УДК 66.081.6
DOI: 10.17277/vestnik.2020.02.pp.270-283

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПРОЦЕССА ЦИНКОВАНИЯ И ПРОИЗВОДСТВА НИТРАТА АММОНИЯ

Д. Н. Коновалов, С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, П. Луа, Е. И. Горелова, О. А. Ковалева, М. И. Михайлин, А. А. Левин

Кафедра «Механика и инженерная графика», geometry@mail.nnn.tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия

Ключевые слова: мембрана; разделение; раствор; трансмембранное давление; удельный выходной поток.

Аннотация: Представлен анализ технологических и промышленных растворов, сточных вод гальванических линий и производств нитрата аммония. Отмечено, что компонентный состав ионов в технологических растворах и сточных вод может варьироваться на производстве в заданном интервале в течение года. Проведенные исследования по электронанофильтрационному разделению технологических растворов процесса цинкования и производства нитрата аммония показали, что удельный выходной поток для прикатодных и прианодных мембран, коэффициент задержания зависят от накладываемой на электромембранную систему плотности постоянного электрического тока, трансмембранного давления. На основе проведенных экспериментов и полученных при этом данных по коэффициенту задержания, удельному выходному потоку через исследуемые нанофильтрационные мембраны предложены модернизированные технологические схемы разделения технологических растворов и сточных вод (нанесения защитных покрытий и производства нитрата аммония) с применением баромембранных и электромембранных технологий.

Сточные воды промышленных производств классифицируются по составу на следующие укрупненные группы: производственные – полученные при обработке полезных ископаемых (углеводородов, руды и др.) и образованные в результате технологического процесса; бытовые – в результате хозяйственной деятельности (санитарные узлы, душевые, моечные и др.); атмосферные – в результате природных явлений (дождь, таяние града и снега) [1].

К первой группе сточных вод относятся загрязненные и незагрязненные (условно чистые) [1].

Загрязненные сточные воды промышленных производств делятся на подгруппы, содержащие:

– минеральные компоненты (рудодобывающая, угледобывающая промышленность, машиностроительные и металлургические производства; промышленные предприятия, выпускающие минеральные удобрения и их компоненты, строительная индустрия и др.);

– органические соединения (пищевая, химическая промышленность, микробиологическая индустрия; предприятия, занимающиеся выпуском резинотехнических изделий, пластмасс и т. п.);

– органические соединения и минеральные компоненты (производства органического синтеза, нефтехимия, фармацевтика, нефтепереработка; пищевые производства (сахар, консервы и др.)).

Промышленные сточные воды по содержанию в них растворенных веществ, мг/л, подразделяются на четыре группы: 1 – $5\cdot10^2$; 2 – $5\cdot10^2\ldots5\cdot10^3$; 3 – $5\cdot10^3\ldots3\cdot10^4$; 4 – более $3\cdot10^4$. Они разделяются по физико-химическим свойствам и содержат в своем составе органические полупродукты, продукты (например, классифицируемые по температуре кипения, °С: < $1{,}2\cdot10^2$; $1{,}2\cdot10^2\ldots2{,}5\cdot10^2$; более $2{,}5\cdot10^2$ [1].

Производственные сточные воды классифицируются по степени агрессивности на две группы: слабоагрессивные (слабокислые (pH = 6…6,5) и слабощелочные (pH = 8…9)); сильноагрессивные (сильнокислые (pH < 6), сильнощелочные (pH > 9) и неагрессивные (pH = 7)).

Гальванические производства. Гальванотехника – часть промышленного комплекса (выделенная производственная линия), на различных стадиях которой проводятся операции нанесения защитных металлических покрытий в растворах электролитов при помощи электрохимических реакций (хромирование, золочение, лужение, меднение, цинкование и др.) [2].

Необходимыми технологическими операциями в процессе гальванической обработки деталей являются обезжиривание, травление, электрохимическое нанесение защитного покрытия, между которыми осуществляются процессы периодической промывки, например, умягченной или обессоленной водой. Подобные сточные воды содержат в своем составе ионы тяжелых металлов (хром, никель, цинк, железо и др.) и органические вещества. Выделенные линии гальванических производств обрабатывают полученные подобным образом сточные воды на своей территории (локальные очистные сооружения и схемы очистки) и сбрасывают их в канализацию. Компонентный состав сточных вод выделенных гальванических линий и их объем зависят, прежде всего, от непосредственной операции нанесения защитного покрытия (меднения, цинкования, хромирования и др.), износа производственного оборудования и степени рецикла промывной воды [2].

Следующими источниками сточных вод выделенных гальванических линий являются кислые и щелочные растворы ионообменного фильтра при обработке технологического раствора и проведении рецикла промывной воды. Поступление отработанных технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, в заводскую канализацию в виде залпового сброса приводит к сбоям отдельных элементов систем очистки сточных вод.

Сточные воды гальванических линий, образующиеся на территории предприятия, делятся на следующие виды [2 – 5]:

– сточные воды окончательной очистки, например, после фильтров для промывных вод;

– технологические растворы после ионообменных фильтров;

– фильтрат при обезвоживании полученного шлама или повторном использовании ценных компонентов.

Компонентный состав производственных сточных вод линии гальванического производства, например, АО «ТАГАТ» имени С. И. Лившица за 2018 год представлен в табл. 1 [6].

Производство минеральных удобрений. На производствах по выпуску минеральных удобрений в результате технологических операций жидкая фаза обогащается ионами, поэтому подобные растворы необходимо разделять и утилизировать по малоотходной и безотходной схемам [7].

Таблица 1

Компонентный состав сточных вод АО «ТАГАТ» имени С. И. Лившица за 2018 год

<table>
<tr><th rowspan="2">Период отбора проб</th><th colspan="9">Концентрация, мг/дм^3</th></tr>
<tr><th>NH_4^+</th><th>$Fe_{общ}$</th><th>Zn^{2+}</th><th>PO_4^{3-}</th><th>SO_4^{2-}</th><th>Ni^{2+}</th><th>Cu^{2+}</th><th>Cr^{6+}</th><th>Cr^{3+}</th></tr>
<tr><td>Январь</td><td>5,2</td><td>1,09</td><td>0,963</td><td>0,098</td><td>48,4</td><td rowspan="4">0,01</td><td>0,0084</td><td colspan="2" rowspan="12">0,01</td></tr>
<tr><td>Февраль</td><td>1,36</td><td>0,155</td><td>0,52</td><td>0,069</td><td>49,5</td><td>0,01</td></tr>
<tr><td>Март</td><td>1,07</td><td>0,119</td><td>0,54</td><td>0,245</td><td>65,0</td><td>0,0117</td></tr>
<tr><td>Апрель</td><td>1,13</td><td>0,47</td><td>0,51</td><td>1,25</td><td>67,2</td><td>0,032</td></tr>
<tr><td>Май</td><td>1,44</td><td>0,89</td><td>0,44</td><td>1,37</td><td>59,0</td><td>0,209</td><td rowspan="3">0,01</td></tr>
<tr><td>Июнь</td><td>1,063</td><td>1,77</td><td>0,144</td><td>0,835</td><td>32,6</td><td>0,022</td></tr>
<tr><td>Июль</td><td>1,05</td><td>1,77</td><td>0,138</td><td>0,930</td><td>47,0</td><td>0,034</td></tr>
<tr><td>Август</td><td>1,060</td><td>0,60</td><td>0,235</td><td>0,473</td><td>40,5</td><td>0,107</td><td>0,0146</td></tr>
<tr><td>Сентябрь</td><td>1,020</td><td>0,521</td><td>0,217</td><td>0,388</td><td>39,6</td><td>0,104</td><td>0,0160</td></tr>
<tr><td>Октябрь</td><td>1,01</td><td>0,581</td><td>0,207</td><td>0,406</td><td>40,8</td><td>0,100</td><td>0,0140</td></tr>
<tr><td>Ноябрь</td><td>0,43</td><td>0,098</td><td>0,073</td><td>0,461</td><td>60,7</td><td>0,023</td><td rowspan="2">0,01</td></tr>
<tr><td>Декабрь</td><td>0,465</td><td>0,11</td><td>0,093</td><td>0,43</td><td>61,0</td><td>0,0195</td></tr>
<tr><td>Среднее за год</td><td>1,358</td><td>0,0681</td><td>0,34</td><td>0,58</td><td>50,9</td><td>0,0549</td><td>0,0131</td><td colspan="2">0,01</td></tr>
</table>

В связи с изменениями Водного кодекса РФ (статья 44) многие промышленные предприятия страны столкнулись с угрозой закрытия.

Согласно статье 44, предприятия, имеющие сброс сточных и дренажных вод в санитарно-защитную зону городского водозабора, обязаны полностью прекратить сброс сточных вод с загрязняющими веществами (**ЗВ**) либо обеспечить уровень ЗВ, соответствующий предельно-допустимым концентрациям в водных объектах рыбохозяйственного назначения ПДК$_{р.х.}$) [8]. В подобной ситуации оказались и промышленные предприятия России по производству минеральных удобрений.

Специалистами ЗАО «Баромембранная технология» (ЗАО «БМТ») и ООО «Завод минеральных удобрений Кирово-Чепецкого химического комбината» отобраны пробы основных составных частей общего потока сточных вод и речной воды, и в условиях ЗАО «БМТ» проведен их анализ, результаты которого представлены в табл. 2 [9].

Аналогичная проблема образования технологических растворов и сточных вод с содержанием подобных компонентов присуща и производству ОАО «Минудобрения». Химический состав азотсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений ОАО «Минудобрения», г. Россошь, представлен в табл. 3 [10].

С учетом возможностей существующей системы водоотведения и водопотребления предприятий по производству минеральных удобрений определены три основные группы сточных вод [7, 9, 11 – 13]:

1) ливневые стоки (лоток), сточные воды шламонакопителя (потоки III, IV, V);

2) азотсодержащие стоки (потоки I, II), которые могут быть выделены из общего потока;

3) включающая периодически образующиеся сточные воды производства аммиака, содержащие тяжелые металлы.

Таблица 2

Результаты анализа химического состава сточных и подпиточной вод

Показатель	ПЛК			Шламо-накопитель			ХГС	р. Вятка
	I	II	лоток	III	IV	V	VI	
pH, ед.	9,8	7,5	8,3	11,1	8,3	8,0	12,9	7,4
Жесткость, мг-экв/л	0,03	19,0	–	0,7	2,6	1,2	–	5,6
Щелочность, мг-экв/л	18,5	6,0		2,0	5,4	5,2	520	6,4
NH_3, мг/л	410	222	4,6	0,12	24	49	5500	1860
Ион, мг/л:								
NO_3^-	22	513	22	120	0	0	100	30
NO_2^-	9,6	0,7	3,5	0,5	0,3	0,6	3,5	3,1
SO_4^{2-}	3	46	–	34	–	–	20	1200
PO_4^{3-}	–	–		–			–	110
Cl^-							324,3	–
АПАВ, мг/л	–	–	–	–	–	–	4,2	16
НПАВ, мг/л							5,3	1,6
Нефтепродукты, мг/л		0,02					12,5	0,73
ХПК, мгO_2/л		41			88	48	1720	88
$Fe_{общ}$, мг/л	0,3	0,12	1,33		3,9	0,46	0,75	–
Ион, мг/л:								
Mn^{2+}	–	1,25	–	–	0	0	0	–
Cu^{2+}		–			0	0,1	1,5	
Ni^{2+}					0,10	0,04	0,16	
Cr^{6+}	0				0,04	0	62	
Zn^{2+}	–				0	0	0,22	
Цветность, мг/л	45	11	75	14	108	47	3800	104
Мутность, мг/л	2,3	0,4	14,4	3,4	22	14,8	–	19,8
Взвешенные, мг/л	–		21	–				
Сухой остаток, мг/л	490	2248	260	1173	230	250	7674	7914

Примечание: АПАВ, НПАВ – соответственно анионные и неионогенные поверхностно-активные вещества; ХПК – химическая потребность в кислороде; ПЛК – промышленно-ливневая канализация; ХГС – периодически образующиеся сточные воды производства аммиака, содержащие в своем составе тяжелые металлы (соединения хрома, меди и др.)

Обработка и очистка сточных вод и технологических растворов гальванических производств и минеральных удобрений на разных стадиях производства продиктована не только нормативами надзорных органов РФ, но и необходимостью сбережения ценных компонентов, растворенных в подобных потоках технологических жидкостей, а также вторичным использованием очищенной (технической) воды [14].

Экспериментальные исследования электрохимических характеристик мембранных систем, оснащенных прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении исследуемых растворов описаны в работе [15].

Экспериментальные зависимости удельного выходного потока от плотности тока при варьировании трансмембранного давления при разделении исследуемых растворов для мембран ОФАМ-К и ОПМН-П представлены на рис. 1 – 4, где сплошной линией показаны экспериментальные значения, штриховой – расчетные.

Таблица 3

Химический состав азотсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений ОАО «Минудобрения», г. Россошь

Компонент	Концентрация, мг/л
NH_4^+	50…200
NO_3^-	20…120
PO_4^{3-}	0,2…2,0
Cl^-	1,7…7,5
SO_4^{2-}	3,1…11,8
NO_2^-	0,24…13,1
$Fe_{общ}$	0,01…0,25
Cu^{2+}	0,04
pH	6,5…8,5

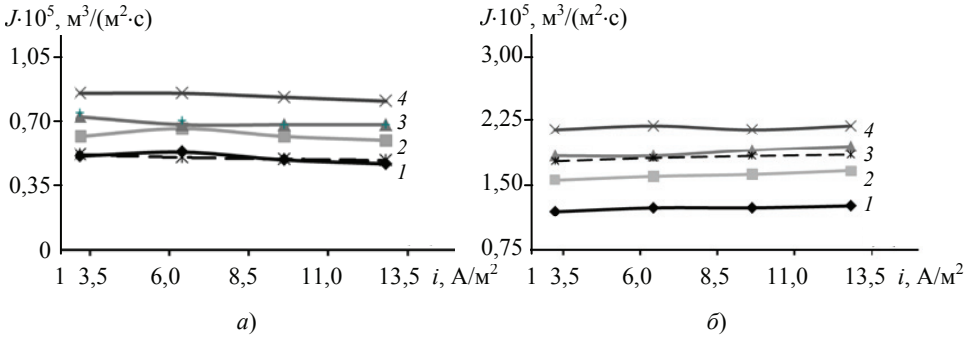

Рис. 1. Зависимости удельного выходного потока для прианодной ОФАМ-К (*а*), прикатодной ОПМН-П (*б*) мембран при разделении водного раствора нитрата аммония (*c* = 0,2 кг/м^3) от плотности тока с варьированием трансмембранного давления *P*, МПа:
1 – 1,0; *2* – 1,2; *3* – 1,4; *4* – 1,7

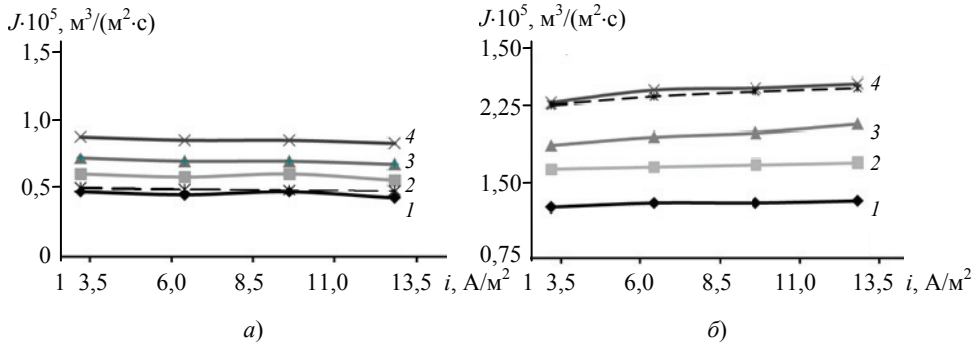

Рис. 2. Зависимости удельного выходного потока для прианодной ОФАМ-К (*а*), прикатодной ОПМН-П (*б*) мембран при разделении водного раствора нитрата аммония (*c* = 0,8 кг/м^3) от плотности тока с варьированием трансмембранного давления *P*, МПа:
1 – 1,0; *2* – 1,2; *3* – 1,4; *4* – 1,7

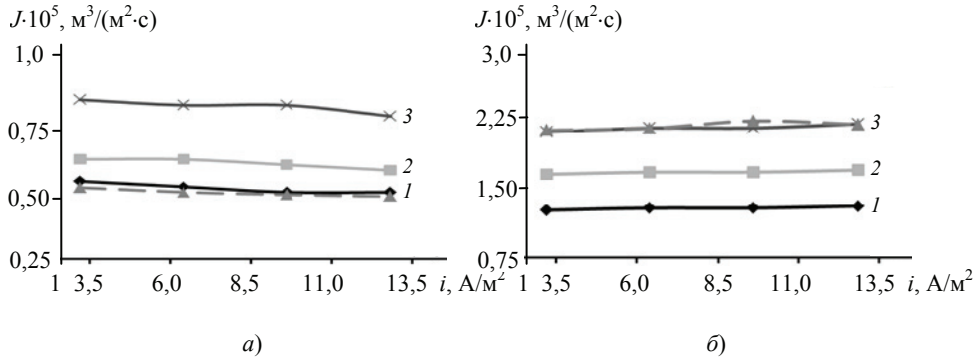

Рис. 3. Зависимости удельного выходного потока для прианодной ОФАМ-К (*а*), прикатодной ОПМН-П (*б*) мембран при разделении водного раствора, содержащего нитрат аммония (*c* = 0,2 кг/м^3) и сульфат калия (*c* = 0,04 кг/м^3) от плотности тока с варьированием трансмембранного давления *P*, МПа:
1 – 1,0; *2* – 1,2; *3* – 1,7

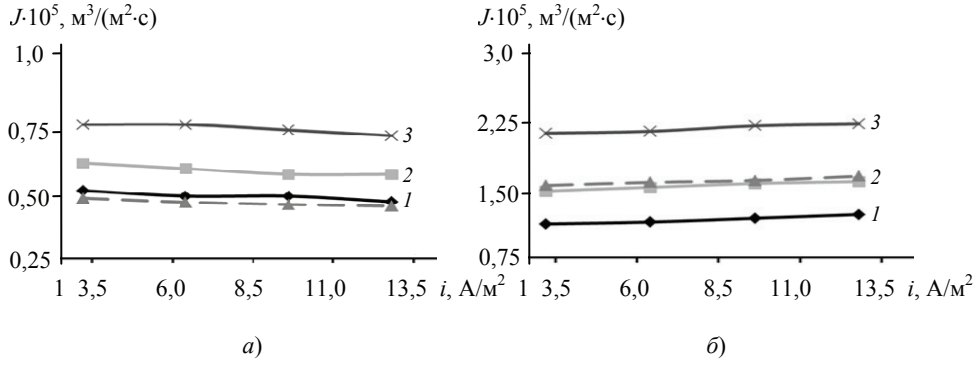

Рис. 4. Зависимости удельного выходного потока для прианодной ОФАМ-К (*а*), прикатодной ОПМН-П (*б*) мембран при разделении водного раствора, содержащего нитрат аммония (*c* = 0,8 кг/м^3) и сульфат калия (*c* = 0,04 кг/м^3) от плотности тока с варьированием трансмембранного давления *P*, МПа:
1 – 1,0; *2* – 1,2; *3* – 1,7

Экспериментальные и расчетные данные по удельному выходному потоку мембранной системы, оснащенной прианодной ОФАМ-К и прикатодной ОПМН-П мембранами, даны в табл. 4.

Проводя анализ зависимостей удельного выходного потока мембранной системы (см. рис. 1 – 4) при разделении водных и технологического растворов (нитрата аммония, нитрата аммония и сульфата калия), отмечается, что с ростом трансмембранного давления увеличивается удельный выходной поток. Это связано с возрастанием одной из движущих сил процесса баромембранного и электробаромембранного разделений исследуемых растворов.

Для прианодной мембраны ОФАМ-К с ростом плотности тока происходит уменьшение удельного выходного потока, что связано с изменением величины pH прианодного пермеата (его смещение в кислую среду), а для ОПМН-П – его увеличение (изменение величины pH прикатодного пермеата, смещение в щелочную среду) и влияние электроосмотического потока на процесс разделения исследуемых растворов.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные данные по удельному выходному потоку мембранной системы, м^3/(м^2·с), оснащенной ОФАМ-К и ОПМН-П мембранами

Раствор	P, МПа	ОФАМ-К		ОПМН-П	
		$J\cdot10^5$	$J_{расч}\cdot10^5$	$J\cdot10^5$	$J_{расч}\cdot10^5$
Промышленный раствор производства нитрата аммония	1,0	0,4274	–	1,1111	–
	1,2	0,5342		1,4957	
	1,6	0,7479	0,7479	1,8803	1,8803
	2,0	0,8761	–	2,1795	–

В таблице 5 представлены экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту задержания мембран ОФАМ-К и ОПМН-П процесса баромембранного разделения технологического раствора производства нитрата аммония при постоянном трансмембранном давлении P = 1,6 МПа с концентрациями ионов NH_4^+ и NO_3^-, мг/дм^3, соответственно 1,358 и 0,58.

На рисунке 5 показана модернизированная технологическая схема с электробаромембранным и баромембранным разделением растворов гальванических производств.

Кислотно-щелочные стоки, содержащие исследуемые ионы, поступают в усреднительную емкость *1* (для усреднения концентрации растворенных компонентов и выравнивания pH, первый блок), которая разделена на два блока. Затем обрабатываемые сточные воды, переливающиеся через разделительную перегородку, поступают во второй блок усреднительной емкости *1*. В зависимости от того, какой водородный показатель pH и усредненные концентрации растворенных компонентов в сточных водах имеются, при помощи дозаторов (щелочи *2*, кислоты *3* и флокулянта *4*) во второй блок усреднительной емкости *1* подобные компоненты добавляются последовательно. Далее сточные воды, прошедшие обработку, при помощи насоса перекачиваются на фильтр-пресс *5*, где раствор отфильтровывается, поступает после предварительного фильтра *6* в промежуточные емкости *7* и при помощи насоса высокого давления подается в электронанофильтрационную установку *8*. Шлам в фильтр-прессе *5* промывается и направляется на вторичное использование (строительство дорог, изготовление строительных изделий). Промывная жидкость из фильтр-пресса *5* после промывки шлама также поступает в промежуточную емкость *7*.

При достижении необходимого среднего уровня в емкости *7* включается установка электронанофильтрации *8*, на которой проводится процесс электробаромембранного разделения. Установка электронанофильтрации *8* имеет один контур

Таблица 5

Экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту задержания мембран ОФАМ-К и ОПМН-П процесса баромембранного разделения технологического раствора производства нитрата аммония

Мембрана	P, МПа	Ион	K	$K_{расч}$
ОФАМ-К	1,6	NH_4^+	0,8402	0,8402
		NO_3^-	0,6897	0,6897
ОПМН-П		NH_4^+	0,6348	0,6348
		NO_3^-	0,2690	0,2690

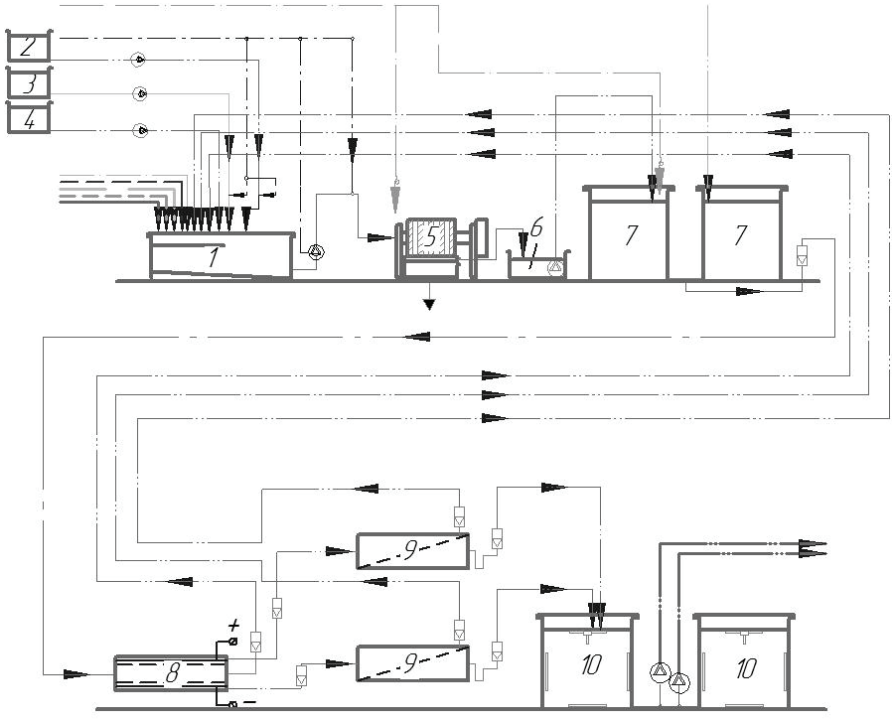

Рис. 5. Модернизированная технологическая схема очистки с электробаромембранным и баромембранным разделениями растворов гальванических производств:

1 – усреднительная емкость; *2*, *3*, *4* – дозаторы щелочи, кислоты и флокулянта соответственно; *5* – пресс-фильтр; *6* – предварительный фильтр; *7* – промежуточная емкость; *8*, *9* – установки электронанофильтрации и нанофильтрации соответственно; *10* – накопительная емкость пермеата

обработки, который снабжен своим повышающим насосом. Ретентат после электробаромембранного разделения возвращается в емкость *1* для повторной очистки. Емкости *7* соединены между собой как сообщающиеся сосуды. При отсутствии нижнего уровня в емкости *7* или наличии верхнего уровня в емкостях *10*, установка электронанофильтрации *8* отключается.

При достижении среднего уровня в емкости *7* включается установка нанофильтрации *9*, которая имеет два независимых контура обработки технологического раствора гальванического производства после установки электронанофильтрации *8*. Каждый контур обработки раствора гальванического производства снабжен своим повышающим насосом. Один нанофильтрационный контур обрабатывает прианодный пермеат, а второй – прикатодный (при условии того, что известен оптимальный диапазон значения величины pH ($2 \leq pH \leq 12$) прикатодного и прианодного пермеатов, подаваемых на нанофильтрационный аппарат *9* на основе экспериментальных данных).

Пермеат двух контуров установки нанофильтрации *9* поступает в накопительные емкости *10*. Работа насосов блокируется при наличии верхнего уровня в емкостях *10*, а также при отсутствии нижнего уровня в емкости *7*. Ретентат установки нанофильтрации *9* обоих контуров поступает на рецикл в емкость *1*, а пермеат – в накопительные емкости *10*. Работа насоса блокируется при наличии верхнего уровня в емкости *10*, а также при отсутствии нижнего уровня в емкости *1*.

На рисунке 6 представлена модернизированная технологическая схема производства нитрата аммония (аммиачной селитры).

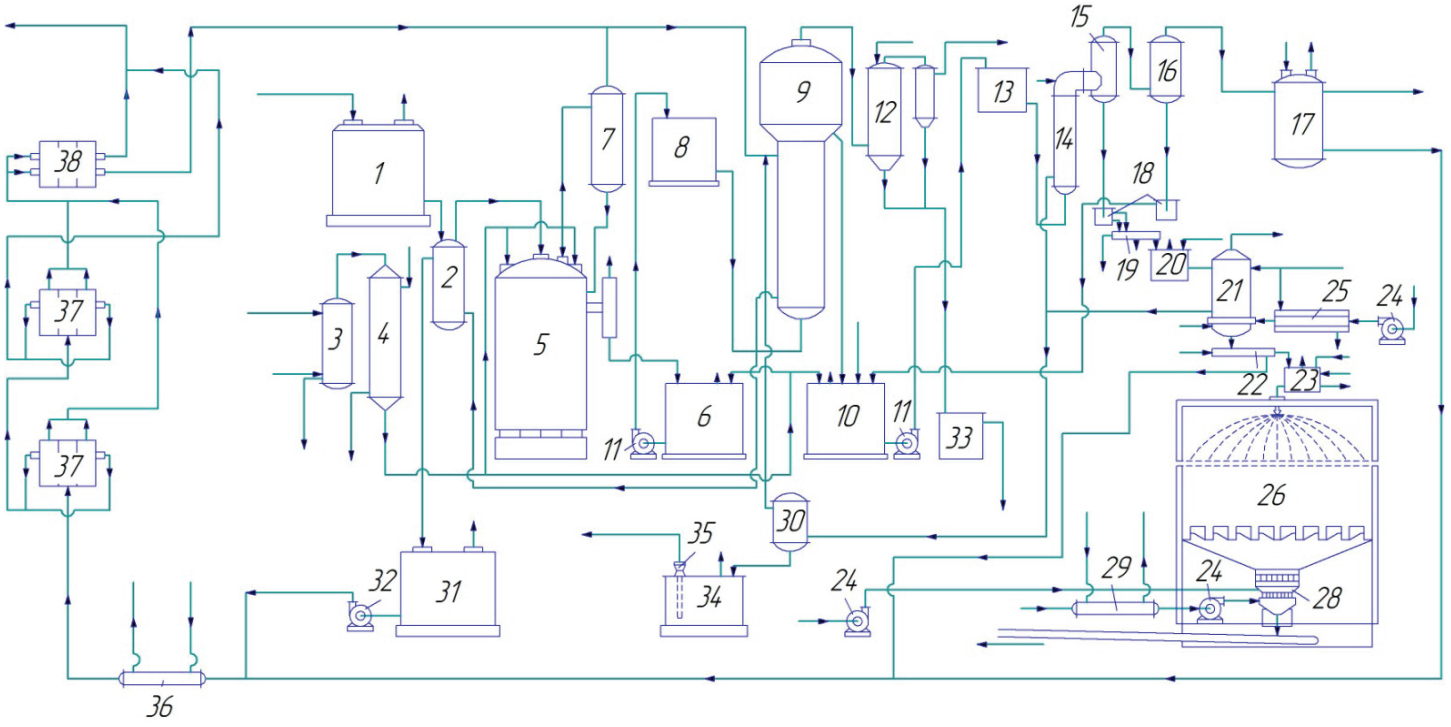

Рис. 6. Модернизированная технологическая схема производства нитрата аммония:

1 – напорный бак азотной кислоты; *2*, *4* – подогреватели азотной кислоты и аммиака соответственно: *3* – отделитель-испаритель жидкого аммиака; *5* – нейтрализатор ИТН; *6*, *10* – сборники для раствора аммиачной селитры; *7* – сепаратор; *8*, *13* – напорные баки для раствора аммиачной селитры; *9*, *14*, *21* – выпарные аппараты соответственно I, II и III ступеней; *11* – центробежные насосы; *12* – барометрический конденсатор смешения; *15*, *16* – сепараторы к выпарке II ступени; *17* – поверхностный конденсатор; *18* – гидравлический затвор; *19*, *22* – желобы; *20*, *23* – напорные баки для плава; *24* – вентилятор для воздуха; *25* – подогреватель воздуха; *26* – грануляционная башня; *27* – гранулятор; *28* – охладительный аппарат с двумя кипящими слоями; *29* – холодильник воздуха; *30*, *36* – расширитель и охладитель конденсата соответственно; *31* – сборник конденсата сокового пара; *32*, *35* – центробежный и погружной насосы соответственно; *33* – барометрический ящик; *34* – сборник парового конденсата; *37* – баромембранный аппарат; *38* – электродиализатор

Модернизация технологической схемы производства нитрата аммония проведена на стадии обработки конденсата сокового пара. Получаемый конденсат сокового пара после частичной нейтрализации поступает в охладитель конденсата *36*, где охлаждается водой до необходимой температуры применения той или иной пористой мембраны. Далее охлажденный конденсат сокового пара направляется в первый баромембранный (нанофильтрационный) аппарат *37*, где происходит его разделение на пермеат и ретентат.

Пермеат после первой стадии разделения, образованный в баромембранном (нанофильтрационном) аппарате *37*, поступает во второй баромембранный (нанофильтрационный) аппарат *37*, где происходит аналогичное разделение. Пермеат после второго баромембранного аппарта *37* используется в виде очищенной технической воды, обедненной растворенными компонентами и возвращаемой на стадии производства нитрата аммония.

Ретентат после первого и второго баромембранных аппаратов *37* направляется в электродиализатор *38* [16], в котором происходит разделение раствора, при этом концентрат возвращается в сепаратор *7* и выпарной аппарат I ступени *9* на повторное использование в процессе производства нитрата аммония. Дилюат поступает для дальнейшего использования в виде очищенной технической воды и также возвращается на стадии производства.

Заключение

1. Экспериментально исследованы кинетические характеристики при варьировании трансмембранного давления, плотности тока в процессе разделения водных и технологического растворов гальванических линий и производств минеральных удобрений, содержащих ионы NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-} и другие, при использовании нанофильтрационных мембран вида ОФАМ-К и ОПМН-П.

2. Модернизированы технологические схемы разделения промышленных растворов и сточных вод процесса цинкования и производства нитрата аммония с применением баромембранных и электробаромембранных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №19-38-90117).

Список литературы

1. Очистка производственных сточных вод / С. В. Яковлев, Я. А. Карелин, Ю. М. Ласков, Ю. В. Воронов. – М. : Стройиздат, 1985. – 336 с.

2. Очистка промышленных сточных вод : справочное издание : пер. с нем. / Под ред. Ф. В. Кармазинова. – СПб. : Новый журнал, 2012. – 384 с.

3. Очистка сточных вод гальванического цеха (на примере ООО ЭПО «Сигнал» г. Энгельс) / В. С. Чиркова, Н. А. Собгайда, И. Н. Алферов, Ф. О. Рзазаде // Вестн. Оренбургского гос. ун-та. – 2015. – № 10 (185). – С. 460 – 463.

4. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий республики Беларусь / В. Н. Марцуль, О. С. Залыгина, А. В. Лихачева, В. И. Романовский // Труды БГТУ. – 2013. – № 3. – С. 61 – 66.

5. Прожорина, Т. И. Возможность усовершенствования очистки сточных вод гальванического производства / Т. И. Прожорина, О. С. Бурлакова // Вестн. Воронежского гос. ун-та. Серия: География. Геоэкология. – 2006. – № 1. – С. 67 – 70.

6. Чуксин А. В. Методы анализа концентрации растворенных веществ в технологических растворах / А. В. Чуксин // Раздел Годового отчета АО «ТАГАТ» имени С. И. Лившица. – Тамбов, 2018. – 23 с.

7. Перспективы применения сточных вод ОАО «Минудобрения» / С. И. Нифталиев, И. В. Кузнецова, Ю. С. Перегудов [и др.] // Экология и промышленность России. – 2012. – № 5. – С. 36 – 39.

8. Водный кодекс РФ : Федер. закон от 03.06.2006 г. № 74-ФЗ. – Текст : электронный // Гарант : офиц. сайт. – URL : https://base.garant.ru/12147594/ (дата обращения: 23.04.2020).

9. Комплексная переработка сточных вод производства минеральных удобрений / А. А. Поворов, Л. В. Ерохина, В. Ф. Павлова [и др.] // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса : материалы Российских конф. с Междунар. участием, 19 – 25 мая 2008 г., Туапсе. – Краснодар, 2008. – С. 195 – 198.

10. Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений / С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким, Ю. М. Малявина // Хим. промышленность сегодня. – 2014. – № 7. – С. 52 – 56.

11. Модифицирование и применение нитросодержащих сточных вод производства минерального удобрения / С. И. Нифталиев, И. В. Кузнецова, О. А. Козадерова [и др.] // Экология и промышленность России. – 2012. – № 7. – С. 28 – 31.

12. Зинюков, Ю. М. Структурно-иерархическая модель природно-технической экосистемы «ОАО «Минудобрения» – природная среда» / Ю. М. Зинюков // Вестн. Воронежского ун-та. Серия: Геология. – 2001. – № 12. – С. 190 – 197.

13. Комплексная электродиализная технология переработки конденсата сокового пара производства аммиачной селитры / В. И. Заболоцкий, В. Ф. Письменский, С. И. Етеревскова [и др.] // Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса : материалы Российских конф. с Междунар. участием, 19 – 25 мая 2008 г., Туапсе. – Краснодар, 2008. – С. 109 – 111.

14. Сравнительное исследование методов разделения технологических растворов и сточных вод гальванических производств / О. А. Ковалева, С. И. Лазарев, Д. Н. Коновалов, С. В. Ковалев // Вестн. технологического ун-та. – 2018. – Т. 21, № 5. – С. 58 – 63.

15. Вольт-амперные и омические характеристики электромембранной очистки гальванических стоков от ионов NH_4^+, Zn^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} / Д. Н. Коновалов, С. В. Ковалев, С. И. Лазарев [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2019. – Т. 25, № 4. – С. 612 – 621. doi: 10.17277/vestnik.2019.04.pp.612-621

16. Ким, К. Б. Электродиализ аммоний- и нитратсодержащих водных растворов : дис. … канд. техн. наук : 02.00.05 / Ким Ксения Борисовна. – Воронеж, 2016. – 140 с.

Experimental Studies of the Kinetic Characteristics of Nano-Filtration Membranes in Separation of Industrial Solutions of the Zinc Processing and Production of Ammonium Nitrate

D. N. Konovalov, S. I. Lazarev, S. V. Kovalev, P. Lua,
E. I. Gorelova, O. A. Kovaleva, M. I. Mikhailin, A. A. Levin

Department of Mechanics and Engineering Graphics, geometry@mail.nnn.tstu.ru; TSTU, Tambov, Russia

Keywords: membrane; separation; solution; transmembrane pressure; specific output stream.

Abstract: The analysis of technological and industrial solutions, wastewater of galvanic lines and production of ammonium nitrate is presented. It was noted that the component composition of ions in technological solutions and wastewater can vary in production at a predetermined interval throughout the year. Studies on the electron-filtration separation of technological solutions of the galvanizing process and the production of ammonium nitrate have shown that the specific output stream for the cathode and anode membranes, the retention coefficient depend on the direct current density applied to the electro-membrane system, and the transmembrane pressure. Based on the experiments performed and the data obtained on this with respect to the retention coefficient, specific output stream through the nanofiltration membranes under study, modernized technological schemes for the separation of technological solutions and wastewater (applying protective coatings and production of ammonium nitrate) using baromembrane and electro-membrane technologies are proposed.

References

1. Yakovlev S.V., Karelin Ya.A., Laskov Yu.M, Voronov Yu.V. *Ochistka proizvodstvennykh stochnykh vod* [Treatment of industrial wastewater], Moscow: Stroyizdat, 1985, 336 p. (In Russ.)

2. Karmazinov F. V. [Ed.] *Ochistka promyshlennykh stochnykh vod: spravochnoye izdaniye* [Industrial wastewater treatment: reference edition], St. Petersburg: Novyy zhurnal, 2012, 384 p. (In Russ.)

3. Chirkova V.S., Sobgayda N.A., Alferov I.N., Rzazade F.O. [Wastewater treatment of the galvanic plant (for example, OOO EPO “Signal” Engels)], *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Orenburg State University], 2015, no. 10 (185), pp. 460 – 463. (In Russ., abstract in Eng.)

4. Martsul' V.N., Zalygina O.S., Likhacheva A.V., Romanovskiy V.I. [Wastewater treatment of galvanic shops of enterprises of the Republic of Belarus], *Trudy BGTU* [Trudy BSTU], 2013, no. 3, pp. 61-66. (In Russ.)

5. Prozhorina T.I., Burlakova O.S. [The possibility of improving wastewater treatment of galvanic production], *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geografiya. Geoekologiya* [Bulletin of the Voronezh State University. Series: Geography. Geoecology], 2006, no. 1, pp. 67-70. (In Russ., abstract in Eng.)

6. Chuksin A.V. [Methods of analysis of the concentration of dissolved substances in technological solutions], Section of TAGAT imeni S. I. Livshitsa, Tambov, 2018, 23 p. (In Russ.)

7. Niftaliyev S.I., Kuznetsova I.V., Peregudov Yu.S., Okshin V.V., Mel'nik A.V. [Prospects for the use of wastewater from OJSC Mineral Fertilizers], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2012, no. 5, pp. 36-39. (In Russ.)

8. https://base.garant.ru/12147594/ (accessed 23 April 2020).

9. Povorov A.A., Yerokhina L.V., Pavlova V.F. [et al.] *Ionnyy perenos v organicheskikh i neorganicheskikh membranakh. Elektromembrannyye tekhnologii na baze fundamental'nykh issledovaniy yavleniy perenosa* [Ion transport in organic and inorganic membranes. Electro-membrane technologies based on fundamental research on transport phenomena], Proceedings of the Russian Conferences with International Participation, 19 - 25 May, 2008, Tuapse, Krasnodar, 2008, pp. 195-198. (In Russ.)

10. Niftaliyev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Malyavina Yu.M. [Electrodialysis in the treatment of nitrogen-containing wastewater of the enterprise for the production

of mineral fertilizers], *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2014, no. 7, pp. 52-56. (In Russ., abstract in Eng.)

11. Niftaliyev S.I., Kuznetsova I.V., Kozaderova O.A., Okshin V.V., Klokov G.V., Mel'nik A.V. [Modification and use of nitrous-containing wastewater from the production of mineral fertilizers], *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and industry of Russia], 2012, no. 7, pp. 28-31. (In Russ.)

12. Zinyukov Yu.M. [Structural and hierarchical model of the natural and technical ecosystem "Mineral Fertilizers OJSC - environment"], *Vestnik Voronezhskogo universiteta. Seriya: Geologiya* [Bulletin of the University of Voronezh. Series: Geology], 2001, no. 12, pp. 190-197. (In Russ.)

13. Zabolotskiy V.I., Pis'menskiy V.F., Yeterevskova S.I. [et al.] *Ionnyy perenos v organicheskikh i neorganicheskikh membranakh. Elektromembrannyye tekhnologii na baze fundamental'nykh issledovaniy yavleniy perenosa* [Ion transport in organic and inorganic membranes. Electro-membrane technologies based on fundamental research on transport phenomena], Proceedings of the Russian Conferences with International Participation, 19 - 25 May, 2008, Tuapse, Krasnodar, 2008, pp. 109-111. (In Russ.)

14. Kovaleva O.A., Lazarev S.I., Konovalov D.N., Kovalev S.V. [A comparative study of methods for the separation of technological solutions and wastewater from galvanic industries], *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2018, vol. 21, no. 5, pp. 58-63. (In Russ., abstract in Eng.)

15. Konovalov D.N., Kovalev S.V., Lazarev S.I., Lua P., Bernatskiy P.N., Prokhorenkov V.D. [Current-voltage and ohmic characteristics of the electro-membrane treatment of galvanic effluents from ions NH_4^+, Zn^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2019, vol. 25, no. 4, pp. 612-621, doi: 10.17277/vestnik.2019.04.pp.612-621 (In Russ., abstract in Eng.)

16. Kim K.B. *PhD Dissertation* (*Technical*), Voronezh, 2016, 140 p. (In Russ.).

Experimentelle Studien der kinetischen Eigenschaften der Nanofiltrationsmembranen bei der Trennung der industriellen Verzinkungslösungen und Herstellung von Ammoniumnitrat

Zusammenfassung: Es ist die Analyse von technologischen und industriellen Lösungen, Abwasser von galvanischen Leitungen und Produktion von Ammoniumnitrat vorgestellt. Es wird darauf hingewiesen, dass die Komponentenzusammensetzung von Ionen in technologischen Lösungen und Abwasser in der Produktion in einem bestimmten Intervall während des Jahres variieren kann. Studien zur Elektronenfiltrationstrennung technologischer Lösungen des Verzinkungsprozesses und zur Herstellung von Ammoniumnitrat haben gezeigt, dass der spezifische Ausgangsstrom für die Kathoden- und Anodenmembranen, der Retentionskoeffizient von der an das Elektromembransystem angelegten Gleichstromdichte und dem Transmembrandruck abhängen. Auf der Grundlage der durchgeführten Experimente und der dazu erhaltenen Daten bezüglich des Retentionskoeffizienten und des spezifischen Ausgangsstroms durch die untersuchten Nanofiltrationsmembranen sind modernisierte technologische Schemata zur Trennung von technologischen Lösungen und Abwasser (Aufbringen von Schutzbeschichtungen und Herstellung von Ammoniumnitrat) unter Verwendung von Baromembran- und Elektromembrantechnologien vorgeschlagen.

Études expérimentales sur les caractéristiques cinétiques des membranes de filtration lors de la séparation des solutions industrielles du processus de la galvanisation et de la production de nitrate d'ammonium

Résumé: Est présentée une analyse des solutions technologiques et industriels, des eaux usées des lignes galvaniques et de la production de nitrate d'ammonium. Est noté que la composition des ions dans les solutions technologiques et les eaux usées peut varier au cours de la production dans un intervalle donné pendant une année. Les études sur la division électronanofractionnelle des solutions technologiques du processus de la galvanisation et de la production de nitrate d'ammonium ont montré que la masse volumique d'un flux de sortie pour les membrane cathodiques et anodiques, le coefficient de la détention dépend de la densité du courant électrique appliqué, de la pression transmembranaire. A la base des expériences sont proposés des schemas technologiques de la séparation des solutions technologiques et des eaux uses.

Авторы: ***Коновалов Дмитрий Николаевич*** **–** аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; ***Лазарев Сергей Иванович*** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика»; ***Ковалев Сергей Владимирович*** **–** доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Механика и инженерная графика»; ***Луа Пепе*** **–** аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; ***Горелова Елена Игоревна*** – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; ***Ковалева Ольга Александровна*** – доктор технических наук, доцент кафедры «Механика и инженерная графика»; ***Михайлин Максим Игоревич*** – магистрант; ***Левин Александр Александрович*** – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

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