

УДК 66.081.63

Юнусов Х.Б.¹, Захаров С.Л.², Бугримов А.Л.¹, Балакин Ю.А.³¹Московский государственный областной университет²РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва)³Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ ОБРАТНЫМ ОСМОСОМ

Аннотация. В работе представлен процесс обратного осмоса с физико-химических позиций. Приведены данные о производительности аппаратов обратного осмоса в течение длительного периода испытаний. Осуществлена коррекция ранее выявленных эффектов с учетом стабильности работы таких аппаратов. В работе показана на качественно новой основе взаимосвязь между характеристиками обратного осмоса и гидратацией ионов, что способствует более точному выявлению механизмов полупроницаемости. Установлено, что процесс обратного осмоса прекращается при отсутствии в растворе подвижной воды, т.е. при концентрации соли, близкой к границе полной гидратации.

Ключевые слова: разделение растворов, гидратация, осмос, баро-мембранный процесс.

Kh. Yunusov¹, S. Zaharov², A. Bugrimov¹, Yu. Balakin³¹Moscow State Regional University²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow³K.G. Razumovskiy Moscow State University
of Technologies and Management

PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS OF SEPARATION OF COMPONENTS OF LIQUID SOLUTIONS BY REVERSE OSMOSIS

Abstract. The process of reverse osmosis is presented from the point of view of physical and chemical aspects. We report the results of the performance of the reverse osmosis filters over a long period of testing. Correction of previously identified effects is performed, taking into account the stability of such filters. The relationship between characteristics of reverse osmosis and ion hydration is shown on a qualitatively new basis, which contributes to more accurate identification of semipermeability mechanisms. It is found that the process of reverse osmosis stops when mobile water is absent in the solution, i.e., at a salt concentration that is close to the threshold level of complete hydration.

Key words: separation of solutions, hydration, osmosis, reverse osmosis.

Разделение компонентов жидких растворов носит все более актуальный характер. Существует множество методов разделения растворов [1-22], среди которых существенное значение имеет обратный осмос (ОО). Известно [2; 9; 13;

© Юнусов Х.Б., Захаров С.Л., Бугримов А.Л., Балакин Ю.А., 2014.

15; 17; 19; 20], что ОО используется для опреснения морских и солоноватых вод, а также для концентрирования водных растворов солей, снижения жесткости воды и стерилизации биологических растворов, разделения азетропных смесей и концентрирования пищевых продуктов. Высоконапорный обратный осмос является наименее изученным, что открывает широкие возможности для создания принципиально новых аппаратов тонкой очистки и разделения компонентов. Необходимо отметить социальную ориентированность исследований по очистке воды и концентрированию растворов солей [3-5; 7]. Исследования баро-мембранных процессов позволяют выявить свойства мембран, а также определить влияние внешних факторов (давления, температуры, концентрации и др.) на основные рабочие характеристики аппаратов ОО.

Термодинамическая характеристика структурных изменений растворителя, связанных с гидратацией ионов, имеет значение для более глубокого изучения как структуры растворов, так и термодинамических свойств ионов в растворе. Как известно [6; 8; 11], энтропийные характеристики заслуживают пристального внимания вследствие значительной чувствительности к изменениям структуры растворителя. В работах Института химии растворов РАН [8; 11] был разработан метод изучения структуры ионных растворов, основанный на разделении изменения энтропии при гидратации ионов на две части, одна из которых характеризует изменение

энтропии при образовании гидратированного иона, а другая – изменение энтропии растворителя.

Нами было рассмотрено применение такого подхода к конкретным обратноосмотическим системам. При этом изменение энтропии при гидратации ионов [2; 8; 11]:

$$(\Delta S^i_{\text{гидр}})^{\Delta \epsilon, \Delta} = (\Delta S_I)^T_{\epsilon, \Delta} + (\Delta S_{II})^T_{\epsilon, \Delta} \quad (1)$$

где $(\Delta S_I)^T_{\kappa, \alpha}$ - изменение энтропии иона при переходе из газообразного состояния в жидкое; $(\Delta S_{II})^T_{\kappa, \alpha}$ - изменение энтропии, связанное со структурными изменениями воды при гидратации ионов. Отсюда суммарное изменение энтропии воды в процессе

$$(\Delta S_{II})^T_{\kappa, \alpha} = (\Delta S^{\circ}_{\text{гидр}})^T_{\kappa, \alpha} - (\Delta S_I)^T_{\kappa, \alpha} \quad (2)$$

Численные значения суммарного изменения энтропии воды в ОО процессе для большого числа одноатомных ионов при $T = 298,15^\circ\text{K}$ рассчитывались по представленному уравнению суммарного изменения энтропии воды [6; 8; 11]. Экспериментальные данные, представленные в работах [6; 8; 11], достаточны для исследования и разработки процесса ОО. Вместе с тем стабильность получаемых характеристик разделения аппаратов обратного осмоса до настоящего времени не соответствует уровню точности, которая присутствует в известных табличных данных (табл. 1).

Таблица

Изменение энтропии одноатомных ионов при стандартных условиях [8]

Ион	$(\Delta S_{II})_{T, \kappa, \alpha}^{\circ}$	Ион	$(\Delta S_{II})_{T, \kappa, \alpha}^{\circ}$
Cs ⁺	14,1	Be ²⁺	-73,8
K ⁺	8,2	Mg ²⁺	-46,1
Na ⁺	-1,3	Mn ²⁺	-41,5
Li ⁺	-13,3	Ni ²⁺	-53,8
Rb ⁺	12,5	Co ²⁺	-47,2
Ca ²⁺	-31,6	Pb ²⁺	-17,2
Cd ²⁺	-34,2	Fe ²⁺	-49,4
Ba ²⁺	-16,9	Fe ³⁺	-94,6
Zn ²⁺	-44,5	Al ³⁺	-94,6

По результатам исследований, проведённых с 70-х гг. прошлого столетия [1-7; 9; 12; 13; 15; 18-20], выявлена необходимость учёта факторов стабильности (проницаемости, селективности, производительности и др.) при коррекции рабочих характеристик аппаратов ОО, в частности, более строгого расчета характеристик разделения и дальнейших исследований в области определения координационных чисел ионов [4; 5; 12], которые оптимальным образом количественно определяют методом ОО. При этом исследовались основные рабочие характеристики: проницаемость мембран, которая определялась количеством пермеата с единицы площади мембраны; производительность аппарата, которая определялась количеством пермеата за единицу времени.

При разделении водных растворов электролитов методом ОО обнаружена взаимосвязь между характеристиками ОО и теми табличными данными по суммарному изменению энтропии воды в процессе, которые

представлены в исчерпывающем количестве в работах по гидратации ионов [6; 8; 11]. Ряды расположения основных рабочих характеристик аппаратов по отношению к тем или иным растворам солей с одно-, двух- и трехзарядными ионами совпадают с рядами убывания энтропийной составляющей изобарно-изотермического потенциала [6; 8; 11], что дало возможность подойти к параметрическому расчету основных рабочих характеристик аппаратов обратного осмоса.

Для исследований (рис.1) применялись водные системы хлоридов, сульфатов и нитратов одно-, двух- и трехзарядных катионов Cs⁺, K⁺, Na⁺, Li⁺, Rb⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, которые включали ионы с различными термодинамическими константами [6; 8; 11]. Исследования осуществлялись с использованием аппаратов, которые подробно описаны в наших предыдущих исследованиях [4-5]. Для приготовления исходных растворов использовались химически чистые реактивы. Методика проведения экспериментов соответствовала методике проведения длительных испытаний (до 2-х лет).

Исследования в области ОО показали, что при постановке работ чрезвычайно важным является задание выверенных граничных условий. Установлено с учетом осуществленной коррекции и использования выявленных в растворе двух форм воды [7] – лабильной (подвижной) и гидратированной (связанной с ионами), что ОО прекращается при отсутствии в растворе подвижной воды – при концентрации соли, близкой к границе

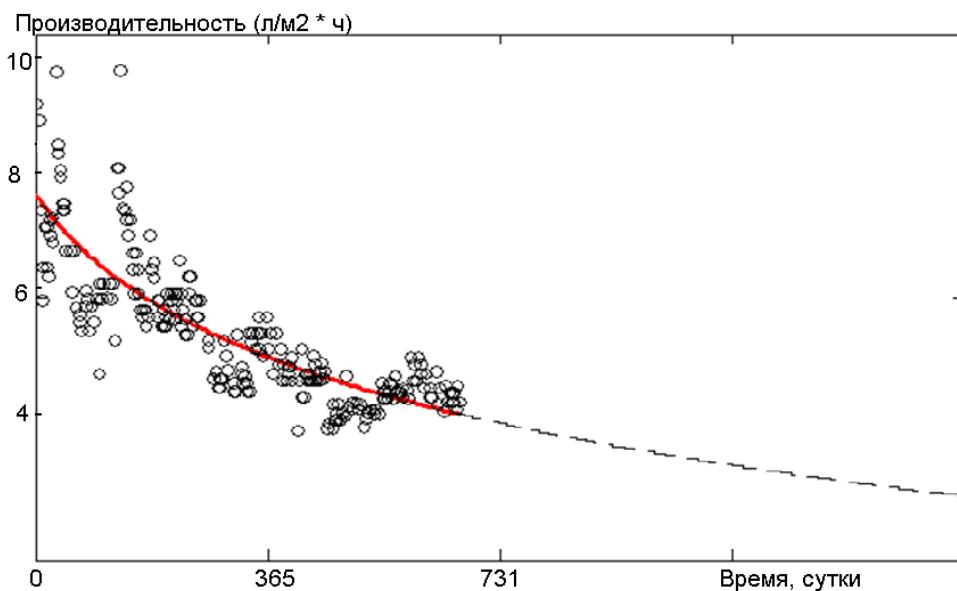


Рис. 1. Изменение производительности аппарата ОО от времени (на графике точки показывают изменение производительности и селективности).

полной гидратации (ГПГ) в соответствии с работами К.П. Мищенко и Г.А. Крестова [6; 8]. Коррекция экспериментальных данных осуществлялась с учетом представленных на рис.1 экспериментальных данных, где показано постоянное снижение рабочих характеристик аппарата ОО с полимерными (ацетатцеллюлозными) мембранами. В связи с тем, что в прошлом веке учет фактора нестабильности рабочих характеристик не производился из-за отсутствия наработанных экспериментальных данных, с появлением последних (рис.1) представилась возможность корректировки ранее высказанных [6; 8] предположений о возможности расчета ГПГ.

Исследования показали, что даже без учета фактора стабильности производительность аппарата ОО во времени снижается. Последние иссле-

дования по стабильности (см. рис.1) позволили осуществить более четкую, стабильно выверенную экстраполяцию на графике зависимости производительности аппарата от концентрации выше приведенных исходных растворов солей представленных ионов [5]. Заметим, что методов надежного экспериментального определения ГПГ с учетом фактора стабильности до настоящего исследования не существовало.

Сравнительно просто выполняемое определение состояния исходного раствора на границе лабильной гидратации может дать на основе стабильно выверенных рабочих характеристик аппаратов ОО (рис.1) полезные сведения об ассоциации ионов в растворах. Для достижения цели разработки вопросов настоящего исследования по интерпретации разделения компонен-

тов жидких растворов применительно к высоконапорному ОО с учетом стабильности рабочих характеристик разделения продолжаются экспериментальные работы. Результаты, полученные в ходе проведенных экспериментов, будут проанализированы и опубликованы в дальнейшем.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы: теория и расчёт. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
2. Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г., Моргунова Е.П. V Всесоюзное совещание по электрохимии: тезисы докладов [т. II]. – М.: ВИНТИ, 1974. – 324-326.
3. Захаров С.Л., Аристов В.М. Моделирование процесса разделения истинных растворов мембранными методами // Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46 (вып. 7). – С. 120-121.
4. Захаров С.Л. Исследование процесса обратного осмоса на мембранах из микропористого стекла. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – 96 с.
5. Захаров С.Л., Разработка процессов и аппаратов для разделения жидких смесей на базе мембран из пористого стекла: дис. ... докт. техн. наук. – М., 2005. – 482 с.
6. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов. – М.: Химия, 1968. – 115 с.
7. Кочаров Р.Г., Захаров С.Л., Дракин С.И. Обратный осмос растворов электролитов и гидратация ионов // Журн. Физ. Химии. – 1991. – Т. 65 (вып. 2). – С. 498-501.
8. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – М.: Химия, 1973. – 303 с.
9. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
10. Смирнов А.В. Разработка вероятностной математической модели на нанофильтрации многокомпонентных смесей: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2008. – 120 с.
11. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. – М.: Химия, 1988. – 240 с. с. 240.
12. Терпугов Г.В. Разработка процессов очистки сточных вод и технологических жидкостей с использованием мембранной технологии: дисс. ... докт. техн. наук. – М., 2000. – 426 с.
13. Хванг С.-Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. – М.: Мир, 1981. – 464 с.
14. Чураев Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
15. Юнусов Х.Б., Захаров С.Л. Разработка интегрированных методов глубокой очистки воды на основе баромембранных процессов и электрохимических технологий // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. – №1. – С. 38-41.
16. Bian R., Yamamoto K., Watanabe Y. The effect of shear rate on controlling the concentration polarization and membrane fouling; Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, France, 3-6 October 2000) // Desalination. – 2000. – Vol. 131. – P. 421-432.
17. Drioli E. Progress in the industrial realizations of ultrafiltration processes // Ultrafiltration Membranes and Applications (Polymer Science and Technology. Vol. 13) / ed. A.R. Cooper. – NY: Plenum Press, 1980. – p. 291-304.
18. Her Namguk, Amy G., Chalor J. Seasonal variations of nanofiltration (NF) foulants, identification and control: Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, France, 3-6 October 2000) // Desalination. – 2000. – Vol. 132. – P. 257-274.
19. Nidal H. Photochemical modification of membrane surfaces for (bio)fouling reduction: a nano-scale study using AFM / H.

- Nidal, Al-Khatib Laila, B. Atkin et al. // *Desalination*. – 2003. – Vol. 156. – P. 65-72.
20. Nidal H. Using atomic force microscopy towards improvement in nanofiltration membranes properties for desalination pre-treatment: A review / H. Nidal, M. Wahab, B. Atkin et al. // *Desalination*. – 2003. – Vol. 157. – P. 137-144.
21. Thanuttamavong M. Comparison etween rejection characteristics of natural organic matters and inorganic salts in ultra low pressure nanofiltration for drinking water production / M. Thanuttamavong, J.I. Oh, K. Yamamoto et al.: *Proc. of the Conf. on Membranes in Drinking and Industrial Water Production (Paris, France, 3-6 October 2000)* // *Desalination*. – 2000. – Vol. 131. – P. 269-282.
22. Tsui E.M., Cheryan M. Characteristics of nanofiltration membranes in aqueous ethanol // *J. Membr. Sci.* – 2004. – 237. – P. 61-69.