

## ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ НЕКОТОРЫХ ИОНОВ

Р. В. Попов<sup>1</sup>, С. И. Лазарев<sup>1</sup>, С. В. Ковалев<sup>1</sup>,  
А. А. Арзамасцев<sup>2</sup>, В. М. Дмитриев<sup>1</sup>

Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика» ФГБОУ ВО «ТГТУ» (1);  
кафедра математического моделирования и информационных технологий,  
ФГБОУ ВО «ТГУ им. Г. Р. Державина» (2), г. Тамбов, Россия;  
*geometry@mail.nnn.tstu.ru*

**Ключевые слова:** мембрана; очистка; раствор; электронанофильтрационные процессы.

**Аннотация:** Проведены экспериментальные исследования по очистке сточной воды гальванического производства АО «Завод Тамбовполимермаш», г. Тамбов. Получены данные по удельному потоку и коэффициенту задержания нанофильтрационных мембран ОПМН-П и АМН-П при действии на систему «мембрана–раствор» градиента давления и разности электрических потенциалов. Приведены кинетические параметры исследуемых мембран, использованных как основные рекомендации для разработки схем очистки технологических растворов гальванических производств от растворенных ионов.

---

На промышленных предприятиях (химических, машиностроительных) Тамбовской области в настоящее время остро стоит проблема очистки растворов от присутствующих в них органических и неорганических компонентов. В классическом варианте использования технологических схем очистки сточных вод, после проведения процессов нанесения защитных покрытий, используются общедоступные методы фильтрования, химической обработки и др., которые несмотря на свои несомненные преимущества уступают методам баромембранныго и электробаромембранныго (электронанофильтрационного) разделения. Применение процессов баро- и электронанофильтрационной очистки растворов от присутствующих в них веществ является не новым. Актуальным подходом при использовании процессов мембранныго разделения растворов является комбинированное применение последовательных ступеней баромембранныго выделения жидкости (пермеата (фильтрата)) и отделения ретентата (концентрата), электробаромембранныго выделения определенных групп катионов и анионов в потоках прикатодного пермеата (в виде щелочного раствора) и прианодного пермеата (в виде подкисленного раствора) и получения потока ретентата.

Средний компонентный состав растворенных веществ сточной воды и химического потребления кислорода (**ХПК**) гальванического производства АО «Завод Тамбовполимермаш», г. Тамбов, представлен в табл. 1. Исследования методами нанофильтрационного и электронанофильтрационного разделения технологических растворов гальванических производств данного предприятия проводились на установке плоскокамерного типа и по методике, представленной в работах [1, 2]. Вольтамперные характеристики изучаемой экспериментально системы, оснащенной двумя мембранами ОПМН-П и АМН-П показаны на рис. 1.

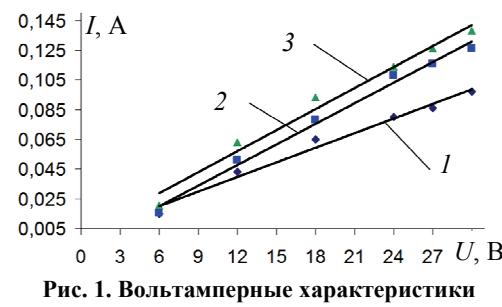
Таблица 1

**Средний компонентный состав растворенных веществ сточной воды (мг/дм<sup>3</sup>) гальванического производства АО «Завод Тамбовполимермаш»**

Катионы или анионы	Хлорид-ионы	Zn(II)	Сульфат-ионы	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ХПК, мгO <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>
Диапазон значений	77...116	0,02...0,44	79...462	0,30...0,65	98...660

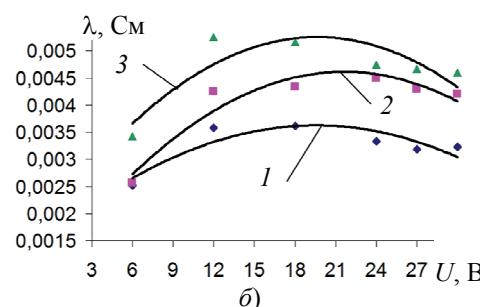
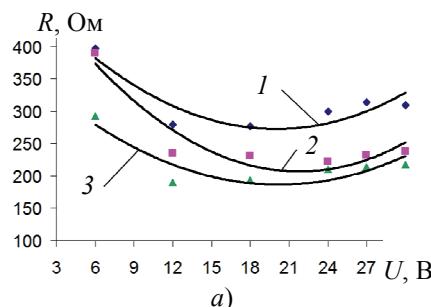
На представленной зависимости отсутствуют точки перегиба, что говорит об установившихся условиях переноса катионов и анионов через мембранны под действием наложенного электрического тока при постоянном значении градиента рабочего давления. При наложении напряжения на электродах происходит разложение воды и образование встречных ионных потоков, направленных из пермеатов от электродов (анода и катода). Вольт-амперные характеристики исследуемой системы «разделительная ячейка – сточная вода» гальванического производства увеличиваются с ростом рабочего давления при  $P = 0,8; 1,0; 1,6$  МПа (см. рис. 1), что связано со снижением скорости циркуляции раствора по тракту ретентата (за промежуток времени эксперимента 300 с). Как следствие, происходит снижение электрического сопротивления системы «разделительная ячейка – сточная вода» (рис. 2, а) и возрастает локальная электропроводность в межмембранных каналах  $\lambda = 1/R$  при отводе растворителя через мембранны (см. рис. 2, б).

При анализе зависимости электропроводности системы «разделительная ячейка – технологический раствор» от напряжения (см. рис. 2, б) отмечается, что ее значения возрастают в интервале напряжения 6...18 В и снижаются в интервале 18...30 В. Первый интервал 6...18 В характеризуется преимущественным выделением растворителя за счет перепада давления на мембранны (концентрирование)



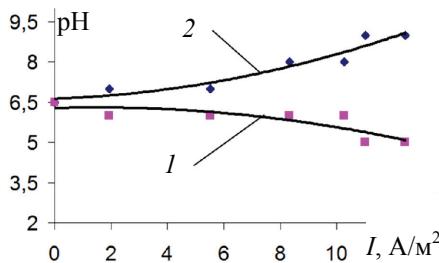
**Рис. 1. Вольтамперные характеристики системы «разделительная ячейка – сточная вода» при электронанофильтрационной очистке раствора гальванического производства при рабочем давлении  $P$ , МПа:**

1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,6



**Рис. 2. Зависимость общего электрического сопротивления (а) и электропроводности (б) системы «разделительная ячейка – сточная вода» от напряжения при электронанофильтрационной очистке раствора гальванического производства АО «Завод Тамбовполимермаш» при рабочем давлении  $P$ , МПа:**

1 – 0,8; 2 – 1,0; 3 – 1,6



**Рис. 3. Зависимость величины pH пермеата от плотности тока при электронанофильтрационной очистке раствора гальванического производства АО «Завод Тамбовполимермаш» при рабочем давлении  $P = 1,6 \text{ МПа}$ :**  
 1 – АМН-П (прианодная);  
 2 – ОПМН-П (прикатодная)

сточная вода» от напряжения (см. рис. 2, а). Одновременно с вольтамперными характеристиками системы оценивались величины pH пермеатов в прикатодном и прианодном пространствах для раствора с pH = 6,5 (рис. 3).

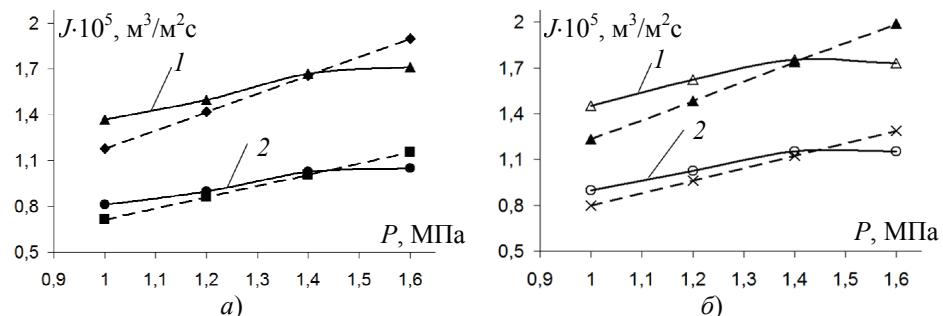
Анализируя зависимости pH прикатодного и прианодного пермеата от плотности тока, отметим, что они подкисляются и подщелачиваются соответственно с ростом плотности тока. На катоде в результате электролиза воды выделяется водород  $\text{H}_2$  и накапливаются гидроксид-ионы, а на аноде – кислород  $\text{O}_2$  и повышается концентрация ионов водорода.

Удельный поток через мембранны рассчитан по формуле

$$J^\pm = V^\pm / F_m \tau, \quad (1)$$

где  $V^\pm$  – объем пермеата,  $\text{m}^3$ ;  $F_m$  – рабочая площадь мембранны,  $\text{m}^2$ ;  $\tau$  – время эксперимента, с.

Экспериментальные зависимости удельного потока от рабочего давления при разделении исследуемого раствора для мембран ОПМН-П 1 и АМН-П 2 представлены на рис. 4, а, а для электронанофильтрационной прикатодной ОПМН-П 1 и прианодной мембранны АМН-П 2 при плотности постоянного электрического тока  $i = 25,6 \text{ A/m}^2$ , на рис. 4, б. Отметим, что с ростом движущей силы процесса (разности рабочего и осмотического давлений до и после мембранны) возрастает удельный поток через исследуемые мембранны (см. рис. 4).



**Рис. 4. Зависимость удельного потока от рабочего давления при нанофильтрационной (а) и электронанофильтрационной (б) очистке исследуемого раствора при  $i = 25,6 \text{ A/m}^2$  для мембран:**  
 1 – ОПМН-П; 2 – АМН-П (сплошная линия – эксперимент; штриховая – расчет)

и незначительном выделении ионов при относительно малых плотностях тока действующих на систему «мембрана – раствор»  $1,93 \dots 11,92 \text{ A/m}^2$ . Второй интервал 18...30 В обусловлен не только выделением растворителя за счет перепада давления на мемbrane, но и более интенсивным процессом переноса ионов через мембранны при плотностях тока  $10,3 \dots 17,7 \text{ A/m}^2$  и, как следствие, снижением электропроводности. Представленная интерпретация (см. рис. 2, б) обратна зависимости общего электрического сопротивления системы «разделительная ячейка –

При наложении на исследуемую систему «мембрана – раствор» постоянного электрического тока плотностью  $i = 25,6 \text{ A/m}^2$  наблюдаем повышение удельного потока в диапазоне давления  $P = 1,0 \dots 1,4 \text{ МПа}$ , что объясняется разогревом исследуемого раствора, в результате снижается вязкость и плотность раствора (см. рис. 4, б) и, как следствие, растет проницаемость растворителя через поры мембранны.

Исследуемый раствор нагревается из-за того, что является проводником второго рода и в нем сосредоточено основное электрическое сопротивление в отличие от металлических электродов (проводников первого рода), изготовленных из платинированного титана. Некоторое снижение удельного потока растворителя (см. рис. 4, б) наблюдается в диапазоне давления  $P = 1,4 \dots 1,6 \text{ МПа}$  при постоянной плотности тока  $i = 25,6 \text{ A/m}^2$  для прикатодной ОПМН-П 1 и прианодной мембран АМН-П 2. Это можно объяснить образованием на поверхности мембран нерастворимых отложений соединений  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$ . Ионы жесткости  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$  попадают в исследуемый раствор при его заборе в колодце после цеха гальванической обработки, в который, вероятно, подавались также цеховые растворы, например, моечные.

Разогрев раствора связан с повышенным электрическим сопротивлением жидкой фазы, а также наличием на поверхности мембран различных отложений, образующихся в процессе электронанофильтрации очищаемого раствора [3]. Принимая во внимание данное обстоятельство, представим расчет общего электрического сопротивления разделительного элемента на участке цепи на основе закона Ома  $I = U/R$

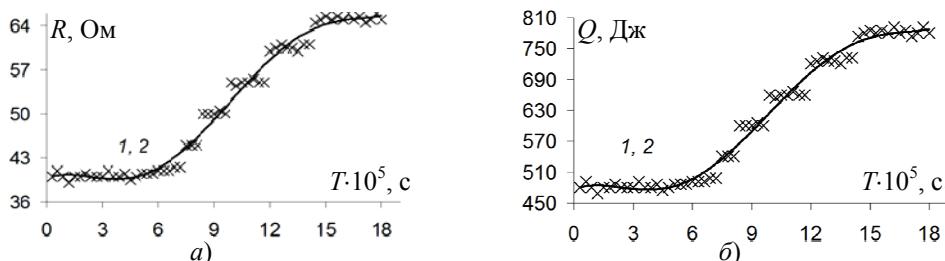
$$R = U/I, \quad (2)$$

где  $U$  – напряжение, В;  $I$  – сила тока, А.

Количество теплоты, выделяемой за промежуток времени на рассматриваемом участке электрической цепи, где расположен электронанофильтрационный аппарат, рассчитываем по закону Джоуля–Ленца

$$Q = I^2 R t. \quad (3)$$

Напряжение в процессе работы установки и аппарата корректировалось в сторону увеличения для поддержания  $I = \text{const}$ . Образование отложений на поверхности исследуемых мембран подтверждено зависимостью общего электрического сопротивления разделительного элемента и раствора, перекачиваемого через него (рис. 5, а), которая была получена при  $P = 1,6 \text{ МПа}$  в процессе электронанофильтрации при действии двух движущих сил (разности электрических потенциалов и градиента трансмембранныго давления) через мембрану.



**Рис. 5. Зависимость общего электрического сопротивления разделительного элемента (а) оснащенного мембранными (1, 2), и выделяемого количества теплоты (б) при электронанофильтрации сточной воды гальванического производства от времени эксперимента при постоянном давлении  $P = 1,6 \text{ МПа}$  и фиксированной плотности тока  $i = 25,6 \text{ A/m}^2$ :**  
1 – ОПМН-П (прикатодная); 2 – АМН-П (прианодная)

Зависимость количества теплоты, выделяемой за рассматриваемый промежуток времени на участке электрической цепи (см. рис. 5, б), где расположен электронанофильтрационный аппарат с мембранами, подтверждает разогрев очищаемого раствора.

Зависимость  $R$  от  $t$  показывает, что образование осадка нерастворимых солей Ca(II) и Mg(II) в межмембранных каналах аппарата происходит по мере протекания процесса очистки. Влияние дросселирования раствора в межмембранных каналах ведет к изменению гидродинамического сопротивления в аппарате. При перекрывании части пор отложениями в виде малорастворимых осадков соединений приходится накладывать большее клеммное напряжение.

Качество очистки растворов от некоторых ионов при рабочем давлении и постоянной плотности электрического тока показывает коэффициент задержания, результаты для которого приведены на рис. 6, 7. Коэффициент задержания веществ мембраной определяется

$$K = 1 - c_{\text{пер}} / c_{\text{исх}}, \quad (4)$$

где  $c_{\text{пер}}$ ,  $c_{\text{исх}}$  – концентрации растворенного вещества в пермеате и исходном растворе соответственно, мг/дм<sup>3</sup>

Анализ зависимости коэффициента задержания мембран ОПМН-П и АМН-П от рабочего давления (см. рис. 6, 7) показывает, что мембранные уплотняются при увеличении избыточного давления. Это непосредственно влияет на движущую силу процесса мембранных разделений конкретного вида раствора, вследствие чего увеличивается коэффициент задержания пористых мембран [4, 5].

В отличие от процесса нанофильтрационной очистки раствора гальванического производства на мембранах ОПМН-П и АМН-П (см. рис. 6) при электронанофильтрационной очистке на мембранах ОПМН-П (прикатодной) (см. рис. 7, а)

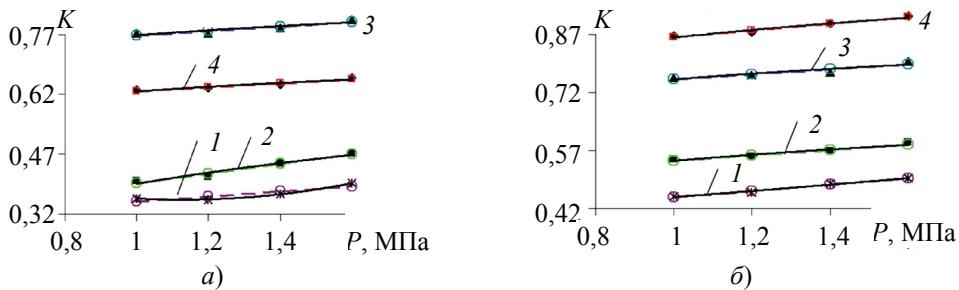


Рис. 6. Зависимость коэффициента задержания от рабочего давления приnanoфильтрационной очистке технологического раствора гальванического производства при  $T = 293$  К для мембран ОПМН-П (а) и АМН-П (б) по ионам:  
1 –  $\text{Cl}^-$ ; 2 –  $\text{Zn}^{2+}$ ; 3 –  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 4 –  $\text{CrO}_4^{2-}$

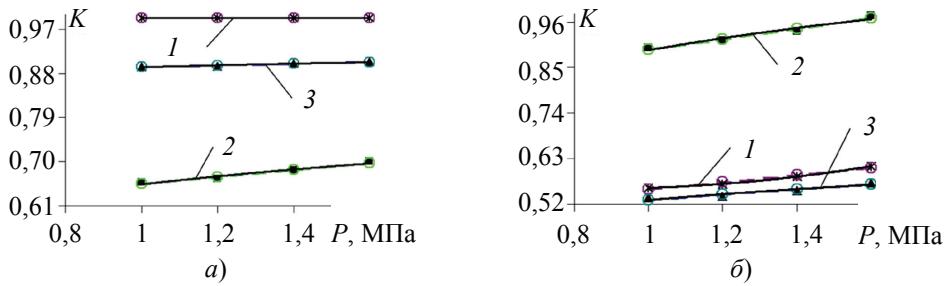


Рис. 7. Зависимость коэффициента задержания от рабочего давления при электронанофильтрационной очистке технологического раствора гальванического производства при  $i = 25.6$  А/м<sup>2</sup> для прикатодной ОПМН-П (а) и прианодной АМН-П (б) мембран по ионам:  
1 –  $\text{Cl}^-$ ; 2 –  $\text{Zn}^{2+}$ ; 3 –  $\text{SO}_4^{2-}$

и АМН-П (прианодной) (см. рис. 7, б) наблюдаем, что прикатодная мембрана пропускает преимущественно катионы  $Zn^{2+}$  и задерживает анионы  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ , а прианодная мембрана преимущественно пропускает анионы  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$  и задерживает катионы  $Zn^{2+}$ .

#### *Список литературы*

1. Лазарев, С. И. Особенности процесса электробаромембранный очистки промывных вод электрохимического синтеза ди-(2-бензтиазолил) дисульфида / С. И. Лазарев, В. Г. Казаков, С. В. Ковалев // Вопр. соврем. науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского. – 2015. – № 1 (55). – С. 245 – 253.
2. Акулинчев, А. М. Исследование электробаромембранныго разделения промышленных технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов Pb, Cd, Fe / А. М. Акулинчев, О. А. Абоносимов, С. И. Лазарев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2017. – Т. 23, № 1. – С. 120 – 128.
3. Ковалева, О. А. Разработка и расчет электробаромембранныго аппарата для очистки технологических растворов / О. А. Ковалева, С. И. Лазарев, С. В. Ковалев // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2017. – № 1. – С. 16 – 19.
4. Исследование гидродинамики потока в мембранных аппаратах трубчатого типа / О. А. Абоносимов [и др.] // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2017. – № 4. – С. 21 – 24.
5. Надмолекулярные образования и структурные превращения в пленочных пористых эфирсульфонполиамидных материалах / С. И. Лазарев [и др.] // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 5. – С. 1 – 8.

---

### **Electro-Nanofiltration Treatment of Industrial Waste Water from Some Ions**

**R. V. Popov<sup>1</sup>, S. I. Lazarev<sup>1</sup>, S. V. Kovalev<sup>1</sup>,  
A. A. Arzamastsev<sup>2</sup>, V. M. Dmitriev<sup>1</sup>**

*Department of Applied Geometry and Computer Graphics, TSTU (1); department of Mathematical Modeling and Information Technologies, G. R. Derzhavin Tambov State University Tambov (2), Tambov, Russia; geometry@mail.nnn.tstu.ru,*

**Keywords:** cleaning; electro-nanofiltration processes; membrane; solution.

**Abstract:** The experimental studies on galvanic industrial waste water treatment were conducted at JSC “Zavod Tambovpolimermash”, Tambov. The data on the specific flux and the retention coefficient of OPMN-P and AMN-P nanofiltering membranes were obtained under the action of the pressure gradient on the “membrane – solution” system and electric potential difference. The experimental data on the specific flux and the retention coefficient through the investigated membranes are obtained; the recommendations for the development of schemes for purification of galvanic process solutions from dissolved ions are made.

#### *References*

1. Lazarev S.I., Kazakov V.G., Kovalev S.V. [Electric Baromembrane Treatment of Wash Water after Electrochemical Synthesis of Di-(2-Benzothiazole) Disulfide], *Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University*, 2015, no. 1 (55), pp. 245-253. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Akulinchев A.M., Abonosimov O.A., Lazarev S.I. [Research into Electric Baromembrane Separation of Industrial Process Solutions Containing Ions of Heavy Metals Pb, Cd, Fe], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 120-128. (In Russ., abstract in Eng.)

3. Kovaleva O.A., Lazarev S.I., Kovalev S.V. [Development and calculation of an electrobaromembrane apparatus for cleaning technological solutions], *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and Petroleum Engineering], 2017, no. 1, pp. 16-19. (In Russ.)

4. Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Abonosimov D.O., Akulinichev A.M. [Investigation of flow hydrodynamics in tubular type membrane apparatuses], *Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie* [Chemical and Petroleum Engineering], 2017, no. 4, pp. 21-24. (In Russ.)

5. Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kovaleva O.A., Polyanskii K.K. [Supramolecular formations and structural transformations in film porous ether sulfon polyamide materials], *Fiziko-khimiya poverkhnosti i zashchita materialov* [Physical chemistry of the surface and protection of materials], 2017, vol. 53, no. 5, pp. 1-8. (In Russ.)

---

### **Elektronanofilterreinigung der Abwässer der Maschinenbauproduktionen von den einzigen Ionen**

**Zusammenfassung:** Es sind die experimentalen Forschungen nach der Reinigung des Abwassers der galvanischen Produktion von AG "Betrieb Tambowpolimermasch", Tambow durchgeführt. Es sind die Angaben nach dem spezifischen Strom und dem Koeffizienten der Festnahme der Nanofiltrationsmembranen OPMN-P und AMN-P bei der Einwirkung auf das System "die Membran – die Lösung" des Gradienten des Drucks und der Verschiedenheit der elektrischen Potential erhalten. Es sind die experimentalen Angaben nach dem spezifischen Strom und dem Koeffizienten der Festnahme durch die untersuchten Membranen erhalten, die wie die Hauptempfehlungen für die Entwicklung der Schemen der Reinigung der technologischen Lösungen der galvanischen Produktionen von den aufgelösten Ionen verwendet sind.

---

### **Traitement de filtration nanoélectronique des eaux usées des productions des constructions mécaniques de certains ions**

**Résumé:** Sont menées des études expérimentales sur l'épuration des eaux usées de la production électrolytique de la SA "Usine Tambovpolymermach", ville de Tambov. Sont obtenues les données sur le flux spécifique et le coefficient de la détention des membranes de nanofiltration OPMN-P et AMN-P lors de l'action sur le système "membrane – solution" du gradient de la pression et de la différence des potentiels électriques. Les données expérimentales obtenues sur le flux spécifique et le coefficient de la détention à travers les membranes étudiées utilisées comme recommandations de base pour le développement des schémas de l'épuration des solutions technologiques des productions galvaniques des ions de dissolution.

---

**Авторы:** Попов Роман Викторович – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; Лазарев Сергей Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; Ковалев Сергей Владимирович – доктор технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; Арзамасцев Александр Анатольевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой математического моделирования и информационных технологий, ФГБОУ ВО «ТГУ им. Г. Р. Державина», г. Тамбов, Россия; Дмитриев Вячеслав Михайлович – доктор технических наук, профессор кафедры «Безопасность и правопорядок», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

**Рецензент:** Абоносимов Олег Аркадьевич – доктор технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.