

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ НА МЕМБРАНАХ МГА-95, МГА-100 И ОПМ-К

К.С. Лазарев, С.В. Ковалев, А.А. Арзамасцев

*Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; geometry@mail.nnn.tstu.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: коэффициент задержания; мембрана; методика; обратный осмос; разделение; раствор; удельная производительность; установка.

Аннотация: Разработаны экспериментальная обратноосмотическая установка с одномодульным рулонным аппаратом и методика исследования удельной производительности и коэффициента задержания через мембрану МГА-95 при разделении растворов неорганических солей. Проведены экспериментальные исследования удельной производительности и коэффициента задержания через мембрану МГА-95 по водным растворам сульфата цинка, железа и олова. Исследовано влияние растворенных неорганических веществ на удельную производительность и коэффициент задержания через мембраны ОПМ-К и МГА-100 при разделении водных анилинсодержащих растворов.

Реальные сточные воды химических и машиностроительных предприятий содержат в своем компонентном составе как органические, так и неорганические соединения, которые необходимо извлекать из стоков из-за их ценности, токсичности и возможности вторичного использования. Металлсодержащие сточные воды имеют в своем составе в основном неорганические соли, а стоки химических предприятий содержат как органические, так и неорганические компоненты. Например анилин, содержащийся в стоках химических предприятий наряду с другими соединениями, используется при производстве красителей, каучуков.

Возникает необходимость исследования и применения обратноосмотического метода разделения для стоков машиностроительных и химических предприятий [1]. Стоит отметить, что проблемы очистки данных стоков присущи предприятиям Тамбовской области: металлсодержащие стоки после локальных ванн промывки – ОАО «Электроприбор», г. Тамбов, а стоки, содержащие органические и неорганические соединения, – ОАО «Пигмент», г. Тамбов.

Широкое применение процесса обратноосмотического разделения сдерживается малоизученностью кинетики массопереноса и отсутствием аппаратурно-технологического оформления для его реализации.

Целью настоящей работы является: 1) разработка методики для исследования удельной производительности и коэффициента задержания через обратноосмотические мембраны при разделении водных растворов, содержащих как органические, так и неорганические соединения; 2) исследование влияния concentra-

ции NaCl и Na₂SO₄ в водном анилинсодержащем растворе при установлении поведения зависимостей удельной производительности и коэффициента задержания.

По рекомендациям, приведенным в литературных источниках, ясно, что разрабатывать технологию обратноосмотического разделения органических и неорганических растворов лучше отдельно для каждого типа стоков с применением отдельных технологических и конструктивных особенностей для разделения смешанных (органических и неорганических) и однокомпонентных растворов, эмитирующих реальные стоки после гальванических ванн промывки.

Большое количество работ по обратноосмотическому разделению водных растворов в России и за рубежом посвящено исследованию влияния органических и неорганических компонентов на удельную производительность и коэффициент задержания мембран на плоскокамерных баромембранных аппаратах [2–5].

В литературных источниках представлен ряд исследований по кинетике обратноосмотического разделения на трубчатых мембранных аппаратах, которые применяются при разделении растворов, содержащих неорганические растворенные вещества в большом количестве [6].

Незначительное количество экспериментальных работ посвящено исследованию кинетических коэффициентов для неорганических растворов на баромембранных аппаратах рулонного типа. Эти работы носят отрывистый характер и сопровождаются достаточно типовыми конструкциями экспериментальных установок [7]. Для исследования кинетических коэффициентов обратноосмотического разделения растворов, содержащих растворенные неорганические соли, предложена усовершенствованная методика и конструкция одномодульного рулонного аппарата.

При экспериментальных исследованиях использовались серийно выпускаемые ЗАО НТЦ «Владипор» мембраны МГА-95, ОПМ-К и МГА-100, структуры которых представляют собой пористую полимерную полупрозрачную пленку на основе ацетатов целлюлозы (МГА-95 и МГА-100) и полиамида (ОПМ-К) на подложке (нетканый полипропилен, тканый и нетканый лавсан). Характеристики исследуемых мембран представлены в табл. 1.

Неорганические вещества, эмитирующие реальные стоки гальванических производств ОАО «Электроприбор», после локальных ванн промывки подвергались разделению на экспериментальной установке, представленной на рис. 1.

Установка работает следующим образом: из исходной емкости 1 через систему вентиля рабочий раствор нагнетался через ресивер 4 в мембранный модуль плунжерным насосом 2. Пройдя рабочий рулонный мембранный модуль 8, дроссель 9 и поплавковый ротаметр 10, разделяемый раствор возвращался обратно в исходную емкость 1, пермеат собирался в емкость 11. Для сглаживания пульсаций

Таблица 1

Характеристики исследуемых мембран

Рабочие параметры	Тип мембран		
	МГА-95	ОПМ-К	МГА-100
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0	5,0
Производительность по воде, м ³ /м ² ·с	1,11·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵	6,9·10 ⁻⁶
Коэффициент задерживания, по 0,15 % NaCl, не менее	0,95	0,92	0,97
Рабочий диапазон, рН	3–8	2–11	3–8
Максимальная температура, °С	50	45	50

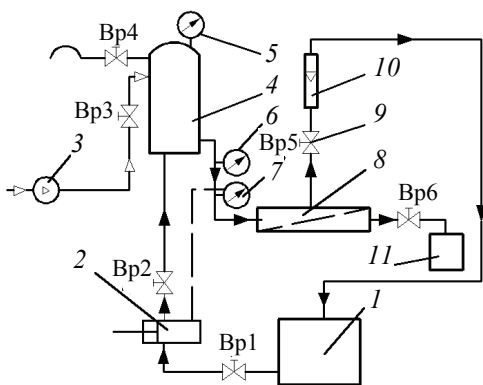


Рис. 1. Схема экспериментальной обратноосмотической установки

давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 4 с манометром 5, предварительно заполненный сжатым воздухом компрессором высокого давления 3. Для контроля и регулировки давления использовался образцовый 6 и электроконтактный 7 манометры. Регулировка давления в системе осуществлялась дросселем 9.

Основным элементом установки являлся разделительный рулонный модуль (рис. 2), который представляет собой в сборе обратноосмотический аппарат с элементом ЭРО-К-3,0/475 площадью фильтрации 3 м^2 .

Исходный раствор подается через штуцер 4 и движется по межмембранным напорным каналам рулонного элемента в продольном направлении, под действием избыточного давления часть раствора продавливается через мембраны 19 и образует пермеат, а обогащенный растворенными веществами ретентат проходит по всему рулонному элементу и отводится через штуцер вывода ретентата 13.

Пермеат по спирально расположенному дренажному слою поступает через отверстия отвода пермеата 21 в отводящую трубку 14 и выводится из аппарата через крышку 10. Для предотвращения телескопического эффекта, возникающего вследствие разностей давления у торцов элемента и приводящего к сдвигу слоев в рулоне вдоль его оси, задний торец упирается в антителескопическую решетку 16 (перфорированный диск) и втулку 17.

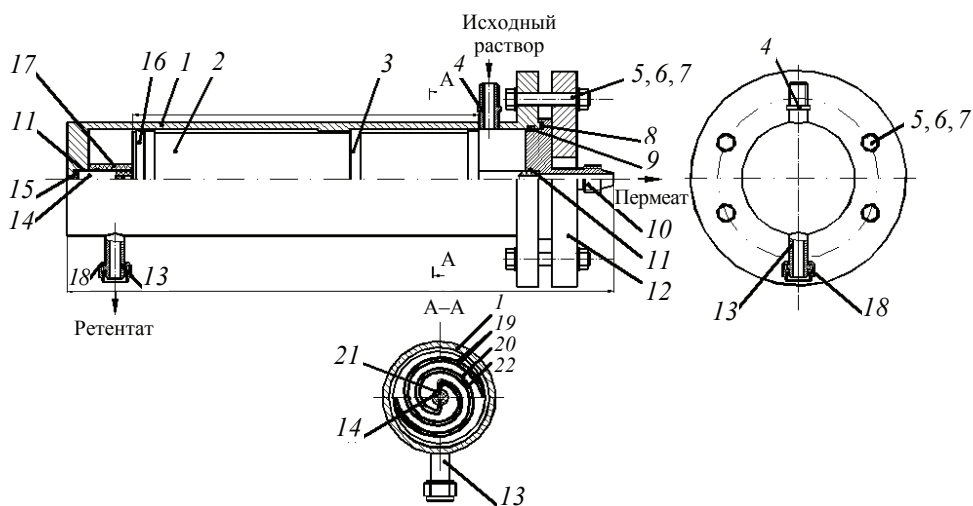


Рис. 2. Схема обратноосмотического рулонного модуля:

1 – корпус; 2 – рулонный элемент; 3 – резиновая манжета; 4 – штуцер ввода исходного раствора; 5, 6, 7 – болт, гайка и шайба; 8 – прокладка; 9, 11 – резиновые кольца; 10 – крышка; 12 – фланец; 13 – штуцер вывода ретентата; 14 – трубка для отвода пермеата; 15 – заглушка; 16 – решетка; 17 – втулка; 18 – накидная гайка; 19 – мембраны; 20 – сетка-сепаратор (турбулизатор); 21 – отверстия отвода пермеата; 22 – дренажный слой

Для предотвращения байпасирования жидкости в аппарате служит резиновая манжета 3, перекрывающая зазор между рулонным элементом 2 и внутренней стенкой корпуса 1.

Методика проведения эксперимента сводилась к следующему: перед началом эксперимента обратноосмотическую установку промывали дистиллированной водой 6 ч, затем рабочим раствором 6 ч (для предотвращения попадания ранее исследуемых компонентов в исследуемый раствор). После предварительной подготовки рулонного элемента собирали разделительный модуль и крепили его к установке, показанной на рис. 1. Регулировкой хода плунжера устанавливали заданный расход для обеспечения необходимой скорости в межмембранном канале, одновременно подавая холодную воду для охлаждения плунжера насоса. Далее при закрытом дросселе 9 включали насос. По мере увеличения рабочего давления проводился холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку, сбрасывали давление в системе. Собранный раствор из емкости 11 сливали в исходную емкость 1 и оставляли установку на несколько часов, с целью выравнивания концентрации исследуемого раствора по всей системе установки. После выдержки оставшийся раствор в установке сливали в емкость 1. Запускали установку, выводили на рабочий режим и проводили контрольный опыт в течение 4 ч для обжатия образцов мембран и приведения их в нормальное рабочее состояние. После этого проводили рабочий опыт в течение 0,5...2 ч, в зависимости от производительности мембран и необходимого количества собранного пермеата, требуемого для анализа. Время проведения экспериментальных исследований фиксировали секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывали давление в системе открытием дросселя 9 и установка отключалась.

Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5 % от установленного значения.

Значение удельной производительности рассчитывали для рулонного модуля по следующей зависимости [8, 9]

$$J = \frac{V}{F_M \tau}, \quad (1)$$

где V – объем собранного пермеата, м^3 ; F_M – рабочая площадь мембраны, м^2 ; τ – время проведения эксперимента, с.

По концентрациям растворенного вещества в пермеате определяли экспериментальный коэффициент задержания для каждого неорганического водного раствора по формуле [9, 10]:

$$R = 1 - \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}}, \quad (2)$$

где R – коэффициент задержания; $C_{\text{пер}}$ – концентрация растворенного вещества в пермеате, $\text{кг}/\text{м}^3$; $C_{\text{исх}}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В работе проводились исследования по влиянию концентрации на удельную производительность и коэффициент задержания мембраны. Наиболее распространенные в промышленности при гальванической обработке поверхностей деталей и механизмов являются водные растворы неорганических веществ, образующиеся после промывки их в каскадных ваннах. Разделенные на экспериментальной обратноосмотической установке модельные водные растворы подвергались анализу по методикам, описанным в [11].

На рисунках 3–4 представлены зависимости удельной производительности и коэффициента задержания мембраны МГА-95 от концентрации, полученные при 295 К и $\text{pH} = 3 \dots 4$.

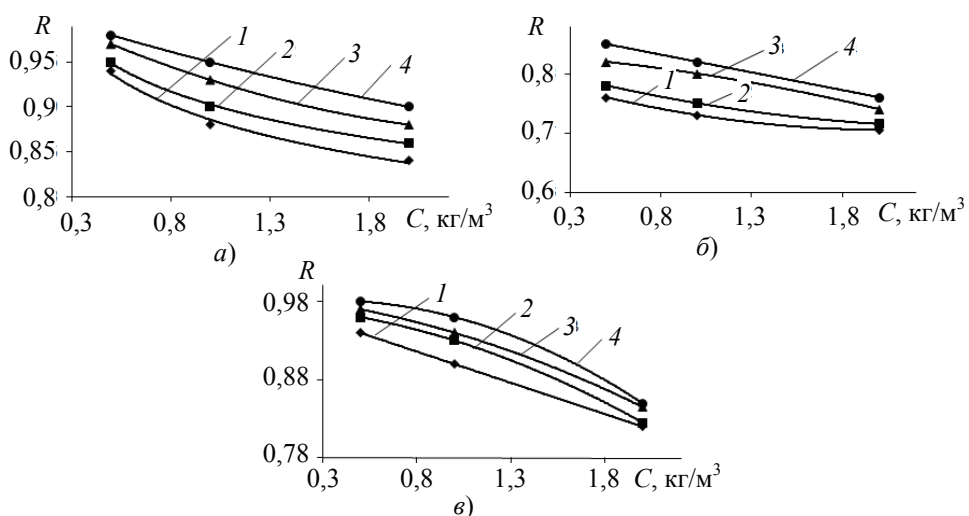


Рис. 3. Экспериментальные зависимости коэффициента задержания для мембраны МГА-95 от концентрации исследуемого раствора:
а – водный раствор сульфата олова; *б* – водный раствор сульфата цинка;
в – водный раствор сульфата железа; рабочее давление, МПа:
 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4

Задерживающая способность мембран (см. рис. 3) по компонентам, полученным после разделения на одномодульном рулонном мембранном аппарате, выглядит следующим образом: для сульфата железа и олова она больше, чем для сульфата цинка при варьировании параметрами концентрации и давления. Это условно можно объяснить тем, что модельные растворы сульфатов железа и олова при дальнейшем их разделении окисляются, и окраска раствора в емкости ретентата принимает оранжевый и молочный оттенок, в отличие от раствора сульфата цинка, который остается бесцветным. То есть сульфат цинка легче проникает сквозь поры мембран при давлении, так как не образует коллоидов, а сульфаты железа и олова переходят в жидкости в коллоидную форму и задерживаются мембраной лучше. В пользу этого утверждения говорит и то, что значение удельной производительности (см. рис. 4) по водному раствору сульфата цинка больше, чем для сульфата олова и железа при варьировании концентрацией раствора и рабочим давлением. То есть на разделение водного раствора сульфата цинка незначительное влияние оказывает явление концентрационной поляризации, в отличие от разделения водных растворов сульфата олова и железа.

Значения коэффициентов задержания и удельной производительности ацетатцеллюлозной мембраны зависят также от скорости прокачки раствора над поверхностью мембраны, от вида взаимодействия растворенного вещества с поверхностью мембраны и ее пористой структурой [11].

Также в работе проводились исследования влияния растворенных неорганических веществ на разделение водных анилинсодержащих растворов по методике, описанной в работе [12].

На рисунках 5–6 представлены зависимости удельной производительности и коэффициента задержания от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе. Из рисунков видно, что при отсутствии в растворе неорганических веществ, коэффициент задержания мембраны МГА-100 имеет отрицательное значение ($< -40\%$), что объясняется связью абсорбции с растворимостью веществ в растворах. При адсорбции из растворов наблюдается закономерность «вещество сорбируется из раствора тем лучше, чем меньше его растворимость в данном растворителе».

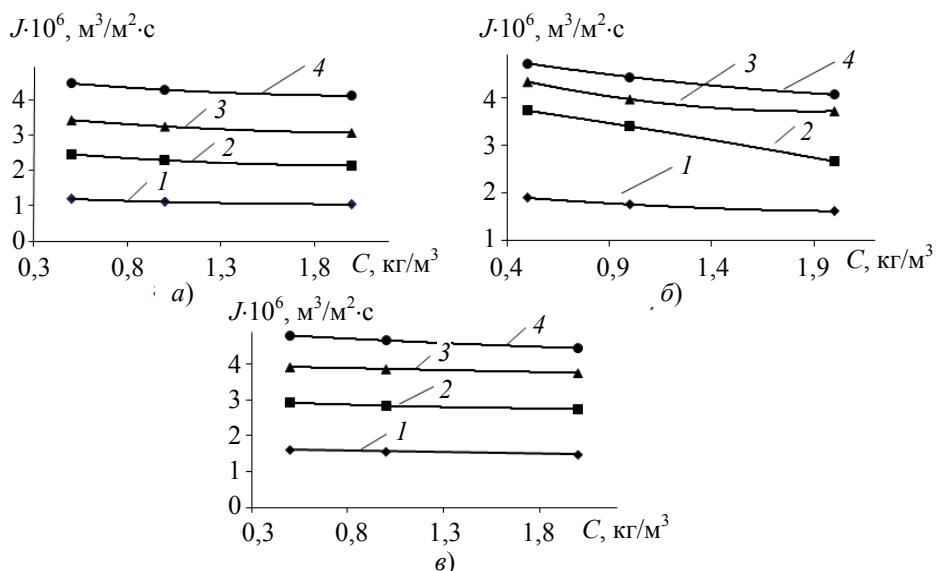


Рис. 4. Экспериментальные зависимости удельной производительности мембраны МГА-95 от концентрации исследуемого раствора:
 а – водный раствор сульфата олова; б – водный раствор сульфата цинка;
 в – водный раствор сульфата железа; рабочее давление, МПа:
 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 4

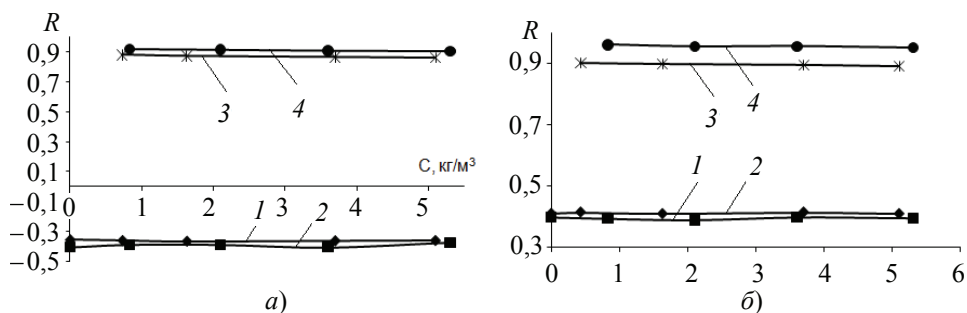


Рис. 5. Зависимость коэффициента задержания от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе:
 мембрана: а – МГА-100; б – ОПМ-К; вещество по которому измеряется коэффициент задержания (в скобках – раствор):
 1 – $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$); 2 – $C_6H_5NH_2$ ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$);
 3 – $NaCl$ ($C_6H_5NH_2 + NaCl$); 4 – Na_2SO_4 ($C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$)

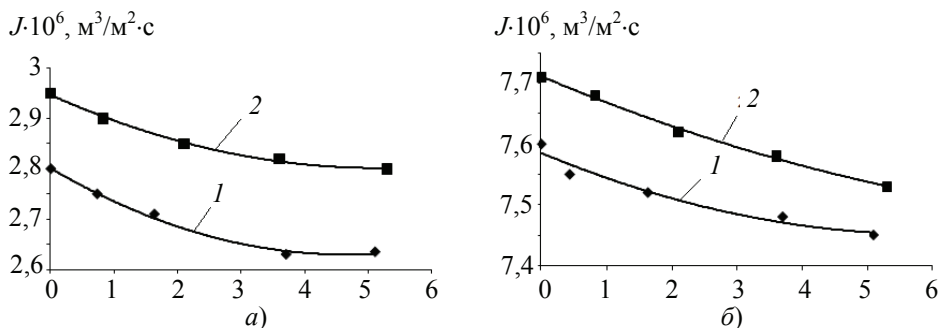


Рис. 6. Зависимость удельной производительности от концентрации неорганических веществ в водном анилинсодержащем растворе:
 мембрана: а – МГА-100; б – ОПМ-К; удельная производительность:
 1 – $C_6H_5NH_2 + NaCl$; 2 – $C_6H_5NH_2 + Na_2SO_4$

Анилин, являясь слабым основанием, ограниченно растворим в воде [13] (при $T = 293 \text{ K}$, $\alpha_{\max} = 33 \text{ кг/м}^3$), и поверхность ацетатцеллюлозной мембраны (МГА-100) обладает преимущественной «адсорбционной способностью» по отношению к нему, то есть растворенное вещество (анилин) переносится через мембрану в пермеат в несколько большем количестве, чем растворитель (вода), и таким образом происходит процесс обогащения пермеата растворенным веществом. Мы имеем дело с положительной адсорбцией. В соответствии с уравнением Гиббса [14]

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \frac{d\delta}{dC}, \quad (3)$$

где Γ – избыток анилина на поверхности мембран; C – концентрация анилина в растворе; R – газовая постоянная; σ – поверхностное натяжение. При повышении C производная $d\sigma/dC < 0$, величина $\Gamma > 0$ и концентрация анилина в поверхностном межфазном слое у мембраны увеличивается по сравнению с концентрацией в растворе. На поверхности мембраны ОПМ-К в несколько большем количестве адсорбируется растворитель (вода), и коэффициент задержания имеет положительное значение (40 %). Следует отметить, что на величину коэффициента задержания также влияют толщина активного слоя, порозность и характер распределения пор по активному слою полупроницаемой мембраны.

При добавлении в водный раствор анилина хлорида натрия и сульфата натрия коэффициент задержания по анилину на мембранах МГА-100 и ОПМ-К не изменялся (см. рис. 5, кривые 1, 2) в исследованном диапазоне изменения концентрации неорганических веществ (от 0 до $5,2 \text{ кг/м}^3$). Коэффициент задержания непосредственно по хлориду натрия и сульфату натрия с увеличением концентрации незначительно уменьшался (см. рис. 5, кривые 3, 4). Это незначительное снижение коэффициента задержания, вероятно, вызвано изменениями в пограничном и рабочем слоях мембраны, то есть, во-первых, с увеличением концентрации в исходном растворе повышается концентрация растворенного вещества в пограничном слое мембраны; во-вторых, с повышением концентрации растворенного вещества увеличивается обезвоживание рабочего слоя мембраны.

Снижение удельной производительности (см. рис. 6) с ростом концентрации хлорида натрия и сульфата натрия вызвано, во-первых, уменьшением эффективности движущей силы процесса разделения (повышение осмотического давления раствора); во-вторых, обезвоживанием рабочего слоя мембраны.

Выводы

1. Разработаны экспериментальная обратноосмотическая установка и методика, позволяющая исследовать удельную производительность и коэффициент задержания на одномодульном рулонном аппарате при разделении растворов, содержащих соли металлов.

2. Получены экспериментальные данные, устанавливающие зависимость удельной производительности и коэффициента задержания мембраны МГА-95 от концентрации и вида исследуемых растворов.

3. Представлено теоретическое описание зависимостей удельной производительности и коэффициента задержания мембраны МГА-95 от концентрации и вида исследуемых растворов.

4. Проведены исследования влияния неорганических веществ на органические при изучении коэффициента задержания и удельной производительности.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Список литературы

1. Терпугов, Г.В. Очистка сточных вод технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран / Г.В. Терпугов. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000. – 96 с.
2. Лазарев, С.И. Исследования кинетических характеристик ионообменной мембраны МК-40 при обратноосмотическом разделении водных растворов белочной / С.И. Лазарев, С.А. Вязовов // Химия и хим. технология. – 2005. – Т. 48, № 3. – С. 91–94.
3. Исследование коэффициента задержания и удельной производительности в процессе обратноосмотической очистки технической воды / В.В. Мамонтов [и др.] // Химия и хим. технология. – 2007. – Т. 50, № 9. – С. 18–20.
4. Лазарев, С.И. Исследование коэффициента задерживания и удельного потока растворителя при обратноосмотическом разделении раствора сульфанилата натрия / С.И. Лазарев, А.С. Горбачев // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2005. – Т. 7, № 4. – С. 409–412.
5. Исследование кинетических характеристик обратноосмотического разделения водных растворов сульфанилата натрия / С.И. Лазарев [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2006. – Т. 79, № 5. – С. 747–751.
6. Математическое моделирование обратноосмотического аппарата трубчатого типа / В.Л. Головашин [и др.] // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2009. – Т. 11, № 3. – С. 203–207.
7. Абоносимов, О.А. О некоторых особенностях гидродинамики потока раствора в баромембранных аппаратах рулонного типа / О.А. Абоносимов, С.И. Лазарев, А.С. Лазарев // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 16–20.
8. Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.
9. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. – 272 с.
10. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер ; пер. с англ. под ред. Ю.П. Ямпольского, В.П. Дубяги. – М. : Мир, 1999. – 513 с.
11. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Физико-химические (инструментальные) методы анализа / А.П. Крешков. – М. : Химия, 1970. – 472 с.
12. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод производства сульфенамида Ц обратным осмосом / С.И. Лазарев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1993. – Т. 36, вып. 5. – С. 76–80.
13. Николаев, Ю.Т. Анилин / Ю.Т. Николаев, А.М. Якубсон. – М. : Химия, 1984. – 152 с.
14. Брык, М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк. – Киев : Наукова думка, 1989. – 288 с.

Study of Kinetic Coefficients of RO Separation of Solutions on the Membrane MGA-95 MGA-100 and OPM-K

K.S. Lazarev, S.V. Kovalev, A.A. Arzamastsev

*Department "Applied Geometry and Computer Graphics", TSTU
geometry@mail.nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: membrane; partition; plant; procedure; ratio of detention; reverse osmosis; solution; specific performance.

Abstract: The paper presents an experimental reverse-osmosis plant with one-modular roll apparatus and the method of investigation of specific capacity and ratio of

detention through the membrane MCA-95 in the separation of solutions of inorganic salts. The experimental studies of specific performance, and the detention ratio through the membrane MCA-95 in aqueous solutions of zinc sulphate, iron and tin are conducted. The influence of dissolved inorganic substances on specific productivity, and detention ratio through the membrane OPM-K and MCA-100 in the separation of aqueous aniline-containing solutions is studied.

Untersuchungen der kinetischen Koeffizienten der rückosmotischen Teilung der Lösungen auf den MGA-95, MGA-100 und OPM-K Membranen

Zusammenfassung: Es ist die experimentelle rückosmotische Anlage mit dem Einmodulrollenapparat und die Methodik der Untersuchung der spezifischen Produktivität und des Koeffizientes der Anhaltung durch die MGA-95 Membran bei der Teilung der Lösungen der unorganischen Salze erarbeitet. Es sind die experimentellen Untersuchungen der spezifischen Produktivität und des Koeffizientes der Anhaltung durch die MGA-95 Membran durch die Wasserlösungen des Zinksulfates, des Eisens und des Zinns durchgeführt. Es ist die Einwirkung der gelösten unorganischen Stoffe auf die spezifische Produktivität und das Koeffizient der Anhaltung durch die OPM-K und MGA-100 Membranen bei der Teilung der anilinerhaltenden Wasserlösungen untersucht.

Études des coefficients cinétiques de la division osmotique inverse des solutions sur les membranes MGA-95, MGA-100 et OPM-K

Résumé: Est élaborée une installation expérimentale osmotique inverse avec un appareil de rouleau à un module et la méthode de l'étude de la productivité spécifique et du coefficient de l'arrêt à partir de la membrane MGA-95 lors de la division des solutions des sels non organiques. Sont citées les études expérimentales de la productivité spécifique et du coefficient de l'arrêt à partir de la membrane MGA-95 par les solutions d'eau du sulfate du zinc, du fer et de l'étain. Est étudiée l'influence des substances dissoutes non organiques sur la productivité spécifique et le coefficient de l'arrêt à partir des membranes OPM-K et MGA-100 lors de la division des solutions d'eau contenant de l'aniline.

Авторы: *Лазарев Константин Сергеевич* – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Ковалев Сергей Владимирович* – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Арзамасцев Александр Анатольевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Баронин Геннадий Сергеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Теория машин, механизмов и детали машин», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».