

ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ И ПРОНИЦАЕМЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ ОТ ИОНОВ Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-}

С. И. Лазарев, А. А. Левин, С. В. Ковалев,
М. И. Михайлин, В. Ю. Рыжкин, Т. А. Хромова

*Кафедра «Механика и инженерная графика»,
mig@tstu.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия*

Ключевые слова: гальванические стоки; мембрана; плотность тока; разделение; раствор; трансмембранное давление.

Аннотация: Приведен анализ литературных данных по вольтамперным характеристикам (ВАХ) и проницаемости электромембранных систем при обработке технологических растворов различных производств. Отмечено, что недостаточно исследованными являются электромембранные системы, содержащие пористые полупроницаемые полимерные мембраны. Представлены результаты экспериментальных исследований по ВАХ мембранной системы, оснащенной прианодными и прикатодными мембранами УАМ-100, МГА-95 при разделении модельного растворов, содержащих ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} . Показано, что при исследовании мембранных систем, оснащенных пористыми мембранами, под действием напряжения и трансмембранного давления в результате обработки модельного раствора отмечается два характерных периода на ВАХ (запредельный режим, интенсивный электроосмотический перенос).

В данной статье сделан акцент на перспективность применения электробаромембранных процессов, а точнее электроультрафильтрации, где в качестве пористых мембран применяются ультрафильтрационные. Здесь основные движущие силы – разница электрических потенциалов и трансмембранное давление. В связи с этими особенностями, цель работы – исследование и анализ вольтамперных и проницаемых характеристик электробаромембранных систем при разделении растворов, содержащих ионы Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} .

Жидкости с содержанием компонентов неорганических солей в технологических растворах реальных промышленных предприятий встречаются в процессах нанесения гальванопокрытий.

Анализ литературных данных по вольтамперным характеристикам (ВАХ) электромембранных систем при обработке технологических растворов различных производств представлен в работах [1 – 7]. В работе [1] дан анализ анионообменных систем со слабокислыми натриевыми солями, которые проявляют различное поведение при изучении ВАХ как для многокомпонентных систем с многостадийными электрохимическими реакциями. В литературе [2] исследованы хронопотенциограммы и ВАХ катионообменных мембран, а также размеры электроконвективных вихрей. Использовались коммерческие мембраны МК-40 и модифицированные мембраны МК-40МОД. Модификация проводилась путем покры-

тия гетерогенной мембраны МК-40 тонкой гомогенной пленкой сульфированного фторполимера МФ-4СК, аналогичного материалу Нафион. Поверхностный слой модифицированной мембраны электрически однороден, однако он обладает значительной волнистостью и сравнительно более однороден и гидрофобнее, чем мембрана МК-40. Показано, что модифицированная мембрана МК-40МОД способствует более интенсивной электроконвекции во всех исследуемых растворах по сравнению с мембраной МК-40.

Благодаря возможности расщепления стационарного потенциала на его составляющие биполярная мембранная хронопотенциометрия является полезным инструментом для улучшения и проектирования биполярных мембранных слоев с пониженным общим электрическим потенциалом [3]. Авторами работы даны теоретические оценки по хронопотенциометрии для мембран в широком диапазоне концентраций исследуемых жидкостей

Вольтамперная характеристика анионообменной мембраны в амфолитсодержащих растворах может существенно отличаться от таковой в растворах сильных электролитов, таких как NaCl, которые не вступают в реакции протонирования – депротонирования [4]. Действительно, амфолиты могут находиться в различных формах в зависимости от локального pH: доля двукратно и трехкратно заряженных анионов увеличивается с увеличением pH для рассматриваемых растворов амфолитов.

В источнике [5] обсуждается актуальная тема получения новых фундаментальных знаний и убедительного доказательства теории электроконвекции. Авторами предлагается следующий подход: исследовать точное описание поверхности раздела ионообменных мембран в соответствии с заданной характеристикой морфологии поверхности. Для иллюстрации методики проведены первые эксперименты по импринтингу волнистости на катионообменной мембране. Такие мембраны могут быть получены путем заливки раствора на кремниевую обработанную мастер-пластину с рисунком, вытравленным на поверхности фотолитографией. Используя предварительные операции, можно систематически варьировать волнообразный рисунок на мембране. С увеличением глубины от 0 до 70 м, длина плато уменьшается до 20 %, тогда как предельная плотность тока остается постоянной. Теория электроконвекции Рубинштейна предсказывает также укорочение длины плато с введением волнистой поверхности.

В работе [6] приведены итоги исследования зависимостей «ток – напряжение» как для катионообменной мембраны Neosepta CMX, так и для анионообменной. Все кривые имеют сходные отличительные черты. При низкой плотности тока существует линейная зависимость между плотностью тока и падением напряжения. По мере увеличения плотности тока концентрационная поляризация становится более выраженной, достигается предельная плотность тока и наблюдается плато тока. Авторами работы не удалось установить никакой разницы в поведении диссоциации воды между двумя типами мембран. Однако было выяснено, что число переноса коионов существенно не изменяется в исследуемом диапазоне токов. Это указывает на то, что потеря пермселективности не может быть ответственна за сверхлимитный ток, и означает следующее – в области сверхлимитного тока практически весь ток переносится противоионами соли для двух исследуемых мембран.

В литературе [7] сделан следующий вывод: модель мембраны с узкими порами, основанная на предположении, что мембранная матрица несет фиксированные заряды и подвижные противоионы, однородно распределенные по поперечному сечению узких пор тепловыми движениями ионов, может быть использована для рационализации неомической $I-U$ характеристики мембран, несущих одиночные узкие конические поры.

Проведенный анализ литературных данных не выявил исследования в области процессов электробаромембранного разделения растворов, что говорит о новизне исследований.

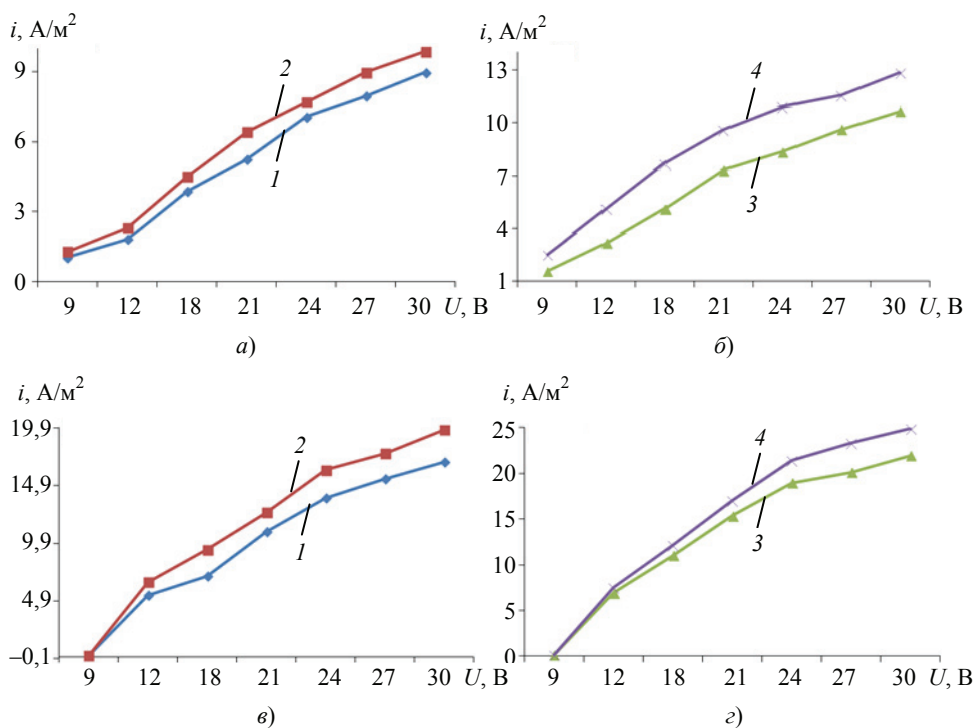
Вольтамперные характеристики мембранной системы, оснащенной прианодными МГА-95, УАМ-100 и прикатодными МГА-95, УАМ-100 мембранами при разделении водного раствора (сульфат железа + сульфат магния), показаны на рис. 1.

Экспериментальные исследования мембранных систем, оснащенных прианодными и прикатодными мембранами МГА-95, УАМ-100 (см. рис. 1), в зависимости от напряжения и трансмембранного давления выявили, что для модельного раствора (сульфат железа + сульфат магния) отмечаются два характерных периода на ВАХ (запредельный режим, интенсивный электроосмотический перенос. Показано, что с ростом трансмембранного давления ВАХ мембранных систем увеличиваются, что связано с процессом дросселирования раствора в электробаромембранном аппарате (см. рис. 1).

Проницаемые характеристики мембран рассчитывались по формуле для определения удельного выходного потока исследуемых серий мембран МГА-95 и УАМ-100

$$J = \frac{V}{F\tau},$$

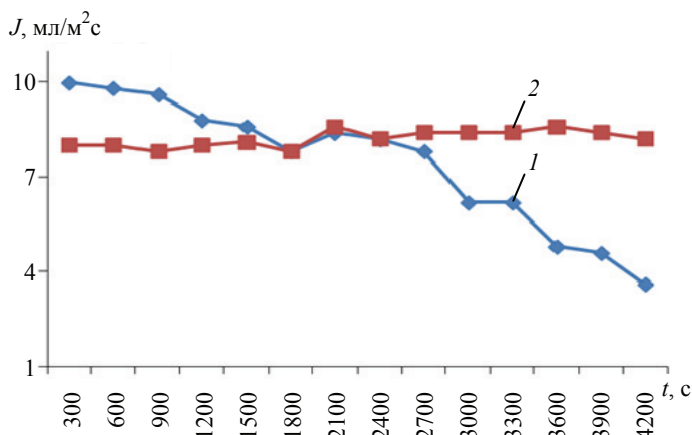
где V – объем пермеата, мл; F – площадь разделения мембраны, м²; τ – время эксперимента, с.



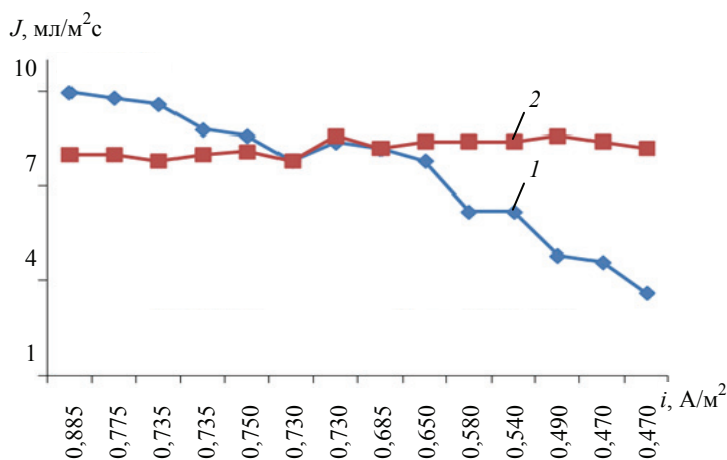
**Рис. 1. Зависимости ВАХ мембранных систем, оснащенных прианодными и прикатодными мембранами МГА-95 (а, б) и УАМ-100 (в, з) при разделении водного раствора, содержащего сульфат железа ($c = 0,3 \text{ кг/м}^3$) и сульфат магния ($c = 0,68 \text{ кг/м}^3$), от трансмембранного давления P , МПа:
1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,8; 4 – 1,2**

Для кривых, представленных на рис. 2, отмечается снижение проницаемости прианодной мембраны от времени проведения эксперимента при падении плотности тока, а для прикатодной – наоборот, увеличение.

Это связано со снижением и увеличением рН прианодного и прикатодного пермеата соответственно, а также осадкообразованием соединений железа (рис. 3, б – видны отложения (загрязненная поверхность) в отличие от рис. 3, а – чистая поверхность). Аналогичные рассуждения касаются прианодной МГА-95 (рис. 3, в) и прикатодной МГА-95 (рис. 3, г) мембран, но наблюдается существенное отличие – слой отложений на прикатодной мембране МГА-95 (рис. 3, г) более плотный. Это связано с тем, что обратнoосмотические мембраны имеют меньший диаметр пор по сравнению с ультрафильтрационными.



а)



б)

Рис. 2. Зависимости удельного потока для прианодной (1) и прикатодной УАМ-100 (2) мембран, при разделении водного раствора, содержащего сульфат железа ($c = 0,3 \text{ кг/м}^3$) и сульфат магния ($c = 0,68 \text{ кг/м}^3$), при постоянном трансмембранном давлении $P = 0,6 \text{ МПа}$ от времени проведения эксперимента (а) и при падении плотности тока (б)

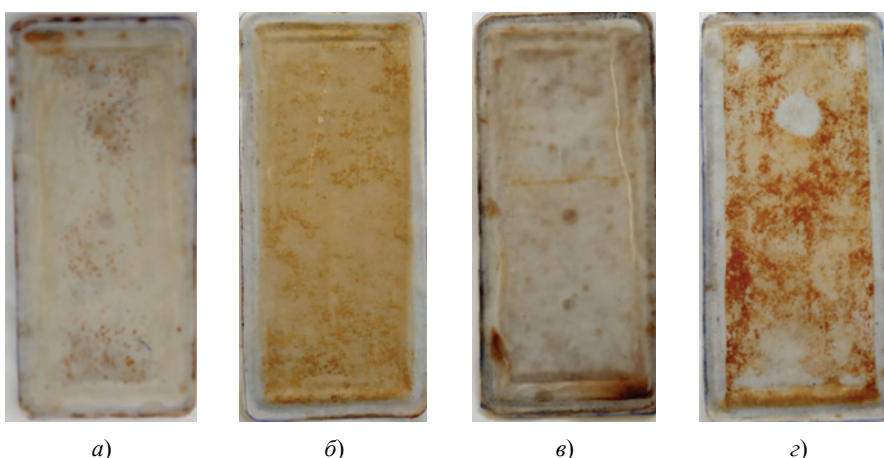


Рис. 3. Отработанные прианодные УАМ-100 (а), МГА-95 (в) и прикатодные УАМ-100 (б), МГА-95 (г) мембраны, после разделения водного раствора, содержащего сульфат железа ($c = 0,3 \text{ кг/м}^3$) и сульфат магния ($c = 0,68 \text{ кг/м}^3$) при постоянном трансмембранном давлении $P = 0,6 \text{ МПа}$ и времени проведения эксперимента $t = 4200 \text{ с}$

Заключение

В работе проведены экспериментальные исследования по электрогиперфильтрации и электроультрафильтрации, которые показали свою перспективность при оценке ВАХ мембранных систем и проницаемости пористых мембран. Показано, что в результате разделения на поверхности прикатодных обратноосмотических, ультрафильтрационных мембран наблюдаются отложения соединений железа в отличие от прианодных мембран этого же типа. Отмечено, что форма ВАХ мембранной системы характеризуется двумя периодами (запредельный режим, интенсивный электроосмотический перенос).

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

Список литературы

1. Transport of Weak-Electrolyte Anions Through Anion Exchange Membranes - Current-Voltage Characteristics / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly // Journal of Membrane Science. – 2001. – Vol. 189, No. 1. – P. 129 – 140. doi: 10.1016/S0376-7388(01)00405-7
2. Impact of Heterogeneous Cation-Exchange Membrane Surface Modification on Chronopotentiometric and Current-Voltage Characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ Solutions / V. V. Gil, M. A. Andreeva, N. D. Pismenskaya [et al.] // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 281. – P. 472 – 485. doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.195
3. Chronopotentiometry for the Advanced Current-Voltage Characterisation of Bipolar Membranes / F. G. Wilhelm, N. F. A. Van Der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2001. – Vol. 502, No. 1-2. – P. 152 – 166.
4. Effect of Ampholyte Nature on Current-Voltage Characteristic of Anion-Exchange Membrane / E. D. Melnikova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko // Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 285. – P. 185 – 191. doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.186

5. Ibanez, R. Role of Membrane Surface in Concentration Polarization at Cation Exchange Membranes / R. Ibanez, D. F. Stamatialis, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 239, No. 1. – P. 119 – 128. doi: 10.1016/j.memsci.2003.12.032

6. Krol, J. J. Concentration Polarization with Monopolar Ion Exchange Membranes: Current–Voltage Curves and Water Dissociation / J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – Vol. 162, No. 1-2. – P. 145 – 154. doi: 10.1016/S0376-7388(99)00133-7

7. Woermann. D. Analysis of Non-Ohmic Electrical Current-Voltage Characteristic of Membranes Carrying a Single Track-Etched Conical Pore / D. Woermann // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2002. – Vol. 194, No. 4. – P. 458 – 462. doi: 10.1016/S0168-583X(02)00956-4

Voltamper and Permeable Characteristics of Electrobaro-Membrane Purification of Galvanic Wastes from Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} Ions

S. I. Lazarev, A. A. Levin, S. V. Kovalev,
M. I. Mikhailin, V. Yu. Ryzhkin, T. A. Khromova

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

Keywords: galvanic drains; membrane; current density; separation; solution; transmembrane pressure.

Abstract: The analysis of literature data on current-voltage characteristics (CVCs) and permeability of electromembrane systems in the processing of technological solutions of various industries is given. It is noted that electromembrane systems containing porous semi-permeable polymer membranes are insufficiently studied. The results of experimental studies on the CVCs of a membrane system equipped with an anode UAM-100, MGA-95 and near-cathode UAM-100, MGA-95 membranes during the separation of a model solution containing Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} ions are presented. It is shown that in the study of membrane systems equipped with porous membranes, under the action of voltage and transmembrane pressure, as a result of the treatment of the model solution, two characteristic periods are noted on the CVCs (out-of-limit mode, intense electroosmotic transfer).

References

1. Pismenskaya N., Nikonenko V., Auclair B., Pourcelly G. Transport of Weak-Electrolyte Anions Through Anion Exchange Membranes - Current-Voltage Characteristics, *Journal of Membrane Science*, 2001, vol. 189, no. 1, pp. 129-140, doi: 10.1016/S0376-7388(01)00405-7

2. Gil V.V., Andreeva M.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Jansezian L., Larchet C., Dammak L., Han J. Impact of Heterogeneous Cation-Exchange Membrane Surface Modification on Chronopotentiometric and Current-Voltage Characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ Solutions, *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 281, pp. 472-485, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.195

3. Wilhelm F.G., Van Der Vegt N.F.A., Wessling M., Strathmann H. Chronopotentiometry for the Advanced Current-Voltage Characterisation of Bipolar Membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 502, no. 1-2, pp. 152-166.

4. Melnikova E.D., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Bazinet L., Mikhaylin S. Effect of Ampholyte Nature on Current-Voltage Characteristic of Anion-Exchange Membrane, *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 285, pp. 185-191, doi: 10.1016/j.electacta.2018.07.186

5. Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. Role of Membrane Surface in Concentration Polarization at Cation Exchange Membranes, *Journal of Membrane Science*, 2004, vol. 239, no. 1, pp. 119-128, doi: 10.1016/j.memsci.2003.12.032

6. Krol J.J., Wessling M., Strathmann H. Concentration Polarization with Monopolar Ion Exchange Membranes: Current-Voltage Curves and Water Dissociation, *Journal of Membrane Science*, 1999, vol. 162, no. 1-2, pp. 145-154, doi: 10.1016/S0376-7388(99)00133-7

7. Woermann D. Analysis of Non-Ohmic Electrical Current-Voltage Characteristic of Membranes Carrying a Single Track-Etched Conical Pore, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2002, vol. 194, no. 4, pp. 458-462, doi: 10.1016/S0168-583X(02)00956-4

Voltampere und durchlässige Eigenschaften der Elektro-Bar-Membran-Reinigung der galvanischen Abwässer von Ionen Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-}

Zusammenfassung: Es ist die Analyse der Literaturdaten zu den Voltamperecharakteristiken (VAC) und der Permeabilität von Elektromembransystemen bei der Verarbeitung von technologischen Lösungen verschiedener Produktionen durchgeführt. Es ist festgestellt, dass Elektromembransysteme, die poröse semipermeable Polymermembranen enthalten, nicht ausreichend erforscht sind. Die Ergebnisse experimenteller Studien zur V-A-Charakteristik eines Membransystems, das mit den Membranen UAM-100, MGA-95 und UAM-100, MGA-95 in der Nähe der Anode während der Trennung einer Modelllösung mit Ionen Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} ausgestattet ist, sind vorgestellt. Es ist gezeigt, dass bei der Untersuchung von Membransystemen, die mit porösen Membranen ausgestattet sind, unter Einwirkung von Spannung und Transmembrandruck infolge der Behandlung der Modelllösung zwei charakteristische Perioden auf der V-A-Charakteristik beobachtet werden (transzendentes Regime, intensiver elektroosmotischer Transfer).

Caractéristiques voltamétriques et perméables du nettoyage d'électrobaromembrane des drainages galvaniques à partir des ions Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-}

Résumé: Est effectuée une analyse des données des sources littéraires sur les caractéristiques voltamétriques (CVM) et la perméabilité des systèmes électromembranaires lors de l'utilisation des solutions technologiques de différentes productions. Est noté que les systèmes électromembranaires contenant des membranes

polymères semi-perméables poreuses sont peu étudiés. Sont présentés les résultats des études expérimentales sur le système de membrane CVM, équipé de membranes UAM-100 à l'anode, MGA-95 et UAM-100 à catode, MGA-95 lors de la séparation d'une solution modèle contenant des ions Mg^{2+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} . Est démontré que dans l'étude des systèmes membranaires équipés de membranes poreuses, sous l'influence de la tension et de la pression transmémbranaire résultant du traitement de la solution modèle il existe deux périodes caractéristiques sur la CVM (régime excessif, transfert électro-osmotique intense).

Авторы: *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика»; *Левин Александр Александрович* – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; *Ковалев Сергей Владимирович* – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры «Механика и инженерная графика»; *Михайлин Максим Игоревич* – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; *Рыжкин Владимир Юрьевич* – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика»; *Хромова Татьяна Александровна* – аспирант кафедры «Механика и инженерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технологические процессы, аппараты и технологическая безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.