

## АППАРАТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

М. С. Гессен<sup>1</sup>, К. В. Шестаков<sup>2</sup>✉, С. И. Лазарев<sup>2</sup>, О. В. Долгова<sup>3</sup>

*Сервисная компания ООО «АЭРЕМ» (1), Москва, Россия;  
кафедры: «Механика и инженерная графика» (2), shestakov.kv@mail.tstu.ru;  
«Природопользование и защита окружающей среды» (3),  
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

**Ключевые слова:** аппарат; мембрана; очистка; сточные воды; технологическая схема; электродиализ.

**Аннотация:** Разработаны новая лабораторная электродиализная установки и технологическая схема очистной линии на ее основе, проведена серия экспериментальных исследований по очистке модельных многокомпонентных растворов, аналогичных реальным стокам производства печатных плат. Установлено, что характер полученных зависимостей конечных концентраций  $C_k$  ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в камерах обессоливания, нормированных к их исходным концентрациям  $C_{\text{исх}}$ , от времени для обоих типов ионов идентичен, несмотря на немного большую скорость очистки от  $\text{NH}_4^+$  при плотности тока  $20 \text{ А/м}^2$ . Отмечено, что представленная технологическая схема очистных сооружений обеспечивает эффективное селективное удаление ионов, стабильное достижение требуемых показателей качества очищенной воды при минимальных эксплуатационных затратах, простоту модульной интеграции в существующие линии водоподготовки, позволяет существенно снизить расход реагентов и электроэнергии по сравнению с традиционными методами.

---

### Введение

Исследования в области электродиализа (ЭД) сегодня имеют высокую практическую и экономическую актуальность для промышленности, что обеспечивается рядом факторов [1 – 3]. *Во-первых*, промышленные предприятия сталкиваются с необходимостью повторного использования воды и соответствия строгим экологическим нормам. Электродиализ эффективно удаляет соли, ионы тяжелых металлов и ряд органических соединений, позволяя снизить объем сбросов и подготовить воду для технологического повторного использования. *Во-вторых*, при некоторых режимах работы, особенно при низкой солёности, ЭД потребляет меньше энергии, чем осмотические методы, а имеющиеся мембраны и аппаратурное оформление систем улучшают пропускную способность и долговечность, снижая эксплуатационные расходы. Кроме того, современное исполнение электродиализаторов позволяет интегрировать технологию в существующие производства, адаптировать процесс под меняющийся состав стоков и требуемые параметры продукта.

К практическим задачам, которые решает ЭД на производстве, можно отнести опреснение низкосолевых или слабоопреснённых вод и доочистку после обратного осмоса, обессоливание и концентрацию сточных вод, обеспечение малоотходного производства и водооборота, производство и регенерацию кислот

и щелочей, обессоливание и деминерализацию в пищевой и молочной промышленности, выделение ионов ценных металлов и др. [4 – 7]. Для повышения эффективности применения ЭД при решении данных задач требуется постоянное проведение теоретических и прикладных исследований, которые должны не только уточнять фундаментальные механизмы и закономерности ионного транспорта и деградации материалов, но и обеспечивать перенос этих знаний в практические решения в виде новых мембран и конструкций аппаратов, оптимизированных режимов работы, алгоритмов управления и методов предотвращения быстрого загрязнения мембран.

*Цель работы* – проведение теоретических и прикладных исследований в области аппаратно-технологического оформления электродиализной очистки сточных вод производства печатных плат. Для достижения поставленной цели решен ряд задач, включая разработку новой лабораторной электродиализной установки и технологической схемы очистной линии на ее основе, проведение серии экспериментальных исследований по очистке модельных многокомпонентных растворов, аналогичных реальным стокам производства печатных плат.

### Экспериментальная часть

На рисунке 1 показана трехмерная визуализация разработанной лабораторной установки, которая использовалась для проведения экспериментальных исследований электродиализного разделения растворов. Следует отметить ряд упрощений из-за сложности установки и большого количества составных частей. Например, отсутствуют провода для соединения модуля управления и датчиков, выпускные краны и ПК.

Разработанная установка состоит из четырех независимых линий циркуляции разделяемых растворов. Изначально в емкости с рабочими растворами 1 заливают исходные растворы, откуда посредством насосов 2 через регулирующие краны 3, датчики давления 4 и расхода жидкости 5, комбинированные датчики температуры и TDS 6 они поступают в электродиализную разделительную ячейку 7. Сама ячейка (рис. 2, а) состоит из анионо- и катионообменных мембран (рис. 2, б), которые вместе с межмембранными прокладками (рис. 2, в) поочередно расположены между прижимных плит с электродами и входными/выходными штуцерами для подключения линий циркуляции растворов. После процесса разделения соответствующие растворы протекают через выпускные краны, откуда небольшая часть раствора забирается в качестве экспериментальных образцов, а остальная – возвращается в емкость 1. С помощью модуля управления 8 осуществляется мониторинг и сбор данных со всех датчиков, а также передача полученной информации на ПК. Электрический ток на электроды разделительной ячейки 7 подается от лабораторного источника питания 9, а питание насосов 2 осуществляется блоком питания 10. Все компоненты линий циркуляции растворов соединены силиконовыми трубками 11.

В качестве объектов исследования выбраны гетерогенные ионообменные мембраны марок МА-41 и МК-40 (ООО «ИП Щекиноазот», Россия) и модельный многокомпонентный водный раствор, содержащий  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$  по  $50 \text{ мг/дм}^3$  каждый.

Перед непосредственным проведением экспериментов проведены мероприятия по подготовке мембран МА-41 и МК-40 к работе (кондиционирование). Для этого лист мембраны каждого типа погружали в емкость с раствором  $\text{NaCl}$  концентрацией  $0,6 \text{ моль/л}$  в темное место на  $12 \dots 24 \text{ ч}$  для активизации.

Далее из листов набухших и активированных мембран вырезали необходимое количество образцов размером  $120 \times 120 \text{ мм}$  с закругленными углами и площадью  $0,0142 \text{ м}^2$  (см. рис. 2, б). Затем их непосредственно собирали в разделительную ячейку, строго соблюдая требуемую последовательность при чередовании ионообменных мембран и межмембранных прокладок.

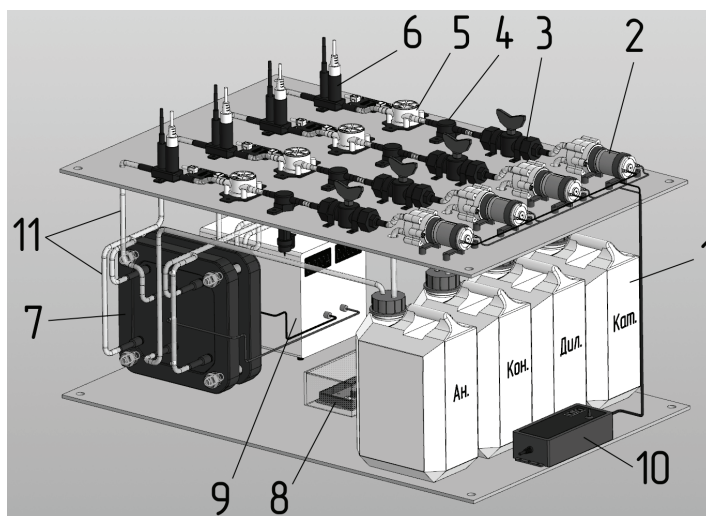


Рис. 1. Экспериментальная электродиализная установка

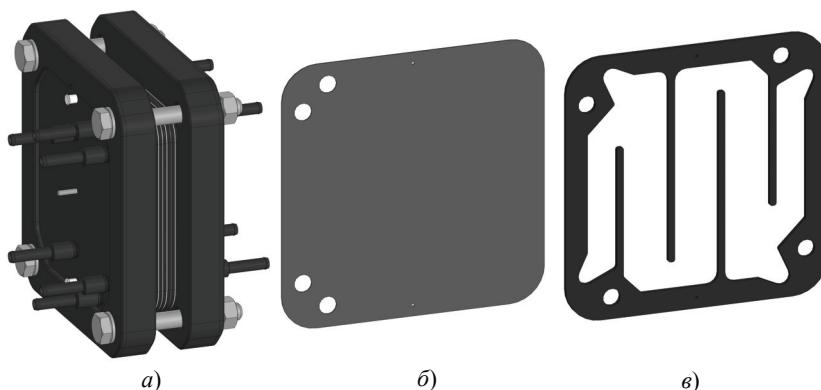


Рис. 2. Разделительная ячейка (а), ионообменная мембрана (б) и межмембранная прокладка (в)

Рабочие параметры для проведения исследований выбраны следующие. Продолжительность каждого эксперимента составила 60 мин; сбор образцов для анализа проводили каждые 10 мин; рабочее давление, создаваемое насосами, варьировалось в диапазоне 0,1...0,3 МПа; плотность тока – 10 и 20 А/м<sup>2</sup>. Все эксперименты проводились при температуре 20 °С.

В рамках работы для определения концентрации целевых веществ в растворах использовался иономер ИТАН («НПП Томьаналит», Россия) с ионоselectивными электродами ЭЛИС-121 NH<sub>4</sub> и ЭЛИС-131 Cu.

После проведения всех экспериментов и анализа концентраций целевых веществ во всех образцах была осуществлена оценка степени очистки (СО) путем расчета значений конечной концентрации ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup>, нормированной к исходной.

### Результаты и обсуждение

В результате проведения серии экспериментальных исследований получены зависимости конечных концентраций  $C_k$  ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в камерах обессоливания, нормированных к их исходным концентрациям  $C_{исх}$ , от времени в процессе элек-

тродиализной очистки (рис. 3). Установлено, что электродиализная очистка исследуемого многокомпонентного раствора от ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в течение часа при плотности тока  $10 \text{ A/m}^2$  позволила достичь практически одинаковых значений  $\text{CO}$  в 80,5 и 80,7 % соответственно (значения  $C_{\text{к}}/C_{\text{исх}}$  – 0,195 и 0,193). Характер кривых полученных зависимостей от времени для обоих типов ионов идентичен. Достигнутая степень очистки является в относительной степени значительной, но не максимально возможной, что обусловлено рядом факторов, связанных, например, с составом модельного раствора, характеристиками используемых ионообменных мембран или продолжительностью процесса очистки. Вероятно, в данном случае существенную роль сыграли многокомпонентность раствора, которая влияет на распределение тока между ионами и удельное удаление каждого компонента, а также недостаточная величина плотности тока, при которой влияние электроконвективных явлений на перенос минимально.

Полученные при плотности тока  $20 \text{ A/m}^2$  конечные значения концентраций  $C_{\text{к}}$  оказались значительно ниже предыдущих (см. рис. 3). Рассчитанные значения нормированных концентраций  $C_{\text{к}}/C_{\text{исх}}$  после проведения экспериментов составили 0,006 и 0,009 для  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  соответственно, что является подтверждением высокой  $\text{CO}$  растворов в камере обессоливания на 99,4 и 99,1 %. При этом следует отметить, что очистка от ионов аммония протекала быстрее и большая часть данных ионов была удалена из камеры обессоливания в первые 10 мин эксперимента. Перенос ионов меди проходил медленнее и более равномерно относительно всей продолжительности эксперимента. Это может быть связано с тем, что в условиях электродиализного разделения многокомпонентных растворов ионы различных типов конкурируют за прохождение через ионообменную мембрану. Из-за разницы в электрохимической активности ряд ионов обладает некоторым преимуществом при переносе через мембрану. В таких условиях селективность мембраны к конкретному виду ионов, в данной случае к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ , может существенно снижаться. Степень гидратации ионов также влияет на их подвижность и, следовательно, на способность к переносу через мембрану. Общая высокая эффективность удаления ионов обоих типов обусловлена, вероятно, тем, что в условиях сверхпредельного режима тока произошло окончательное формирование и стабилизация электроконвективных потоков вблизи поверхности мембраны. Эти потоки

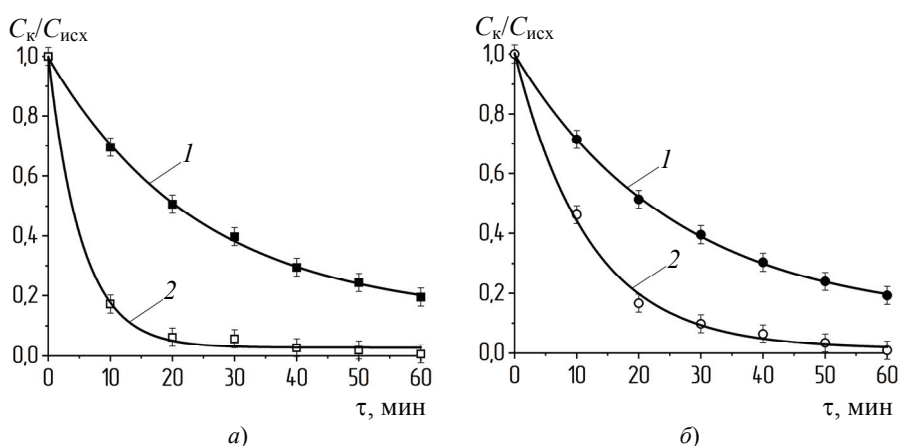


Рис. 3. Зависимости нормированных концентраций  $C_{\text{к}}/C_{\text{исх}}$  ионов  $\text{NH}_4^+$  (а) и  $\text{Cu}^{2+}$  (б) в камерах обессоливания от времени при разной плотности тока,  $\text{A/m}^2$ : 1 – 10, 2 – 20

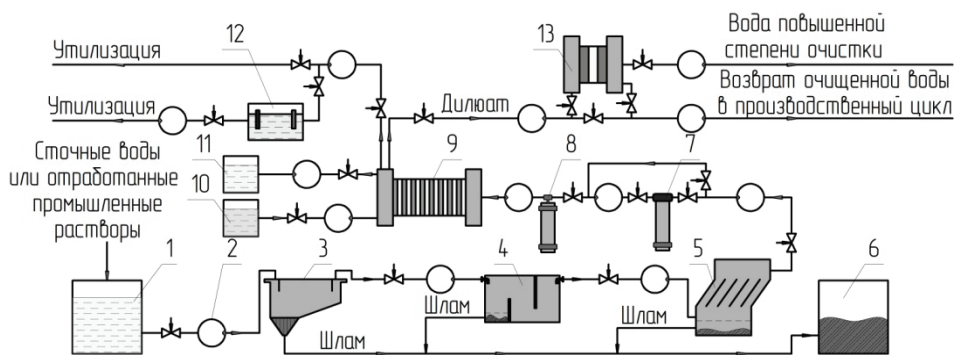


Рис. 4. Технологическая схема очистных сооружений

интенсифицировали процесс массопереноса ионов аммония и меди через мембрану из камеры обессоливания в камеру концентрата.

На основе проведения комплекса теоретических и экспериментальных исследований разработана технологическая схема для очистных сооружений на предприятиях по производству печатных плат (рис. 4). Согласно данной схеме, изначально сточные воды или отработанные промышленные растворы поступают в бак-приемник 1, откуда с помощью насоса 2 подаются последовательно в отстойник 3, маслоуловитель 4, тонкослойный отстойник 5, шлам из которого помещают в шламосборник 6. Раствор, прошедший предварительную подготовку, далее поступает в аппарат обесхлоривания 7 для очистки от свободного хлора. При отсутствии такой необходимости раствор может поступать сразу в установку 8 для корректировки значения pH, после чего происходит его подача в электродиализную установку 9. К данному аппарату подключены емкости 10 с раствором для регенерации мембран и 11 для сбора после его отработки. В электродиализной установке 9 раствор разделяется на обессоленный раствор и концентрат. Концентрированный раствор выводится на утилизацию или подводится к установке электрохимического выделения 12 для извлечения ценных металлов. Обессоленный раствор возвращается в производственный цикл или поступает к электродеионизационной установке 13 для получения воды повышенной степени очистки.

Представленная технологическая схема очистных сооружений на основе разработанной электродиализной установки обеспечивает эффективное селективное удаление ионов, стабильное достижение требуемых показателей качества очищенной воды при минимальных эксплуатационных затратах, простоту модульной интеграции в существующие линии водоподготовки, позволяет существенно снизить расход реагентов и электроэнергии по сравнению с традиционными методами.

### Заключение

На основе проведения комплекса теоретических и экспериментальных исследований разработаны электродиализная установка и технологическая схема на ее основе для очистных сооружений на предприятиях по производству печатных плат, обладающая рядом преимуществ.

Степень очистки растворов в камере обессоливания от ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  составила 80,5 и 80,7 % при плотности тока  $10 \text{ А/м}^2$ , а при  $20 \text{ А/м}^2$  – 99,4 и 99,1 % соответственно. Такое различие в показателях обусловлено тем, что при плотно-

сти тока  $20 \text{ A/m}^2$  в условиях сверхпредельного режима произошло окончательное формирование и стабилизация электроконвективных потоков вблизи поверхности мембраны, которые интенсифицировали процесс массопереноса ионов аммония и меди.

Характер полученных зависимостей конечных концентраций  $C_k$  ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в камерах обессоливания, нормированных к их исходным концентрациям  $C_{\text{исх}}$ , от времени для обоих типов ионов идентичен, несмотря на немного большую скорость очистки от  $\text{NH}_4^+$  при плотности тока  $20 \text{ A/m}^2$ .

Следует также отметить, что исследования в области электродиализа напрямую отвечают запросам современной промышленности, позволяя сократить потребления воды и химии, получать ценные продукты из отходов, при этом соответствуя ужесточающимся экологическим нормам. Разработка новых материалов для мембран, энергоэффективных и масштабируемых промышленных схем делают электродиализ одной из ключевых технологий разделения и очистки для промышленности ближайших десятилетий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проекта «Теоретические и экспериментальные исследования электрокинетических и структурных характеристик полимерных мембран посредством применения искусственных нейронных сетей в процессах электромембранной очистки промышленных растворов, содержащих ионы металлов» (FEMU2024-0011).*

#### Список литературы

1. Мороз, В. В. Получение воды повышенного качества, используемой для производства печатных плат на ОАО «БЭМЗ» / В. В. Мороз, Е. А. Урецкий, Э. И. Михневич // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2023. – № 1(130). – С. 45 – 49. doi: 10.36773/1818-1112-2023-130-1-45-49
2. Reis, M. T. A. Electroplating wastes / M. T. A. Reis, M. R. C. Ismael // Physical Sciences Reviews. – 2018. – Vol. 3, No. 6. – P. 1 – 24. doi: 10.1515/psr-2018-0024
3. Application of bipolar membrane electrodialysis for simultaneous recovery of high-value acid/alkali from saline wastewater: An in-depth review / T. Chen, J. Bi, Z. Ji, J. Yuan, Y. Zhao // Water Research. – 2022. – Vol. 226, No. 47. – P. 119274. doi: 10.1016/j.watres.2022.119274
4. Yoshinobu, T. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications / T. Yoshinobu. – Elsevier, 2015. – 522 p.
5. Extraction of Amphoteric Amino Acid by Bipolar Membrane Electrodialysis: Methionine Acid as a Case Study / X. Lin, J. Pan, M. Zhou [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55, No. 10. – P. 2813 – 2820. doi: 10.1021/acs.iecr.6b00116
6. Kozaderova, O. A. Ionic transport in electrodialysis of ammonium nitrate / O. A. Kozaderova, S. I. Niftaliev, K. B. Kim // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – Vol. 54, No. 4. – P. 363 – 367. doi: 10.1134/S1023193518040043
7. Electrochemical Methods for Water Purification, Ion Separations, and Energy Conversion / M. A. Alkhadra, X. Su, M. E. Suss [et al.] // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122, No. 16. – P. 13547 – 13635. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00396

## Equipment and Technological Design for Electrodialysis Treatment of Printed Circuit Board Manufacturing Wastewater

M. S. Gessen<sup>1</sup>, K. V. Shestakov<sup>2✉</sup>, S. I. Lazarev<sup>2</sup>, O. V. Dolgova<sup>3</sup>

*Service company LLC "AEREM" (1), Moscow, Russia;*

*Departments: Mechanics and Engineering Graphics (2), shestakov.kv@mail.tstu.ru;*

*Nature Management and Environment Protection (3),*

*TSTU, Tambov, Russia*

**Keywords:** apparatus; membrane; treatment; wastewater; process flow diagram; electrodialysis.

**Abstract:** A new laboratory electrodialysis unit and a process flow diagram for a treatment line based on it were developed. A series of experimental studies were conducted on the treatment of model multicomponent solutions similar to actual wastewater from printed circuit board manufacturing. It was found that the nature of the obtained dependences of the concentrations  $C_f$  of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions in the desalination chambers, normalized to their initial concentration  $C_{in}$ , on time for both types of ions is identical, despite a slightly higher rate of purification from  $\text{NH}_4^+$  at a current density of  $20 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ . It is noted that the presented technological scheme of treatment facilities ensures effective selective removal of ions, stable achievement of the required quality indicators of purified water with minimal operating costs, ease of modular integration into existing water treatment lines, and allows for a significant reduction in the consumption of reagents and electricity compared to traditional methods.

### References

1. Moroz V.V., Uretskiy Ye.A., Mikhnevich E.I. [Obtaining high-quality water used for the production of printed circuit boards at JSC BEMZ], *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of the Brest State Technical University], 2023, no. 1(130), pp. 45-49. doi: 10.36773/1818-1112-2023-130-1-45-49 (In Russ., abstract in Eng.)
2. Reis M.T.A., Ismael M.R.C. Electroplating wastes, *Physical Sciences Reviews*, 2018, vol. 3, no. 6, pp. 1-24. doi: 10.1515/psr-2018-0024
3. Chen T., Bi J., Ji Z., Yuan J., Zhao Y. Application of bipolar membrane electrodialysis for simultaneous recovery of high-value acid/alkali from saline wastewater: An in-depth review, *Water Research*, 2022, vol. 226, no. 47, pp. 119274. doi: 10.1016/j.watres.2022.119274
4. Yoshinobu T. *Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2015, 522 p.
5. Lin X., Pan J., Zhou M. [et al.], Extraction of Amphoteric Amino Acid by Bipolar Membrane Electrodialysis: Methionine Acid as a Case Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55, no. 10, pp. 2813-2820. doi: 10.1021/acs.iecr.6b00116
6. Kozaderova O.A., Niftaliev S.I., Kim K.B. Ionic transport in electrodialysis of ammonium nitrate, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 363-367. doi: 10.1134/S1023193518040043
7. Alkhadra M.A., Su X., Suss M.E. [et al.] Electrochemical Methods for Water Purification, Ion Separations, and Energy Conversion, *Chemical Reviews*, 2022, vol. 122, no. 16, pp. 13547-13635. doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00396

## **Hardware- und Technolgieedesign für die Elektrodialyse-Abwasserbehandlung der Leiterplattenproduktion**

**Zusammenfassung:** Es sind eine neue Labor-Elektrodialyseeinheit und ein Prozessflussdiagramm für die darauf basierende Behandlungslinie entwickelt und eine Reihe experimenteller Studien zur Reinigung von Modell-Mehrkomponentenlösungen durchgeführt, die echtem Abwasser aus der Leiterplattenherstellung ähneln. Es ist festgestellt, dass die Art der erhaltenen Abhängigkeiten der Konzentration  $C_f$  von  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen in den Entsalzungskammern, normalisiert auf ihre Anfangskonzentration  $C_{\text{anf}}$ , von der Zeit für beide Ionenarten identisch ist, trotz einer etwas höheren Rate der  $\text{NH}_4^+$ -Reinigung bei einer Stromdichte von  $20 \text{ A/m}^2$ . Es ist darauf hingewiesen, dass das vorgestellte technologische Schema der Aufbereitungsanlagen eine wirksame selektive Entfernung von Ionen, ein stabiles Erreichen der erforderlichen Qualitätsindikatoren für gereinigtes Wasser bei minimalen Betriebskosten, eine einfache modulare Integration in vorhandene Wasseraufbereitungslinien und eine erhebliche Reduzierung des Reagenzien- und Energieverbrauchs im Vergleich zu herkömmlichen Methoden gewährleistet.

---

## **Conception matérielle et technologique du traitement électronique des eaux usées de la production de cartes de circuits imprimés**

**Résumé:** Sont élaborés une nouvelle installation d'électrodialyse de laboratoire et un schéma technologique de la ligne de traitement à sa base, une série d'études expérimentales sont menées sur le nettoyage de solutions modèles à plusieurs composants similaires aux effluents réels de la production de cartes de circuits imprimés. Est constaté que la nature des dépendances obtenues des concentrations  $C_f$  des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  dans les chambres de dessalement normalisées à leur concentration initiale  $C_{\text{in}}$ , est identique pour les deux types d'ions, malgré un taux de purification légèrement plus élevé de  $\text{NH}_4^+$  à une densité de courant de  $20 \text{ A/m}^2$ . Est noté que le schéma technologique présenté des installations de traitement des eaux usées permet une élimination efficace des ions, une réalisation stable des indicateurs de qualité requis de l'eau purifiée avec un coût d'exploitation minimal, une intégration modulaire dans les lignes de traitement de l'eau existantes, ce qui permet de réduire considérablement la consommation de réactifs et d'électricité par rapport aux méthodes traditionnelles.

---

**Авторы:** *Гессен Максим Сергеевич* – инженер, сервисная компания ООО «АЭРЕМ», Москва, Россия; *Шестаков Константин Валерьевич* – доктор технических наук, доцент кафедры «Механика и инженерная графика»; *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика»; *Долгова Ольга Валерьевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Природопользование и защита окружающей среды», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.