

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ Pb, Cd, Fe**

А. М. Акулинчев, О. А. Абоносимов, С. И. Лазарев

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

Ключевые слова: коэффициент задержания; мембрана; плотность тока; разделение; раствор; удельная производительность; установка.

Аннотация: Рассмотрена возможность применения электробаромембранных разделений растворов при очистке технологических растворов от солей тяжелых металлов. В целях изучения влияния параметров проведения процесса разделения на основные кинетические характеристики проведены экспериментальные исследования удельной производительности и коэффициента задержания мембран МГА-95 и МГА-100 при очистке технологических растворов от солей тяжелых металлов Pb, Cd, Fe. Выявлены закономерности изменения коэффициента задержания и удельной производительности в зависимости от плотности тока, давления и типа мембранны для всех исследуемых растворов. Дано описание зависимостей основных кинетических характеристик от параметров проведения процесса разделения.

Предотвращение загрязнения водоемов производственными сточными водами тесно связано с разработками мероприятий по сокращению потребления свежей воды на технологические нужды производства и уменьшению количества сбрасываемых стоков. Один из наиболее рациональных путей для достижения данных целей – создание локальных систем очистки с извлечением ценных компонентов и использованием очищенных вод в обратном цикле [1, 2].

Большие успехи относительно эффективности и технологичности очистки сточных вод химических производств достигнуты с использованием методов мембранных разделений [3, 4]. При инженерных методиках расчета процесса электробаромембранного разделения необходимо иметь экспериментальные данные по кинетическим параметрам массопереноса. Составляющими массопереноса при электробаромембранным разделении являются удельная производительность мембран и коэффициент задержания [3].

В целях исследования основных параметров электробаромембранного разделения проведен эксперимент по очистке сточных вод с промышленных объектов г. Тамбова, взятых на ООО РКС «Тамбовводоканал», от тяжелых металлов Pb, Cd, Fe. Для исследования использована лабораторная электробаромембранные установка, рабочей частью которой служит плоско-камерная ячейка. Схемы электробаромембранный установки и ячейки представлены на рис. 1, 2 соответственно.

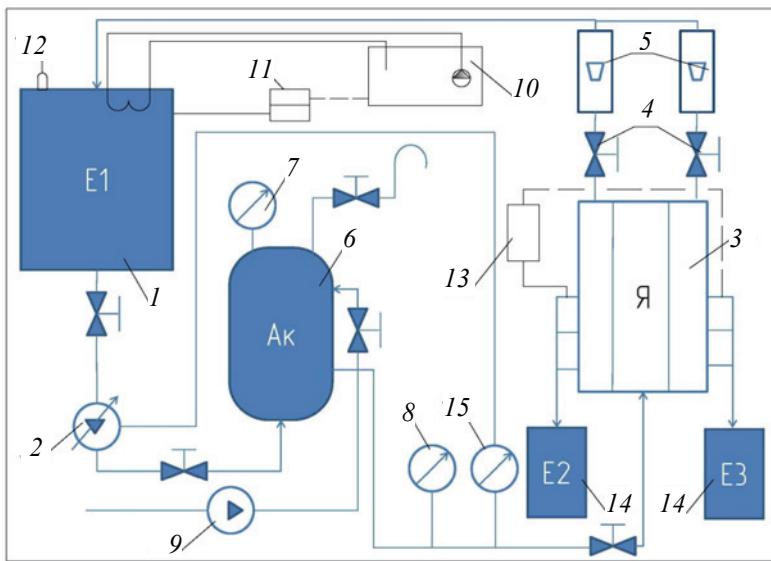


Рис. 1. Схема плоскокамерной электробаромембранный установки:

1 – расходная емкость; 2 – насос высокого давления; 3 – электромембранныя ячейка; 4 – дроссель; 5 – ротаметры; 6 – ресивер; 7, 8 – манометр; 9 – компрессор; 10 – термостат; 11 – потенциометр; 12 – термометр; 13 – блок питания; 14 – емкость пермеата; 15 – электроконтактный манометр

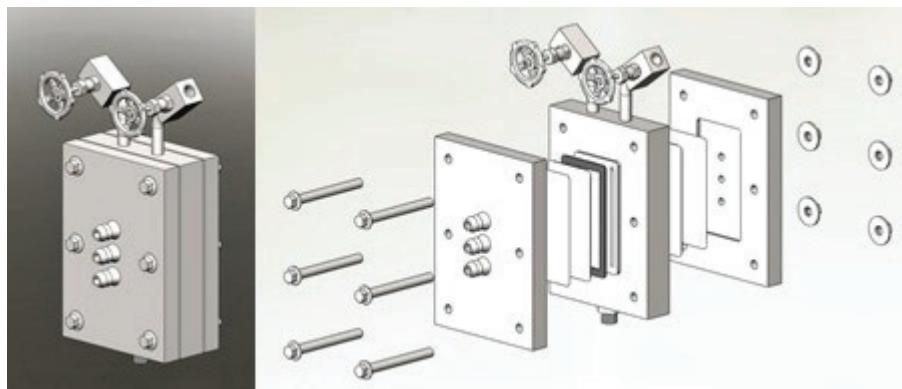


Рис. 2. Электромембранныя ячейка

Эксперименты проводились по следующей методике. Разделяемый раствор из емкости раствора 1 через модуль дросселей высокого давления подавался в мембранный камеру разделения плунжерным насосом-дозатором НД 100/63 2. Раствор рентентата из электромембранной ячейки 3 через дроссель 4 и поплавковые ротаметры 5 подавался обратно в емкость исходного раствора 1. Для снижения негативно действующих пульсаций давления и расхода в мембранный системе предусмотрен ресивер 6, который представляет собой цилиндрическую емкость $V=3,5$ л, которая предварительно заполнялась сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от трансмембранного давления, компрессором, создающим высокое давление 9. Трансмембранное давление в электробаромембранный установке контролировалось образцовым манометром 7. Дополнительно, в качестве контрольного манометра, в установке использовался электроконтактный манометр 8, который позволял разрывать электрическую схему и выключать

плунжерный насос при помощи электроконтактного реле при подъеме давления выше заданного значения. Величина расхода раствора задавалась рабочим ходом плунжерного насоса-дозатора 2. Температура исследуемого раствора в системе поддерживалась температурой циркулируемой воды в термостате 10 и измерялась потенциометром 11 и термометром 12, ее настройка происходила автоматически. Величина электрического напряжения, а также плотность тока при электробаромембранным разделении регулировалась источником постоянного тока 13. Решение (пермеат), поступающий в процессе разделения через полупроницаемые мембранные, собирался в емкости 14. Корректирование трансмембранного давления в мембранный системе осуществлялось электроконтактным манометром 15.

Экспериментальные исследования проводили при варьировании концентрации, давления и плотности тока. Для определения средних значений проводили серию из трех экспериментов.

Значение удельного потока мембранны J , $\text{m}^3/\text{m}^2\text{c}$, рассчитывали по зависимости [5]

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

где V – объем собранного пермеата, m^3 ; F_m – площадь мембранны, m^2 ; τ – время проведения эксперимента, с.

Коэффициент задержания определяли по формуле

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

где K – величина коэффициента задержания; $C_{\text{пер}}$ – полученная концентрация растворенного вещества в пермеате, kg/m^3 ; $C_{\text{исх}}$ – полученная концентрация растворенного вещества в исходном растворе, kg/m^3 .

На рисунках 3 – 8 представлены зависимости удельного потока и коэффициента задержания мембран МГА-95 и МГА-100 в зависимости от давления, плотности тока и концентрации.

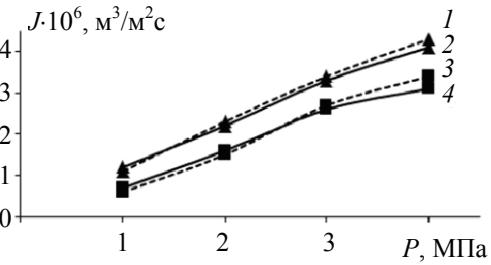


Рис. 3. Зависимость удельного потока растворителя мембран МГА-95 и МГА-100 многокомпонентного водного раствора от давления:
1, 2 – МГА-95; 3, 4 – МГА-100;
Pb ($C_{\text{исх}} = 0,04 \text{ кг}/\text{м}^3$); Cd ($C_{\text{исх}} = 0,06 \text{ кг}/\text{м}^3$);
Fe ($C_{\text{исх}} = 0,02 \text{ кг}/\text{м}^3$); штриховая линия – расчет

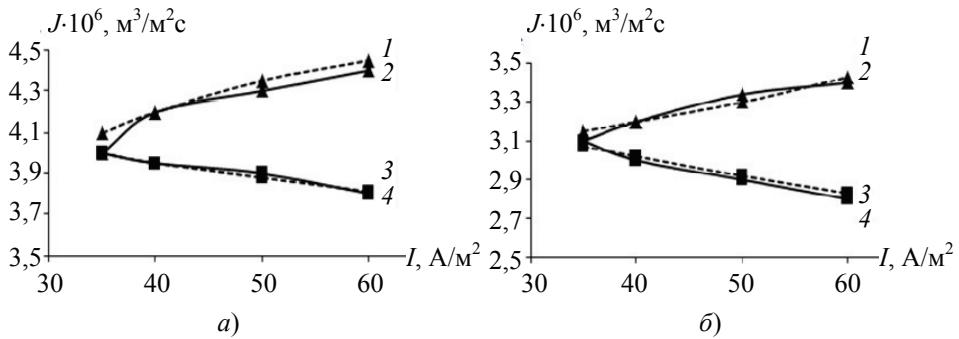


Рис. 4. Зависимости удельного потока растворителя от плотности тока при $P = 4 \text{ МПа}$ многокомпонентного водного раствора для прикатодной (1, 2) и прианодной (3, 4) мембран МГА-95 (а) и МГА-100 (б)
(штриховая линия – расчет)

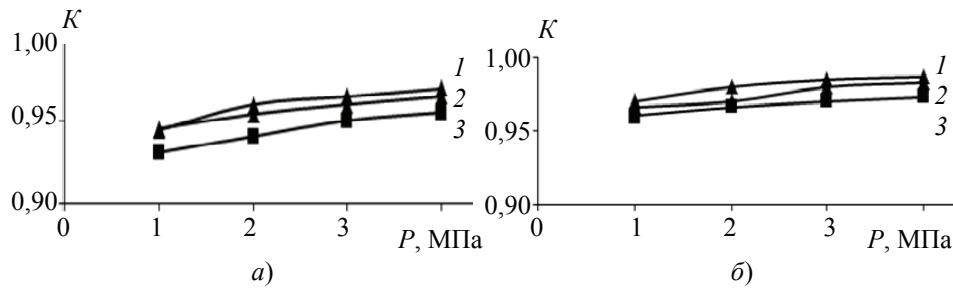


Рис. 5. Зависимость коэффициента задержания мембран МГА-95 (а) и МГА-100 (б) многокомпонентного водного раствора от давления:
1 – Pb ($C_{исх} = 0,04 \text{ кг}/\text{м}^3$); 2 – Cd ($C_{исх} = 0,06 \text{ кг}/\text{м}^3$); 3 – Fe ($C_{исх} = 0,02 \text{ кг}/\text{м}^3$)

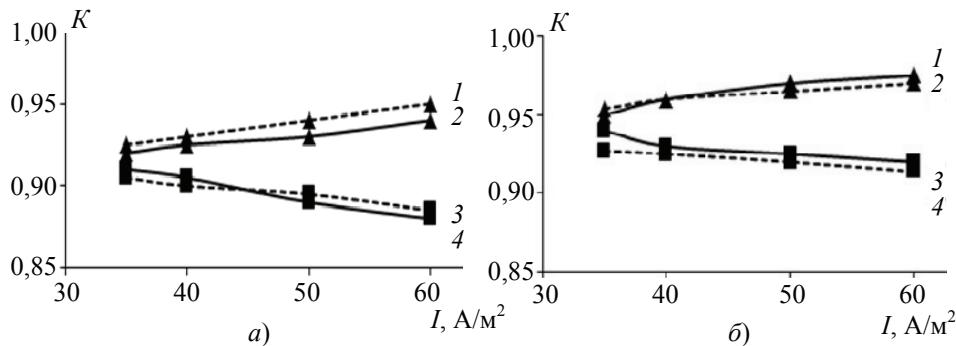


Рис. 6. Зависимости коэффициентов задержания от плотности тока при $P = 4 \text{ МПа}$ водного раствора Pb прианодной (1, 2) и прикатодной (3, 4) мембран:
а – МГА-95; б – МГА-100 (штриховая линия – расчет)

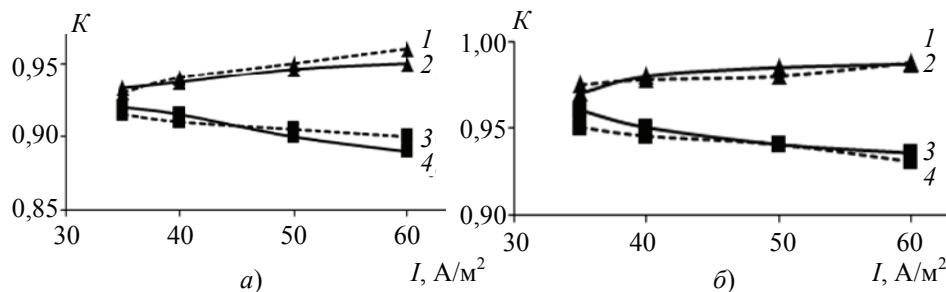


Рис. 7. Зависимости коэффициентов задержания от плотности тока при $P = 4 \text{ МПа}$ водного раствора Cd прианодной (1, 2) и прикатодной (3, 4) мембран:
а – МГА-95; б – МГА-100 (штриховая линия – расчет)

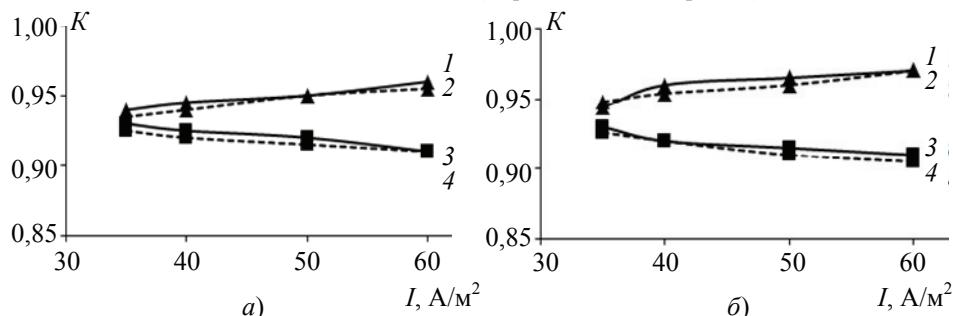


Рис. 8. Зависимости коэффициентов задержания от плотности тока при $P = 4 \text{ МПа}$ водного раствора Fe прианодной (1, 2) и прикатодной (3, 4) мембран:
а – МГА-95; б – МГА-100 (штриховая линия – расчет)

Анализ зависимости удельного потока от давления (см. рис. 3) показал, что с увеличением давления возрастает величина проницаемости мембран, так как увеличивается эффективная движущая сила процесса [6]. Мембрана МГА-95 имеет большую величину удельного потока по сравнению с МГА-100, что объясняется различной пористой структурой активного слоя мембран [7]. В тех случаях, когда мембрана не изменяет своей структуры под действием давления, проницаемость воды линейно возрастает с увеличением эффективной движущей силы. Однако, при повышенных давлениях реальные полимерные мембранны не сохраняют свою первоначальную структуру и уплотняются. В связи с этим, начиная с некоторой величины рабочего давления, проницаемость повышается и при определенных давлениях достигает максимума. При дальнейшем увеличении давления проницаемость снижается [8].

Рассматривая зависимости удельного потока растворителя от плотности тока (см. рис. 4, 5) необходимо отметить неоднозначное поведение кривых для прикатодных и прианодных мембранны. Данный факт можно объяснить величинами групп ионов различных зарядов влияющих на перенос воды через исследуемые мембранны.

Для теоретического расчета удельного потока растворителя нами было предложено уравнение следующего вида [9]

$$J = k \left(\Delta P - (k_1 + I^m k_2) C \right) \exp(k_3 C^n) \exp\left(\frac{A}{T}\right), \quad (3)$$

где k_1, k_2, k_3, n, A – числовые коэффициенты; ΔP – перепад трансмембранных давления, МПа; C – концентрация, кг/м³; T – температура, К; k – коэффициент водопроницаемости мембранны, м·с·МПа; I – плотность тока, А/м².

В таблице 1 представлены значения эмпирических коэффициентов для уравнения (3). С ростом давления происходит увеличение коэффициента задержания и усилия, прилагаемого на активный слой мембранны, которая в результате деформации уплотняется (см. рис. 5) [10, 11].

Коэффициент задержания находится в линейной зависимости от плотности тока (см. рис. 7, 8), однако отмечается различное поведение кривых коэффициента задержания для прианодных и прикатодных мембранны. Данное явление вызвано «блокировкой» пор прикатодных мембранны за счет отвода основной группы ионов [12].

Для теоретического расчета коэффициента задержания с наложением электрического тока получено выражение следующего вида [13]

$$K = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1 k_p} - 1 \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{k_2 J k_p i \eta}{D k_p i \eta}\right) \right] \exp(-k_3 J)}, \quad (4)$$

Таблица 1

Значения эмпирических коэффициентов для уравнения (3)

Мембрана	k_1	m	k_2	k_3	n	A
МГА-95 (прианодная)	-0,94	0,51	0,10	6,54	1,00	6,54
МГА-95 (прикатодная)	0,14	0,75	-0,04			
МГА-100 (прианодная)	0,73	-0,20	4,29	7,16	4,72	4,74
МГА-100 (прикатодная)	7,30	-0,82	8,64	5,48	1,00	5,48

Таблица 2

Значения эмпирических коэффициентов для формулы (4)

Раствор	Мембрана	k_1	k_2	k_3
Pb	МГА-95 (прианодная)	0,31	1,28	1,060
	МГА-95 (прикатодная)	0,23	1,25	1,010
	МГА-100 (прианодная)	2,32	0,51	11,42
	МГА-100 (прикатодная)	2,22	0,25	10,27
Cd	МГА-95 (прианодная)	0,49	1,25	1,000
	МГА-95 (прикатодная)	0,43	1,68	1,340
	МГА-100 (прианодная)	1,82	0,38	11,20
	МГА-100 (прикатодная)	1,93	0,31	9,190
Fe	МГА-95 (прианодная)	0,054	1,012	32,14
	МГА-95 (прикатодная)	0,082	1,008	27,70
	МГА-100 (прианодная)	4,120	0,240	1,080
	МГА-100 (прикатодная)	6,230	0,150	1,280

где k_1 , k_2 , k_3 – эмпирические коэффициенты; η – выход по току; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

В таблице 2 представлены значения эмпирических коэффициентов для уравнения (4). Расхождение экспериментальных и расчетных значений составляет не более 20 %.

На основании проведенных исследований и анализа экспериментальных данных делаем вывод, что с помощью наложения электрического поля можно эффективно управлять процессом электробаромембранныго разделения исследуемых технологических растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания 2017/219 № 10.798.2017/БЧ.

Список литературы

1. Быкова, Я. П. Задача оптимального проектирования системы очистки сточных вод гальванического производства / Я. П. Быкова, Б. В. Ермоленко // Хим. технология. – 2009. – Т. 10, № 10. – С. 623 – 631.
2. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / А. М. Когановский [и др.]. – М. : Химия, 2005. – 288 с.
3. Шапошник, В. А. История мембранный науки. Ч. 2. Баромембранные и электромембранные процессы / В. А. Шапошник // Мембранные. Сер. : Крит. технологии. – 2001. – № 10. – С. 9 – 17.
4. Дубяга, В. П. Мембранные технологии для охраны окружающей среды и водоподготовки / В. П. Дубяга, А. А. Поворов // Мембранные. Сер. : Крит. технологии. – 2002. – № 13. – С. 3 – 10.
5. Головашин, В. Л. Исследование кинетических характеристик обратноосмотического разделения водно-органических растворов / В. Л. Головашин, С. И. Лазарев, О. А. Абоносимов // Журн. прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 6. – С. 979 – 981.
6. Дубяга, В. П. Нанотехнологии и мембранные (обзор) / В. П. Дубяга, И. Б. Бесфамильный // Мембранные. Сер. : Крит. технологии. – 2005. – № 3. – С. 11 – 16.

7. Дытнерский, Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей : учебное пособие / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1995. – 232 с.
8. Ковалев, С. В. Экспериментальные исследования коэффициентов гидродинамической проницаемости пористых мембран в зависимости от градиента давления и температуры / С. В. Ковалев // Химия и технология воды. – 2014. – Т. 36, № 1. – С. 1 – 12.
9. Лазарев, С. И. Теоретические и прикладные основы электробаромембранных методов разделения многокомпонентных растворов : учеб. пособие / С. И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – 104 с.
10. Шапошник, В. А. История мембранный науки. Ч. 2. Баромембранные и электромембранные процессы / В. А. Шапошник // Крит. технологии. Мембранны. – 2001. – № 10. – С. 9 – 17.
11. Мартынов, Г. А. К теории мембранныго разделения растворов. Постановка задачи и решение уравнений переноса / Г. А. Мартынов, В. М. Старов, Н. В. Чураев // Коллоид. журн. – 1980. – Т. 42, № 3. – С. 489 – 499.
12. Березина, Н. П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н. П. Березина, Н. П. Гнусин, О. А. Демина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 9. – С. 1098 – 1104.
13. Хорохорина, И. В. Кинетика и структурные характеристики мембран электроультрафильтрационной очистки промышленных растворов от анионных поверхностно-активных веществ : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 : защищена 29.12.2014 / Хорохорина Ирина Владимировна. – Тамбов, 2014. – 130 с.

Research into Electric Baromembrane Separation of Industrial Process Solutions Containing Ions of Heavy Metals Pb, Cd, Fe

A. M. Akulinchev, O. A. Abonosimov, S. I. Lazarev

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

Keywords: apparatus; current density; membrane; retention factor; separation; solution; specific performance.

Abstract: The paper considers the possibility of using electric baromembranne separation of solutions in the process of purification of solutions from the salts of heavy metals. In order to study the influence of parameters of the separation process into main kinetic characteristics, we conducted experimental studies of specific capacity and detention factor of MGA-95 and MGA-100 membranes in the process of purification of solutions from the salts of heavy metals (Pb, Cd, Fe). We found the regularities of changes in the detention factor and specific performance, depending on the current density, pressure, and membrane type for all test solutions. We explain the dependence of the main parameters of kinetic characteristics of the separation process.

References

1. Bykova Ya.P., Ermolenko B.V. [The problem of optimal design of wastewater treatment systems galvanichskogo production], *Khimicheskaya tekhnologiya* [Khimicheskaya Tekhnologiya], 2009, vol. 10, no. 10, pp. 623-631. (In Russ.)

2. Koganovskii A.M., Klimenko A.N., Levchenko T.M., Roda I.G. *Ochistka i ispol'zovanie stochnykh vod v promyshlennom vodosnabzhenii* [Treatment and use of wastewater in industrial water supply], Moscow: Khimiya, 2005, 288 p. (In Russ.)
 3. Shaposhnik V.A. [History of membrane science. Part 2. Baromembrane and processes electromembrane], *Membrany. Seriya : Kriticheskie tekhnologii* [Membrane. Series: Critical Technology], 2001, no. 10, pp. 9-17. (In Russ.)
 4. Dubyaga V.P. Povorov A.A. [Membrane technology for environmental protection and water], *Membrany. Seriya : Kriticheskie tekhnologii* [Membrane. Series: Critical Technology], 2002, no. 13, pp. 3-10. (In Russ.)
 5. Golovashin V.L., Lazarev S.I., Abonosimov O.A. [Kinetic characteristics of back-osmosis separation of aqueous-organic solutions], *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, no. 6, pp. 949-952. (In Russ., abstract in Eng.)
 6. Dubyaga V.P., Besfamil'nyi I.B. [Nanotechnology and membrane (review)], *Membrany. Seriya : Kriticheskie tekhnologii* [Membrane. Series: Critical Technology], 2005, no. 3, pp. 11-16. (In Russ.)
 7. Dytnereskii Yu.I. *Membrannye protsessy razdeleniya zhidkikh smesei : uchebnoe posobie* [Membrane separation processes of liquid mixtures: a tutorial], Moscow: Khimiya, 1995, 232 p. (In Russ.)
 8. Kovalev S.V. [Experimental studies hydrodynamic permeability coefficients porous membrane depending on the pressure gradient and temperature], *Khimiya i tekhnologiya vody* [Chemistry and technology of water], 2014, vol. 36, no. 1, pp. 1-12. (In Russ.)
 9. Lazarev S.I. *Teoreticheskie i prikladnye osnovy elektrobaromembrannykh metodov razdeleniya mnogokomponentnykh rastvorov : uchebnoe posobie* [Theoretical and applied bases elektrobaromembrannyh methods for separating multicomponent solutions: a tutorial], Tambov: Izd-vo Tamb. gos. tekhn. un-ta, 2008, 104 p. (In Russ.)
 10. Shaposhnik V.A. [History of membrane science. Part 2. baromembrane and electromembrane processes], *Krit. tekhnologii. Membrany* [Shaposhnik Crete. technologies. Membranes], 2001, no. 10, pp. 9-17. (In Russ.)
 11. Martynov G.A. Starov V.M., Churaev N.V. [By membrane separation solution theory. Statement of the problem and the solution of the transport equations], *Kolloidnyi zhurnal* [Colloid journal], 1980, vol. 42, no. 3, pp. 489-499. (In Russ.)
 12. Berezina N.P., Gnusin N.P., Demina O.A. [Model Description Electric water in ion exchange membranes], *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1990, vol. 26, no. 9, pp. 1098-1104. (In Russ.)
 13. Khorokhorina I.V. *PhD Dissertation (Technical)*, Tambov, 2014, 130 p. (In Russ.)
-

Untersuchung der Elektrodruckmembranteilung der die Ionen der Schwermetalle Pb, Cd, Fe erhaltenden industriellen technologischen Lösungen

Zusammenfassung: Es ist die Möglichkeit der Anwendung der Elektrodruckmembranteilung der Lösungen bei der Reinigung der technologischen Lösungen von den Salzen der Schwermetalle betrachtet. Zwecks des Erlernens des Einflusses der Parameter der Durchführung des Prozesses der Teilung in den kinetischen Hauptcharakteristiken sind die experimentalen Forschungen der spezifischen Produktivität und des Koeffizienten der Festnahme der Membranen MGA-95 und MGA-100 bei der Reinigung der technologischen Lösungen von den Salzen der Schwermetalle Pb, Cd, Fe durchgeführt. Es sind die Gesetzmäßigkeiten der Veränderung des Koeffizienten der Festnahme und der spezifischen Produktivität je nach der Dichte des Stromes, des Drucks und des Typus der Membran für alle

untersuchten Lösungen festgestellt. Es sind die Abhängigkeiten der kinetischen Hauptcharakteristiken von den Parametern der Durchführung des Prozesses der Teilung erklärt.

Etude de la séparation électrobaromembrane des solutions technologiques industriels contenant des ions de métaux lourds Pb, Cd, Fe

Résumé: Est considérée la possibilité de l'application de la séparation électrobaromembrane des solutions lors de l'épuration des solutions technologiques des sels des métaux lourds. Afin d'étudier l'influence des paramètres de la réalisation des processus de la séparation en principales caractéristiques cinétiques sont réalisées les études expérimentales de la productivité spécifique et du coefficient de détention des membranes MGA-95 et MGA-100 lors de l'épuration des solutions technologiques des sels des métaux lourd. Pb, Cd, Fe. Sont montrées les régularités de la modification du facteur de la détention et de la productivité spécifique en fonction de la densité du courant, de la pression et du type de la membrane pour toutes les solutions. Sont expliquées les dépendances des principales caractéristiques cinétiques des paramètres de processus de la séparation.

Авторы: *Акулинчев Андрей Михайлович* – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Абоносимов Олег Аркадьевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Кузнецов Михаил Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.
