконных трубок позволяет получить структуру с величиной пор около 0,01 мкм. Полые волокна могут работать при подаче очищаемой воды как внутрь канала, так и преимущественно к наружной поверхности волокна. Изготавливаются обычно из ацетатцеллюлозы, полиэфиров.

последовательное соединение RO-элементов - такое соединение RO-элементов, при котором исходная вода поступает на первый в цепи RO-элемент, выходящая из мембранного контура вода выходит из последнего в цепи элемента, а на вход промежуточного элемента поступает вода с выхода предыдущего элемента.

прозрачность - показатель качества воды, характеризующий способность воды пропускать свет. В лабораторных условиях за прозрачность принимается толщина слоя воды, через который различим стандартный шрифт. Косвенно обозначает количество взвешенных частиц и других загрязнителей в воде.

производительность мембран - количество воды, прошедшей очистку на мембране в единицу времени. Может быть рассчитана также удельная производительность, отнесенная к единице площади мембраны

растворенные компоненты - ионы, молекулы химических веществ, присутствующие в растворе.

растворимость (газа) - максимальное количество, масса или объем газа, которое может растворяться при заданных внешних условиях (давлении, температуре).

реагентные методы очистки - методы очистки воды, для которых требуется использование реагентов. Недостатком реагентных методов является то, что для их реализации требуется содержание дорогостоящего и вредного реагентного хозяйства и персонала специальной квалификации.

рулонные (спиральные) мембранные элементы - один из видов мембранного аппаратов. В современных системах обратного осмоса наиболее широкое распространение получила компоновка мембран в рулонные мембранные элементы. Рулонный мембранный элемент состоит из центральной трубки, имеющей прорези для прохода пермеата, и герметично присоединенного к ней пакета из нескольких мембран, расположенного между ними дренажного листа и сетки — сепаратора, образующей межмембранные каналы и необходимая для турбулизации потока.

рулонные (спиральные) электродиализаторы - электродиализный аппарат конструктивно выполненный в виде спирального (рулонного) элемента

сброс концентрата удаление концентрированного потока воды, содержащего большую часть загрязнителей в процессах мембранной очистки (обратный осмос, электродиализ)

селективность мембраны - характеристика мембраны, определяющая избирательность пропускания примеси(ей). Различают общую селективность мембраны — процент примесей от общего количества задерживаемых мембраной и селективность по отдельным видам примесей - процент примесей отдельного вида (отдельного компонента), задерживаемых мембраной.

СПАВ - обширная группа соединений, различных по своей структуре, относящихся к разным классам. Эти вещества способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз и понижать вследствие этого поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В зависимости от свойств, проявляемых СПАВ при растворении в воде, их делят на анионоактивные вещества (активной частью является анион), катионоактивные (активной частью молекул является катион), амфолитные и неионогенные, которые совсем не ионизируются.

трубчатые мембраны - мембраны конструктивно выполненные в виде полых трубок внутри которых может подаваться загрязненная вода, а через внешнюю поверхность отводиться фильтрат. Одним из наиболее распространенных видов трубчатых мембран являются полые волокна.

тупиковая (фронтальная) фильтрация - реализуется в так называемых картриджных (патронных) фильтрах, основой которых является сменный фильтрующий элемент – картридж, или патрон. Мембраны с отверстиями 0,1–100 мкм для задержания частиц в воде таких разме-

ров стоят относительно дешево. Поэтому они часто используются однократно. В настоящее время мировыми и отечественными производителями разработана и выпускается огромная номенклатура картриджей с тонкостью фильтрации воды (рейтингом) от 0,05 до 100 мкм из самых разных материалов.

турбулизаторная сетка - сетка в баромембранном аппарате, разделяющая слои мембраны в свернутом в спираль модуле и предназначенная для создания тракта концентрирования

ультрафильтрация - баромембранный процесс, основанный на продавливании растворителя через полупроницаемую мембрану (обычно — полое волокно). Загрязнители (примеси) не проходят через перегородку. При ультрафильтрации удаляются макромолекулы, белки, крупная органика, коллоиды. Предельный размер задерживаемых частиц — от нескольких тысяч до тысячи дальтон.

умягчение воды - удаление солей жесткости из воды

фаза - однородная по составу и свойствам часть термодинамической системы, отделенная от других фаз поверхностями раздела, на которых скачком изменяются некоторые свойства системы.

физико-химические методы водоподготовки - по характеру протекания процессов методы водоподготовки делятся на химические, физико-химические и биологические. При физико-химических процессах удаляются взвешенные и коллоидные вещества (коагуляция и флокуляция, осаждение и осветление, флотация, фильтрование), растворенные вещества (мембранная сепарация, адсорбция, ионный обмен).

фильтрат (пермеат) - вода, прошедшая очистку на мембранной установке

фильтрование - процесс прохождения осветляемой воды через слой фильтрующего материала. Фильтрование, так же как и отстаивание, применяют для осветления воды, то есть для задержания находя-

щихся в воде взвешенных веществ. Фильтрующий материал представляет пористую среду с весьма малыми порами.

фильтрующая загрузка (материал, среда) - основной рабочий элемент фильтров для очистки воды, который помещается (засыпается) в корпус фильтра. Представляет собой гранулы, порошок одинакового (монодисперсная) и различного размера (полидисперсная).

фракция - часть сыпучего или кускового твёрдого материала, выделенная по определённом признаку. Так, фракции могут разделяться по размеру частиц или зёрен — при ситовом анализе (разделении при помощи набора сит), по плотности — при гравитационном обогащении, по температуре кипения — при дробной перегонке нефти.

химическая деградация мембран - необратимая потеря селективных свойств мембраной после воздействия некоторых химических реагентов (например окислителей).

химическая мойка мембранных аппаратов - периодическая технологическая операция, осуществляемая специалистами эксплуатирующей мембранную установку организации, заключающаяся в промывке набором специальных химических реагентов мембранной установки для удаления с поверхности мембран биопленок, нерастворимых осадков и т.п. Проведение этой процедуры существенно продлевает срок эксплуатации мембранного аппарата.

ХПК - химическое потребление кислорода. Показатель качества воды (как правило использующийся в области качества сточных вод). это количество кислорода, потребленное при общем химическом окислении органических компонентов до неорганических продуктов. Общая концентрация кислорода, равная количеству бихромата, потребленному растворенным или взвешенным веществом при обработке пробы воды данным окислителем в определенных условиях. Обуслов-

лено содержанием в воде органических веществ и может служить характеристикой загрязненности воды.

цветность - показатель качества воды, характеризующий интенсивность окраски воды. Цветность воды выражается в градусах платино-кобальтовой шкалы и определяется путем сравнения окраски испытываемой воды с эталоном. Цветность воды в каждом конкретном случае может быть обусловлена различными причинами (содержание окрашенных веществ или частиц в воде), например наличием железа, гумусовых веществ, значительной микробиологической загрязненности воды. Для определения комплекса мер по снижению цветности необходим более детальный анализ состава воды.

щелочность - под щелочностью природных или очищенных вод понимают способность некоторых их компонентов связывать эквивалентное количество сильных кислот. Щелочность обусловлена наличием в воде анионов слабых кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, анионов гуминовых кислот, фосфатов) - их сумма называется общей щелочностью. Ввиду незначительной концентрации трех последних ионов общая щелочность воды обычно определяется только анионами угольной кислоты (карбонатная щелочность)

электродеионизация - вид процесса электродиализа, при котором в камерах обессоливания мембранного аппарата находится смешанный слой ионита. При этом очищаемая вода, протекая через смешанный слой достигает более высокой степени обессоливания, а регенерация ионита осуществляется протонами и гидрооксил-ионами, образующимися в результате диссоциации воды на границе раздела ионитовых фаз. Применяется для получения ультрачистой воды

электродиализ - электромембранный метод разделения растворов под действием электродвижущей силы, которая создается по обе

стороны полимерных перегородок, проницаемых для любых ионов (отделение электролитов от неэлектролитов), или ионообменных мембран, проницаемых лишь для катионов либо только для анионов (обессоливание водных р-ров или фракционирование солей). Аппараты с ионообменными перегородками (электродиализаторы), состоят из ряда камер (ячеек), по которым перемещаются растворы электролитов. В крайних камерах расположены электроды. Поскольку катионообменные мембраны пропускают лишь катионы, а анионообменные - только анионы, камеры поочередно обогащаются и обедняются электролитом. В результате исходный раствор разделяется на два потока - обессоленный и концентрированный. Разделение ионов с одинаковым знаком заряда происходит вследствие различия между скоростями их переноса (селективность мембраны) через перегородку.

электродиализатор - устройство для осуществления процесса электродиализа.

электродная камера - камера электродиализатора, в которой находятся электроды (анод и катод). В результате процесса электродиализа камеры заполняются анолитом и католитом. В современных электродиализаторах раствор из электродных камер обычно удаляется в дренаж.

электропроводность - способность газа, жидкости, твердого тела пропускать электрический ток под воздействием электрического поля, а также физическая величина, количественно характеризующая эту способность.

Список литературы

1. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Зиганшин А.Ф. Влияние концентрации углеводов на удельную производительность ультрафильтрационных и нанофильтрационных мембран. Вестник технологического университета. 2017. Т.20. №4. С. 127-130

2. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г. Утилизация отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей мембранными методами (научная статья) печ. Химия и технология топлив и масел. №1(587), 2015. – С. 56-59.

3. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Sokolov M.P. Катионообменные мембраны с поверхностным слоем из полианилина для очистки воды (англ.) American Journal of Environmental Sciences, №10 (5), 2014. – P. 424-430

4. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Sokolov M.P. ИК-спектроскопические исследования ПТФЭ и нейлоновых мембран модифицированных полианилином (англ.) Modern Applied Science, Canadian Center of Science and Education, Vol. 9, No. 1, 2015, – P. 242-249

5. Коруца И. Ионы, электроды и мембраны: Пер. с чешск. – М.: Мир, 1983. – 264 с. ил.

6. Кочаров Р. Г. Теоретические основы обратного осмоса. Учебное пособие – М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007, - 143

7. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. - 513 с. ил.

8. Маврин Г.В., Дворяк С.В., Фазуллин Д.Д., Насыров И.А. Инновационные методы в экологии Часть 3: Методическое пособие к лабораторным и практическим занятиям для студентов-магистрантов направ-

ления «Защита окружающей среды». - Набережные Челны: Изд. Камской гос. инж-экон. акад., 2010. – 70 с.

9. ПНД Ф 14.1:2.5-95. Методика выполнения измерений концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИКС. Москва. 1995 г.

10. Свитцов А.А. Основы проектирования производств, использующих мембранное раз-деление. Учебное пособие – М:РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2007

11. Терещенко Г.Ф. Мембраны. Информационно-аналитический журнал – М.: ВИНТИ, 2007.

12. Терпугов Т. Г. Очистка сточных вод и технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран/ РХТУ им. Д. И. Менделеева, М., 2000. 96 с.

13. Электромембранные процессы. Учебное пособие – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007.

Содержание

1.	Определение пористости мембран	3
2.	Методы определение размер пор мембран	5
2.1	Электронная микроскопия	5
2.2	Ртутная порометрия	7
2.3	Метод "точка пузырька"	7
2.4	Проточная порометрия	9
3.	Физико-механические характеристики мембран	15
3.1	Толщина мембраны	15
3.2	Механическая прочность	15
3.3	Анизотропия мембран	15
3.4	Методы калибровки пористых мембран	16
4.	Технологические свойства мембран	18
4.1	Удельная производительность (проницаемость) G.	18
4.2	Задерживающая способность R	20
4.3	Влияние концентрации разделяемого компонента на удельную производительность мембран	21
5.	Технологические приемы осуществления мембранных процессов разделения	26
5.1	Диафильтрация	26
5.2	Мицеллярно-усиленная ультрафильтрация	27
5.3	Мембранный реактор	28
6.	Рынок мембранных технологий	30
6.1	Опреснение соленых вод	31
6.2	Получение сверхчистой воды	32
6.3	Переработка промышленных отходов	32
6.4	Биотехнология	35
6.5	Пищевая промышленность	36
6.6	Медицина	38
6.7	Первапорация	39
6.8	Разделение газовых смесей	40
6.9	Мембранный рынок в России и за рубежом	41
6.10	Анализ рыночной конъюнктуры мембранных технологий	46
7.	Мембранные процессы разделения отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей	49
7.1	Мембранные процессы	49

7.2	Свойства и характеристики мембран	50
7.3	Типы мембран	50
7.4	Классификация мембран по размеру пор.	53
7.5	Основные закономерности процессов мембранного разделения	53
7.6	Разделение эмульсий мембранными методами	54
7.7	Лабораторная установка мембранного разделения СОЖ	60
8.	Определение массовой концентрации нефтепродуктов в смазочно-охлаждающих жидкостях методом ИКС	65
8.1	Смазочно-охлаждающие жидкости	69
8.2	Разрушение структуры СОЖ в результате эксплуатации и загрязнение сточных вод продуктами разложения эмульсии	70
8.3	ИК-спектроскопическое определение нефтепродуктов в СОЖ	71
8.4	Анализатор содержания нефтепродуктов АН-2	74
9.	Ионообменные мембраны	82
9.1	Способ получения катионообменной мембраны	83
9.2	Свойства катионообменных мембран	85
9.3	ИК-спектроскопические исследования ионообменных мембран	90
10.	Глоссарий терминов	98
	Список литературы	119
	Содержание	121