

Абоносимов Олег Аркадьевич*¹

Доктор технических наук, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Российская Федерация, 392000, г. Тамбов, улица Советская 106, abontam@inbox.ru, ORCID ID: 0000-0002-5105-7782

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ОТ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

Аннотация. В настоящей работе исследованы кинетические коэффициенты электромембранного метода очистки водных растворов от токсичных соединений. Рассмотрены объекты исследования – это технологические растворы, содержащие катионы железа и никеля и полупроницаемые мембраны ацетат целлюлозного и полимерного вида с различными селективно-проницаемыми характеристиками. Проведены серии экспериментов по определению электросорбционных и электродиффузионных характеристик мембран МГА-95П, ОПМ-К и ОПМН-К в зависимости от режимных параметров проведения электромембранного процесса. В результате анализа экспериментальных зависимостей обоснована степень влияния трансмембранных параметров на величины коэффициентов равновесного распределения и электродиффузионной проницаемости мембран ацетатцеллюлозного и полиамидного вида. Представлены критериальные выражения для теоретического расчета величин коэффициентов равновесного распределения и электродиффузионной проницаемости в зависимости от типа мембраны, величины плотности тока, концентрации и температуры технологического раствора. Определены численные значения эмпирических коэффициентов, позволяющих рассчитывать и прогнозировать величины коэффициентов, которые могут быть использованы в инженерных расчетах электромембранных установок, используемых в технологических схемах очистных производств.

Ключевые слова. Мембрана, кинетические характеристики, технологические растворы, электромембранный аппарат, очистка вод, промышленные установки.

Введение. В ряде промышленных производств, в том числе металлообрабатывающих, образуются технологические воды, содержащие соли тяжелых металлов в относительно невысокой концентрации. Это создает предпосылки для попадания тяжелых металлов на очистные сооружения предприятия и далее в окружающую среду [1–4].

Существующие методы очистки технологических вод требуют использования вспомогательных химических реагентов, которые в свою очередь, становятся источниками вторичного загрязнения. Степень развития, достигнутая новыми методами очистки, основанными на применении полимерных мембран, способных работать на молекулярном уровне, предлагает возможность для решения проблемы обработки промышленных стоков экономичным и рациональным способом. Регенерация и повторное использование очищенной воды и сконцентрированных веществ в производственном цикле, возможные с помощью электромембранных процессов, сводят к минимуму явления загрязнения, снижая также суммарные эксплуатационные расходы.

Для разработки процесса электромембранной очистки технологических вод с

заданными концентрациями тяжелых металлов необходимо экспериментально получить зависимости основных кинетических характеристик от режимных параметров проведения процесса.

Многочисленные работы авторов в области электромембранной технологии подтверждают утверждение, что такие кинетические характеристики как электросорбционная емкость и электродиффузионная проницаемость мембран значительно влияет на процесс массопереноса. Перенос растворенного вещества посредством электродиффузии вполне сравним по величине с переносом за счет потока растворителя через мембрану. [5, 6]. Изучение всех составляющих массопереноса через мембрану важно для более полного понимания процесса электромембранной очистки водных растворов [6].

Цель и задачи исследования. Цель исследования заключается в определении кинетических коэффициентов электромембранного метода в процессе очистки технологических вод от катионов тяжелых металлов.

Цель определила постановку следующих задач исследования:

1. Обосновать выбор метода электромембранного разделения для очистки технологических вод от катионов тяжелых металлов.

2. Получить оригинальные данные по коэффициентам равновесного распределения и коэффициентам электродиффузионной проницаемости исследуемых мембран по растворам никеля и железа.

3. Проанализировать полученные зависимости коэффициента равновесного распределения и коэффициента электродиффузионной проницаемости и выявить факторы влияния.

4. Объяснить влияние основных параметров проведения электромембранного процесса на изменение коэффициента равновесного распределения и коэффициента электродиффузионной проницаемости мембран.

5. Предложить выражения для математического описания коэффициента равновесного распределения и коэффициента электродиффузионной проницаемости мембран.

6. Предложить использовать полученные результаты исследований в проектировании лабораторных, пилотных и промышленных электромембранных установок.

Материалы и методы исследований. Для исследования электросорбционной емкости мембран использовали лабораторную установку, схема которой представлена на рисунке 1.

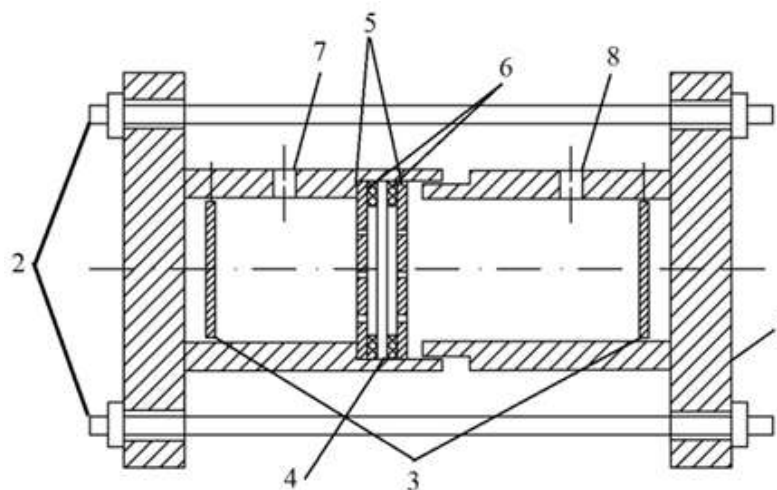


Рисунок 1. Лабораторная установка для исследования электросорбционной

емкости:

1 – корпус ячейки; 2 – шпильки для крепления; 3 – монополярные электроды; 4 – мембранная полупроницаемая перегородка; 5 – простые перегородки из оргстекла; 6 – диэлектрические прокладки; 7, 8 – отверстия под залив и контроль уровня раствора в камерах

Поддержание постоянным заданной величины плотности тока на мембране в течение всего опыта осуществлялось при помощи источника постоянного электрического тока. Для установления диффузионного равновесия продолжительность эксперимента составляла 11-13 часов.

Величину коэффициента равновесного распределения κ_p рассчитывали по следующему выражению [7, 8]

$$\kappa_p = \frac{C_m}{C_{исх}}, \quad (1)$$

где C_m – концентрация вещества в полупроницаемой мембране, кг/м³; $C_{исх}$ – концентрация вещества в исследуемом растворе, кг/м³.

На рисунке 2 приведена схема лабораторной установки, применяемая для исследования процесса электродиффузии в мембране.

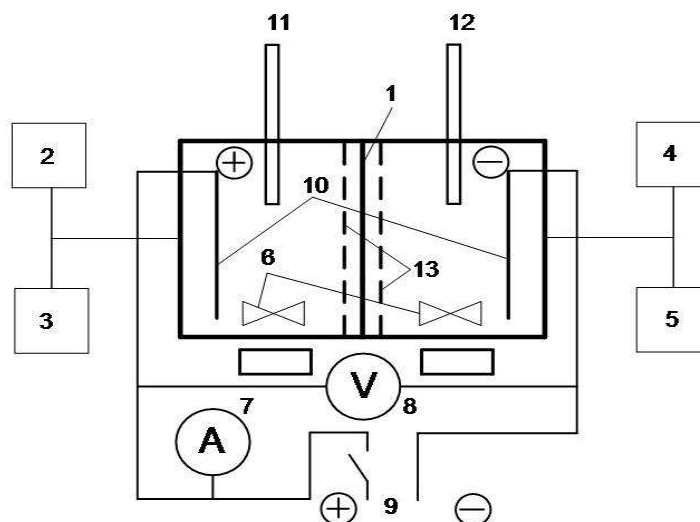


Рисунок 2. Схема электродиффузионной установки:

1 – мембрана; 2 – 5 – емкости раствора; 6 – магнитные мешалки; 7 – амперметр; 8 – вольтметр; 9 – источник постоянного тока; 10 – монополярные электроды; 11, 12 – капилляры измерительные; 13 – решетки с перфорированными отверстиями

Мембрана помещалась между двумя решетками с перфорированными отверстиями, в камерах находился раствор заданной концентрации. Электроды подключали к источнику постоянного электрического тока, при этом создавалась движущая сила, вызывающая прохождение раствора через мембрану. После проведения эксперимента из камер отбирали пробы для определения концентраций растворенных веществ.

Коэффициент электродиффузионной проницаемости $P_{эд}$ рассчитывали по следующей формуле: [9]

$$P_{эд} = \frac{M}{F_m \tau i}, \quad (2)$$

где M – масса проницаемого вещества, кг; F_m – рабочая площадь мембраны, м²; τ – время экспериментальных исследований, с; i – плотность тока, А/м².

В экспериментальных исследованиях кинетических характеристик использовались отечественные ацетатцеллюлозная мембрана МГА-95П и полиамидные ОПМ-К, ОПМН-К, промышленно выпускаемые ЗАО НТЦ «Владипор» (г. Владимир). При выборе мембран учитывалось наиболее оптимальное соотношение удельной производительности и задерживающей способности, обеспечивающей требования к качеству очистки.

В экспериментальных исследованиях были использованы модельные растворы, имитирующие технологические растворы АО «Тамбовмаш». Основные характеристики этих растворов, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Технологические растворы АО «Тамбовмаш»

Катионы металлов	Концентрация промывных водах, кг/м ³	ПДК, кг/м ³
Fe ²⁺	1,2	0,1
Ni ²⁺	0,7	0,02

Результаты и их обсуждение. Коэффициент равновесного распределения находится в определённой зависимости от материала мембран, природы растворённых веществ и их концентрации в исходном растворе, плотности тока [6, 10].

Полученные данные в ходе экспериментальных исследований представлены на рисунках 1-3.

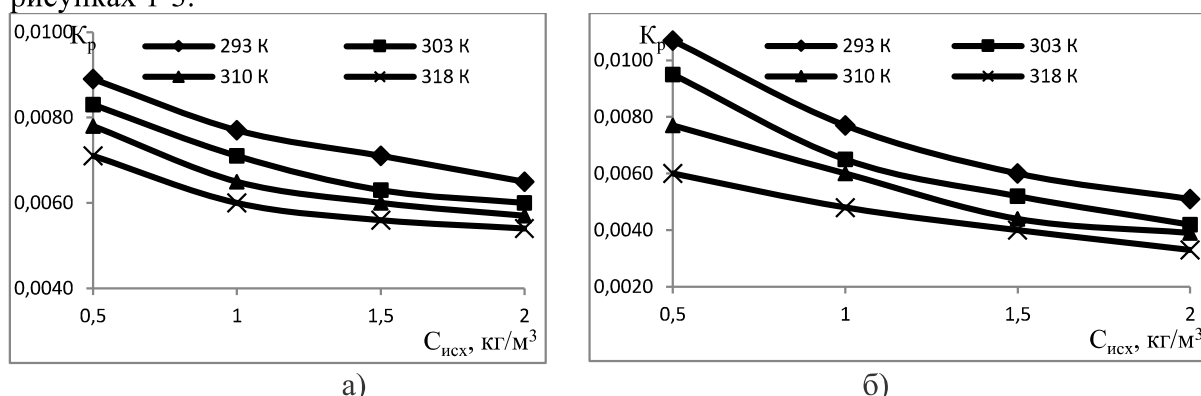


Рисунок 1 – Зависимости коэффициента равновесного распределения мембраны МГА-95П при $i=5,23 \text{ A/m}^2$ для раствора: а - никеля; б - железа

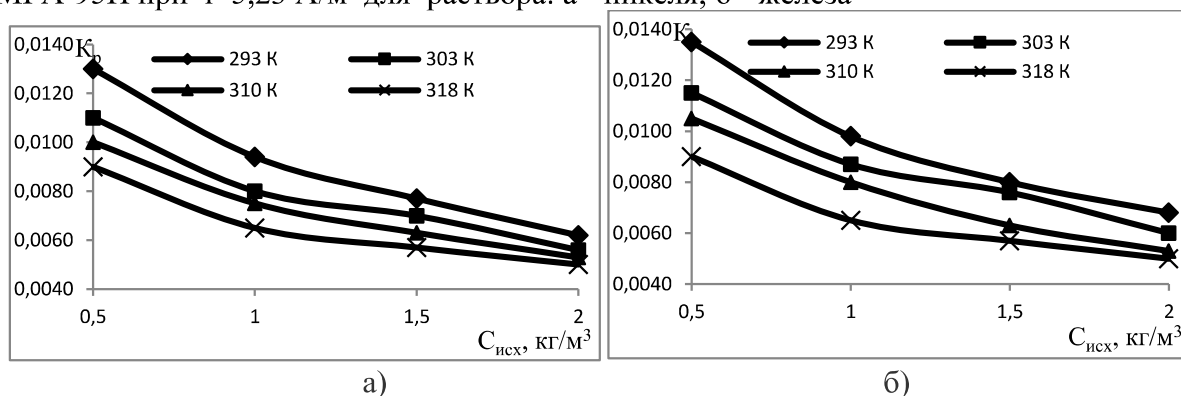


Рисунок 2 – Зависимости коэффициента равновесного распределения мембраны ОПМ-К при $i=5,23 \text{ A/m}^2$ для раствора: а - никеля; б - железа

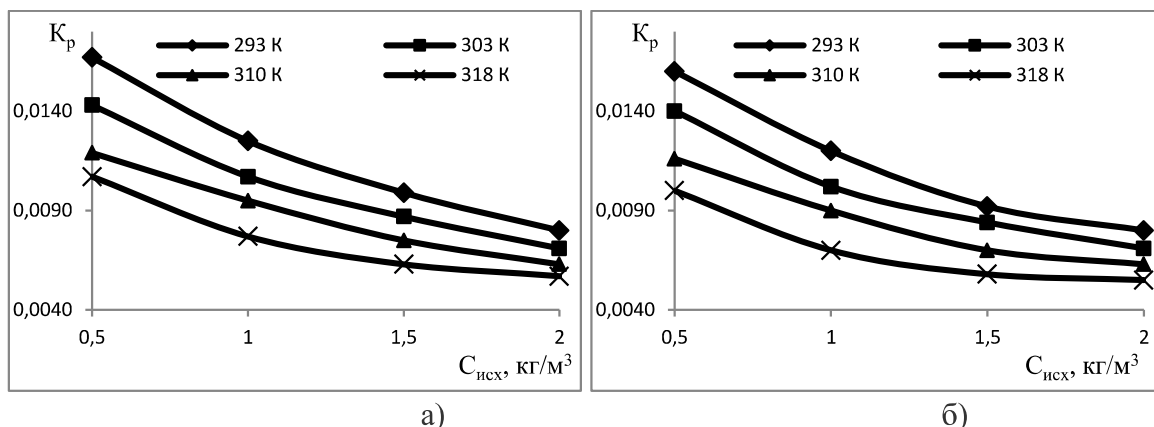


Рисунок 3 – Зависимости коэффициента равновесного распределения мембраны ОПМН-К при $i=5,23 \text{ A/м}^2$ для раствора: а - никеля; б - железа

Изображения, представленные на рисунках, свидетельствуют о том, что увеличение концентрации растворенного вещества, отрицательно влияет на сорбционную способность полимерной мембраны. Происходит это за счет того, что с ростом концентрации поры мембраны заполняются сорбированными веществами и уменьшается их сечение. Все это может вызвать полную блокировку пор и ограниченность доступа воды.

На рисунках 4 - 6 представлены графические зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости для всех исследуемых растворов и мембран.

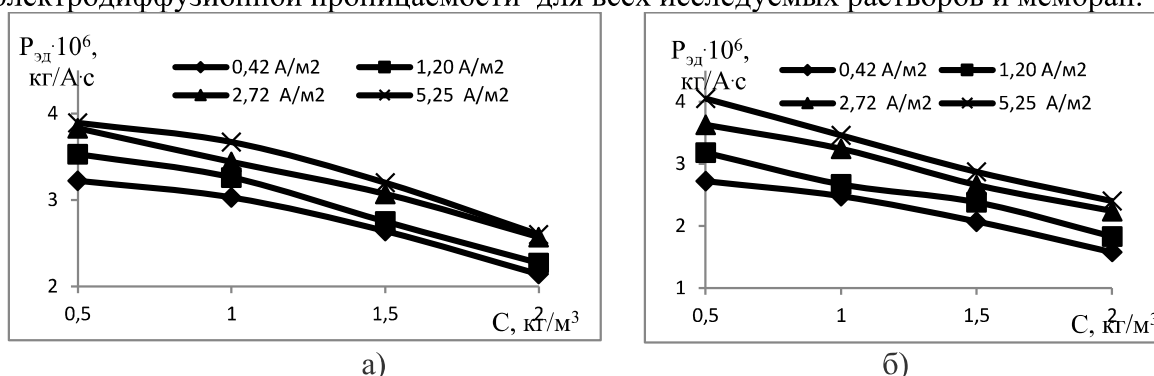


Рисунок 4 – Зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости мембраны МГА-95П при $T=293 \text{ K}$ для раствора: а - никеля; б – железа

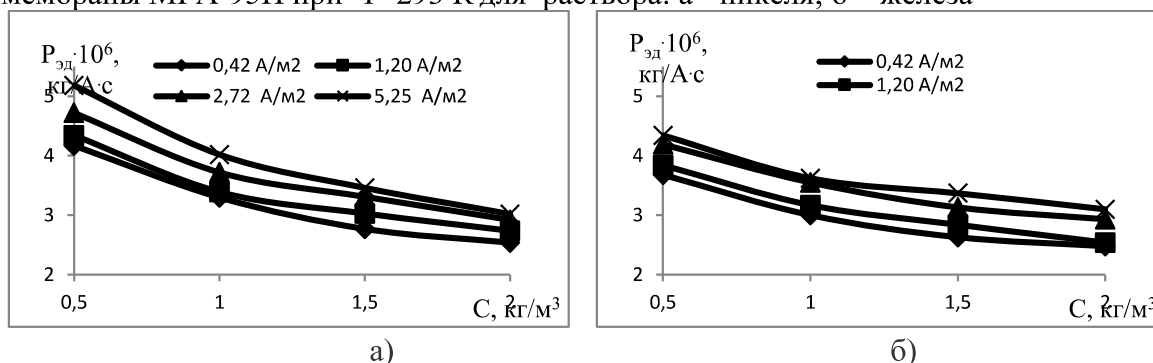


Рисунок 5 – Зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К при $T=293 \text{ K}$ для раствора: а - никеля; б – железа

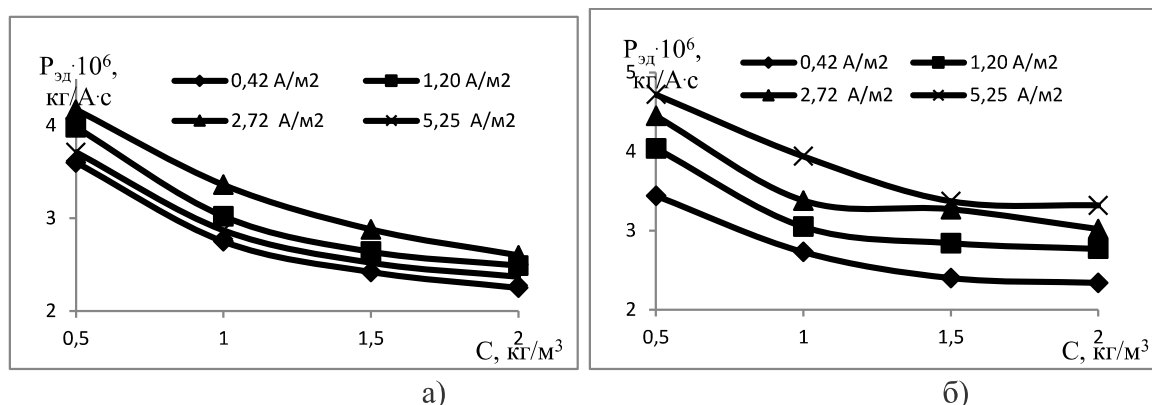


Рисунок 6 – Зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости мембраны ОПМН-К при $T=293 \text{ K}$ для раствора: а - никеля; б – железа

При анализе зависимостей коэффициентов электродиффузионной проницаемости от концентрации растворов отмечается обратная связь величины коэффициента электродиффузионной проницаемости с увеличением концентрации. Это уменьшение отмечается для всех приведенных зависимостей. Такое отрицательное влияние роста концентрации на электродиффузионную проницаемость исследуемых мембран объяснить можно тем, что при процессе сорбции веществ в мембране происходит уменьшение свободного сечения пор и как результат уменьшение транспорта ионов через поровое пространство [15,16].

Анализ зависимостей также показал, что увеличение плотности тока положительно влияет электродиффузионную проницаемость всех мембран. Объяснением этому явлению является тот факт, что электрическое поле является движущей силой процесса переноса ионов через мембрану. Соответственно при росте плотности тока, увеличивается сила, действующая на ионы, и ускоряется процесс переноса через мембраны [14–18].

Выводы

1. Для решения проблемы обработки технологических растворов от ионов тяжелых металлов предложен электромембранный метод как наиболее экономичный и рациональный.
2. Получены оригинальные данные по величинам коэффициентов равновесного распределения и электродиффузионной проницаемости мембран МГА-95П, ОПМ-К, ОПМН-К водных растворов никеля и железа в зависимости от параметров проведения процесса.
3. Изучены, как концентрация растворенных веществ влияет на коэффициент равновесного распределения и электродиффузионную проницаемость для ряда мембран. Идентифицированы факторы, оказывающие наибольшее воздействие на эти процессы.
4. Представлен анализ влияния температуры раствора на коэффициент равновесного распределения, плотность тока и электродиффузионную проницаемость мембран.
5. По результатам анализа полученных зависимостей и литературных данных других исследователей предложены выражения для математического описания коэффициента равновесного распределения и электродиффузионной проницаемости мембран с определением эмпирических коэффициентов.
6. Предложено использование результатов исследований в инженерных расчетах и проектировании оригинальных электромембранных установок и технологических схем

очистных производств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Сажия В.В. Проблемы экологии и рационального природопользования в контексте экономического развития России / В.В. Сажия, А.Б. Полковников, И.Селдиас // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – № 12. – С.94-108.
- 2 Колесников В.А. Очистка сточных вод на металлургических предприятиях / В.А. Колесников, В.И. Ильин, А.А. Кучеров // Экология производства. – 2010. – № 3. – С.31-36.
- 3 Павлов Д.В. Очистка сточных вод различных производств с применением наилучших доступных технологий / Д.В. Павлов, В.А. Колесников // Чистая вода: проблемы и решения. – 2010. – № 3. – С.74-78.
- 4 Комягин Е.А. Пути решения проблемы очистки сточных вод от тяжелых и радиоактивных металлов / Е.А. Комягин, В.Н. Мынин, И.Ф. Ляпин // Экология и промышленность России. – 2008. – № 11. – С.21-23.
- 5 Paidar M. Membrane electrolysis – History, current status and perspective / M. Paidar, V. Fateev, K. Bouzek // Electrochimica. – 2016. – V. 209. – P.737-756.
- 6 Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии. – М: ДеЛи принт, 2007. – 170с.
- 7 Jozsef T. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. –NY: Marsel Dekker, 2006. – 871 p.
- 8 Rouquerol J. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. – London: MPG Books Ltd, Bodmin, Cornwall, 2005. – 467 p.
- 9 Levin A.A. Some kinetic dependence of electrohyperfiltration method of purification of wastewater from iron ions / A.A. Levin, O.A. Abonosimov, S.I. Lazarev, O.A. Kovaleva, I.V.Khorokhorina, M.A.Kuznetsov // Тамбов: Вестник ТГТУ. –2018. – Т. 24. – №2. Transactions TSTU. – С.295-306.
- 10 Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии. – М: Научный мир, 2013. – 612с.
- 11 Hellmut G., Karge J. Weitkamp. Adsorption and Diffusion: (Molecular Sieves). – Leipzig – Springer: Verlag Berlin Heidelberg, 2008. – 467p.
- 12 Ягодовский В.Д. Адсорбция: Бином. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 219с.
- 13 Ямпольский Ю.П. Методы изучения свободного объема в полимерах / Ю.П. Ямпольский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – С.66-87.
- 14 Абоносимов О.А. Кинетические зависимости и технологическая эффективность электрохимического мембранного разделения сточных вод на очистных предприятиях / О. А. Абоносимов, М. А. Кузнецов, О. А. Ковалева, В. М. Поликарпов, В. М. Дмитриев // Вестник ТГТУ. – 2017. – Т. 23. – № 4. – С.641-655.
- 15 Чепеняк П.А. Электродиффузионная проницаемость ультрафильтрационных мембран в водных фосфатсодержащих растворах / П.А. Чепеняк, В.Л. Головашин, С.И. Лазарев // Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 55. – № 8. – С.52-56.
- 16 Филиппов А.Н. Ячеечная модель ионообменной мембраны. Электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость / А.Н. Филиппов // Коллоидный журнал. – 2021. – Т. 83. – № 3. – С.360-372.
- 17 Акулиничев А.М. Исследование электробаромембранного разделения промышленных технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов / А.М. Акулиничев, О.А. Абоносимов, С.И. Лазарев // Вестник ТГТУ. – 2017. – Т. 23. – № 1. – С.120-128.
- 18 Левин А.А. Мембранная очистка технологических растворов от ионов железа и

марганца / А.А. Левин, О.А. Абоносимов, С.И. Лазарев, В.Н. Холодилин, Д.С. Лазарев, Е.И. Горелова // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 11. – С.70-73.

REFERENCES

- 1 Sazhiya V.V. Problemy ekologii i racional'nogo prirodopol'zovaniya v kontekste ekonomicheskogo razvitiya Rossii [Problems of ecology and rational use of natural resources in the context of Russia's economic development],” Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii. – (2009): № 12. 94-108s. – (In Rus)
- 2 Kolesnikov V.A. Ochistka stochnykh vod na metallurgicheskikh predpriyatiyah [Wastewater treatment at metallurgical enterprises],” Ekologiya proizvodstva. – (2010): № 3. – 31-36s. – (In Rus)
- 3 Pavlov D.V. Ochistka stochnykh vod razlichnykh proizvodstv s primeneniem nailuchshih dostupnykh tekhnologij [Wastewater treatment of various industries using the best available technologies],” Chistaya voda: problemy i resheniya. – (2010): – № 3. – 74-78s. – (In Rus)
- 4 Komyagin E.A. Puti resheniya problemy ochistki stochnykh vod ot tyazhelykh i radioaktivnykh metallov [Ways to solve the problem of wastewater treatment from heavy and radioactive metals].” Ekologiya i promyshlennost' Rossii. – (2008): – № 11. – 21-23s. – (In Rus)
- 5 Paidar M. Membrane electrolysis – History, current status and perspective / M. Paidar, V. Fateev, K. Bouzek // Electrochimica. – (2016): – V. 209. – 737-756p.
- 6 Svitcov A.A. Vvedenie v membrannye tekhnologii. [Introduction to membrane technologies] – M: DeLi print, (2007): – 170s. – (In Rus)
- 7 Jozsef T. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. –NY: Marsel Dekker, (2006). – 871 p.
- 8 Rouquerol J. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. – London: MPG Books Ltd, Bodmin, Cornwall, (2005). – 467 p.
- 9 Levin A.A. Some kinetic dependence of electrohyperfiltration method of purification of wastewater from iron ions / A.A. Levin, O.A. Abonosimov, S.I. Lazarev, O.A. Kovaleva, I.V.Khorokhorina, M.A.Kuznetsov // Tambov: Vestnik TGTU. – (2018): – Т. 24. – №2. Transactions TSTU. – 295-306s.
- 10 Yaroslavcev A.B. Membrany i membrannye tekhnologii. [Membranes and membrane technologies] – M: Nauchnyj mir, (2013): – 612s. – (In Rus)
- 11 Hellmut G., Karge J. Weitkamp. Adsorption and Diffusion: (Molecular Sieves). – Leipzig – Springer: Verlag Berlin Heidelberg, (2008). – 467p.
- 12 Yagodovskij V.D. Adsorbciya: Binom. – M.: BINOM. Laboratoriya znaniy, [Adsorption: Binom. – M.: BINOM. Laboratory of Knowledge].” (2015): – 219s. – (In Rus)
- 13 Yampol'skij Yu.P. Metody izucheniya svobodnogo ob"ema v polimerah [Methods for studying free volume in polymers].” Uspekhi himii. – (2007): – Т. 76. – 66-87s. – (In Rus)
- 14 Abonosimov O.A. Kineticheskie zavisimosti i tekhnologicheskaya effektivnost' elektrohimicheskogo membrannogo razdeleniya stochnykh vod na ochistnykh predpriyatiyah [Kinetic dependences and technological efficiency of electrochemical membrane separation of wastewater in wastewater treatment plants].” Vestnik TGTU. – (2017): – Т. 23. – № 4. – 641-655s. – (In Rus)
- 15 Chepenyak P.A. Elektrodifuzionnaya pronicaemost' ul'trafil'tracionnykh membran v vodnykh fosfatsoderzhashchih rastvorah [Electrodifusion permeability of ultrafiltration membranes in aqueous phosphate-containing solutions].” Himiya i himicheskaya tekhnologiya. [Text] – (2018): – Т. 55. – № 8. – 52-56s. – (In Rus)
- 16 Filippov A.N. Yachechnaya model' ionoobmennoj membrany. Elektrodifuzionnyj koefitsient i difuzionnaya pronicaemost' [A cellular model of an ion exchange membrane.

Electrodifusion coefficient and diffusion permeability] Kolloidnyj zhurnal. – (2021): – Т. 83. – № 3. –360-372s. – (In Rus)

17 Akulinichev A.M. Issledovanie elektrobaromembrannogo razdeleniya promyshlennyh tekhnologicheskikh rastvorov, sodержashchih iony tyazhelyh metallov [Investigation of electrobaromembrane separation of industrial process solutions containing heavy metal ions].” Vestnik TGTU. – (2017): – Т. 23. – № 1. – 120-128s. – (In Rus)

18 Levin A.A. Membrannaya ochistka tekhnologicheskikh rastvorov ot ionov zheleza i marganca [Membrane purification of technological solutions from iron and manganese ions].” Vestnik tekhnologicheskogo universiteta. – (2019): – Т. 22. – № 11. – 70-73s. –(In Rus)

ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЕРІТІНДІЛЕРДІ ТЕМІР ЖӘНЕ НИКЕЛЬ КАТИОНДАРЫНАН ЭЛЕКТРОМЕМБРАНАЛЫҚ ТАЗАРТУ ПРОЦЕСІНІҢ КИНЕТИКАЛЫҚ КОЭФФИЦИЕНТТЕРІНІҢ ТӘУЕЛДІЛІГІН АНЫҚТАУ

Андамна. Бұл жұмыста ауыр металдар катиондарынан технологиялық суларды тазарту процесінде электромембраналық әдістің кинетикалық коэффициенттері зерттелді. Зерттеу нысандары қарастырылған-құрамында темір мен никель катиондары және жартылай өткізгіш мембраналары бар технологиялық ерітінділер целлюлоза және полимер түріндегі ацетат әр түрлі селективті-өткізгіш сипаттамалары бар. Металл өндеу өндірісінің технологиялық суларын тазарту кезінде МГА-95П, ОПМ-К және ОПМН-К мембраналарының негізгі кинетикалық сипаттамаларына электромембраналық бөлу процесін жүргізудің трансмембраналық параметрлерінің әсері зерттелді. Трансмембраналық параметрлердің тепе-теңдіктің таралу коэффициентінің кинетикалық тәуелділіктеріне және ацетацеллюлоза мен полиамидті мембраналардың электродиффузиялық өткізгіштік коэффициентіне әсерін талдау. Жартылай өткізгіш мембрана материалының физика-химиялық негізіне, ток тығыздығының шамасына, технологиялық ерітіндінің концентрациясы мен температурасына байланысты тепе-теңдіктің таралу коэффициентін және электродиффузиялық өткізгіштік коэффициентін теориялық есептеу үшін жуықтау өрнектері алынды. Технологиялық және ағынды суларды бөлудің, тазартудың және шоғырландырудың өндірістік процестерінде қолданылатын зертханалық, пилоттық және Өнеркәсіптік қондырғыларды жобалауда қолдануға болатын тепе-теңдік үлестіру коэффициенті мен электродиффузиялық өткізгіштік коэффициентінің шамаларын есептеуге және болжауға мүмкіндік беретін эмпирикалық коэффициенттердің сандық мәндері анықталды.

Кілт сөздер. Мембрана, кинетикалық сипаттамалары, Технологиялық ерітінділер, электромембраналық аппарат, суды тазарту, өнеркәсіптік қондырғылар.

DETERMINATION OF THE DEPENDENCES OF KINETIC COEFFICIENTS OF THE PROCESS OF ELECTROMEMBRANE PURIFICATION OF TECHNOLOGICAL SOLUTIONS FROM IRON AND NICKEL CATIONS

Abstract. In this paper, the kinetic coefficients of the electromembrane method for cleaning aqueous solutions from toxic compounds are investigated. The objects of study are process solutions containing iron and nickel cations and semipermeable membranes of cellulose acetate and polymer types with different selectively permeable characteristics. A series of experiments were conducted to determine the electrosorption and electrodiffusion characteristics of the MGA-95P, OPM-K and OPMN-K membranes depending on the operating parameters of the electromembrane process. As a result of the analysis of experimental

dependencies, the degree of influence of transmembrane parameters on the values of the equilibrium distribution coefficients and electrodiffusion permeability of cellulose acetate and polyamide membranes was substantiated. Criterial expressions are presented for theoretical calculation of the values of the equilibrium distribution coefficients and electrodiffusion permeability depending on the membrane type, current density, concentration and temperature of the process solution. Numerical values of empirical coefficients have been determined, allowing calculation and prediction of the values of coefficients that can be used in engineering calculations of electromembrane installations used in technological schemes of treatment plants.

Key words. Membrane, kinetic characteristics, technological solutions, electric membrane apparatus, water treatment, industrial installations.