

УДК 665.662

**РАЗВИТИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ
ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ
ХИМИИ И НЕФТЕХИМИИ**

**THE DEVELOPMENT OF MEMBRANE TECHNOLOGIES AND
THEIR APPLICATION WASTEWATER TREATMENT CHEMICAL
AND PETROCHEMICAL ENTERPRISES**

Баландина А.Г., Хангильдин Р.И., Ибрагимов И.Г., Мартяшева В.А.

**ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной
технический университет», г. Уфа, Российская Федерация**

A.G. Balandina, R.I. Khangildin, I.G. Ibragimov, V.A. Martyasheva

**FSBEI NPE “Ufa State Petroleum Technological University”,
Ufa, the Russian Federation**

e-mail: vv@rusoil.net

Аннотация. Представлена классификация мембран и мембранных способов водоочистки по различным признакам, выполнен анализ способов мембранной сепарации и возможность их применения для очистки сточных вод химических и нефтеперерабатывающих предприятий, содержащих биологически трудноразлагаемые загрязнители (нефть, фенол и их производные). Показано, что для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии наиболее предпочтительны гибридные технологии, основанные на использовании мембранных каталитических реакторов с ультрафильтрационными керамическими или металлокерамическими мембранами в присутствии озона.

Успехи в развитии мембранной технологии, связанные с разработкой мембран и универсальных мембранных аппаратов нового поколения,

позволяют решить актуальную проблему – создание локальных систем, передвижных и стационарных установок, в которых сочетаются традиционные и баромембранные процессы разделения жидкостей.

Abstract. The classification of membranes and membrane methods of water treatment on various grounds, the analysis of membrane separation methods and their application for wastewater treatment chemicals and oil refineries, containing biologically recalcitrant pollutants (oil, phenol and derivatives). It was shown that wastewater treatment chemical and petrochemical enterprises are most preferred hybrid technology based on the use of catalytic membrane reactors ultrafiltration ceramic or metal-ceramic membranes in the presence of ozone. Advances in membrane technology related to the development of membranes and membrane-purpose vehicles of new generation allow us to solve the actual problem – the creation of local systems, mobile and stationary applications that combine traditional and baromembrane liquid separation processes.

Ключевые слова: катализатор; каталитическое окисление; керамические мембраны; классификация; концентрационная поляризация; мембранные аппараты; мембранные технологии; металлокерамические мембраны; озон; трудно окисляемые сточные воды.

Key words: catalyst; catalytic oxidation; ceramic membranes; classification; concentration polarization; Membrane apparatus; Membrane technology; metal-ceramic membrane; ozone; hard oxidized wastewater.

Сегодня во всем мире мембранные методы очистки сточных вод уже не вызывают сомнений в своей эффективности и конкурентоспособности. Множество зарубежных компаний производят самые различные мембраны, мембранные модули и установки очистки природной и сточной воды на их основе. В нашей стране развитие мембранных технологий,

особенно в области очистки сточных вод, сдерживается недостатком практических и теоретических исследований и малой информированностью.

Явление самопроизвольного проникновения молекул воды в более насыщенный раствор через тонкую пористую пленку органического происхождения (мембрану) было открыто еще в 1748 г. Почти два столетия ученые только изучали этот удивительный процесс. До середины 20-х годов прошлого века все эти исследования имели сугубо теоретический интерес, не выходя за пределы лабораторий. В 1927 году немецкая фирма «Сарториус» получила первые образцы искусственных мембран. Чуть позже появился американский патент № 2122133, в котором авторы Леб и Сурираджан показали, что мембрана должна быть двухслойной с очень тонкой кожицей, которая и обеспечивает эффект разделения, а толстый нижний слой служит лишь суппортом и не имеет гидравлического сопротивления. Авторы рассказали, как создать подобную структуру, и дату выдачи этого патента можно считать днем рождения промышленной мембранной технологии [1].

После Второй мировой войны американцы, используя немецкие наработки, наладили производство ацетат целлюлозных и нитроцеллюлозных мембран. Лишь в конце 50-х – начале 60-х годов прошлого века с началом широкого производства синтетических полимерных материалов появились первые научные работы, которые легли в основу промышленного применения мембранной технологии. Первые промышленные мембранные установки начали работать в 1962 году. Поэтому мембранная технология достаточно молодая по сравнению с традиционными технологиями водоочистки.

Мембранные системы водоподготовки, промышленное освоение которых началось примерно с 1985 года, сегодня применяются практически во всех отраслях.

Мембранная технология в настоящее время переживает настоящий подъем, являясь высокотехнологичным процессом подготовки воды. Возросший интерес к технологии вызван рядом причин и, в первую очередь, поиском новых методов обработки сточных вод, позволяющих получать высокую степень очистки сточных вод, отвечающую современным нормативным требованиям.

Автор статьи совместно с коллегами длительное время занимается исследованиями по очистке трудно окисляемых сточных вод предприятий химии и нефтехимии, а также полигонов производственных и бытовых отходов.

Целью данной работы является обобщение литературных данных по мембранам и способам мембранной сепарации с учетом последних разработок и достижений мембранных технологий в области водоочистки, в том числе и с учетом результатов, полученных автором совместно с другими исследователями.

В настоящее время остро стоит вопрос предотвращения загрязнения природных вод биологически стойкими органическими веществами (нефть и ее производные, фенол, ПАВ и др.) которые попадают в природные водоемы в основном с производственными сточными водами и оказывают существенное негативное влияние на состояние водной среды. Очистку стоков от этих загрязнителей успешно можно осуществить с использованием мембранных методов.

Мембранные технологии относятся к категории ресурсосберегающих технологий, применение которых позволяет повысить качество сбрасываемых сточных вод, снизить количественный сброс загрязняющих веществ в водоёмы и минимизировать забор природных вод за счет возможности повторного использования очищенных сточных вод в замкнутых системах водоснабжения.

Мембранные методы разделения смесей уже завоевали признание в качестве инструментов, позволяющих снижать энергозатраты в

современной химической индустрии – одной из самых энергоемких отраслей промышленности [2].

С экологической точки зрения в последние годы все более оправданным и перспективным становится использование гибридных методов очистки с использованием каталитического окисления и мембранной сепарации в аппаратах нового поколения, т.к. они способствуют образованию простых и менее токсичных соединений, что отвечает ужесточающимся требованиям природоохранного законодательства.

Задачами мембранной технологии применительно к сточным водам предприятий химии и нефтехимии являются:

- очистка стоков, содержащих нефтепродукты;
- очистка стоков, содержащих растворенные и эмульгированные органические загрязнения;
- вывод и утилизация нефтепродуктов, возврат очищенной воды на повторное использование или сброс в канализацию;
- концентрирование и очистка органических компонентов, возврат очищенной воды на повторное использование;
- доочистка воды после очистных сооружений (удаление остаточной биомассы, органических загрязнителей, снижение цветности и др.);
- удаление биологически стойких загрязнений.

Мембранные технологии успешно применяются в разных отраслях промышленности – от добычи и переработки нефти до производства соков и фармацевтики. В данной статье особое внимание уделено применению мембранных технологий для очистки трудно окисляемых сточных вод, характерных для стоков химической промышленности, предприятий нефтепереработки и нефтеоргсинтеза, нефте- и автобаз, автомоек, ливневых стоков, дренажных вод полигонов промышленных и бытовых отходов и др.

Широкое использование мембранных методов во многих промышленных процессах возможно благодаря тому, что свойства мембран могут быть адаптированы к техническим требованиям, удовлетворение которых необходимо для успешного проведения этих процессов [3-11].

Мембранные методы очистки воды

Мембранная очистка сточных вод основана на использовании процесса фильтрации воды. Все мембранные процессы имеют мембрану, которая является основным фильтрующим элементом, представляющим собой полупроницаемую перегородку, имеющую пористую структуру. Термин «полупроницаемая» означает, что одно вещество мембрана, как и другие фильтрующие материалы, пропускает, а другое задерживает. Это свойство называется селективностью или разделяющей способностью для компонентов смеси, что является основным свойством мембраны.

Мембранный процесс и процесс фильтрации имеют кажущееся сходство.

Обычное фильтрование применяют для удаления из воды относительно крупных образований – дисперсных и крупных коллоидных примесей, а мембранные технологии – для извлечения мелких коллоидных частиц, а также растворенных соединений. Через полупроницаемую мембрану пропускаются только молекулы воды, а все частицы, микроорганизмы и органические молекулы с большим молекулярным весом – задерживаются. Для этого мембраны должны иметь поры очень малого размера. Из-за очень малого размера пор процесс очистки воды на мембране является достаточно медленным, что требует достаточно высокого давления и использования мембран с большой площадью поверхности. Следует отметить, что к полупроницаемым разделительным мембранам относятся только те материалы, которые обеспечивают разделение смесей на поверхности материала.

Главное отличие мембраной фильтрации от обычного объемного фильтрования в том, что мембраны тонкие, и подавляющее большинство всех задерживаемых примесей накапливается не в объеме, а только на поверхности мембраны, образуя дополнительный фильтрующий слой осадка, обладающего своим сопротивлением.

Казалось бы, мембрана должна из-за этого очень быстро засориться и перестать пропускать воду. Но в мембранном фильтре этого не происходит в силу постоянного самоочищения мембраны. Для этого применяется «тангенциальная» схема движения воды в аппарате, при которой отводят 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 отводят для дальнейшей обработки и выделения нужных компонентов. Таким образом, в мембранном процессе в отличие от фильтрации происходит разделение исходного потока смеси на два – проникший через мембрану пермеат и задержанный мембраной концентрат, т.е. узел мембранной фильтрации имеет один вход и два выхода, и часть воды постоянно расходуется на очистку мембраны.

В отличие от классических методов фильтрования, мембраны исключают проскоки загрязнений на завершающем этапе очистки и обеспечивают практически неизменное качество очищенной воды независимо от колебаний ее состава и температуры воды. Кроме того, мембраны позволяют обрабатывать воду с высоким содержанием взвешенных веществ.

Преимущества мембранной технологии, по сравнению с традиционными методами фильтрации очевидны:

– стабильное качество фильтрата на выходе вне зависимости от изменений входного состава воды;

- для процесса мембранной очистки воды практически не требуются химические реагенты;
- высокий уровень КПД технологии – низкие энергетические затраты – высокая экономическая эффективность процесса;
- все типы мембраны выполнены из полимерных и коррозионно-стойких материалов, и поэтому долговечны;
- установки на основе мембран занимают минимальные площади, очень компактны;
- надежность эксплуатации и возможность полной автоматизация процессов.

Основными закономерностями процессов мембранного разделения являются:

- поток очищенной воды прямо пропорционален площади мембраны;
- поток воды через мембрану тем больше, чем выше приложенное давление;
- производительность мембраны тем выше, чем тоньше мембрана при прочих равных условиях (для многослойных мембран учитывают толщину самого плотного рабочего слоя);
- повышение температуры воды уменьшает ее вязкость и вследствие этого повышает пропускную способность мембраны (увеличение потока составляет примерно 3% на каждый градус Цельсия);
- производительность мембраны снижается при увеличении концентрации примесей;
- фильтрование воды через крупнопористые мембраны можно проводить при любом давлении;
- конверсия – один из основных показателей работы мембран; конверсией называют отношение объема полученного фильтрата к объему исходной воды, выраженное в процентах. 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. В некоторых случаях (но не всегда) такая экономия очень важна, и к этому прилагаются специальные усилия. Но тут, ни в коем случае нельзя перестараться: уменьшая долю концентрата, можно спровоцировать быстрое загрязнение мембраны. Конверсия зависит от качества исходной воды, в том числе от ее предварительной очистки, и от требуемого качества фильтрата [12].

Классификация мембран

Мембраны, используемые в различных мембранных процессах, можно классифицировать по разным признакам.

Наиболее простой является классификация всех мембран на природные (биологические) и синтетические, которые, в свою очередь, подразделяются на различные подклассы, исходя из свойств материала (рисунок 1) [13].

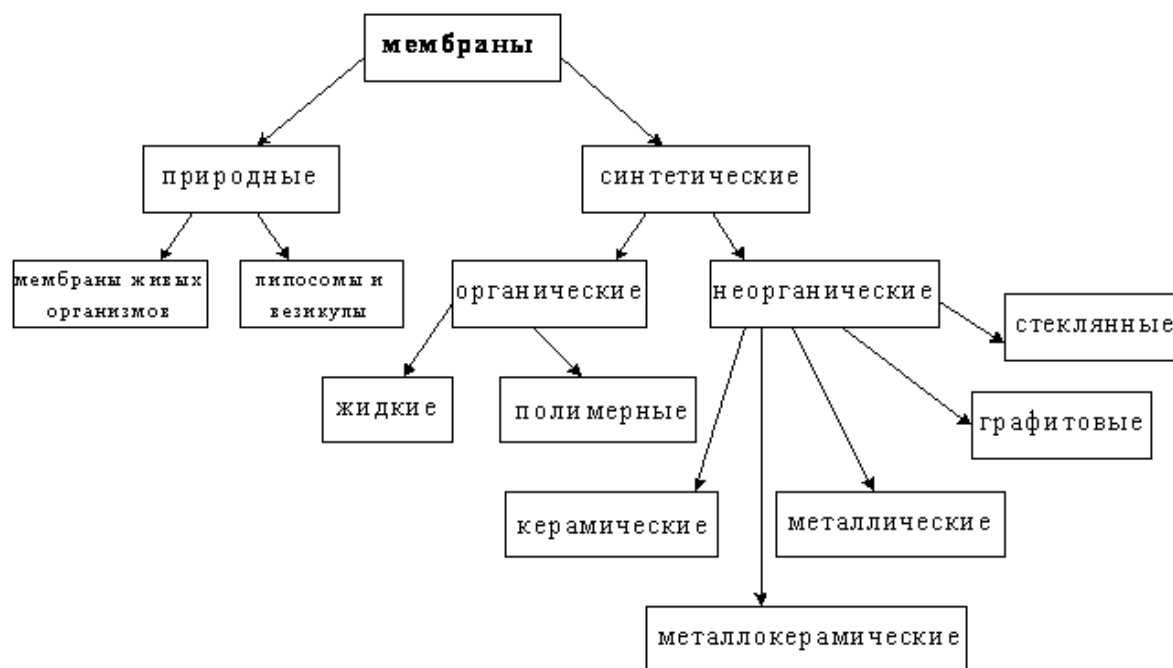


Рисунок 1. Классификация мембран по материалу и происхождению

Наибольший интерес в настоящее время представляют неорганические мембраны, обладающие более высокой термической и химической стойкостью, а также механической прочностью по сравнению с органическими мембранами.

Мембранные методы очистки отличаются типами используемых мембран, движущими силами, поддерживающими процессы разделения, а также областями их применения.

Движущей силой в процессе очистки, которая заставляет жидкость проходить через препятствие в виде тонкой перегородки (мембраны), может быть:

- разность давлений – баромембранные (барометрические) процессы;
- разность концентраций растворённых в воде веществ – диффузионные процессы;
- разность температур по обе стороны перегородки – термомембранные процессы;
- электродвижущая сила (разность электрохимических потенциалов) – электромембранные процессы.

Наибольшее распространение получили мембранные процессы, протекающие под действием давления (баромембранные процессы).

Мембраны, используемые в этих процессах, в зависимости от размеров пор и соответственно размеров задерживаемых частиц, можно разделить на 4 типа: обратноосмотические, нанофильтрационные, ультрафильтрационные и микрофильтрационные.

Размер пор мембраны увеличивается от обратного осмоса к микрофильтрации, значит, возрастает величина максимального размера удерживаемых частиц на поверхности рабочего слоя мембран. При этом, чем больше размер пор мембраны, тем меньшее сопротивление она оказывает потоку, и тем меньшее давление требуется, чтобы обеспечить процесс фильтрации [14]. На рисунке 2 представлена классификация мембранных процессов по удаляемым примесям и разности давлений [15].

Все виды мембран имеют определенные требования к качеству входной воды. Наименее требовательны к составу входной воды мембраны микро- и ультрафильтрации. Эти мембраны допускают обработку хлорированной воды, высокое содержание взвешенных частиц (от 50 до 40 000 мг/л в зависимости от типа мембран) и работают в широком диапазоне pH (от 1 до 13). Мембраны нанофильтрации и обратного осмоса предъявляют достаточно высокие требования к качеству входной воды. Обычно требуется предварительная обработка воды, которая заключается в удалении взвешенных частиц, растворенного железа и нейтрализации окислителей.

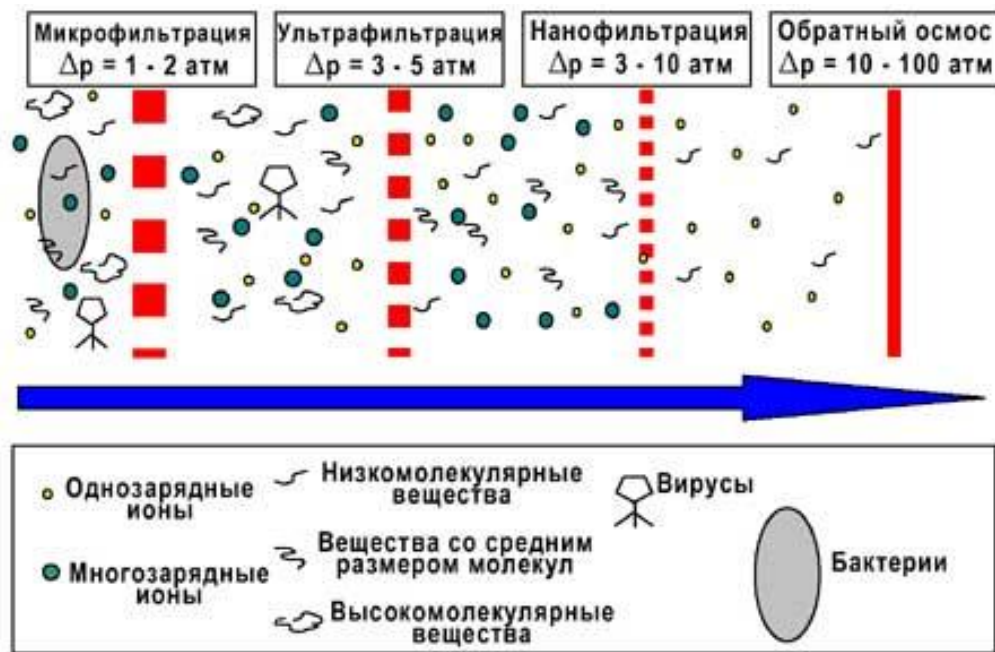


Рисунок 2. Классификация мембранных процессов по удаляемым примесям

Обратноосмотические мембраны по селективным свойствам самые избирательные и эффективные по коэффициенту разделения растворов. У них самые малые поры. Средний процент задерживания обратноосмотическими мембранами 97-99% всех растворенных веществ [16]. Они используются в пищевой промышленности, фармацевтике, в системах коммунального хозяйства, а также во многих производственных процессах, где есть потребность в получении воды, повышенного качества. Как правило, они являются финишным этапом очистки природной и сточной воды.

Наночелювтрационные мембраны имеют размер пор от 0,001 до 0,01 мкм, они используются для ликвидации пестицидов и уменьшения цветности, а также для очистки водных растворов от минеральных и органических примесей перед заключительной очисткой электролизом или ионным обменом [17].

Ультрачелювтрационные мембраны имеют размер пор от 0,01 до 0,1 мкм. Для проведения процесса ультрачелювтрации необходимо избыточное давление от 2 до 10 атм., при этом удаляются эмульгированные масла, гидроксиды металлов, коллоиды, эмульсии, взвешенные частицы и другие высокомолекулярные соединения из воды или иной жидкой среды. Ультрачелювтрационные мембраны имеют широкий спектр применения в различных отраслях. Они успешно применяются в процессах очистки сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий от эмульгированных нефтепродуктов [18], в системах повторного использования промышленных сточных вод [19,20].

Ультрачелювтрационные мембраны в составе систем высокого давления или в составе мембранного биореактора удаляют взвешенные и коллоидальные вещества из воды, осажденные металлы, органические вещества, бактерии и вирусы. Такой метод очистки стоков позволяет предприятиям химии и нефтехимии добиться высочайшего качества воды с точки зрения мутности и присутствия микроорганизмов. Ультрачелювтрация часто применяется в качестве стадии предварительной обработки сточных вод перед подачей их в систему обратного осмоса [18].

Микрочелювтрационные мембраны имеют размер пор 0,1 – 1,0 мкм, работают при относительно низких давлениях и задерживают коллоидные частицы и мелкие взвеси. В основном, они применяются, когда появляется потребность в грубой очистке воды, или предварительной подготовке воды перед более тщательной очисткой [15].

Во всех установках для ведения мембранных процессов могут быть использованы как мембраны с жесткой структурой (керамические), так и

уплотняющиеся мембраны (полимерные). Мембранными материалами являются многочисленные полимеры, как природные (целлюлоза), так и синтетические. Сюда же относятся разного рода керамика, графит, металлические сплавы, а также металлокерамика. Наибольшую часть применяемых в настоящее время мембран составляют полимерные мембраны, они занимают около 80% рынка, керамические – около 15% [2].

В настоящее время промышленностью выпускаются полимерные полупроницаемые мембраны из следующих материалов: поликарбоната, политетрафторэтилена, полипропилена, полиамида, сложных эфиров целлюлозы, полисульфона, полиэфиримида, полиакрилонитрила, полибензимидазолов, полибензимидазолонов, полиамидогидразидов [5].

Ацетат целлюлозы является первым полимером, который применили при изготовлении мембран, и его все еще используют в некоторых случаях, когда требуется особая стойкость к зарастанию. Но его использование ограничено тенденцией к гидролизу в щелочной среде.

Полимерным мембранам присущи следующие недостатки: низкая механическая прочность, химическая деградация за счет гидролиза и окисления, ограничения по температуре, микробное воздействие, радиационное разрушение.

Эти недостатки приводят к сокращению ресурса мембран обычно до 1 года, в некоторых случаях до 3 лет, после чего мембраны подлежат полной замене [21].

С середины 80-х годов на рынке появляются мембраны из неорганических материалов – керамики и графита. Они практически лишены недостатков полимерных, но имеют очень крупный собственный недостаток – хрупкость. Это лимитирует их геометрическую форму – трубки или многоканальные блоки.

Керамические мембраны применяются при наличии агрессивных сред, высоком содержании растворителей и широком диапазоне pH. Мембраны из керамики могут иметь геометрическую форму только в виде трубок или

многоканальных блоков. Следствием такой формы и большой толщины стенок является очень низкая удельная производительность, ведущая к большим капитальным затратам на изготовление установок (большая площадь мембран, повышенная материалоемкость и т. д.), чем при использовании полимерных мембран. С другой стороны, во многих случаях можно ожидать и более длительного срока их эксплуатации [22].

В настоящее время существует большое разнообразие видов керамики: керамика чистых оксидов – ZrO_2 , ThO_2 , BeO , MgO , $MgAl_2O_4$ (шпинель); нитридная керамика – AlN_3 , SiN_4 , BN_3 ; металлокерамика – различные карбиды на металлической связке; карбидная керамика – SiC , WC ; новая керамика – Ba_2Ti и т.п. [18].

Любая керамическая мембрана состоит из 2-х и более слоев, которые формируют последовательно. При общей толщине мембраны в несколько миллиметров разделительный слой имеет толщину в несколько микрометров (рисунок 3) [5].

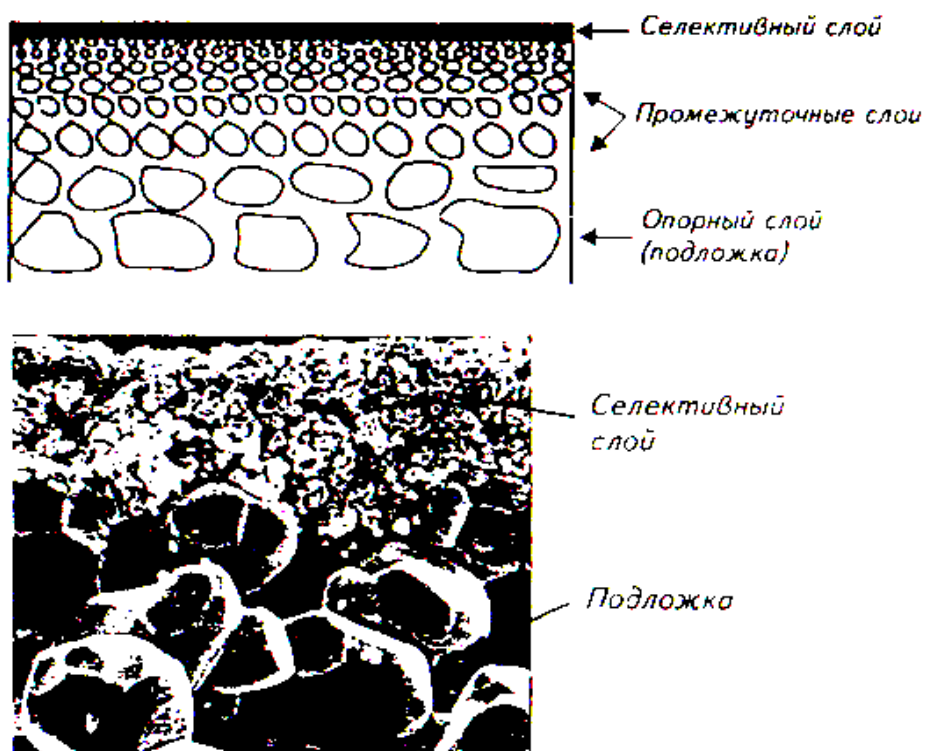


Рисунок 3. Схема и микрофотография многослойной неорганической мембраны

Уникальным мембранным продуктом на мировом рынке являются композиционные керамические мембраны «Трумем» (TRUMEM). Это сложные мембраны из двух материалов – пористой металлической подложки (основы) и активного керамического слоя (рисунок 4).

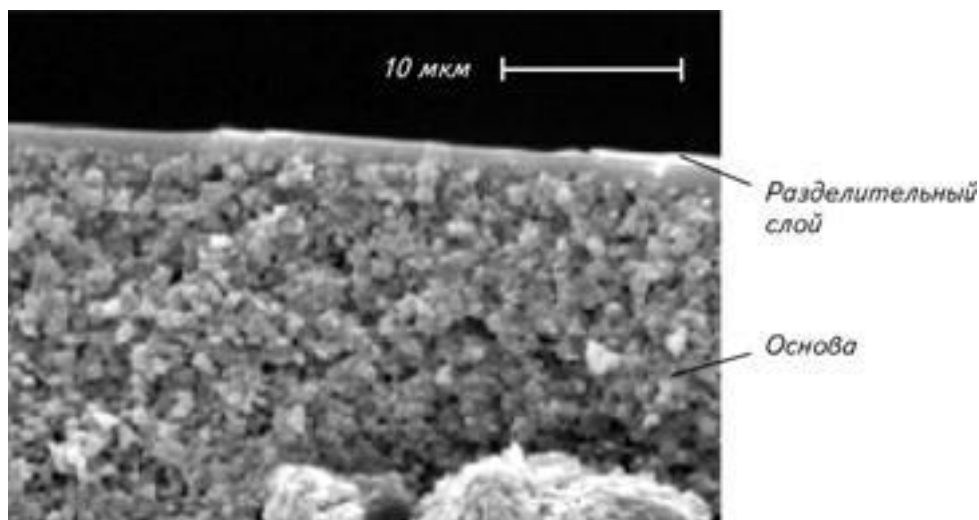


Рисунок 4. Структура композиционной металлокерамической мембраны Трумем

Двухслойные мембраны «Трумем», как правило, состоят из подложки из нержавеющей стали и тонкого керамического слоя из TiO_2 , TiO_2 / Al_2O_3 , ZrO_2 или SiO_2 . Размер пор мембраны TRUMEM 0,03–0,2 мкм.

Поскольку для их изготовления используются нанодисперсные керамические материалы, неорганические мембраны «Трумем» обладают гибкостью, что по сути делает их мембранами третьего поколения [5, 12, 21].

По технологическим параметрам мембраны «Трумем» сопоставимы с лучшими полимерными мембранами. Они имеют размер пор от 0,03 до 1,0 мкм (т.е. класс ультра- и микрофльтрации), обладают всеми преимуществами неорганических мембран, срок их службы не менее 10 лет, выпускаются в виде пластин 287×287 мм (могут свариваться в листы большего размера) и трубок с диаметром более 10 мм. Общая толщина мембраны «Трумем» до 200 мкм, толщина активного слоя до 10 мкм.

По мнению разработчиков и производителей мембраны «Трумем» могут использоваться в самых различных областях промышленности, в том числе таких, как нефтехимия. Очень эффективно применение мембран «Трумем» и аппаратов на их основе для очистки воды, загрязненной нефтью и нефтепродуктами, от мест добычи нефти до ливневых стоков нефтебаз. Металлокерамические мембраны применяются для локальной очистки сточных вод с выделением и регенерацией компонентов, для создания мембранных биореакторов и тонкой очистки нефтепродуктов.

Уникальные по мировым стандартам металлокерамические мембраны «Трумем» производит ассоциация «АСПЕКТ». Одно из перспективных применений мембран «Трумем» – создание мембранно-каталитических реакторов – устройств, совмещающих процессы химической переработки сырья и разделение продуктов реакции. Объединение мембраны и катализатора в одном модуле открывает новые возможности повышения селективности использования сырья, а также понижения энергозатрат на стадии каталитического синтеза. При использовании таких реакторов в фильтрационном режиме резко снижается температура, при которой становится возможным осуществление реакции, а также изменяется селективность реакции [23].

В последние годы возникли новые мембранные продукты – полупроницаемые мембраны из металлокерамики, которые разрабатывает и производит ФГУП «Красная Звезда». Металлокерамические мембраны (МКМ) – тонкие трубчатые или плоские металлокерамические фильтры, которые работают в нано-, ультра- или микрофильтрационной областях с размером пор в диапазоне от 0,03 мкм до 5 мкм. На рисунке 5 показаны двухслойные металлокерамические мембраны разной формы.



Рисунок 5. Двухслойные металлокерамические мембраны
ФГУП «Красная Звезда»

Они представляют собой композитную модель, включающую макропористую подложку и тонкий микропористый разделяющий слой — мембрану.

В мембранах МКМ разделяющий (селективный) слой наносится химическим путем на пористую основу (подложку). Подложка практически не создает сопротивления потоку благодаря широким порам, а сопротивление селективного слоя значительно снижается благодаря значительному сокращению его толщины. В целом композитная структура мембраны обеспечивает механическую прочность за счет толщины пористой подложки, а кроме того, позволяет снизить общее сопротивление мембраны за счет тонкости селективного слоя [7].

МКМ являются одними из наиболее перспективных представителей неорганических мембран, выполняются с селективными слоями из оксидов титана, циркония, кремния и алюминия. Интерес к ним вызван тем, что они

сочетают в себе, с одной стороны, лучшие качества неорганических мембран, а с другой – не имеют их недостатков, таких как хрупкость, ограниченность форм изготовления и методов регенерирования [24].

Металлокерамические мембраны не хрупкие и обладают высокой механической прочностью, хотя имеют толщину около 250 мкм с керамическим слоем примерно 15 мкм. Они имеют следующие преимущества перед альтернативными натуральными, синтетическими или органическими мембранами [25-27]:

- лучшая абразивная и радиационная стойкость;
- высокая механическая прочность и устойчивость к воздействию бактерий и агрессивных сред;
- возможность эксплуатации при высоких температурах, давлениях и широком диапазоне pH;
- малый вес, эластичность (технология позволяет выполнять фильтрующие элементы практически любой формы) и технологичность (возможна сварка, пайка фильтрующих элементов);
- мембраны самоочищаемы, т. е. процесс фильтрации не требует остановки для регенерации или замены фильтрующего элемента.

На базе плоских металлокерамических мембран предприятием "Красная Звезда" разработаны долговечные, недорогие и компактные мембранные установки, которые можно использовать практически для любых видов отходов. Под конкретную очищаемую жидкость в установке заменяются только мембраны с соответствующим размером пор.

Дальнейшее развитие поколения металлокерамических мембран связано с появлением мембран RUSMEM – мембран для нано- и ультрафильтрации. Мембрана RUSMEM является многослойной металлокерамической мембраной, ее фильтрующий слой может быть нанесен на любую пористую подложку. Единственное требование к этой подложке – она должна быть электропроводной. В частности, для производства мембран RUSMEM в качестве подложки может выступать мембрана TRUMEM.

При изготовлении мембраны RUSMEM используются два проводимых одновременно, но с разных сторон подложки, процесса – электрофореза и электродиализа. Сочетание этих процессов позволяет управлять модификацией пор рабочего слоя мембраны [10, 11, 28].

В зависимости от геометрической формы мембраны могут конфигурироваться в виде труб, спиралей (рулонов), плоских листов или полых волокон [22, 29].

Половолоконные мембраны

Половолоконные мембраны – это трубки диаметром около 1 мм с пористыми стенками (пористость 0,1 мкм), через которые происходит фильтрация воды (рисунок 6). Трубки располагаются в корпусе (рисунок 7).



Рисунок 6. Полое волокно



Рисунок 7. Половолоконные мембраны в корпусе

Половолоконные мембраны могут работать с потоками извне – внутрь, или из середины – наружу. Жидкость протекает через центр и, проходя через стенки волокна к наружной стороне мембраны, очищается; либо само волокно погружено в раствор, а фильтрат стремится под действием перепада давления к центру мембраны. Половолоконные мембраны легко справляются с большими объемами циркуляции, их очистка осуществляется обратным током фильтрата или воздуха.

Половолоконные мембраны доступны в ультра- и микро-фильтрационных технологиях и имеют целую гамму диаметров волокна. Эти мембраны успешно применяют в муниципальных системах водоснабжения и водоотведения, очистке промышленных сточных вод и других отраслях.

Спиральные мембранные элементы

Спиральные мембраны, как следует из названия, состоят из фильтрующего материала, проложенного между разделительными сетками и свернутого в тонкую трубу (рисунок 8). Высокая плотность упаковки значительно увеличивает площадь мембраны в сравнении, например, с трубчатой. Спиральные мембраны требуют тщательной предварительной фильтрации при наличии взвешенных частиц.

Спиральные элементы являются надежными, энергоэффективными и экономичными в эксплуатации.

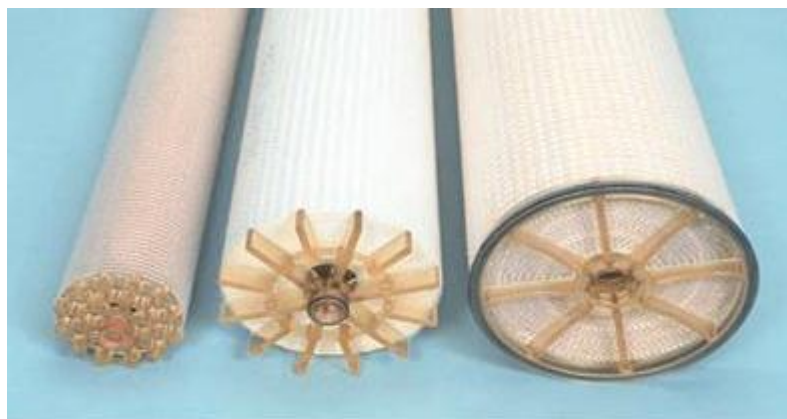


Рисунок 8. Спиральные мембраны

Спиральные мембраны выполняются из различных материалов, разного диаметра и длины. Они быстро стали самым распространенным из всех доступных конфигураций мембран. Они используются для опреснения морской воды, водоподготовки, умягчения воды и удаления органики.

Трубчатые мембраны

Трубчатые мембраны используются в основном в режиме тангенциальной фильтрации для микро- и ультрафильтрации сильно загрязненных жидкостей. Они работают в широком диапазоне рН и позволяют прокачивать через себя даже жидкости с включением большого количества твердых веществ. Неорганические трубчатые мембраны представляют собой тонкостенные трубки диаметром 5–20 мм из пористых керамики, металла, стекло- или графитопласта со специальным разделительным слоем из оксида циркония или титана (рисунок 9).



Рисунок 9. Элементы с трубчатыми мембранами:
а – на основе стеклопластиковых трубок («Владипор»); б – из полисульфона («Норит»)

Фильтрация проводится либо снаружи вовнутрь, либо изнутри наружу.

Удельная производительность трубчатых мембран низкая. Соответственно, для обеспечения заданной производительности необходимо иметь большие поверхности фильтрации. Это достигается соединением определенного количества трубок в трубчатые элементы -

многоканальные блоки (сначала 7-ми, затем 19-канальным и более), помещаемые затем в специальных корпусах (рисунок 10 [5]).

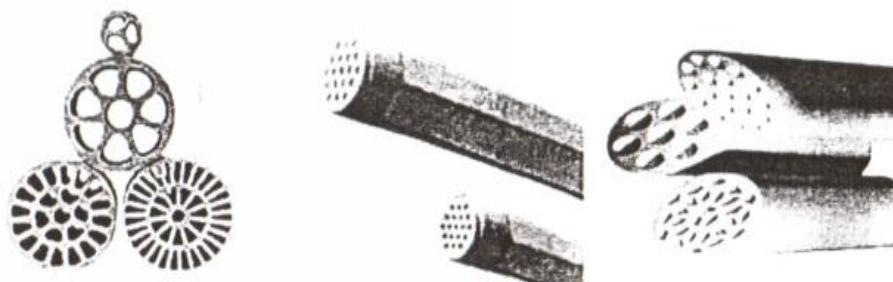


Рисунок 10. Различные формы мембранных керамических элементов

В жестких промышленных средах трубчатые мембраны идеальны для применения в очистке сточных вод, загрязненных маслами, жирами, гидроксидами тяжелых металлов и взвешенных веществ.

Листовые мембраны

Используются в погружных или напорных плоскосторонних модулях, а также в мембранных аппаратах с вращающимися мембранами (рисунок 5). Они отличаются высокой устойчивостью к загрязнениям и позволяют проводить процессы фильтрации до получения пастообразных продуктов и влажных осадков.

Таким образом, многообразие материалов и различные принципы в изготовлении мембран позволяют получить отличные по структуре и конструкции мембраны, применяемые в разных процессах [19].

Основные требования, предъявляемые к полупроницаемым мембранам, используемым в процессах мембранного разделения, следующие [8, 14, 30, 31]:

- высокая производительность и селективность по выделяемому компоненту;
- химическая стабильность, герметичность, коррозионная и тепловая стойкость, достаточный запас механической прочности для работы

аппарата при повышенных давлениях и с агрессивными химическими средами;

– сохранение физико-механических и диффузионных характеристик в условиях эксплуатации и хранения (ресурс работоспособности);

– утилизируемость мембран (отработанные мембраны относятся к твердым отходам, поэтому должна быть возможность их сжигания или микробного разложения);

– большая рабочая поверхность мембран на единицу объема установки;

– равномерное распределение жидкости при движении по мембранным элементам;

– высокая скорость течения для уменьшения вредного воздействия концентрационной поляризации;

– высокая механическая прочность, необходимая в условиях монтажа, демонтажа, регенерации, транспортировки и хранения мембран и мембранных элементов;

– технологичность изготовления и низкая стоимость.

Трудно создать промышленную мембрану, которая отвечала бы всем этим требованиям, и поэтому выбор типа мембран должен быть компромиссным. Условия должны быть выбраны в зависимости от свойств используемой мембраны [32, 33].

Для мембран, используемых в процессах очистки трудно окисляемых сточных вод, содержащих нефть, фенол и их производные, первостепенными требованиями являются следующие. Мембраны должны быть из материала стойкого по отношению к применяемому окислителю и компонентам сточных вод; иметь возможность максимально быстрого, технологически простого и экономичного способа нанесения катализатора на поверхность мембраны и иметь соизмеримые размеры пор мембран и окисляемых веществ.

Природа обрабатываемой жидкости и оптимальный режим эксплуатации мембранной установки, при котором загрязнение мембран

было бы минимальным, являются одними из главных факторов при выборе типа мембраны, ее правильной конфигурации и геометрии. Уровень pH и температура потока также важны в процессе принятия окончательного решения.

Основными факторами, существенно воздействующими на основные характеристики мембран (скорость и селективность мембранных процессов разделения) являются концентрационная поляризация, рабочее давление, температура, гидродинамические условия внутри мембранного аппарата, природа и концентрация разделяемой смеси [33].

Автором в соавторстве с другими исследователями на протяжении многих лет проводятся исследования по окислительному катализу в водной среде с использованием озона. Большинство полимерных мембран химически стабильны и достаточно стойки к растворенному кислороду, но в присутствии озона они разрушаются. Стойкими к озону являются многие неорганические материалы, в частности керамика и металлокерамика. Поэтому в совместных работах автора статьи и других исследователей [34-36] для проведения экспериментальных исследований по мембранному катализу в присутствии сильнейшего окислителя – озона из большого разнообразия существующих мембран использовались ультрафильтрационные керамические и металлокерамические мембраны.

В процессе длительной работы на поверхности и в порах мембраны сорбируются различные вещества и отлагаются частички загрязнений, увеличивающие общее гидравлическое сопротивление мембранных аппаратов.

Чем больше в исходной воде веществ с низкой растворимостью или взаимодействующих с материалом мембраны, тем больше вероятность ее загрязнения.

Главная причина такого рода проблем – так называемая концентрационная поляризация, то есть локальное повышение концентрации примесей вблизи рабочей поверхности мембраны.

Механические и коллоидные частицы в таких условиях имеют тенденцию к укрупнению и образованию агрегатов, которые могут отлагаться на мембране, блокируя ее. Неконтролируемый процесс накопления таких осадков при неправильной эксплуатации установки может быстро привести к необратимому ухудшению характеристик мембранных аппаратов [6, 12].

Можно выделить несколько видов загрязнения мембран – образование осадков коллоидных и взвешенных веществ, загрязнение органическими веществами и биологическое обрастание. Осадки взвешенных и коллоидных частиц оказывают наибольшее влияние на падение производительности. Органическое и биологическое загрязнение мембран характеризуется более медленными темпами прироста, и его отрицательный эффект проявляется в постепенном снижении производительности мембранных аппаратов. Биологические отложения и органические осадки трудно поддаются удалению гидравлическими промывками, поэтому для восстановления первоначальной проницаемости применяют химические промывки.

В ряде случаев для борьбы с ростом осадка над поверхностью мембраны создают дополнительный поток из обрабатываемой жидкости, который размывает накапливающийся осадок. Для того чтобы снизить интенсивность загрязнения оптимизируют конструкцию мембранных элементов. При этом добиваются как можно большей линейной скорости движения воды вдоль поверхности мембраны, в том числе за счет рециркуляции концентрата и максимальной турбулентности потока.

Однако осаждение твердых загрязнений и коллоидной (гелевой) пленки на поверхности все же происходит и для их удаления необходимо проводить регенерационные промывки. Промывка назначается либо при снижении производительности установки на 10-15%, либо при увеличении сопротивления мембранного контура на 2-2,5 бар, либо через определенный временной интервал.

Для более эффективного удаления загрязнений с поверхности и из пор мембраны используют метод обратных промывок, при котором очищенную воду (фильтрат) пропускают через мембрану в направлении, обратном направлению фильтрования. Такие промывки легко автоматизируются и не требуют участия обслуживающего персонала, они проводятся намного чаще, чем промывки обычных фильтров с зернистой загрузкой – от 1 до 5 раз в час, но их продолжительность составляет всего 10–30 секунд, поэтому объем сбрасываемой воды составляет 2–5% от объема фильтрата. Низкий расход промывных вод (обычно не более 5%) делает эту технологию более привлекательной по сравнению с песчаными зернистыми фильтрами [12].

Для восстановления первоначальной производительности несколько раз в год проводится химическая промывка мембранных аппаратов специальными кислотными и щелочными реагентами для удаления накопленных загрязнений.

Моющие растворы для химической промывки выбирают исходя, в первую очередь, из соображений химической стойкости мембраны. Моющие препараты делятся на кислотные и щелочные, что связано с химическими свойствами загрязнений. Кислотные используются для удаления неорганических осадков, а щелочные растворы применяются для удаления биологических и органических пленок.

Для полимерных мембран основными компонентами моющих растворов являются неорганические и органические кислоты (соляная, фосфорная, сульфаминовая, лимонная, щавелевая), а также щелочи, органические и неорганические комплексообразователи. Серная и азотная кислоты не применяются: азотная кислота способна разрушать материал мембраны, а использование серной способствует образованию осадков сульфата кальция, удалить который без повреждения мембраны практически невозможно.

Допустимая концентрация зависит от силы кислоты: в случае полиамидных мембран концентрация HCl не должна превышать 0,2–0,5%, более слабых органических кислот 1–2%.

В щелочных составах чаще всего используют едкий натр или растворы фосфатов – тринатрийфосфата или триполифосфата. В щелочной среде у коллоидных, органических и биологических пленок ослабляется адсорбционное взаимодействие с поверхностью. Еще одним эффективным средством является добавление в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ). Оптимальная температура промывки около 40 °С, скорость потока должна быть близка к максимальной для данного типа мембран. Критерием окончания промывки может служить стабилизация рН моющего раствора, но при этом его величина не должна отличаться от начального больше чем на 30-40%.

Воздействие концентрационной поляризации на процесс мембранного разделения всегда сказывается неблагоприятно, так как она уменьшает движущую силу процесса вследствие увеличения осмотического давления из-за повышения концентрации растворенного вещества около мембраны. Для снижения негативного влияния концентрационной поляризации на процесс мембранного разделения используют перемешивание раствора над мембраной, увеличивают скорость протока исходного раствора около мембраны или применяют турбулизирующие вставки [14, 37].

Предотвращение образования слоя загрязнений на мембране возможно при использовании мембранных аппаратов с мембранами «Трумем», принципиальная новизна которых заключается в ином способе перемешивания жидкости в потоке, протекающем над мембраной. Если в традиционных мембранных конструкциях перемешивание обеспечивается прокачиванием разделяемой жидкости с большой скоростью вдоль поверхности мембран, то в аппарате с мембранами «Трумем» существенно больший эффект перемешивания достигается вращением плоских мешалок специальной конструкции. Это обеспечивает сохранение высокой

производительности аппарата в течение всего периода его эксплуатации и практически исключает необходимость промывки и регенерации мембран [21].

Не требуют промывки и регенерации и мембранные аппараты с металлокерамическими мембранами производства ФГУП «Красная звезда».

Но концентрационная поляризация, как показано далее, может играть и положительную роль.

Как правило, перенос через мембрану происходит без химических реакций. Но при переносе через мембрану могут происходить и химические превращения с участием содержащихся в мембране катализаторов, что заложено в принцип работы мембранных каталитических реакторов – устройствах, совмещающих процессы химических превращений сырья и разделения продуктов. В последние годы эти аппараты вызывают повышенный интерес [38,39].

Процессы с использованием каталитически активных мембран позволяют выделить их в отдельную разновидность катализа – мембранный катализ. Известно, что российским ученым принадлежат пионерские работы в области мембранного катализа и каталитических мембранных реакторов. Каталитический мембранный реактор исключает очередность (последовательность) двух стадий – конверсии в реакторе, а затем разделения на мембране, так как эти стадии в нем протекают одновременно) [23].

В мембранном окислительном катализе мембраны выступают как носители катализаторов окисления. При использовании сильнейшего окислителя – озона мембраны должны быть озоностойкими. Мембраны позволяют сконцентрировать загрязнители воды, а катализаторы ускорить их окисление или восстановление, что позволяет значительно уменьшить загрязнение мембран и, тем самым, увеличить время фильтроцикла.

В мембранном окислительном катализе наиболее активными, неселективными и дешевыми для процессов окисления трудно разлагаемых сточных вод озоном являются катализаторы на основе соединений железа и марганца, а более эффективными мембранами металлокерамические – новый класс носителей каталитически активных компонентов, которые разрабатывает и производит ФГУП «Красная Звезда» [34].

Эффект каталитически активных полупроницаемых мембран заключается в том, что концентрационная поляризация повышает концентрации реагирующих веществ, тем самым, ускоряя химические взаимодействия и интенсифицируя процесс очистки.

Проведенные экспериментальные исследования [34], результаты которых подтверждены патентом RU 2502682 от 27.12.2013 [40], позволяют сделать вывод о том, что окислительный мембранный катализ является одним из эффективных и перспективных методов водоочистки, который можно рекомендовать для очистки высокотоксичных трудно окисляемых сточных вод предприятий химии и нефтехимии, а также стоков с химически загрязненных территорий, например, полигонов промышленных и бытовых отходов. Предлагаемая технология очистки трудно окисляемых нефте- и фенолсодержащих сточных вод основана на применении аппаратов нового поколения, разработанных ФГУП «Красная звезда».

Автором статьи совместно с другими исследователями для изучения процессов очистки трудно окисляемых сточных вод на полупромышленной установке были использованы поставляемые предприятием «Красная звезда» мембранные аппараты с использованием металлокерамических мембран – плоскорамные мембранные установки и фильтрующие мембранные центрифуги, основным достоинством которых является *саморегенерация* в процессе работы. Полученные результаты позволяют рекомендовать эти аппараты для локальных систем очистки,

передвижных и стационарных установок для очистки различных сточных вод, в которых сочетаются традиционные и мембранные процессы разделения жидкостей [14, 27, 36, 41].

В совместной работе автора статьи [36] и других исследователей предложен вариант передвижной полупромышленной установки по очистке трудноокисляемых сточных вод предприятий химии и нефтехимии, в основу которой заложена гибридная технология (мембранная сепарация с использованием каталитического окисления).

Таким образом, для мембран используют разные материалы (полимеры, керамика, металлокерамика, композиты), они могут плотными и пористыми, а различие в технологии изготовления мембран позволяет получить отличные по структуре и конструкции мембраны, применяемые в процессах разделения различных видов жидкостей. Геометрия мембран может быть плоской и трубчатой.

При подборе мембран необходимо выполнять определенные условия. Мембрана должна обладать максимальной удельной производительностью и коэффициентом задержания и обеспечивать выполнение требований по качеству пермеата, а также иметь повышенную химическую и коррозионную стойкость к агрессивным промышленным сточным водам и обладать низкой стоимостью.

Для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии с применением метода окислительного мембранного катализа, где в качестве окислителя используется озон, больше всего подходят ультрафильтрационные мембраны из керамики и металлокерамики.

Мировой рынок мембранных технологий уже сегодня занимает существенный сегмент мировой экономики. По прогнозам специалистов мировой спрос на мембраны будет стабильно расти. Темпы развития мембранных технологий в России в 1,5 раза превышают среднемировые. Появление современного отечественного производства мембран и мембранных аппаратов нового поколения непременно ускорит эти темпы.

Основными факторами, стимулирующими внедрение мембранных технологий для очистки сточных вод, являются возросшие требования к качеству обработки сточных вод, стремительный рост водопотребления и водоотведения, необходимость модернизации существующего оборудования.

Мембранные технологии являются альтернативой традиционным технологиям водоподготовки, а удельные затраты на обработку воды мембранами не только стали сопоставимы с традиционными методами, но и неуклонно снижаются. Мембранные методы с каждым годом усиленно вытесняют устаревающие традиционные технологии очистки природной и сточной воды.

На основе мембран возможно создавать, как небольшие, так и весьма крупные сооружения по очистке сточных вод и системы оборотного водоснабжения. Стоимость их монтажа и эксплуатации значительно ниже по сравнению с традиционными системами очистки сточных вод, т.к. мембранные технологии менее энергозатратны, не требуют больших зданий и площадей. Мембранные технологии постоянно совершенствуются, полностью автоматизированы, поэтому не требуют большого обслуживающего персонала, что значительно снижает эксплуатационные расходы.

Высокое качество очистки и ужесточение норм на сброс сточных вод значительно ускорило применение мембранных технологий в очистке сточных вод предприятий химии и нефтехимии.

Выводы

Успехи в развитии мембранной технологии и новые возможности, появившиеся в связи с разработкой неорганических мембран и универсальных мембранных аппаратов нового поколения, позволяют решить актуальную проблему – создание локальных систем очистки, передвижных и стационарных установок для очистки различных сточных

вод, в которых сочетаются традиционные и баромембранные процессы разделения жидкостей.

Автором статьи совместно с другими исследователями разработана передвижная полупромышленная установка, в основу которой положены принципы окислительного мембранного катализа. Разработанная установка может успешно применяться для очистки трудно окисляемых сточных вод предприятий химии и нефтехимии, дренажных вод полигонов промышленных и бытовых отходов, ливневых стоков нефтебаз и автомоек.

Список используемых источников

- 1 Свитцов А.А. Мембранные технологии в России // The Chemical Journal/Химический журнал. 2010. №10. С.22.26.
- 2 Kilgus M, Gepert V, Dinges N, Merten C, Eigenberger G, Schiestel T. Palladium coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation. Desalination 2006. pp. 95-96.
- 3 Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1980. 232 с.
- 4 Хванг С.Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 464 с.
- 5 Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. М.: Мир, 1999. 513 с.
- 6 Андрианов А.П. Исследование и оптимизация работы установок очистки воды методом ультрафильтрации: автореф. дис... М.: МГСУ. 2003. 22 с.
- 7 Общая характеристика, свойства и производители осмотических мембран. Интернет-ресурс: <http://www.kazedu.kz/referat/185998>
- 8 Тверской В.А. Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны. М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 2008. 59 с.
- 9 Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003. 112 с.

- 10 Трусов Л.И. Новые мембраны Trunen и Rusmet, основанные на гибкой керамике // Крит. технологии. Мембраны. 2001. № 9. С. 20-27.
- 11 Трековые мембраны: синтез, структура, свойства и применения. Сб. статей под ред. Апеля П.Ю. и Мchedlishvili Б.В. М.: 2004. 172 с.
- 12 Мембранные методы очистки воды. Интернет-ресурс 19.05.2013.
- 13 Орлов Н.С. Ультра - и микрофильтрация. Теоретические основы. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. 174 с.
- 14 Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.
- 15 Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004. 301 с.
- 16 Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. М.: ДеЛи принт, 2007. 280 с.
- 17 Брик М. Т. Энциклопедия мембран. В 2-х т. Киев: Изд-во "Киево-Могили́вская академия", 2005. 660 с.
- 18 Шарафутдинова Г. М. Повышение экологичности нефтеперерабатывающих предприятий созданием ресурсосберегающих химико-технологических водных систем на основе мембранных процессов: автореф. Уфа: УГНТУ, 2008. 22 с.
- 19 Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды/ А. В. Десятов, А. Е. Баранов, Баранов Е. А., Какуркин Н. Н., Асеев А.В. М.: Химия, 2008. 240 с.
- 20 Norman N Li. Advanced Membrane Technology and Applications. Wiley-Interscience: 2008. 994 p.
- 21 Использование мембранных аппаратов для решения экологических и технологических проблем. //Интернет-ресурс wila.ru/4/302/article32628/
- 22 Выбор правильной мембраны. Интернет-ресурс rcimembranes.ru/stati/44-vybor-pravilnoj-membrany
- 23 Мембранные технологии - Ассоциация «АСПЕКТ». Интернет-ресурс aspect.ru/ru/jce/technology/membrannye-tekhnologii

24 Магдуш Е.Т. Структурные, селективные и поверхностные свойства модифицированных металлокерамических мембран на основе оксидов титана, циркония, кремния, алюминия: автореф. М.: Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М. В. Ломоносова, 2010. 23 с.

25 Способ изготовления фильтрующего материала/ Сенявин А. Б., Новиков В. И., Петунин А. Б., Васильковский В.С.: Пат. РФ № 2424083 Оpubл. 20.07.2011.

26 Куянов Г.И., Новиков В.И., Сенявин А.Б. Применение мембранных металлокерамических фильтров в процессах переработки ЖРО // Новые промышленные технологии. ГК «РОСАТОМ». 2011. №4. С.19-22.

27 Металлокерамические мембраны: структура и свойства. Структурно-селективные и поверхностные свойства ультрафильтрационных мембран/ Е.В. Хатайбе, А.Н. Нечаев, Л.И. Трусов, А.А. Свитцов, Р.А. Пензин, А.Н. Черкасов, А.Е. Полоцкий. ВИНТИ: Крит. технологии. Мембраны. 2002. №16. С. 3-9.

28 Многослойные металлокерамические наномембраны RUSMEM. Интернет-ресурсchem.msu.ru/Chemnet/Мембраны/9/html/st_94/trus_tx6.htm

29 Мембранные элементы и аппараты водоподготовки medianafilter.ru/kh3_53.html

30 Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Мир, 1991. 336 с.

31 Дубяга В.П., Бесфамильный И.Б. Нанотехнологии и мембраны // Крит. технологии. Мембраны. 2005. № 3. С. 11–16.

32 Enrico Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities, Volume 11 (Membrane Science and Technology). Elsevier Science: 2005. – 316 p.

33 Хорохорина И. В. Кинетика и структурные характеристики мембран электроультрафильтрационной очистки промышленных растворов от анионных поверхностно-активных веществ. Тамбов: ТГТУ, 2014. 17 с.

34 Оценка эффективности применения гомогенных катализаторов в процессах очистки сточных вод / Р.И. Хангильдин, Г.М. Шарафутдинова., В.А. Мартяшева, А.М. Фаттахова, А.Г. Кирсанова (Баландина) //Вода: химия и экология. 2011. № 10. С. 20-27.

35 Изучение характеристик мембран, модифицированных соединениями железа и марганца/ Р.И. Хангильдин, Г.М. Шарафутдинова, В.А. Мартяшева, А.М. Фаттахова, А.Г. Кирсанова (Баландина) // Баш. хим. журн. 2011. Т. 18, № 2. С. 151-155.

36 Аппаратурное оформление процесса очистки трудно окисляемых сточных вод / А.Г. Баландина, Р.И. Хангильдин, В.А. Мартяшева, Е.В. Шундеева // Баш. хим. журн. 2015. Т. 22, № 2. С. 101-108.

37 Свитцов А.А., Одинцов Р.А., Молотков А.В. Новые технические решения по снижению влияния концентрационной поляризации на мембранное разделение // Крит. технологии. Мембраны. 2001. № 10. С. 25 – 29.

38 Хасин А.А. Новые подходы к организации процесса синтеза Фишера –Тропша. Использование реакторов с каталитически активными мембранами//РХЖ о-ва им. Д.И. Менделеева. 2003. Т. XLVII, № 6. С. 36-48.

39 Окисление СО в микроканалах керамических мембран, модифицированных оксидными каталитическими покрытиями/ Цодиков М. В., Лагунцов Н. И., Магсумов М. И., Спиридонов П. В., Бухтенко О. В., Жданова Т. Н., Тепляков В. В. //Изв. Акад. наук. Серия хим. 2004. №12. С. 2613-2619.

40 Способ очистки воды / Р.И. Хангильдин, А.М. Фаттахова, Г.М. Шарафутдинова, (Баландина) А.Г. Кирсанова, В.А. Мартяшова, Ю.Р. Абдрахимов, А.Р. Хангильдина: пат. 2502682 РФ. Заявл.10.05.2012; опубл. 27.12.2013.

41 Терпугов Г.В. Очистка сточных вод и технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран. М.: Рос. хим.-технол. ун-т. им. Д.И. Менделеева, 2000. 95 с.

Referenses

1 Svitcov A.A. Membrannye tehnologii v Rossii M.: The Chemical Journal/Himicheskij zhurnal. 2010. №10. S.22.26.

2 Kilgus M., Gepert V., Dinges N., Merten C., Eigenberger G., Schiestel T. Palladium coated ceramic hollow fibre membranes for hydrogen separation. Desalination 2006. pp. 95-96.

3 Timashev S.F. Fizikohimija membrannyh processov M.: Himija, 1980. 232 p.

4 Hvang S.T., Kammermejer K. Membrannye processy razdelenija Per. s angl . M.: Himija, 1981. 464 p.

5 Mulder M. Vvedenie v membrannuju tehnologiju Per. s angl. M.: Mir, 1999. - 513 p.

6 Andrianov A.P. Issledovanie i optimizacija raboty ustanovok ochistki vody metodom ul'trafil'tracii Avtoref. dis.M.: MGSU. 2003.22 p.

7 Obshhaja harakteristika, svojstva i proizvoditeli osmoticheskikh membrane. Avaliable at: <http://www.kazedu.kz/referat/185998>

8 Tverskoj V.A. Membrannye processy razdelenija. Polimernye membrany MITHT im. M.V.Lomonosova, 2008. 59 p.

9 Golovin Ju.I. Vvedenie v nanotehnologiju.M.: Mashinostroenie , 2003. 112 p.

10 Trusov JI.I. Novye membrany Trunen i Rusmem, osnovannye na gibkoj keramike. Krit. tehnol. Membrany. 2001. № 9, p. 20-27.

11 Trekovye membrany: sintez, struktura, svojstva i primenenija. Sbornik statej pod red. d.h.n. Apelja P.Ju. i d.h.n. Mchedlishvili B.V. M.: 2004. - 172 p.

12 Membrannye metody ochistki vody. Available at: 19.05.2013

- 13 Orlov N.S. Ul'tra - i mikrofil'tracija. Teoreticheskie osnovy MHTI im. D.I. Mendeleeva, M., 1990. 174 p.
- 14 Dytner'skij Ju.I. Baromembrannye processy. Teorija i raschet. M.: Himija, 1986. - 272 p.
- 15 Rjabchikov B.E. Sovremennye metody podgotovki vody dlja promyshlennogo i bytovogo ispol'zovanija. M.: DeLi print, 2004. – 301 p.
- 16 Svitcov A.A. Vvedenie v membrannye tehnologii. M.: DeLi print, 2007. 280 p.
- 17 M. T. Brik. Jenciklopedija membran v dvuh tomah. Izd-vo "Kievo-Mogiljovskaja akademija", 2005. - 660 p.
- 18 Sharafutdinova, G. M. Povyshenie jekologichnosti neftepererabatyvajushhijh predpriyatij sozdaniem resursosberegajushhijh himiko-tehnologicheskijh vodnyh sistem na osnove membrannyh processov. Avtoref. Ufa, FGBOU VPO UGNTU. 2008. 22 p.
- 19 Desyatov AV, Baranov AE, Baranov EA, Kakurkin NN Aseev AV Experience in the use of membrane technology for the purification and desalination vody. M: Chemistry, 2008. 240 p.
- 20 Norman N Li. Advanced Membrane Technology and Applications. Wiley-Interscience: 2008. 994 p.
- 21 The use of membrane devices for solving environmental and technological issues. // Internet resource wila.ru/4/302/article32628
- 22 Vybor pravil'noj membrany. Available at: pcimembranes.ru/stati/44-vybor-pravilnoj-membrany
- 23 Membrane technology - Association "ASPECT". Internet resource aspect.ru/ru/jce/technology/membrannye-tehnologii
- 24 Magdush E.T. Strukturnye, selektivnye i poverhnostnye svojstva modifitsirovannyh metallokeramicheskijh membran na osnove oksidov titana, cirkonija, kremnija, aljuminija. M. Mosk. gos. akad. tonkoj him. tehnol. im. M. V. Lomonosova. Avtoref. 2010. - 23 p.

25 Senjavin A. B., Novikov V. I., Petunin A. B. Vasil'kovskij V.S. Sposob izgotovlenija fil'trujushhego materiala. Patent RF № 2424083 // Opubl. 20.07.2011

26 Kujanov G.I., Novikov V.I., Senjavin A.B. Primenenie membrannyh metallokeramicheskikh fil'trov v processah pererabotki ZhRO. Zhurnal «Novye promyshlennye tehnologii». GK «ROSATOM», 2011, №4, p.19-22.

27 Hatajbe E.V., Nechaev A.N., Trusov L.I., Svitcov A.A., Penzin R.A., Cherkasov A.N., Polockij A.E. Metallokeramicheskie membrany: struktura i svojstva. Strukturno-selektivnye i poverhnostnye svojstva ul'trafil'tracionnyh membrane. VINITI: Krit, tehnol. Membrany. 2002.- №16. p.3-9.

28 Multilayer ceramic-metal nanomembrany RUSMEM. Internet resource chem.msu.su/Chemnet/Мембраны/9/html/st_94/trus_tx6.htm

29 Membrannye jelementy i apparaty vodopodgotovki. Available at: mediana-filter.ru/kh3_53.html

30 Kesting P.E. Sinteticheskie polimernye membrany M.: Mir, 1991. – 336 p.

31 Dubjaga V.P., Besfamil'nyj I.B. Nanotehnologii i membrany. Krit. tehnologii. Membrany. 2005. № 3.p. 11–16.

32 Enrico Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities, Volume 11 (Membrane Science and Technology) (Russ: Jenriko Drioli, A. Criscuoli, E. Kursio. Membrannye kontaktory: Osnovy, prilozhenij i Vozmozhnosti, Tom 11 (Membrana Nauka i tehnologija)) Elsevier Science: 2005. – 316 p.

33 Horohorina I. V. Kinetika i strukturnye harakteristiki membran jelektroul'trafil'tracionnoj ochistki promyshlennyh rastvorov ot anionnyh poverhnostno-aktivnyh veshhestv. FGBOU VPO TGTU, g. Tambov. 2014.- 17 p.

34 Hangildin, R.I., G.M.Sharafutdinova, V.A.Martjasheva, A.M.Fattahova, A.G.Kirsanova (Balandina). Ocenka jeffektivnosti primenenija gomogennykh katalizatorov v processah ochistki stochnykh vod Voda: Himija i jekologija. 2011, №10. pp. 20 – 27.

35 Khangil'din R.I., Sharafutdinova G.M., Martiasheva V.A., Fattakhova A.M., Kirsanova A.G. (Balandina). Izuchenie kharakteristik membran, modifitsirovannykh soedineniiami zheleza i margantsa. Bashkirskii khimicheskii zhurnal [Bashkir Chemistry Journal], 2011, v. 18, no. 2, pp. 151-155.

36 Balandina A.G., Khangil'din R.I., Martiasheva V.A., Shundeeva E.V.Apparaturnoe oformlenie protsessa ochistki trudno okisliaemykh stochnykh vod . Bashkirskii khimicheskii zhurnal, 2015, v. 22, no. 2, pp. 101-108.

37 Svitcov A.A., Odincov R.A., Molotkov A.V. Novye tehicheskie reshenija po snizheniju vlijanija koncentracionnoj poljarizacii na membrannoe rozdelenie Krit. tehnologii. Membrany. 2001. № 10. p. 25 – 29.

38 Hasin A.A. Novye podhody k organizacii processa sinteza Fishera— Tropsha. Ispol'zovanie reaktorov s kataliticheski aktivnymi membranami. RHZh obshhestva im. D.I. Mendeleeva, 2003, T. XLVII, № 6.- p.36-48.

39 Codikov M. V., Laguncov N. I., Magsumov M. I., Spiridonov P. V., Buhtenko O. V., Zhdanova T. N., Tepljakov V. V. Okislenie SO v mikrokanalah keramicheskikh membran, modifitsirovannykh oksidnymi kataliticheskimi pokrytijami Izv. Akad. nauk. Serija himicheskaja, 2004, №12, p. 2613-2619.

40 Khangil'din R.I., Fattakhova A.M., Sharafutdinova G.M., Kirsanova A.G., Martiasheva V.A. Abdrahimov Y.R., Khangil'dina A.R. Sposob ochistki vody. Pat. RF, no. 2502682, 2013.

41 Terpugov G.V. Ochistka stochnykh vod i tehnologicheskikh zhidkostej mashinostroitel'nykh predpriyatij s ispol'zovaniem neorganicheskikh membrane. Ros. him.-tehnol. un-t. im. D.I. Mendeleeva. M., 2000. 95 p.

Сведения об авторах

About the authors

Баландина А.Г., аспирант кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

A. G. Balandina, Post-graduate Student of the Chair “The technology of oil Apparatus” FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Хангильдин Р.И., канд. техн. наук, доцент, кафедры «Водоснабжение и водоотведение» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

R. I. Khangildin, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair “Water Supply and Sanitation” FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Ибрагимов И. Г., д-р техн. наук профессор кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

I.G. Ibragimov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair “The technology of oil Apparatus” FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

Мартяшева В.А., канд. техн. наук, доцент кафедры « Водоснабжение и водоотведение» ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

V. A. Martyasheva, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Chair “Water Supply and Sanitation” FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation

e-mail: vv@rusoil.net