

## УДЕЛЬНЫЙ ПОТОК И КОЭФФИЦИЕНТ ЗАДЕРЖАНИЯ МЕМБРАНЫ МГА-95 ПРИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ВОДНОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА ЦИНКА

С. В. Ковалев, С. И. Лазарев, К. С. Лазарев, Р. В. Попов

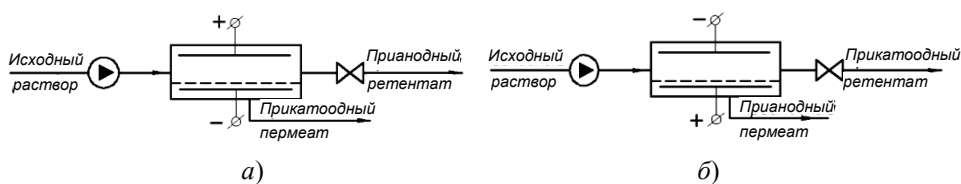
*Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика»,  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; geometry@mail.nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова:** аппарат; мембрана; методика; раствор; установка.

**Аннотация:** Представлена методика для экспериментального исследования кинетических коэффициентов процесса электробаромембранного разделения растворов. На основании данной методики проведены исследования удельного потока и коэффициента задержания для мембраны МГА-95 при варьировании плотности постоянного электрического тока в заданном диапазоне. Приведены экспериментальные данные по кинетическим коэффициентам. При данном конструктивном исполнении электробаромембранного аппарата с расположением одного электрода под мембраной, а второго в тракте ретентата, можно выделить определенные группы веществ (сульфаты, фосфаты и т.д.), а также драгоценные металлы. На основе разделения сульфатсодержащих растворов методом электрогиперфилтрации получены обобщенные зависимости по кинетическим коэффициентам.

---

В последнее время в отечественной промышленности намечается поворот в сторону перехода промышленных производств на высокие экологические нормы по показателям очистки стоков и промышленных растворов. Из литературных источников [1] известны рекомендации, приведенные для процесса обратного осмоса при разделении гальваностоков, для которого отмечено, что наилучшим вариантом является переработка промышленных растворов и стоков отдельно после локальных ванн промывки (цинкования, меднения, хромирования и т.д.), так как это позволяет увеличить эффективность очистки и разделения растворов. Важной особенностью процесса очистки и разделения гальваностоков гиперфилтрацией является необходимость утилизации ретентата, содержащего большое количество растворенных неорганических веществ, данная технология доказывает свои преимущества, но в дальнейшем требует применения вспомогательных операций. Альтернативным вариантом рассмотренному процессу может быть вариант выделения определенных компонентов на ионном уровне, работы в этом направлении велись Ю. И. Дытнерским и соавторами, причем процесс был назван электроосмофилтрацией, отметим, что для схем принципиального проведения процесса разделения характерно наличие двух потоков прикатодного, прианодного пермеата и ретентата. Остановимся на возможности выделения определенной группы ионов (катионов), так как в процессе наложения на систему мембрана-раствор постоянного электрического тока растворенные вещества, присутствующие в стоках, диссоциировали на ионы. Вариант предложенной принципиальной схемы электробаромембранного разделения веществ представлен на рис. 1.



**Рис. 1. Схема разделения на потоки:**

*а* – прианодного ретентата и прикатодного пермеата;

*б* – прикатодного ретентата и прианодного пермеата

Наличие данных схем разделения растворов (см. рис. 1) позволит в реальных процессах получать потоки диссоциированных на ионы веществ определенного заряда, например, в прианодном пермеате (рис. 1, б), можно выделять катионы диссоциированных веществ, таких как (сульфаты, фосфаты) и анионы металлов (Zn, Fe, Cu и т.д.) в виде кислот и оснований и наоборот (рис. 1, а), в зависимости от того, какой электрод где легче использовать, например, для выделения металлов удобнее использовать платинированный титан, а для выделения сульфатов, фосфатов при малых плотностях тока возможно и применение электродов из нержавеющей стали.

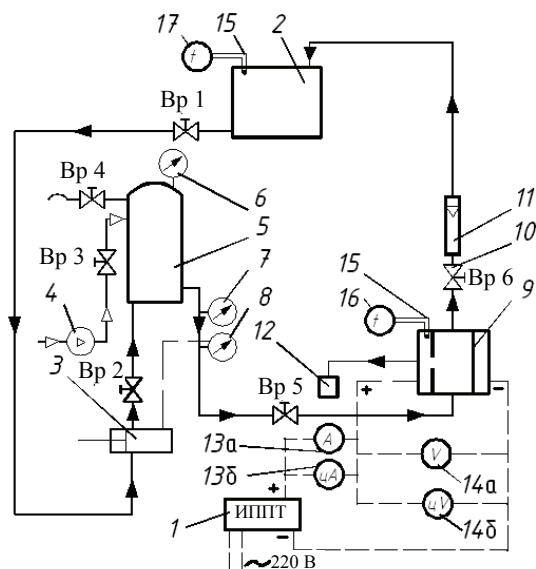
На основе данных рассуждений и их проверки усовершенствована методика и установка для исследования кинетических коэффициентов процесса электробаромембранного разделения сульфатсодержащих растворов, отличие установки от представленной в работе [2] заключается в применении изготовленной на производстве полупромышленной конструкции однокамерного электробаромембранного элемента плоскокамерного типа по принципу оформления (рис. 1, б).

Одним из наиболее распространенных катионов неорганических веществ является катион  $SO_4^{2-}$ , который образуется при диссоциации веществ с наложением постоянного электрического тока.

В качестве модельного раствора использовался водный раствор сульфата цинка с исходной концентрацией 0,5 и 1,0 кг/м<sup>3</sup> и мембрана МГА-95.

Рассмотрим принцип работы экспериментальной установки рис. 2 и методику на ее основе для исследования кинетических коэффициентов (коэффициент задержания, извлечения, удельного потока (удельной производительности)) процесса электробаромембранного разделения сульфатсодержащих растворов.

Представленная на рис. 2 схема электробаромембранной установки работает следующим образом: из исходной емкости 2 через систему вентилях высокого давления рабочий раствор нагнетался в камеру разделения электробаромембранной ячейки плоскокамерного типа 9, плунжерным насосом 3 (обозначение НД 100/63). Пройдя электробаромембранную ячейку плоскокамерного типа 9, дроссель 10 и поплавковый ротаметр 11, разделяемый раствор в виде прикатодного ретентата возвращается обратно в исходную емкость 2. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 5 с манометром 6. Ресивер 5 представляет собой цилиндрический сварной сосуд (объемом  $V = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ), предварительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от рабочего, компрессором высокого давления 4. Давление в установке контролируется образцовым манометром 7. В качестве измерительного манометра в установке использовался электроконтактный манометр 8, который выключает плунжерный насос 3 с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задавался рабочим ходом плунжерного насоса 3. Регулирование напряжения и, как следствие, плотности тока в процессе электробаромембранного разделения растворов производилось источником питания постоянного тока 1 (индикатор поля переменного тока (обозначение Б5-29)). Для измерения напряжения и силы тока



**Рис. 2. Схема электробаромембранной установки:**

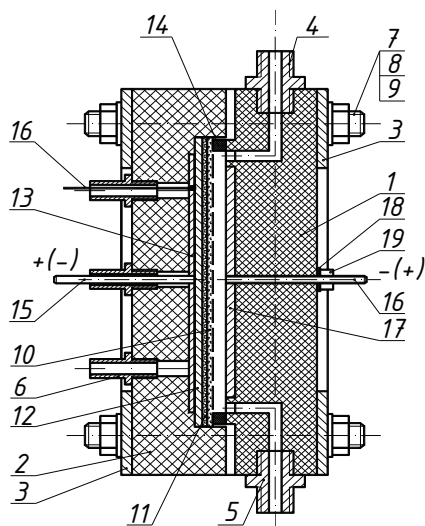
1 – источник питания постоянного тока; 2 – исходная емкость; 3 – плунжерный насос; 4 – компрессор; 5 – ресивер; 6 – манометр; 7 – образцовый манометр; 8 – электроконтактный манометр; 9 – электробаромембранная ячейка; 10 – дроссель; 11 – поплавковый ротаметр; 12 – емкость прианодного пермеата; 13 а, 13 б – аналоговый, цифровой амперметры соответственно; 14 а, 14 б – аналоговый, цифровой вольтметры соответственно

в процессе электробаромембранного разделения применялись аналоговый и цифровой вольтметры 14 а и 14 б соответственно; аналоговый и цифровой амперметры 13 а и 13 б соответственно. Для измерения температуры анода и прианодного пермеата соответственно, в прианодное пространство была смонтирована термопара 15 градуировки ХК (хромель-копель) расположенная непосредственно около электрода-анода и подключенная к прибору 16 (мультиметр DT-830A). Жидкость, прошедшая в процессе разделения через мембрану, собиралась в емкость 12 в виде прианодного пермеата. Регулировка давления в системе осуществлялась дросселем 10. Трубопроводы, плунжер насоса, игольчатые вентили, соприкасающиеся с раствором, были изготовлены из нержавеющей стали X18H10T.

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

В электробаромембранной ячейке плоскокамерного типа, схема которой показана на рис. 3, мембрана располагается на прокладке (ватмане) активным слоем к разделяемому раствору.

Электробаромембранная ячейка плоскокамерного типа, показанная на рис. 3 в сборе, образует камеру разделения между мембраной 10 и электродом-катодом 17. Для придания жесткости конструкции и предотвращения сколов краев электробаромембранной ячейки в местах отверстий под шпильки, разделительная ячейка снабжена пластинами 3, которые стягиваются вместе с фланцами шестью шпильками 7 с гайками 8 и шайбами 9. На нижней и верхней поверхностях фланца 1 имеются штуцер 5 для ввода исходного раствора и штуцер 4 вывода раствора соответственно. На внешней поверхности фланца 2 смонтированы на резьбе три штуцера 6, а на внешней поверхности фланца 1 расположена прокладка 18 перекрывающая зазор между электродом-катодом 17 с резьбой для гайки 19 и самим фланцем 1. Фланцы 1, 2 ячейки плоскокамерного типа были изготовлены из капролона.



**Рис. 3. Схема электробаромембранной ячейки плоскокамерного типа:**  
 1, 2 – фланцы; 3 – пластины; 4 – штуцер вывода раствора; 5 – штуцер ввода исходного раствора; 6 – штуцер; 7, 8, 9 – шпилька, гайка и шайба соответственно; 10 – мембрана; 11 – подложка (ватман); 12 – пористый электрод-анод; 13 – металлическая сетка (сталь X18H10T); 14 – прокладка; 15, 16 – шпильки анода и катода соответственно (клеммы); 17 – электрод-катод; 18 – прокладка; 19 – гайка

Для уплотнения фланцев 1 и 2 использовались прокладки 14 из паронита толщиной  $(0,3...2) \cdot 10^{-3}$  м. Шпильки 15, 16 анод и катод соответственно были выполнены из материала Ст 45. Принцип действия электробаромембранной ячейки с плоскими каналами: рабочий раствор подается через штуцер 5, равномерно распределится по камере разделения и выходит по штуцеру 4. Часть раствора под действием избыточного давления, превышающего осмотическое давление растворенных в нем веществ и электрического тока, проникает со стороны анода 15 «плюс», через прианодную мембрану 10, затем через подложку (ватман) 11, служащую прокладкой под мембраной, сквозь пористый электрод-анод 12 и металлическую сетку 13 и по каналам во фланце 2 отводится через штуцера 6 в емкость прианодного пермеата. В то же время оставшийся в камере разделения раствор прокачивается между мембраной 10 и электродом-катодом 17 и выводится из аппарата через штуцер 4 вывода раствора.

Электробаромембранная ячейка располагается на установке (см. рис. 2) и крепится при помощи резьбы к трубопроводу.

Во время рабочего опыта, все данные (концентрацию растворенных веществ в исходном растворе, прианодном пермеате, давление, напряжение, силу тока, и время проведения опыта) заносили в рабочий журнал.

Рассчитаем экспериментальные значения удельного потока мембраны [1]

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

где  $V$  – объем собранного пермеата,  $\text{м}^3$ ;  $\tau$  – время проведения эксперимента, с;  $F_M$  – рабочая площадь мембраны, м.

Коэффициент задержания и выделения определялись по [1, 2]

$$K = 1 - \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{исх}}}; \quad (2)$$

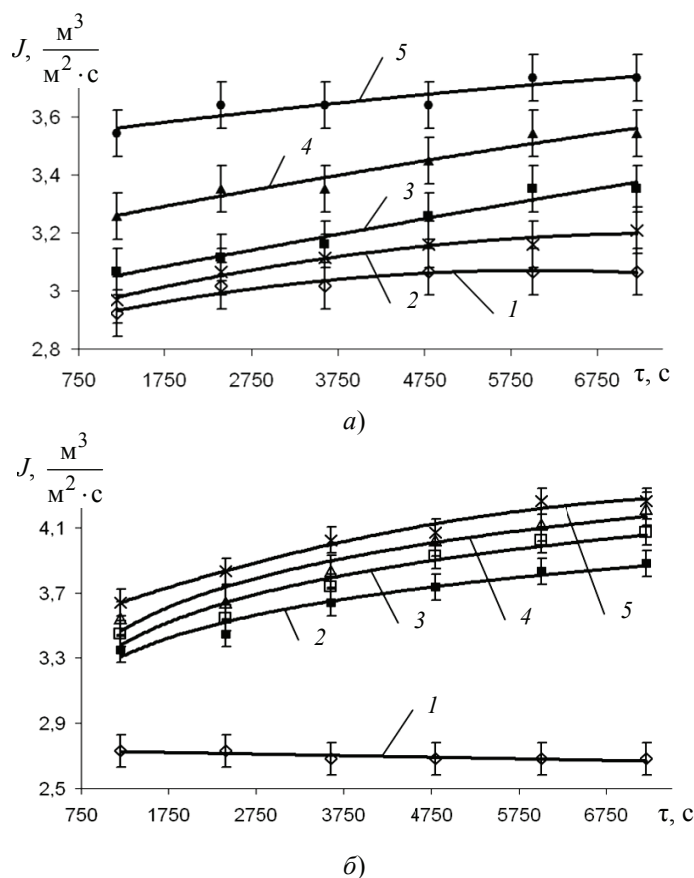
$$K_{\text{выд}} = \frac{c_{\text{пер}}}{c_{\text{исх}}}, \quad (3)$$

где  $c_{\text{исх}}$ ,  $c_{\text{пер}}$  – концентрация растворенного вещества в исходном растворе и пермеате соответственно,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

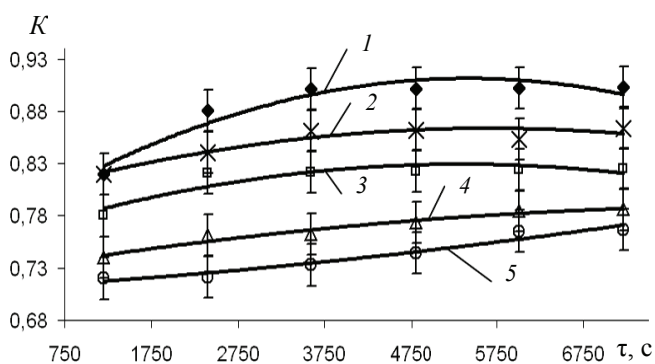
Экспериментальные зависимости удельного потока, коэффициента задержания и извлечения от времени проведения эксперимента при постоянном давлении  $P = 1,5 \text{ МПа}$  и варьировании плотностью тока при разделении водного раствора сульфата цинка электрогиперфильтрацией представлены на рис. 4 – 6.

Анализируя зависимость удельного потока от времени проведения эксперимента при электрогиперфильтрационном разделении водного раствора сульфата цинка (см. рис. 4), можно отметить, что в результате наложения на систему мембрана–раствор постоянного электрического тока увеличивающей плотности происходит увеличение удельного потока, что связано с разогревом прикатодного и прианодного электродов и соответственно приводит к снижению вязкости и плотности разделяемого раствора.

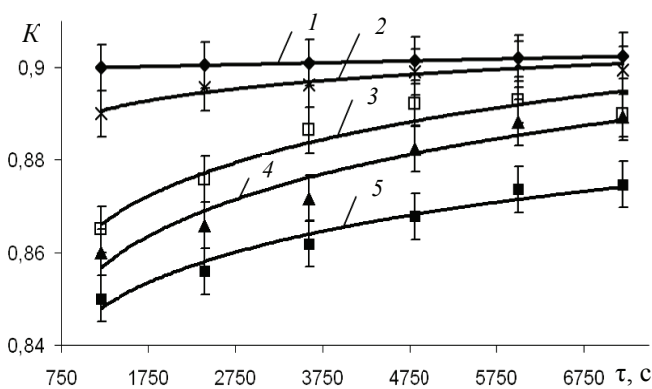
Коэффициент задержания от времени проведения эксперимента возрастает при варьировании плотностью электрического тока (см. рис. 5), так как уменьшает-



**Рис. 4. Зависимость удельного потока через мембрану МГА-95 от времени проведения эксперимента при разделении электрогиперфильтрацией водного раствора сульфата цинка с  $c_{\text{исх}} = 0,5 \text{ кг}/\text{м}^3$  (а) и  $c_{\text{исх}} = 1,0 \text{ кг}/\text{м}^3$  (б) при варьировании плотностью тока,  $\text{А}/\text{м}^2$ :  
 $1 - i = 0$ ;  $2 - i = 0,017$ ;  $3 - i = 0,034$ ;  $4 - i = 0,057$ ;  $5 - i = 0,08$**



a)

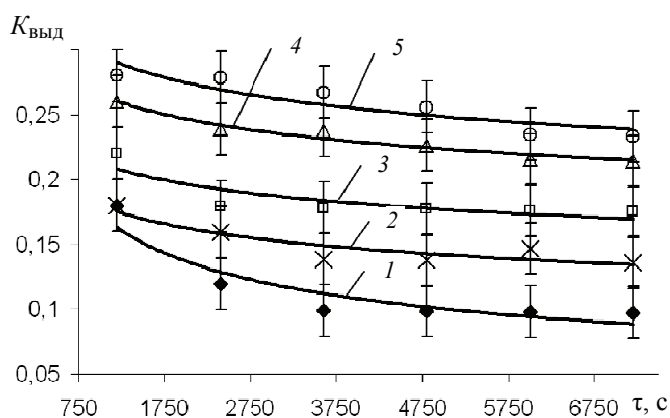


б)

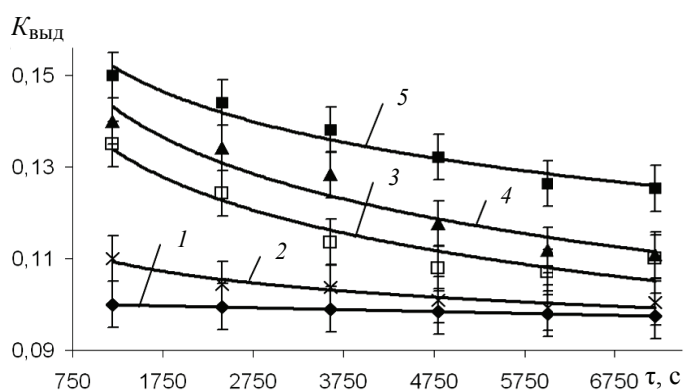
**Рис. 5. Зависимость коэффициента задержания для мембраны МГА-95 от времени проведения эксперимента при разделении электрогиперфильтрацией водного раствора сульфата цинка с  $c_{исх} = 0,5 \text{ кг/м}^3$  (а) и  $c_{исх} = 1,0 \text{ кг/м}^3$  (б) при варьировании плотностью тока,  $\text{А/м}^2$ :  
 $1 - i = 0$ ;  $2 - i = 0,017$ ;  $3 - i = 0,034$ ;  $4 - i = 0,057$ ;  $5 - i = 0,08$**

ся коэффициент выделения с течением времени, что можно объяснить так: в начальные моменты времени вещество в растворе интенсивно диссоциирует на ионы, анион  $\text{SO}_4^{2-}$  активно переносится сквозь поры мембраны МГА-95 и в виде кислоты отводится в растворе прианодного пермеата, а до конца не диссоциированный сульфат цинка продолжает циркулировать в тракте ретентата, далее при постепенном нагреве раствора за счет разогрева прикатодного электрода (непористый) происходит электрохимическая реакция образования гидроксида цинка на этом электроде в виде нерастворимого осадка.

Постепенный нагрев оставшегося в тракте ретентата сульфата цинка заставляет его диссоциировать на ионы, далее выделяя через прианодную мембрану МГА-95 анион  $\text{SO}_4^{2-}$  в виде раствора кислоты. Задерживающая способность по аниону  $\text{SO}_4^{2-}$  возрастает, так как его становится сложно выделить при увеличении времени проведения эксперимента, что можно увидеть, представив зависимости коэффициента выделения от времени проведения эксперимента (см. рис. 6).



a)



б)

**Рис. 6. Зависимость коэффициента выделения для мембраны МГА-95 от времени проведения эксперимента при разделении электрогиперfiltrацией водного раствора сульфата цинка с  $c_{\text{исх}} = 0,5 \text{ кг/м}^3$  (а) и  $c_{\text{исх}} = 1,0 \text{ кг/м}^3$  (б) при варьировании плотностью тока,  $\text{А/м}^2$ :**  
 $1 - i = 0$ ;  $2 - i = 0,017$ ;  $3 - i = 0,034$ ;  $4 - i = 0,057$ ;  $5 - i = 0,08$

Обобщая приведенные экспериментальные данные от времени эксперимента и варьирования плотностью постоянного электрического тока, можно констатировать, что при данном конструктивном исполнении электробаромембранного аппарата с расположением одного электрода под мембраной, а второго в тракте ретентата, можно выделять определенные группы веществ (сульфаты, фосфаты и т.д.).

На основании проведенных экспериментальных исследований разработаны конструкции электробаромембранных аппаратов для разделения промышленных растворов в химических и металлургических производствах [3 – 5].

**Выводы:** усовершенствована методика исследования коэффициента задержания и удельного потока при электробаромембранном разделении сульфатсодержащих растворов. Проведены исследования и получены зависимости удельного потока и коэффициента задержания через мембрану МГА-95 для процесса электрогиперfiltrационного разделения водного раствора сульфата цинка.



### Список литературы

1. Дытнерский, Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1978. – 352 с.
2. Лазарев, С. И. Научные основы электрохимических и баромембранных методов очистки, выделения и получения органических веществ из промышленных стоков : дис. ... докт. техн. наук : 05.17.03 / Лазарев Сергей Иванович. – Тамбов, 2001. – 543 с.
3. Пат. 2403957 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42, В 01 D 61/46. Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа / Ковалев С. В., Лазарев С. И., Чепеняк П. А., Данилов А. Ю., Лазарев К. С. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2009108996/12 ; заявл. 11.03.2009 ; опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32. – 10 с.
4. Проектирование и расчет электробаромембранных аппаратов плоскокамерного типа для очистки промышленных стоков / К. С. Лазарев [и др.] // Хим. и нефтегазовое машиностроение. – 2013. – № 5. – С. 5 – 9.
5. Пат. 2487746 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42. Электробаромембранный аппарат рулонного типа / Ковалев С. В., Лазарев С. И., Соломина О. А., Лазарев К.С ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2012122794/05 ; заявл. 01.06.2012 ; опубл. 20.07.2013, Бюл. № 20. – 15 с.

---

## Specific Flow and Rejection Rate for MGA-95 Membrane under Electrical Baromembrane Separation of Zinc Sulphate Aqueous Solution

S. V. Kovalev, S. I. Lazarev, K. S. Lazarev, R. V. Popov

Department “Applied Geometry and Computer Graphics”, TSTU;  
[geometry@mail.nnn.tstu.ru](mailto:geometry@mail.nnn.tstu.ru)

**Keywords:** appartuse; installation; membrane; methodology; solution;.

**Abstract:** The paper described the methodology for experimental research into kinetic coefficients of electrical baromembrane separation of solutions. Based on the presented methodology we studied the specific flow and rejection rate for MGA-95 membrane under density variation of constant electric current within the specified range. The arrangement of the electrical baromembrane set-up with one electrode positioned under the membrane, and the second one positioned in the retentate passage permits separation of a certain group of substances (sulfates, phosphates, etc.), as well as precious metals. Separation of sulfate-containing solutions by electrical hyperfiltration method permitted obtaining generalized dependencies by kinetic coefficients.

### References

1. Dytneriskii Yu.I. *Obratnyi osmos i ul'trafil'tratsiya* (Reverse osmosis and ultrafiltration), Moscow: Khimiya, 1978, 352 p.
2. Lazarev S.I. *PhD dissertation (Engineering)*, Tambov, 2013, 543 p.
3. Kovalev S.V., Lazarev S.I., Chepenyak P.A., Danilov A.Yu., Lazarev K.S., Tambov State Technical University, *Elektrobarmembranniy apparat ploskokamernogo tipa* (Flat-chamber electric baromembrane apparatus), Russian Federation, Pat. 2403957.
4. Lazarev K.S., Kovalev S.V., Lazarev S.I., Kochetov V.I. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2013, no. 5, pp. 5-9.



5. Kovalev S.V., Lazarev S.I., Solomina O.A., Lazarev K.S., Tambov State Technical University, *Elektrobaromembrannyi apparat rulonnogo tipa* (Electrobaromembrane flat-chamber apparatus), Russian Federation, Pat. 2487746.

---

### **Spezifischer Strom und Koeffizient der Festnahme der Membran MGA-95 bei der Elektromembranteilung der Wasserlösung des Sulfates des Zinkes**

**Zusammenfassung:** Es ist die Methodik für die experimentale Forschung der kinetischen Koeffizienten des Prozesses der Elektromembranteilungen der Lösungen dargelegt. Aufgrund der vorliegenden Methodik sind die Forschungen des spezifischen Stroms und des Koeffizienten der Festnahme für die Membran MGA-95 beim Variieren der Dichte des ständigen Stromes im aufgegebenen Umfang durchgeführt. Es sind die experimentalen Daten nach den kinetischen Koeffizienten von der Zeit der Durchführung des Experimentes und das Variieren von der Dichte des ständigen Stromes gebracht. Beim gegebenen Design des Elektromembranapparates mit der Anordnung einer Elektrode unter der Membran, und zweiten im Trakt des Retentates, kann man bestimmte Gruppen der Stoffe (die Sulfate, die Phosphate usw.), sowie die Edelmetalle wählen. Aufgrund der Teilung der sulfathaltenden Lösungen von der Methode der Elektrohyperfiltration sind die verallgemeinerten Abhängigkeiten nach den kinetischen Koeffizienten erhalten.

---

### **Courant spécifique et coefficient de la retention de la membrane MGA-95 lors de la division électrobaromembrane de la solution d'eau de sulfate de zinc**

**Résumé:** Est présentée la méthode pour les études expérimentales des coefficients cinétiques du processus de la division électrobaromembrane des solutions. A la base de la méthode présentée sont effectuées les études du courant spécifique et du coefficient de la retention de la membrane MGA-95 lors de la variation de la densité du courant électrique permanent dans une gamme donnée. Sont citées les données expérimentales d'après les coefficients cinétiques à partir du temps de l'expérience et la variation de la densité du courant électrique permanent. A la base des solutions contenant des sulfates par la méthode d'électrohyperfiltration sont obtenues les dépendances générales par les coefficients cinétiques.

---

**Авторы:** *Ковалев Сергей Владимирович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Лазарев Константин Сергеевич* – кандидат технических наук, компания «МАКС»; *Попов Роман Викторович* – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Баронин Геннадий Сергеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин», директор НОЦ ТамбГТУ – ИСМАН «Твердофазные технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».