

Министерство образования и науки Российской Федерации
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

С.И. ЛАЗАРЕВ

**МЕТОДЫ
ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО
РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ**

Учебное пособие



Тамбов
Издательство ТГТУ
2007

УДК 66.066(075)
ББК Л111.6я73
Л171

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Компьютерное и математическое моделирование»
ТГУ им. Г.Р. Державина
А.А. Арзамасцев

Профессор кафедры «Технологическое оборудование и
пищевые технологии» ТГТУ
А.М. Климов

Лазарев, С.И.

Л171 Методы электробаромембранного разделения растворов : учебное пособие / С.И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 84 с. – 100 экз. – ISBN 5-8265-0579-6 (978-5-8265-0579-3).

Приведены методики, экспериментальные установки и результаты экспериментальных исследований основных кинетических характеристик электробаромембранных методов разделения. Даны практические рекомендации по применению электробаромембранных методов в технологических процессах очистки, концентрирования, выделения и получения органических веществ из промышленных растворов и стоков.

Предназначено студентам 5 курса дневной и заочной форм обучения специальностей 280202, 240801, 260601 при выполнении курсовых и дипломных проектов.

УДК 66.066(075)
ББК Л111.6я73

ISBN 5-8265-0579-6
(978-5-8265-0579-3)

© Лазарев С.И., 2007
© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ),
2007

Учебное издание

ЛАЗАРЕВ Сергей Иванович

МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

Учебное пособие

Редактор Е.С. Мордасоваа
Компьютерное макетирование Е.В. Кораблевой

Подписано в печать 14.03.2007
Формат 60 × 84/16. 4,88 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 195

Издательско-полиграфический центр
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Свое экономическое преимущество и целесообразность методы мембранной технологии доказали как в естественных так и технических науках. Уникальность разделительных и обменных свойств методов мембранной технологии в отличие от существующих (ректификации, экстракции, выпаривания и т.д.), широко применяемых в промышленности, заключается: во-первых, в универсальности, т.е. в возможности их применения для разделения практически любых растворов; во-вторых, в высокой энергетической экономичности, так как используемая энергия расходуется только на разрыв межмолекулярных связей компонентов смеси; в-третьих, в отсутствии побочных эффектов (тепловых, химических и прочих воздействий), которые могут разлагать или ухудшать качество разделяемых продуктов, особенно термочувствительных и химически нестойких.

Наибольшее распространение из методов мембранной технологии получили электродиализ, ультрафильтрация и обратный осмос. Они с большими успехами применяются во многих странах для очистки воды и концентрирования растворов. Так, основателем мембранной школы Броком утверждается, что с помощью обратного осмоса может быть удалено от 80 до 95 % солей из имеющейся воды, используемой для промышленных нужд.

В результате изучения влияния различных полей на процессы ультрафильтрации и обратного осмоса были предложены и разработаны новые методы разделения водных растворов. Электроультрафильтрация и электроосмофильтрация (электробаромембранные процессы) – это мембранные процессы, происходящие при одновременном воздействии градиентов давления и электрического потенциала.

В настоящее время требуются исследования новых эффективных методов мембранного разделения, включающие исследования механизма процесса и его кинетики, математического описания массо- и теплопереноса, разработки промышленных технологических схем и их внедрение в различные отрасли промышленности.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ

1.1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ

В процессах обратного осмоса и ультрафильтрации наложение давления на раствор повышает термодинамическую активность каждого из его компонентов в степени пропорционально парциальному мольному объему каждого компонента, и таким образом создает движущую силу для проникания веществ через мембрану. Для некоторых водных растворов, представляющих интерес в мембранных процессах разделения, эти парциальные мольные объемы различаются незначительно, и мембрана по этим веществам обладает очень низким коэффициентом задерживания или имеет отрицательный коэффициент задерживания. В этом случае при одноразовом и даже многоступенчатом проходе разделяемого раствора через полупроницаемую мембрану эффективного разделения невозможно достичь. Низкий коэффициент задерживания и водопроницаемость, как следствие, также обусловлены при баромембранном разделении водных растворов низкомолекулярных органических веществ их высокой полярностью, низкой степенью диссоциации, возможностью образовывать водородные связи с активным слоем мембраны, способностью образовывать димеры, тримеры и более сложные пространственные структуры в водном и пограничном слоях мембраны. Так при обратноосмотическом разделении водных растворов фенола, бензолдисульфата натрия, анилина наблюдалось отрицательное значение коэффициента задерживания [1 – 3]. Эти вещества, являясь высокополярными, обладают преимущественной «адсорбционной способностью» по отношению к активному слою мембраны, т.е. они переносятся через мембрану в несколько большем количестве в пермеате, чем их находится в исходном растворе, и происходит процесс обогащения пермеата растворенным веществом. В соответствии с сорбционной теорией мы имеем дело с положительной адсорбцией. Поэтому на основании уравнения Гиббса [4, 5] имеем

$$\Gamma = \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (1.1)$$

где Γ – избыток растворенного вещества на поверхности мембраны; C – концентрация раствора; R – газовая постоянная; σ – поверхностное натяжение.

При повышении концентрации (C) производная $d\sigma/dC < 0$, величина $\Gamma > 0$, и концентрация растворенного вещества в поверхностном межфазном слое у мембраны увеличивается, по сравнению с концентрацией исходного раствора, т.е. наблюдается отрицательный коэффициент задерживания.

С увеличением концентрации раствора коэффициент задерживания, по вышеприведенным веществам возрастает, а водопроницаемость резко снижается. Здесь можно предположить, что в примембранном слое и в порах мембраны молекулы растворенного вещества располагаются так, что их плоскости бензольных колец перпендикулярны поверхности мембраны и стенкам пор [6]. Поэтому, с увеличением концентрации раствора уменьшается диаметр пор, а в некоторых случаях происходит их объемное заполнение (блокирование) и, как следствие, снижается водопроницаемость и увеличивается коэффициент задерживания мембран. Кроме того, с ростом концентрации возможно образование димеров, тримеров и других более сложных пространственных структур из молекул растворенного вещества как в примембранных слоях, так и в объеме раствора.

Приведенный анализ отмечает, что водные растворы, содержащие органические вещества с низкой степенью диссоциации, высокой полярностью, ограниченно растворимые, имеющие в структуре бензольное кольцо, и являющиеся слабыми кислотами или основаниями, традиционно разделить обратным осмосом или ультрафильтрацией малореально и неперспективно.

Явление отрицательного коэффициента задерживания, феномен резкого изменения коэффициента задерживания и водопроницаемости заставляют искать новые научные подходы и направления в мембранной технологии при разделении водных растворов, содержащих низкомолекулярные органические вещества.

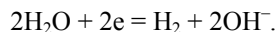
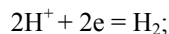
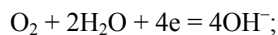
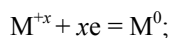
Отрицательный коэффициент задерживания – это когда соотношение потоков растворенного вещества и растворителя нарушается и растворенное вещество переносится в большем количестве, чем растворитель, в пермеате, а это наводит на мысль, что эффективнее в баромембранной технологии в области низких концентраций органических веществ ($C \cong 1$ кг/м³) через баромембрану выделять в большом количестве растворенное вещество, а не растворитель, т.е. получать концентрированный раствор в пермеате, а в концентрате – поток обедненный по растворенному веществу. Это направление – регулирование потоков через баромембрану – позволяет эффективнее провести процесс отделения растворенного вещества от растворителя, так как, во-первых, уменьшается энергия на разрыв межмолекулярных связей компонентов раствора, во-вторых, количество выделяемого растворенного органического вещества значительно меньше растворителя (примерно на два порядка), в-третьих, значительно уменьшить рабочую площадь мембраны, а значит размеры мембранной установки, в-четвертых, снизить затраты и экологичнее провести процесс разделения.

Резко изменяющийся коэффициент задерживания и водопроницаемости с ростом концентрации при баромембранном разделении, вероятнее, также обусловлена изменением потоков растворителя и растворенного вещества. С ростом концентрации для веществ этого класса снижается водопроницаемость, т.е. уменьшается поток растворителя через мембрану. Уменьшение суммарного потока растворенного вещества с повышением концентрации вызывает повышение коэффициента задерживания. Традиционно при обратном осмосе и ультрафильтрации с ростом концентрации коэффициента задерживания и водопроницаемость снижается более плавно, т.е. незначительно [6 – 8]. В наших исследованиях коэффициент задерживания по ряду веществ с их ростом концентрации в растворе имеет обратное значение. Это также приводит к мысли, что потоки растворенного вещества и растворителя могут усиливаться, дополняться другими потоками противоположного направления, что может изменять направления суммарного потока и, соответственно, менять значение коэффициента задерживания

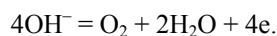
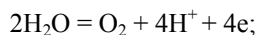
от отрицательных до положительных значений.

Основными параметрами, влияющими на изменение, усиление и дополнение потоков как растворителя, так и растворенного вещества, в основном являются движущие силы процесса (давление, разность электрического потенциала и концентрации), а также состав раствора (компонентный состав раствора, подкисление раствора и его предварительная обработка), режимные параметры и специальные виды обработки поверхности мембраны.

В электробаромембранных процессах, помимо молекулярных явлений переноса (потоков растворителя и растворенного вещества), протекают электрохимические процессы на катоде и аноде. Катод или отрицательно заряженный электрод в электромембранных процессах являются источником электронов. Передача электронов раствору катодом происходит в следующих реакциях:



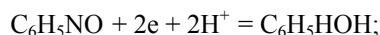
В зависимости от состава раствора, показателя pH, состава материала анода и плотности тока на аноде могут протекать одна или несколько реакций следующего вида:



Из приведенных реакций видно, что суммарным явлением, протекающим на катоде, является процесс восстановления, а на аноде – процесс окисления, а также процессы получения водорода и кислорода.

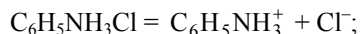
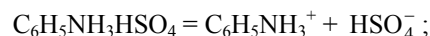
Процесс восстановления или окисления веществ в электробаромембранных процессах можно описать следующим образом. Под действием сил электрического поля анионы растворенного вещества перемещаются к катоду, а катионы к аноду, транспортируются через прикатодные и прианодные мембраны (находящиеся около катода и анода), достигая катода или анода, где происходят электрохимические реакции. Там они превращаются из одних веществ в другие, и под действием перепада давления растворитель и полученное вещество продавливаются через пористый электрод – подложку и отводятся из камеры аппарата вместе с пермеатом. Полупроницаемая мембрана в электробаромембранных процессах влияет на скорость проникновения ионов, а также является регулятором процесса выделения веществ и концентрирования раствора.

Восстановительные и окислительные процессы в электробаромембранной технологии при разделении водно-органических растворов можно использовать как процессы получения одних органических веществ из других веществ в водных растворах. Так электролитически можно восстановить на катоде ароматические нитросоединения. Например, нитробензол восстанавливается до анилина в три стадии через нитрозобензол и фенилгидроксиламин:

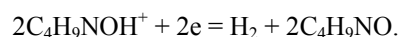
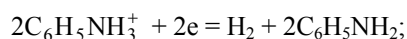


Нитрозобензол очень хорошо восстанавливается до фенилгидроксиламина. Последняя стадия образования анилина из фенилгидроксиламина протекает эффективнее у металлического электрода [9].

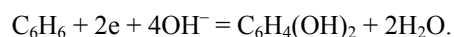
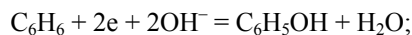
Кроме электрохимических восстановительных реакций получения анилина из ароматических соединений на катоде, можно получить анилин из производных анилина (анилинсульфата, солянокислого анилина) или морфолина из сульфата морфолина путем их электрохимического восстановления на катоде:



Процесс получения органических веществ на катоде из их производных протекает следующим образом. Анионы анилина или морфолина транспортируются через прикатодную мембрану, достигая катода, где происходит электрохимическая реакция, превращаются в электронейтральные вещества и вместе с водородом под давлением отводятся с пермеатом из аппарата:



Анодное окисление ароматических соединений можно рассмотреть на примере получения из бензола фенола или из фенола гидрохинона:



Также целесообразным представляется рассмотрение направления применения баромембранных процессов в технологических процессах органического синтеза получения органических веществ – уротропина, морфолина и циклогексиламина, где ввиду их высокого коэффициента задерживания разделения, обратный осмос разделяет поток исходного раствора на два

– очищенный и сконцентрированный. Очищенный поток (пермеат) используется в качестве промывного раствора. Сконцентрированный поток (ретентат) подается в технологический цикл для получения готового органического вещества.

1.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ

Математическое моделирование в электробаромембранных и баромембранных процессах, необходимое для выбора оптимальных режимов разделения и конструкций аппаратов [10 – 27], затруднено наличием нескольких видов переноса, большим числом камер разделения в мембранных аппаратах и нестационарностью процесса.

В ранее предложенных моделях [6, 10 – 12, 28] рассматривались, в основном, узкоспециализированные и частные задачи для стационарных режимов [20 – 27]. Для описания явлений массопереноса в каждой из фаз используются различные физические теории и соответствующие базовые уравнения Нерста–Планка; Навье–Стокса; неразрывности потока, уравнения, вытекающие из модели растворения – диффузии термодинамики необратимых процессов и др. При этом используются граничные условия 1-го и 2-го рода, а для описания переноса в мембранах используются концепции гомогенного и гетерогенного их строения. На основе этих уравнений получают математические модели, устанавливающие взаимосвязь между параметрами переноса в элементарных мембранных ячейках.

Работ, касающихся теплообмена в электробаромембранных процессах, нет. Однако механизм нагрева растворов и мембран в электробаромембранных процессах можно представить следующим образом. При прохождении тока плотностью i через растворы и мембраны выделяется Джоулево тепло. Причем, количество выделяемого тепла может быть разным из-за разных электропроводимостей раствора, мембраны и подложки, поэтому температуры растворов и мембран по камерам будут различны, а следовательно будет наблюдаться и разный теплообмен между растворами и мембранами. Также необходимо учитывать и то, что раствор, протекая из камеры в камеру, будет многократно нагреваться и многократно взаимодействовать с мембранами. Кроме того, теплообмен может в значительной степени влиять на массоперенос. Так, например, А.Ф. Мазанко с соавторами [29] отмечают, что при повышенных температурах в мембранном электролизе увеличивается диффузия ионов хлора на 5 % на каждый °С. А в работе [30] отмечено, что при обратноосмотической очистке сточных вод целлюлозно-бумажного производства повышение температуры раствора на 1 °С увеличивает производительность примерно на 2,8 %.

Более целесообразным представляется разрабатывать модели массо- и теплопереноса для многокамерных аппаратов и установок, состоящие из балансных соотношений для каждой камеры аппарата и кинетических характеристик процессов. Такой подход использовался в работе В.И. Коновалова и В.Б. Коробова [31] при разработке математических моделей для электродиализных процессов. По этому принципу предполагается разработать математические модели массопереноса для многокамерных баро- и электробаромембранных аппаратов.

При разработке математических моделей массопереноса массоперенос по растворенному веществу складывается из следующих потоков [32]: диффузионного $m_{\text{диф}}$, конвективного $m_{\text{конв}}$, миграционного $m_{\text{мигр}}$ и электрокинетического $m_{\text{эл.кин}}$, а по растворителю из конвективного $V_{\text{конв}}$, осмотического $V_{\text{ос}}$, электрокинетического $V_{\text{эл.кин}}$ и электроосмотического $V_{\text{эос}}$ потоков (микропотоки, учитываются в модели через коэффициент задерживания и водопроницаемость):

$$\Sigma M_i = m_{\text{диф}} + m_{\text{конв}} + m_{\text{мигр}} + m_{\text{эл.кин}}; \quad (1.2)$$

$$\Sigma V = V_{\text{конв}} + V_{\text{ос}} + V_{\text{эос}} + V_{\text{эл.кин}}. \quad (1.3)$$

Для описания теплообмена в электробаромембранных системах предполагается разработка математической модели теплопереноса. Тепло, выделяемое в электробаромембранном аппарате, включает в себя следующие составляющие: 1) тепло, поступающее с исходным раствором $Q_{\text{исх}}$; 2) Джоулево тепло, выделяемое в растворе, мембранах и подложках $Q_{\text{эл}}$; 3) тепло, полученное от трения прокачиваемого раствора $Q_{\text{тер. мех}}$; 4) тепло, отводимое с пермеатом $Q_{\text{пер}}$; 5) тепло отводимое с концентратом $Q_{\text{кон}}$; 6) тепло, теряемое в окружающую среду $Q_{\text{пот}}$:

$$\Sigma Q = Q_{\text{исх}} + Q_{\text{эл}} + Q_{\text{тер. мех}} - Q_{\text{пер}} - Q_{\text{кон}} - Q_{\text{пот}}. \quad (1.4)$$

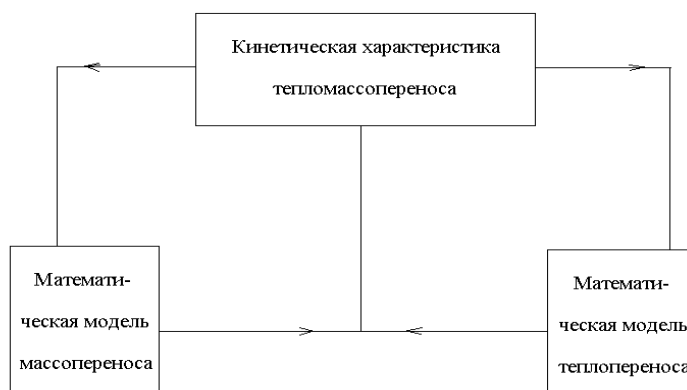


Рис. 1.1. Взаимосвязь математических моделей массо- и теплопереноса с кинетическими характеристиками

Целесообразным предполагается рассмотреть взаимосвязь между кинетикой массопереноса и кинетикой теплопереноса в ЭБМС через кинетические характеристики. Рассмотренные взаимосвязи явлений массо- и теплопереноса на уровне сопряженных уравнений электротепломассопереноса, приведенные в работах [24, 33], из-за громоздкости и их сложности являются достаточно проблематичными. Представляется целесообразным разделить эти уравнения, и рассматривать кинетики мас-

со- и теплопереноса отдельно, а затем их корректировать с учетом изменения кинетических характеристик в зависимости от концентрации и температуры разделяемого раствора. На рис. 2.1 представлена взаимосвязь математических моделей массо- и теплопереноса с кинетическими характеристиками.

Численную реализацию разрабатываемых математических моделей массо- и теплопереноса в электробаромембранных и баромембранных процессах осуществляют при наличии кинетических характеристик и их зависимости от режимных параметров процесса.

1.3. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДАХ

Выделение и получение веществ в мембранных процессах является результатом различия в скорости переноса химических элементов и веществ через мембрану. Скорость переноса и, следовательно, величина потока, поточно-диффузионного механизма, основанного на сорбционно-ситьевом эффекте [7, 34 – 40], определяется движущей силой или энергией, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей компонентов смеси, также зависит от подвижности компонентов (молекул, ионов) и их концентрации на поверхности раздела фаз.

Основными движущими силами, которые вызывают поток растворителя и растворенного вещества в электромембранных и баромембранных процессах, являются гидростатическое давление, разница электрического потенциала и концентрации. Перепад гидростатического давления между двумя фазами, разделенными мембраной, вызывает конвективный (гидродинамический) поток растворителя и растворенного вещества. Конвективный поток растворителя и растворенного вещества присущ микрофильтрации, ультрафильтрации, обратному осмосу, электромикрофильтрации, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации.

Разница концентраций, когда два раствора разной концентрации разделены полупроницаемой мембраной, вызывают диффузионный поток растворенного вещества и осмотический поток растворителя. Эти явления присущи электромембранным и баромембранным процессам.

Разница электрического потенциала, когда к системе мембрана–раствор подведено внешнее электрическое поле, вызывает миграционный поток растворенного вещества и электроосмотический поток растворителя. Эти процессы переноса присущи электромикрофильтрации, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации.

В электробаромембранных процессах побуждающие силы могут быть взаимозависимыми и тем самым обуславливать новые эффекты. Так, вследствие разной электропроводности раствора, подложки, электрода и мембраны возникает тепловой поток, вызванный градиентом потенциала (ΔE). Поток, вызванный градиентом потенциала, называют эффектом Дюфура. Тепловой поток может вызываться и градиентом давления. Поток, вызванный градиентом давления, называется термомеханическим эффектом. Часто мембранные процессы работают и в температурных режимах, т.е. возникает градиент температуры. Поток веществ, вызванный температурным градиентом, называется эффектом Соре.

В электромембранных и баромембранных процессах могут наблюдаться и другие потоки. Если к процессу, протекающему под действием разности потенциала приложить избыточное давление, то содержащаяся в порах жидкость будет принудительно проникать через мембрану. Поскольку эта жидкость несет электрический заряд, ее перемещение приводит к образованию разности электрического потенциала, называемого потенциалом потока. Потенциал потока обуславливает два эффекта: во-первых, действует на жидкость, содержащуюся в порах, частично ослабляя эффект давления и ослабляя поток; во-вторых, ускоряет ионы того же знака и постоянные заряды мембраны и тормозит ионы противоположного направления таким образом, что и те и другие, несмотря на их разницу концентрации, переносят эквивалентные количества электрического заряда.

В обобщенном виде молекулярные явления, наблюдаемые в электро-мембранных и баромембранных процессах, можно представить циклом явлений переноса в мембранах. Цикл явлений переноса в мембранах представлен на рис. 1.2 следующей схемой.

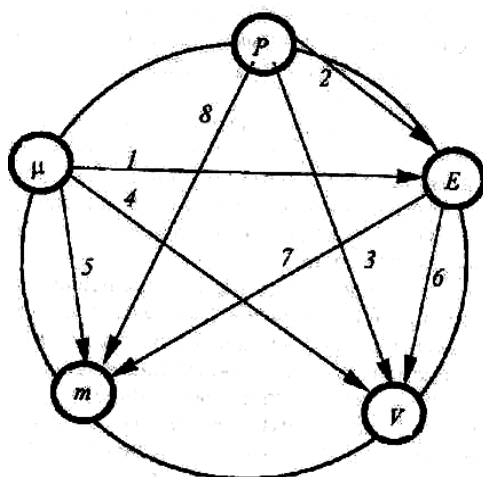


Рис. 1.2. Явления переноса в электромембранных и баромембранных процессах:

- 1 – мембранный потенциал; 2 – потенциал потока; 3 – гидродинамическая проницаемость (водопроницаемость); 4 – осмос; 5 – диффузия; 6 – электроосмос; 7 – миграционный поток; 8 – конвективный поток растворенного вещества

Для математического описания явлений переноса через мембрану принят феноменологический подход (теория), основанный на термодинамике необратимых процессов. Феноменологическая теория – это теория, которая недостаточно полно

рассматривает внутренние механизмы переноса. Зато она создает весьма эффективную теоретическую базу для рассмотрения факторов, участвующих в процессе переноса вещества через баромембрану [41].

Феноменологическая теория описывается феноменологическим уравнением, пропорционально связывающим поток с сопряженной силой. Общее феноменологическое уравнение имеет вид:

$$J_i = L_{i1}X_1 + L_{i2}X_2 + \dots + L_{in}X_n = \sum_i^k L_{ik}X_k, \quad (1.5)$$

где выполняется теорема Онзагера

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (1.6)$$

Закон возникновения энтропии требует, чтобы

$$\sum_i^n L_{ik}X_k > 0. \quad (1.7)$$

Феноменологические отношения между различными явлениями, наблюдаемыми в электробаромембранных процессах, пропорционально связаны с сопряженными силами. Это отношение можно представить в виде табл. 1.1.

1.1. Феноменологическое отношение между потоками и сопряженными силами

Феноменологическое отношение	Поток вещества	Движущая сила	Кинетический коэффициент
$m_{\text{диф}} = \frac{m_{\delta}}{\delta}(C_{\text{пен}} - C_{\text{пер}})$	$m_{\text{диф}}$	ΔC	P_{δ}
$m_{\text{кон}} = K_k V_k C_k$	$m_{\text{кон}}$	ΔP	K_k
$m_{\text{тигр}} = \frac{i\eta}{F}$	$m_{\text{тигр}}$	i	t
$m_{\text{эл.кин}} = k_{\text{эл.кин}} V_{\text{эл.кин}} C_{\text{эл.кин}}$	$m_{\text{эл.кин}}$	ξ	$K_{\text{эл.кин}}$
$V_{\text{кон}} = \alpha \Delta P$	$V_{\text{кон}}$	ΔP	α
$V_{\text{ос}} = \frac{P_{\text{ос}}}{\delta}(C_{\text{пен}} - C_{\text{пер}})$	$V_{\text{ос}}$	ΔC	$P_{\text{ос}}$
$V_{\text{э}} = P_{\text{эос}} i \eta$	$V_{\text{эос}}$	$m_{\text{тигр}}$	$P_{\text{эос}}$
$V_{\text{эл.кин}} = \frac{\xi \varepsilon i}{4\Gamma\eta\chi}$	$V_{\text{эл.кин}}$	ξ	

1.4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВ В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАНЫХ МЕТОДАХ

Наиболее важными кинетическими характеристиками, определяющими скорость массопереноса в электромембранных и баромембранных процессах, являются следующие: для мембранной фазы – диффузионная, гидродинамическая (водопроницаемость), осмотическая и электроосмотическая проницаемость, число переноса и электропроводность мембран; для фазы раствора – коэффициенты диффузии, вязкость, электропроводность и число переноса в растворах.

При рассмотрении теплопереноса в процессах электроультрафильтрации, электроосмофильтрации еще необходимы сведения о теплопроводности, теплоемкости растворов и мембран и др.

Рассмотрим более подробно основные кинетические характеристики.

Диффузионная проницаемость

Диффузионная проницаемость наблюдается при ультрафильтрационном, электроультрафильтрационном, обратноосмотическом и электроосмофильтрационном разделении растворов. Многие вопросы диффузионной проницаемости в мембранах объясняются исходя из общих положений диффузии в полимерных системах [42 – 45]. К сожалению, сведений по диффузионной проницаемости в литературе крайне мало [4, 41, 45 – 47]. Величина диффузионной проницаемости зависит от типа полимерной матрицы мембраны, вида растворителя и растворенного вещества, концентрации и температуры раствора.

Некоторые вопросы диффузионной проницаемости рассмотрены в статье С. Тоне с соавторами [48]. В этой статье приводятся данные о проницаемости ряда ароматических веществ (фенола, анилина и др.) через плотные ацетилцеллюлозные пленки. Отмечается, что проницаемость для исследованных соединений зависит от характера взаимодействия растворенных веществ и мембраны и определяется произведением коэффициента распределения и диффузии. В качестве конечной, авторы рекомендуют использовать следующую формулу для расчета коэффициента диффузионной проницаемости P_{δ}

$$P_{\delta} = D_{so} \left[\frac{1+bx}{1+x} \right] \exp \frac{-\beta(1-\alpha)x}{1+\alpha x}, \quad (1.8)$$

где D_{so} – коэффициент молекулярной диффузии; α , β и b – экспериментальные постоянные для данного соединения при постоянной температуре; x – параметр, описывающий содержание воды в мембране $x = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}$; (ε – объемная доля воды в мем-

бране).

Что же касается зависимости диффузионной проницаемости от температуры, то, как отмечается в работе [42, 45], диффузионная проницаемость с повышением температуры возрастает. Конкретные же сведения по этому вопросу в литературе практически отсутствуют.

Водопроницаемость

Водопроницаемость мембран оценивается объемом жидкости, прошедшей через единицу поверхности мембраны за единицу времени при единичном перепаде давления.

Основные закономерности течения жидкости через полимерные мембраны изложены в работах [6, 28, 30, 42, 45, 49 – 51]. Особенности водопроницаемости молекул воды в полимерных материалах связаны, во-первых, с малыми размерами индивидуальной молекулы воды, что обеспечивает ее проницаемость даже в плотных гидрофобных материалах; во-вторых, взаимодействия между молекулами воды приводят к образованию кластеров из молекул воды в полимерных мембранах, что также влияет на величину проницаемости; в-третьих, взаимодействия молекул воды с гидрофильными группами полимерной матрицы обуславливают высокое влагосодержание, что определяет повышенную водопроницаемость.

На величину водопроницаемости при разделении растворов влияет давление, под которым находится разделяемый раствор, температура раствора, концентрация растворенных веществ в растворе и природа растворенного вещества.

С повышением давления водопроницаемость через полупроницаемые мембраны возрастает [6]. Однако это бывает не всегда так, в работе [50] отмечается, что при разделении загрязненных сточных вод обратным осмосом с повышением давления водопроницаемость может падать.

Температура также неоднозначно влияет на водопроницаемость при обратном осмосе. В работах [6, 50] говорится, что в рабочем диапазоне температур водопроницаемость с повышением температуры возрастает, дальнейшее повышение температуры разделяемого раствора приводит к резкому снижению водопроницаемости. Влияние температуры на водопроницаемость рассмотрено и в работах [52, 53].

В значительной степени на водопроницаемость мембран оказывает влияние величина концентрации растворенного вещества в растворе. С повышением концентрации водопроницаемость падает [6, 28, 49, 50].

Величина водопроницаемости существенно зависит и от природы растворенного вещества. На одной и той же мембране при прочих равных условиях (но различных по природе разделяемых растворов, т.е. растворенных в них веществ) величина водопроницаемости может значительно отличаться [6, 50].

Чаще всего при инженерных расчетах (определение рабочей площади мембраны) используют экспериментальные данные по водопроницаемости в зависимости от ряда факторов (давления, температуры, концентраций и вида растворенного вещества).

Осмотическая проницаемость

Осмотическая проницаемость полимерных мембран (P_{oc}) может быть оценена и по коэффициенту самодиффузии ($D_{c,d}$) [32]. При этом следует учитывать, что вода в полимере может находиться в связанном и в свободном состоянии. К связанной воде относят воду, входящую в гидратные оболочки полимерной матрицы. К свободной воде относится вода, не участвующая во взаимосвязи с полимерной матрицей. Между этими состояниями нет четкой границы. Кроме того, между связанной и свободной водой происходит непрерывный обмен.

При практических расчетах удобнее пользоваться коэффициентом осмотической проницаемости воды через единицу поверхности мембраны при градиенте концентрации равном единице. Для этих целей использовалась методика, приведенная в работе [54].

Электроосмотическая проницаемость

Электроосмотическая проницаемость воды через мембраны всегда связана с протеканием постоянного электрического тока через систему мембрана–раствор. Очень много работ посвящено изучению электроосмотической проницаемости через ионообменные мембраны [54 – 58]. Величина электроосмотической проницаемости не является постоянной, характеризующей данную мембрану или пару мембран.

С повышением концентрации раствора электроосмотическая проницаемость через гомогенные мембраны падает [4, 59]. Это, вероятно, связано с усилением электростатического взаимодействия в фазе мембраны, при одновременном увеличении вязкости раствора и уменьшении радиуса пор. Для гетерогенных мембран пока нет ясной концентрационной зависимости электроосмотической проницаемости.

Результаты, описывающие влияние плотности тока на электроосмотическую проницаемость, противоречивы [55]. Данные, приведенные в работе [55] показывают, что в области малых плотностей тока электроосмотическая проницаемость изменяется. Однако недавние результаты, представленные в работах [54, 55, 58], свидетельствуют о том, что электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран в условиях эксперимента не зависит от плотности тока. Также в работе [55] отмечается, что температура мало влияет на электроосмотическую проницаемость.

Как следует из представленных результатов в работе [55], для ионообменных мембран нет ясных представлений о величине электроосмотической проницаемости и, тем более, зависимости ее от концентрации и температуры. Что же касается электроосмотической проницаемости для полупроницаемых мембран и зависимости ее от внешних условий (концентрации, температуры), то таких данных нет. А для расчета процессов электроультрафильтрации и электроосмофильтрации необходимы данные по электроосмотической проницаемости и, желателно, в зависимости от концентрации и температуры раствора.

Электропроводность мембран

Электропроводность полимерных мембран как параметр, характеризующий физико-химические свойства полупроницаемых мембран, несмотря на широкие попытки применения обратного осмоса и ультрафильтрации для решения задач очистки, разделения и опреснения, в отечественной литературе практически отсутствует, за исключением работы [60], в которой приводятся отрывочные данные по электропроводности (это электропроводность одного вида мембран (МГА-100) при взаимодействии с одним из типов раствора).

Интересно также показать сравнение электропроводности полупроницаемой мембраны и электропроводности раствора, с которым она находится в контакте.

В большинстве случаев при инженерных расчетах, например, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации, электропроводность мембран определяется экспериментальным путем.

Число переноса

Число переноса ионов i -го сорта в мембране характеризует долю электричества, перенесенного частицами i -го сорта по отношению к общему количеству перенесенного электричества. Следует отметить, что достаточно много работ посвящено исследованиям по числам переноса в ионообменных мембранах (например [30, 61, 62]).

В идеально селективных мембранах числа переноса должны равняться единице. Однако из-за не совершенствования структуры, неоднородности плотности фиксированных зарядов в набухшей мембране числа переноса бывают меньше единицы, а иногда и значительно.

Числа переноса в ионообменных мембранах зависят от концентрации и температуры и, как правило, с увеличением концентрации они уменьшаются. С увеличением температуры числа переноса также убывают [62]. Надо отметить, что по данным работы [62] уменьшение чисел переноса с увеличением температуры менее существенно, чем с повышением концентрации.

Относительно чисел переноса в полимерных мембранах и их зависимости от природы матрицы полимера и растворенного вещества, можно сделать вывод о том, что данных по этим параметрам в отечественной и зарубежной литературе крайне мало [60], а для расчета процессов электроультрафильтрации и электроосмофильтрации необходимо располагать этими данными.

Перейдем теперь к рассмотрению основных кинетических характеристик массопереноса в растворах.

Из ранее рассмотренных уравнений массопереноса для растворов следует, что скорость массопереноса в водных растворах зависит от вязкости и электропроводности растворов, а также от коэффициентов диффузии и чисел переноса в них электролитов. Следует отметить, что вопросы, связанные с кинетическими характеристиками переноса в растворах, достаточно подробно рассмотрены в многочисленных монографиях (например, [63, 64]), справочниках [65, 66] и статье [67].

Однако, также отметим и то, что в литературе, как правило, приводятся данные для водных растворов неорганических веществ. Для водных растворов органических веществ требуемые характеристики определяются экспериментально при необходимых условиях (в необходимых диапазонах изменения концентраций и температур). При рассмотрении вопросов теплопереноса в электроультрафильтрационных и электроосмофильтрационных аппаратах необходимы сведения о теплофизических свойствах растворов и мембран (теплоемкости, теплопроводности и т.п.). Для отдельных растворов эти сведения еще можно найти (например, [66]), а для полимерных мембран они практически отсутствуют.

1.5. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Результаты многолетних исследований свидетельствуют о том, что на кинетику массопереноса большое влияние оказывают рабочие параметры процесса ультрафильтрации, электроультрафильтрации, обратного осмоса и электроосмофильтрации и сопутствующие им явления. К числу рабочих параметров ультрафильтрационных, электроультрафильтрационных, обратноосмотических и электроосмофильтрационных процессов относят давление, напряжения электрического поля, температуру раствора, гидродинамические условия и состав разделяемого раствора.

Давление

Давление, являясь движущей силой процесса ультрафильтрации, электроультрафильтрации, обратного осмоса и электроосмофильтрации, воздействует на их кинетические параметры, которые в конечном итоге определяют качество и производительность разделения.

Давление изменяет водопроницаемость. В работах ряда авторов [6, 28, 49, 68] отмечается, что при разделении водных растворов неорганических веществ методом обратного осмоса водопроницаемость с ростом давления увеличивается. В процессе электроосмофильтрации [69] повышение давления также способствует возрастанию гидродинамической проницаемости. Другим параметром, определяющим эффективность разделения, является коэффициент задерживания. В работе [11] говорится, что при электроосмофильтрационном разделении растворов неорганических веществ коэффициент задерживания на прикатодной мембране возрастает с повышением давления. Уменьшение и постоянство коэффициента задерживания с возрастанием давления наблюдалось при обратноосмотическом разделении водных растворов органических веществ [6].

Исходя из разнообразия форм зависимости коэффициента задерживания от давления [6, 7, 11], следует отметить, что для более надежных результатов коэффициент задерживания определяют экспериментально в зависимости от давления.

Напряжения электрического поля

Напряжения электрического поля в электродных процессах характеризуются плотностью тока. В работах по электроосмофильтрации [6, 11, 13] отмечается, что при разделении растворов неорганических веществ коэффициент задерживания с повышением плотности тока изменяется, она либо уменьшается или возрастает по сложной зависимости, либо остается без

изменения.

Водопроницаемость (удельная производительность) в зависимости от плотности тока при электроосмофилтрации изменяется различно [11, 70]. При исследовании плотности тока на удельную производительность в процессе электроосмофилтрации дистиллированной воды [70] обнаружено снижение удельной производительности как на прикатодных мембранах, так и на прианодных. Иной характер носит зависимость удельной производительности от плотности тока при электроосмофилтрационном разделении водных растворов солей CaCl, NaCl [11], где удельная производительность в диапазоне плотностей тока 0...50 А/м² не изменяется.

В заключение можно сказать, что, к сожалению, в литературе отсутствуют данные по электроосмофилтрации водных растворов органических соединений. Поэтому исследования влияния величины плотности тока на процесс электроосмофилтрационного разделения водных растворов органических веществ представляют интерес как в практическом, так и в теоретическом плане. Температурные условия процесса также влияют на явления переноса. Так, в монографии [30] отмечается повышение водопроницаемости в процессе обратного осмоса и ультрафилтрации на 2,8 % с ростом температуры на 1 °С.

Всесторонне рассмотрены вопросы влияния температуры на характеристики ацетилцеллюлозных мембран в монографии [6] и в статье [52]. В них отмечается, что водопроницаемость мембран в зависимости от температуры изменяется по экспоненциальному уравнению (аналогичному уравнению Аррениуса):

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1.9)$$

где G_0 – водопроницаемость по воде; E – энергия активации протекания жидкости через мембрану; R – универсальная газовая постоянная; T – температура раствора.

Отмечено также, что температура, при которой мембрана имеет максимальную водопроницаемость, зависит от концентрации электролита в растворе.

Повышение водопроницаемости на ацетилцеллюлозной мембране в процессе обратного осмоса при увеличении температуры до 50 °С наблюдалось и в литературе [6, 28, 49, 55, 71]. В работах [6, 28, 49], в зависимости от природы растворенного вещества, прослеживается различный характер зависимости коэффициента задерживания от температуры в процессе обратного осмоса. Ввиду отсутствия обобщенных уравнений, описывающих зависимости кинетических характеристик массопереноса в обратноосмотических и электроосмофилтрационных процессах от температуры, приходится эти зависимости выявлять для конкретных условий экспериментально. Кинетика массопереноса в процессе обратного осмоса и электроосмофилтрации во многом определяется и гидродинамическими условиями в аппарате.

Влияние скорости течения раствора в мембранном канале на коэффициент задерживания в процессе обратного осмоса рассматривалось многими исследователями [69, 72, 73, 74, 75]. Так, в работе [50] отмечается, что с понижением скорости течения раствора в мембранном канале развивается концентрационная поляризация на границе мембрана–раствор.

Скорость течения раствора влияет на концентрационную поляризацию и в электромембранных процессах [30, 51]. В работе [30] отмечено, что быстрое течение раствора вдоль поверхности мембраны приводит к хорошему перемешиванию его.

Рассмотренное влияние скорости течения раствора в работах [6, 30, 50, 62] на водопроницаемость и коэффициент задерживания отражает картину с растворами неорганического характера для процесса обратного осмоса и электродиализа. Что же касается влияния скорости течения на кинетические параметры при разделении водных растворов органических веществ, то работ, посвященных этим вопросам, крайне мало, в то время, как знание этих зависимостей крайне необходимо для выбора оптимальных режимов работы баромембранных аппаратов, а также для разработки математических моделей и инженерных методов расчета.

Состав раствора

Компонентный состав раствора оказывает влияние на кинетические параметры разделения и зависит от природы растворенного вещества, растворителя и вида добавки, находящейся в растворе. К примеру, в работах [28, 56] отмечается, что одна и та же ацетилцеллюлозная мембрана имеет коэффициент задерживания по сахарозе 100 %, по хлористому натрию 95 %, по глицерину 80 %, по изопропанолу 40 %, по фенолу нулевую или отрицательную.

Своеобразное влияние оказывают на процесс массопереноса при разделении ультрафилтрацией, электроультрафилтрацией, обратным осмосом и электроосмофилтрацией растворов *добавки*. К особому виду добавок относится и вынужденное изменение рН раствора, влияющее на многие параметры и особенно на водопроницаемость и коэффициент задерживания.

При проектировании как отдельных электромембранных и баромембранных аппаратов, так и систем в целом, необходимо учитывать влияние этих факторов на процесс разделения.

Сопутствующие явления

Из сопутствующих явлений, присущих обратноосмотическому и электроосмофилтрационному разделению растворов, следует выделить концентрационную поляризацию, осадкообразование и изменение структуры мембраны, тепловыделение, газообразование и реакции на электродах.

Концентрационная поляризация в ультрафилтрационном, электроультрафилтрационном, обратноосмотическом и

электроосмофильтрационном разделении оценивается величиной, называемой уровнем концентрационной поляризации:

$$\Gamma = \frac{\bar{C}}{C}, \quad (1.10)$$

где \bar{C} – концентрация растворенного вещества у поверхности мембраны; C – концентрация растворенного вещества в растворе.

В работах [25, 48, 49, 53, 66, 68, 70, 127 – 130] отмечается, что в процессе обратного осмоса величина концентрационной поляризации всегда больше единицы и является отрицательным фактором, поскольку она вызывает повышение концентрации растворенных веществ около поверхности мембраны. Это обстоятельство обуславливает рост концентрации растворенного вещества в пермеате и создает возможность образования осадков на поверхности мембраны. Также следует отметить, что концентрационная поляризация повышает осмотическое давление и снижает движущую силу процесса, а это ведет к уменьшению производительности разделения [76].

В ряде работ [42, 45, 47] констатируются факты, согласно которым при разделении растворов концентрационная поляризация вызывает набухание полимера, изменение структуры, а это обуславливает уменьшение водопроницаемости.

Несмотря на многочисленные оценки влияния концентрационной поляризации на тот или иной процесс, следует заметить, что при разработке конкретного процесса обратного осмоса или электроосмофильтрации необходима экспериментальная проверка этих оценок.

Осадкообразование и изменение структурных свойств мембраны в процессе эксплуатации оказывает существенное влияние на изменение кинетики и технологических параметров ультрафильтрационного, электроультрафильтрационного обратноосмотического и электроосмофильтрационного разделения растворов.

Влияние осадкообразования в ультрафильтрационных, электроультрафильтрационных, обратноосмотических и электроосмофильтрационных процессах на кинетические и технологические параметры проявляется через ряд явлений [50, 71]. Любые отложения на поверхности мембраны увеличивают ее гидравлическое сопротивление, что, соответственно, уменьшает водопроницаемость мембраны. При осадкообразовании на поверхности мембраны в аппарате интенсивно развивается концентрационная поляризация, что вызывает снижение гидродинамической проницаемости и коэффициента задерживания.

Как известно, все полимерные материалы подвержены старению, т.е. постепенно в их структуре образуются необратимые изменения. То же самое происходит и с полимерными мембранами. Изменения структурных свойств в ацетилцеллюлозных мембранах связаны с уменьшением количества ацетильных групп в полимере [50]. Мембраны из ароматического полиамида значительно более стойкие к агрессивным средам. Изменяют свойства полиамидных мембран хлор, озон и диметилформальдегид.

Следует отметить, что и осадкообразование в некоторых случаях вызывает структурные изменения мембран – набухаемость [50, 78], пластификацию и гидрофобизацию [42].

В противовес этим сведениям следует отметить, что осадкообразование и изменение структурных свойств мембраны не всегда является отрицательным явлением, и иногда специально вызывают эти явления [29, 78, 79, 80, 82], чтобы повысить эффективность процесса, поэтому вопросы осадкообразования и изменения структурных свойств мембраны сводятся к определению таких условий, при которых мембрана эффективно работала бы продолжительное время.

Тепловыделение – это сопутствующее явление, присущее мембранным процессам, протекающим под действием или при содействии электрического поля [32, 33, 82 – 86].

В процессе электроультрафильтрации, электроосмофильтрации часть электрической энергии расходуется на нагрев мембраны, подложки и раствора и на токи утечки. Из-за разной электропроводности мембраны, подложки и раствора, они могут нагреваться до различных температур. т.е. в процессе электроультрафильтрации, электроосмофильтрации кроме массопереноса будет еще наблюдаться и теплоперенос. Соответственно, теплоперенос может оказывать существенное влияние и на массоперенос. Тепловыделения мембраны и раствора могут быть существенными и привести к значительному разогреву мембраны, что повлечет за собой выход мембраны из строя. Однако в отечественной и зарубежной практике исследований по вопросам теплопереноса в электроультрафильтрационных, электроосмофильтрационных процессах нет. Нет и инженерной методики расчета массопереноса в электробаромембранных процессах с учетом теплопереноса.

Газообразование и реакции на электродах в электромембранных процессах являются следствием протекания электрического тока [13, 29, 30, 70, 83]. В процессе электроосмофильтрации, как отмечается в работе [87], газообразование влияет на водопроницаемость мембран. Снижение проницаемости происходит за счет разложения воды. В результате разложения воды образуются ионы гидроксония и ионы гидроксила. Ионы гидроксония и ионы гидроксила проходят через поры мембраны и разряжаются, при этом происходит образование газа в поре мембраны [83] и на поверхности электрода (мембрана лежит на электроде).

Реакции на электродах носят восстановительный и окислительный характер. Так, реакция выделения водорода на катоде протекает без изменения структуры электрода [30]. Реакция окисления на железном аноде приводит к разрушению его структуры.

На электродах в процессе электроультрафильтрации и электроосмофильтрации могут протекать реакции и иного характера, приводящие к подщелачиванию и подкислению раствора, что влечет за собой осадкообразование на мембранах [6].

Реакции на электродах могут носить не только отрицательный характер. Так, в работе по мембранному электролизу [86] отмечается применение его для различных целей (получение каустической соды, гидроксида калия и т.д.).

В целом, следует заметить, что влияние газообразования и электродных реакций на кинетику переноса при электроультрафильтрационном и электроосмофильтрационном разделении растворов органических веществ требует также исследований.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ

2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При проведении экспериментальных исследований использовались ацетилцеллюлозные (типа МГА-95, МГА-95П, ESPA, УАМ-150), полиамидные (типа ОПМ-К, УПМ-К) и ионообменные мембраны (типа МК-40) (табл. 1.1 приложение 1). Свойства этих мембран подробно описаны в каталоге (мембраны и мембранная техника) [88], и поэтому мы их рассматривать не будем.

В этом разделе остановимся на подготовке мембран к работе, которая заключалась в следующем:

1. Исследуемый образец мембраны визуально осматривали с целью выявления дыр, порывов, трещин. В случае обнаружения этих дефектов исследуемый образец заменяли на новый и производили его осмотр. Осмотр производили в стерильно обработанных резиновых перчатках.

2. При обнаружении внешних дефектов производили замер микрометром толщины мембраны. В случае выявления местных дефектов, таких как утоньшения поверхности мембраны, сжатие поверхности, заменяли образец мембраны на новый при последовательном осмотре его, начиная с первого пункта.

3. В случае хорошего визуального осмотра и замера микрометром толщины исследуемого образца мембраны, мембрану помещали в стеклянный сосуд с дистиллированной водой на 24 ч с периодической заменой дистиллированной воды для отмывания от примесей сорбционного характера, полученных в результате производства мембраны и ее хранения в растворе глицерина. Стеклянный сосуд с дистиллированной водой и подготовленным к работе образцом мембраны хранили в темном месте при температуре 20 °С.

В экспериментальных исследованиях использовались водные растворы, содержащие вещества, которые применяются на предприятиях Тамбовской области и других регионах с концентрацией растворенных веществ от 0 до 30 %. Вещества, используемые в экспериментальных исследованиях: анилин, морфолин, гидрохинон, уротропин, белокор (ОБ-жидкий), сульфанилат натрия, сульфат натрия, гидроксид натрия, сульфат железа, сульфат кальция и сульфат магния.

Реальными растворами являлись бинарные растворы – водные растворы промышленного происхождения:

- сточные воды производства анилина (ОАО «Оргсинтез», г. Волжск);
- сточные воды производства морфолина (ОАО «Оргсинтез», г. Волжск);
- водно-органический раствор белокора (ОБ-жидкого) (АО «Пигмент», г. Тамбов);
- водно-органический раствор сульфанилата натрия (АО «Пигмент», г. Тамбов);
- техническая вода, используемая на ТЭЦ Тамбовской области.

Для исследования кинетических характеристик и режимных параметров процессов ультрафильтрации, обратного осмоса, электроультрафильтрации и электроосмофильтрации были разработаны конструкции экспериментальных установок и разделительных ячеек, которые приведены на рис. 2.1 – 2.6.

2.2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.2.1. Установка по исследованию коэффициента задерживания

Основным из наиболее важных параметров процесса, характеризующий качество разделения, является коэффициент задерживания. Данный параметр зависит от многих факторов: тип системы мембрана–раствор, давления, температуры и концентрации и гидродинамики процесса разделения [3, 6, 28, 37, 49, 89 – 91].

Исследования проводились на обратноосмотических мембранах МГА-90Т, МГА-100, ESPA, ОПМ-К, при разделении водных растворов сульфанилата натрия, анилина, морфолина, гидрохинона и уротропина различной концентрации при различных давлениях, при этом варьировали температуру от 20 до 50°, т.е. в том диапазоне температур, который допустим при использовании ацетатцеллюлозных мембран.

Исследования коэффициента задерживания мембран проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 2.1.

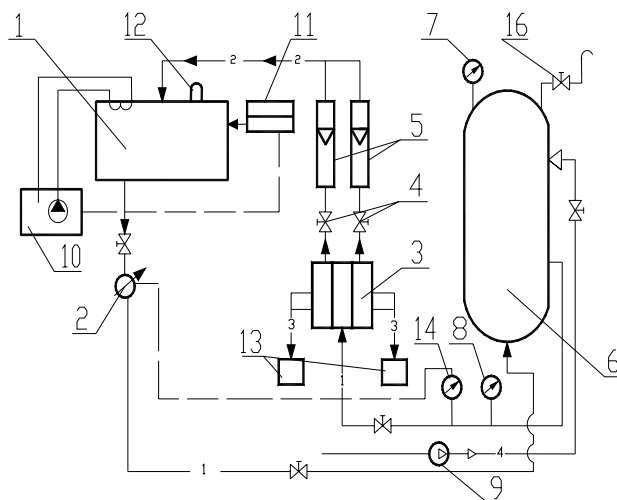


Рис. 2.1. Схема обратноосмотической установки

Из расходной емкости 1 через систему вентиляй высокого давления рабочий раствор нагнетался в камеру разделения плунжерным насосом 2, марки НД 100/63. Пройдя рабочую ячейку 3, дроссель 4 и поплавковые ротаметры 5, разделяемый раствор возвращался обратно в расходную емкость 1. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 6, который представляет собой цилиндрический сосуд ($V = 3,5$ л), предварительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от рабочего, компрессором высокого давления 9. Давление в установке контролируется образцовым манометром 7. В качестве измерительного манометра в установке использовался электроконтактный манометр 8, который выключает плунжерный насос с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задавался рабочим ходом плунжерного насоса 2. Температура раствора в системе определялась температурой воды в термостате 10 и измерялась с помощью потенциометра 11 и термометром 12 и регулировалась автоматически. Жидкость, прошедшая в процессе разделения через мембраны, собиралась в емкости 13. Показания давления в системе снимались с манометра 14. Трубопроводы, плунжер насоса, игольчатые вентили 15, соприкасающиеся с насосом, были изготовлены из нержавеющей стали.

Перед проведением эксперимента погружали образцы мембран в исследуемые растворы. После предварительной подготовки образцов мембран собирали разделительный модуль (рис. 2.3). Мембрану укладывали на подложку (ватман), для того чтобы мембрана не имела контакта с металлическими поверхностями. Мембрану размещали активным слоем к разделяемому раствору. Затем разделяемую ячейку крепили к установке, показанной на рис. 2.1. Регулировкой хода плунжера устанавливали необходимый расход для обеспечения необходимой скорости в межмембранном канале. Для охлаждения плунжера насоса в рубашку плунжера подавали охлаждающую жидкость. Затем при закрытых вентилях 4 включали насос. По мере увеличения рабочего давления проводили холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку, сбрасывали давление в системе. Собранный раствор из емкости 14 сливали в исходную емкость 1 и оставляли установку на несколько часов. После выдержки оставшийся раствор в установке сливали в емкость 1. Запускали установку, выводили на рабочий режим и проводили контрольный опыт в течение 4 ч для обжатия мембран и приведения их в нормальное рабочее состояние. После этого проводили рабочий опыт в течение 0,5...2 ч, в зависимости от производительности мембран и необходимого количества собранного пермеата. Время проведения фиксировали секундомером, измеряли объем собранного пермеата и его концентрацию. После рабочего эксперимента сбрасывали давление, установка отключалась превышали 5 % от установленного значения.

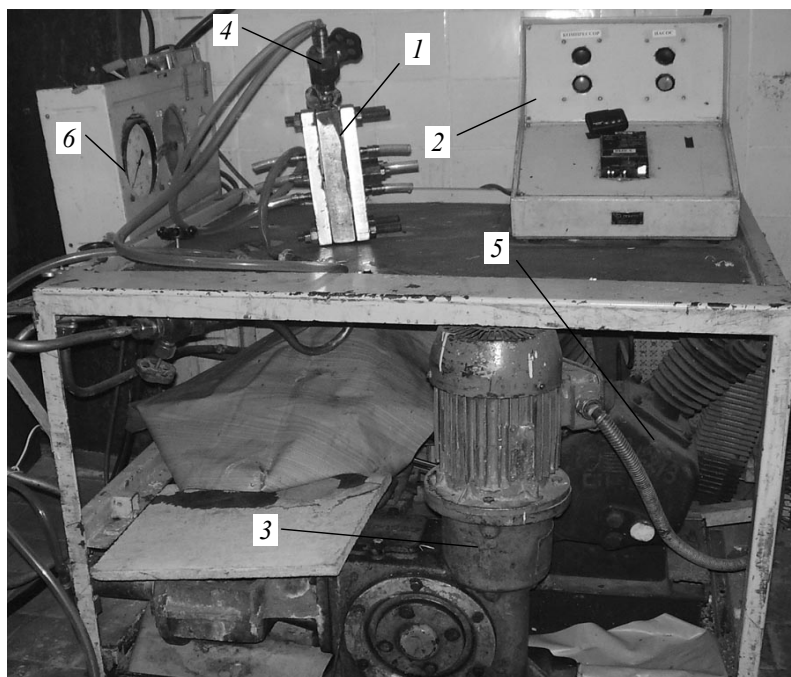


Рис. 2.2. Обратноосмотическая установка

Экспериментальное значение коэффициента задерживания определяли по формуле:

$$K = 1 - \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}}, \quad (2.1)$$

где K – коэффициент задерживания; $C_{\text{пер}}$ – концентрация растворенного вещества в пермеате; $C_{\text{исх}}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе.

Основным элементом установки является рабочая ячейка 1, в которой непосредственно происходит процесс обратноосмотического разделения. Конструкция ячейки представлена на рис. 2.3 и 2.4.

Ячейка представляет собой двухкамерный разделительный модуль плоскорамного типа. Рабочий раствор входит в один из штуцеров разделительной ячейки и равномерно распределяется по разделительным камерам, образованным двумя мембранами 3 и поверхностями средней части 1, и выходит по штуцерам. Часть раствора при этом под действием избыточного давления проникает через мембраны 3, затем через ватман 4, служащий

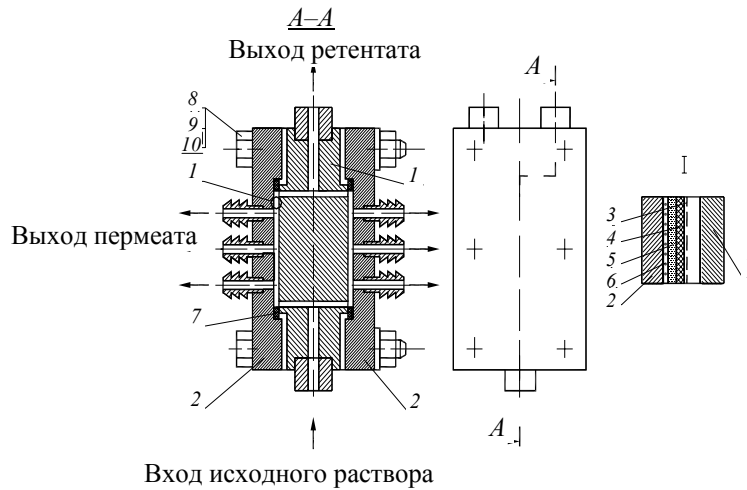


Рис. 2.3. Схема обратноосмотической ячейки



Рис. 2.4. Обратноосмотическая ячейка

прокладкой под мембраной, через пористую подложку 5, через металлическую сетку 6, выполненную из нержавеющей стали, и по каналам, сделанным в штуцерах, попадает в сборники пермеата (бюксы объемом 50 мл). С каждой стороны ячейки на фланцах 2 расположены по три штуцера для отвода пермеата. Для уплотнения фланцев 2 со средней частью 1 ячейки использовались прокладки 7 из паронита толщиной $0,3 \dots 2 \cdot 10^{-3}$ м. Ячейка стягивается шестью болтами 8 при помощи прокладок 9 и шайб 10. Размеры камер разделения ячейки в собранном виде составляют $0,06 \times 0,13 \times (0,0003 \dots 0,002)$ м. Рабочая площадь мембран в каждой камере разделения равняется $7,8 \cdot 10^{-3}$ м².

2.2.2. Методика и установка для исследования коэффициента выделения

При рассмотрении вопросов массопереноса часто целесообразнее вместо коэффициента задерживания рассматривать через коэффициент выделения.

Исследования по определению коэффициента выделения мембран проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 2.5 [89].

Установка работает следующим образом. Из расходной емкости 1, через систему вентилях высокого давления рабочий раствор нагнетается в камеру разделения плунжерным насосом 2, марки НД100/63. Пройдя рабочую ячейку 3, дроссели 4 и поплавковые ротаметры 5, разделяемый раствор по шлангу возвращается в расходную емкость 1. Для сглаживания пульсаций давления и расхода в системе установлен ресивер 6, который представляет собой цилиндрический сварной сосуд ($V = 3,5$ л), предварительно заполняемый сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от рабочего, компрессором высокого давления 9.

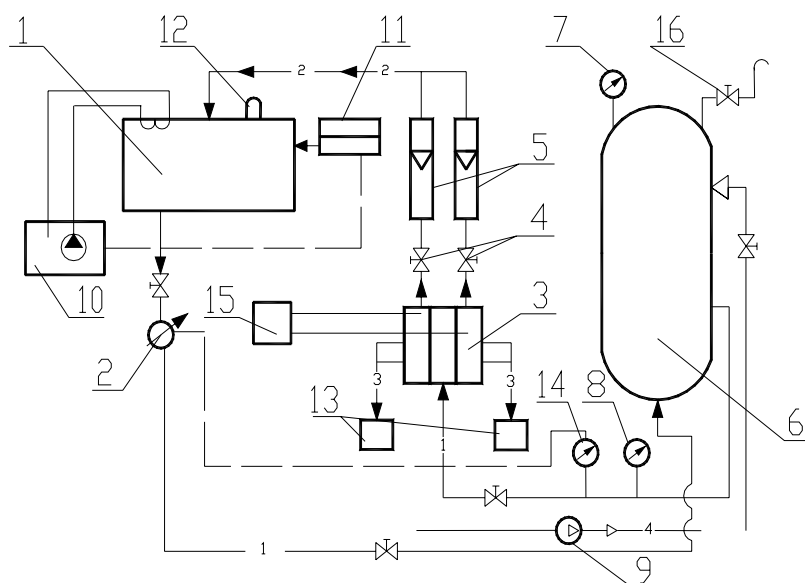


Рис. 2.5. Схема электробаромембранной установки плоскокамерного типа

Давление в установке контролируется образцовым манометром 8, установленным до ячейки 3. Кроме измерительного манометра в установке используется электроконтактный манометр 14, который при превышении давления в системе выше установленного значения отключает плунжерный насос 2 с помощью электроконтактного реле. Расход раствора задается регулированием рабочего хода плунжерного насоса 2. Температура раствора в системе определялась температурой воды в термостате 10 и регулировалась потенциометром 1 автоматически. Регулирование напряжения и, как следствие, плотность тока в процессах электроультрафильтрации и электроосмофильтации производились блоком питания 15.

Раствор, прошедший в результате разделения через мембраны, собирается в стеклянные емкости 13. Сброс давления в системе осуществляется игольчатым вентилем 16. Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5 % от установленного значения.

Перед началом экспериментальных исследований собирали разделительный модуль, при этом предварительно подготовленную мембрану располагали на прокладке (ватмане) активным слоем к разделенному раствору. Далее разделительную ячейку 3 устанавливали на установку, показанную на рис. 2.4 и производили ее крепление. После этого задавали рабочий расход раствора установкой хода плунжера насоса 2 и заполняли систему рабочим раствором ($V = 6 \dots 10^{-3} \text{ м}^3$). Ресивер 6 при этом заполняли воздухом до давления 30...40 % от рабочего давления при закрытых игольчатых вентилях компрессором 9. Далее устанавливали подачу воды в систему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса, полностью закрывали игольчатые дроссели 4 и включали насос; по мере увеличения избыточного давления в системе открывали перепускной игольчатый вентиль и плавно игольчатые дроссели 4, пока колебание стрелок манометров не устанавливалось около заданного значения давления. Одновременно проверяли и наличие утечек раствора в разделительном модуле 3. Раствор, прошедший через мембраны (мембрану), собирали в емкостях 13. По этой схеме проводили холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку и сбрасывали в системе давление игольчатым вентилем. Собранный раствор из емкостей 13 выливали в исходную емкость 1 и оставляли установку на несколько часов (обычно на ночь).

После ночной выдержки раствор сливали из установки, хорошо перемешивали и заливали в объеме $6 \dots 10^{-3} \text{ м}^3$. Затем в той же последовательности запускали установку, но при этом выводили установку на температурный режим, и проводили контрольный опыт в течение 4 ч. После контрольного опыта собранный пермеат из емкостей 13 возвращали в исходную емкость 1.

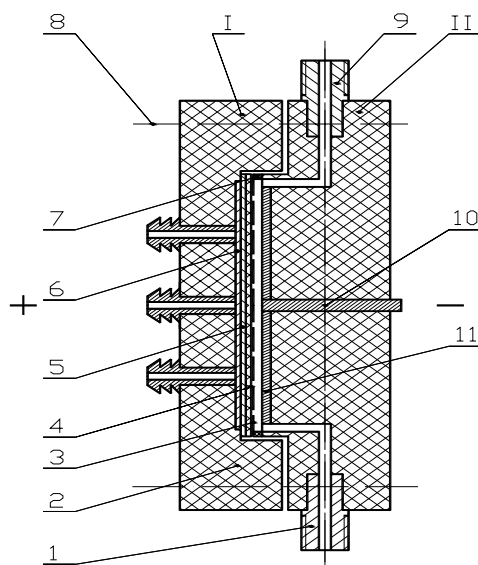


Рис. 2.6. Схема однокамерной электробаромембранной ячейки

Основным элементом установки является разделительная ячейка 3. Конструкция ячейки представлена на рис. 2.6, предназначенная для проведения процессов электроультрафильтрации и электроосмофилтрации, подробно описана в работах [3, 90, 91].

Ячейка имеет штуцера для ввода и вывода раствора 1, 9, мембрану 3, опирающуюся на ватман 4, пористую подложку 5 и металлическую сетку 6. Ячейка состоит из двух фланцев I и II и уплотнена при помощи прокладки 7 и болтов 8. Для подвода тока имеется платинированный электрод 11 и вывод контакта 10.

Рабочий опыт проводили в течении 30 мин, при этом время проведения опыта фиксировалось секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывали давление в системе, выключали установку. При необходимости проводили повтор рабочего опыта, но уже без контрольного.

По экспериментальным данным рабочего опыта рассчитывали коэффициент выделения:

$$K_v = 1 - \varphi, \quad (2.2)$$

где φ – коэффициент задерживания мембран.

Коэффициент выделения через мембрану можно определить по формуле:

$$K_v = 1 - 1 + \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}} = \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}}, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{пер}}$ – концентрации растворенных веществ в исходном растворе и пермеате, кг/м^3 .

2.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.3.1. Коэффициент задерживания

Результаты исследования коэффициента задерживания в зависимости от давления, концентрации сульфанилата натрия и температуры для мембран МГА-90Т и ESPA представлены на рис. 2.7 – 2.9.

Исходная концентрация сульфанилата натрия 50 кг/м^3 .

В первую очередь следует отметить линейный характер зависимости коэффициента задерживания от параметров процесса.

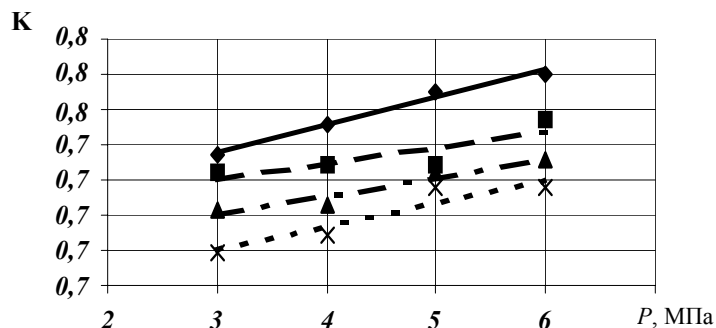


Рис. 2.7. Зависимость коэффициента задерживания K сульфанилата натрия на мембране ESPA от давления, МПа:

◆ — $T = 293 \text{ К}$; ■ — $T = 303 \text{ К}$; ▲ — $T = 313 \text{ К}$; × — $T = 323 \text{ К}$

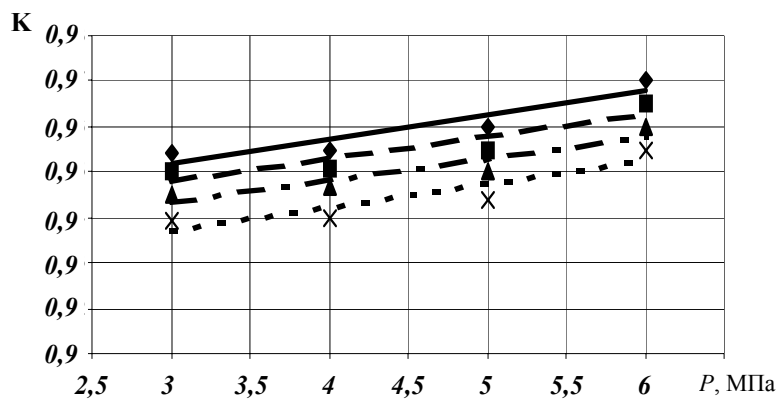


Рис. 2.8. Зависимость коэффициента задерживания K сульфанилата натрия на мембране МГА-90Т от давления, МПа:

—◆— $T=293\text{ К}$; —■— $T=303\text{ К}$; —▲— $T=313\text{ К}$; —×— $T=323\text{ К}$

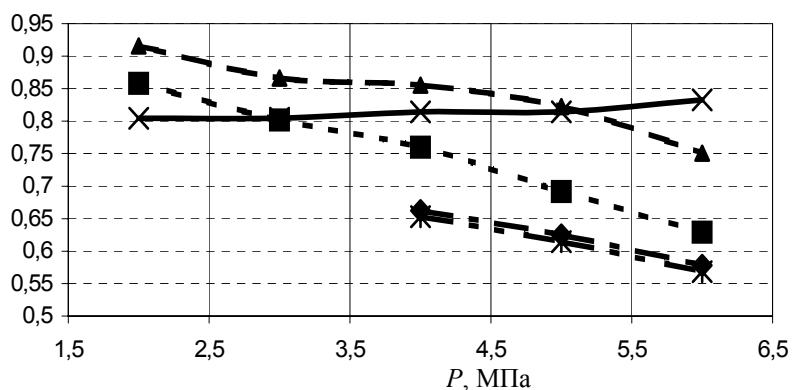


Рис. 2.9. Зависимость коэффициента задерживания K сульфанилата натрия на мембране ОПМ-К от давления и концентрации:

—◆— $C=200\text{ кг/м}^3$; —■— $C=100\text{ кг/м}^3$; —▲— $C=50\text{ кг/м}^3$;
—×— $C=10\text{ кг/м}^3$; —●— $C=300\text{ кг/м}^3$

Далее, на приведенных графиках отмечается рост коэффициента задерживания с повышением концентрации в растворе органических соединений. Высокие значения коэффициента задерживания можно объяснить исходя из связи растворимости вещества с сорбционной способностью мембран [37, 50]. Сульфанилат натрия способен неограниченно растворяться в воде, поэтому в порах и на поверхности мембраны сорбируется преимущественно вода. Данный результат подтверждается невысокими значениями коэффициента распределения и коэффициента диффузионной проницаемости мембран.

Одновременно с вышесказанным можно отметить то, что при одних и тех же параметрах процесса коэффициент задерживания для мембраны ESPA несколько выше, чем для мембраны МГА-90Т. Это связано с различием в природе материалов, структурных характеристик, знака заряда мембран [92].

Также установлено, что при повышении температуры в системе коэффициент задерживания уменьшается, что говорит о влиянии температуры на кристаллическую решетку активного слоя мембраны.

Также было исследовано влияние концентрации раствора сульфанилата натрия и давления на коэффициент задерживания для мембраны ОПМ-К. Результаты исследования коэффициента задерживания в зависимости от давления, концентрации сульфанилата натрия для мембран ОПМ-К представлены на рис. 2.10.

Из графика видно, с увеличением концентрации от 50 кг/м^3 коэффициент задерживания уменьшается, это связано с тем, что при концентрации более 50 кг/м^3 доля воды в пограничном слое уменьшается (концентрационная поляризация), а активный слой мембраны обезвоживается. Так же наблюдается уменьшение коэффициента задерживания при увеличении перепада давления до и после мембраны. Это можно объяснить временным возникновением концентрационной поляризации и снижением адсорбирующих свойств мембраны при забивании пор растворенным веществом.

Зависимости коэффициента задерживания мембран от концентраций и температуры растворов анилина, морфолина, гидрохинона и уротропина, а также рабочего давления приведены на рис. 2.10 – 2.15. Рассмотрим поведение коэффициента задерживания мембран в зависимости от концентрации растворов.

K

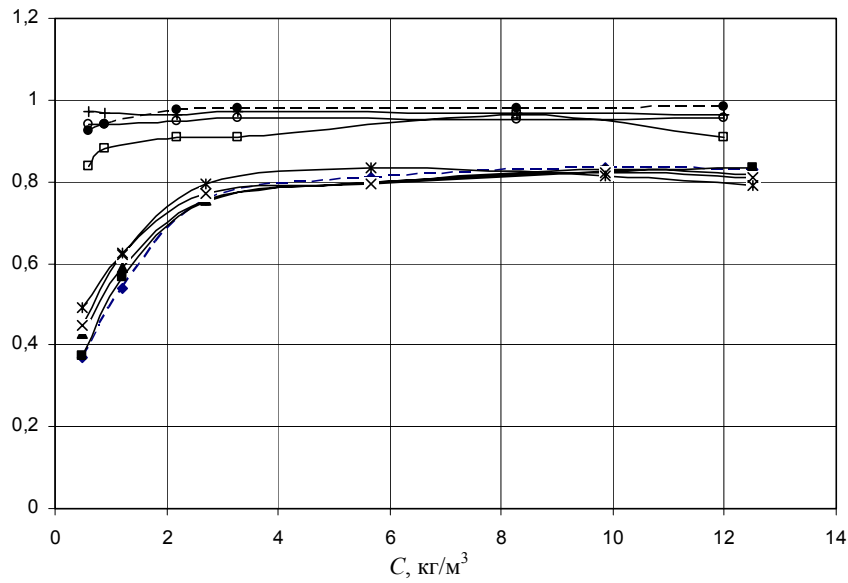


Рис. 2.10. Зависимость коэффициента задерживания от концентрации для растворов анилина и морфолина на мембране ОПМ-К:

—◆—▲— $T=293$ К АНИЛИН РАСЧ.; — — — $T=298$ К АНИЛИН; —×— $T=318$ К АНИЛИН;
 —■— $T=293$ К МОРФОЛИН; — — — $T=293$ К АНИЛИН; —×— $T=305$ К АНИЛИН;
 —●— — $T=293$ К морфолин расч.; — — — $T=298$ К морфолин

K

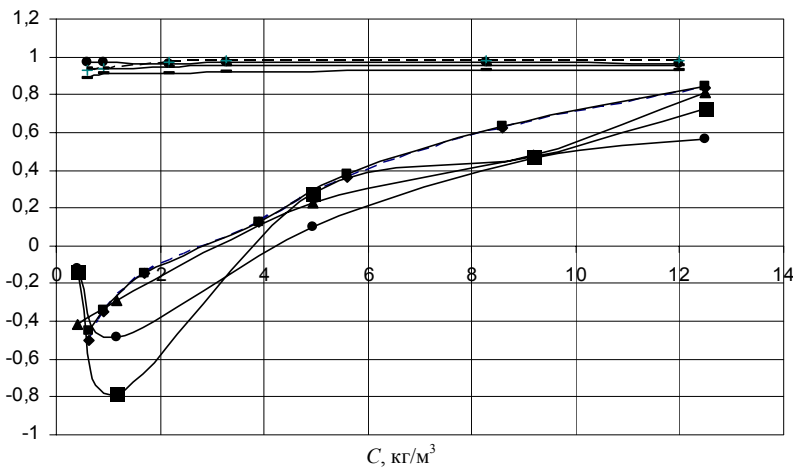


Рис. 2.11. Зависимость коэффициента задерживания от концентрации для растворов анилина и морфолина на мембране МГА-100:

—◆— — $T=293$ К АНИЛИН РАСЧ.; ▲ — $T=298$ К АНИЛИН; ● — $T=318$ К АНИЛИН;
 — — — — $T=293$ К МОРФОЛИН РАСЧ.; — — — — $T=305$ К МОРФОЛИН;
 —●— — $T=293$ К морфолин; —■— — $T=298$ К анилин; —■— — $T=305$ К анилин

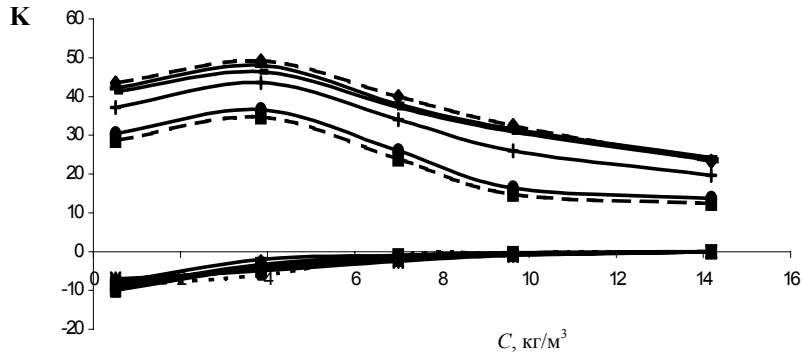


Рис. 2.12. Зависимость коэффициента задерживания для раствора анилина:

—◆— МГА-95 $K P = 1$ МПа; —■— МГА-95 $K P = 2$ МПа;
 ——— ОПИМ-К $P = 2$ МПа; ——— ОПИМ-К $P = 5$ МПа; —◆— МГА-95 $K P = 4$ МПа; —◆— МГА-95 $K P = 5$ МПа; ——— ОПИМ-К $P = 3$ МПа;
 —▲— МГА-95 $K P = 3$ МПа; —■— ОПИМ-К $P = 1$ МПа расч.;
 —●— ОПИМ-К $P = 1$ МПа; —▲— МГА-95 $K P = 1$ МПа расч.

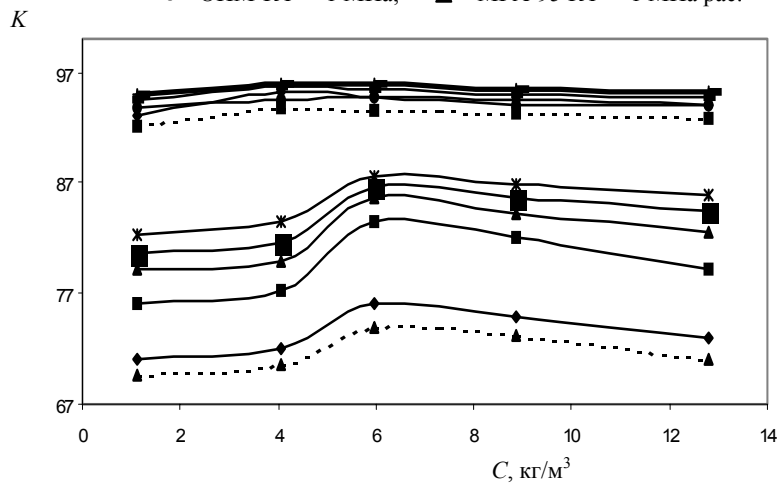


Рис. 2.13. Зависимость коэффициента задерживания для раствора морфолина:

—◆— МГА-95 $K P = 1$ МПа; —▲— МГА-95 $K P = 3$ МПа;
 —◆— МГА-95 $K P = 5$ МПа; —●— ОПИМ-К $P = 1$ МПа;
 —◆— ОПИМ-К $P = 5$ МПа; —■— МГА-95 $K P = 2$ МПа;
 —◆— МГА-95 $K P = 4$ МПа; —■— ОПИМ-К $P = 3$ МПа расч.;
 —◆— ОПИМ-К $P = 2$ МПа; ——— ОПИМ-К $P = 4$ МПа

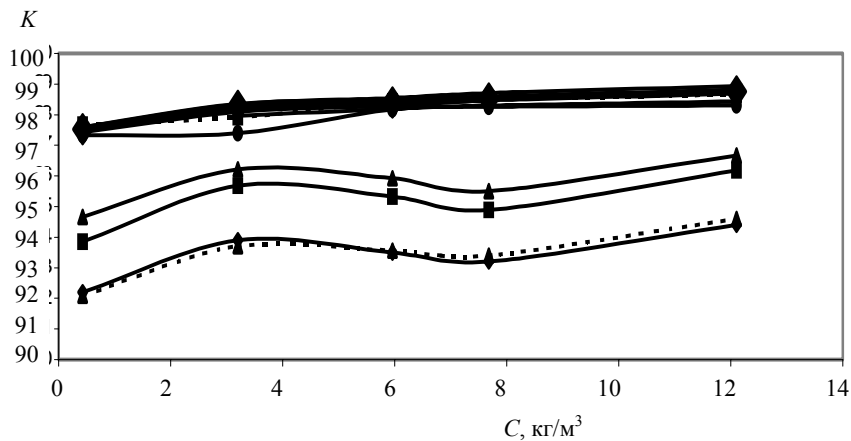


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента задерживания для раствора уротропина:

—◆— МГА-95 $K P = 1$ МПа; —▲— МГА-95 $K P = 3$ МПа;
 —●— ОПИМ-К $P = 1$ МПа; —■— ОПИМ-К $P = 1$ МПа расч.;
 —◆— ОПИМ-К $P = 5$ МПа; —■— МГА-95 $K P = 2$ МПа;
 —▲— МГА-95 $K P = 1$ МПа расч.; —◆— ОПИМ-К $P = 2$ МПа;
 ——— ОПИМ-К $P = 4$ МПа

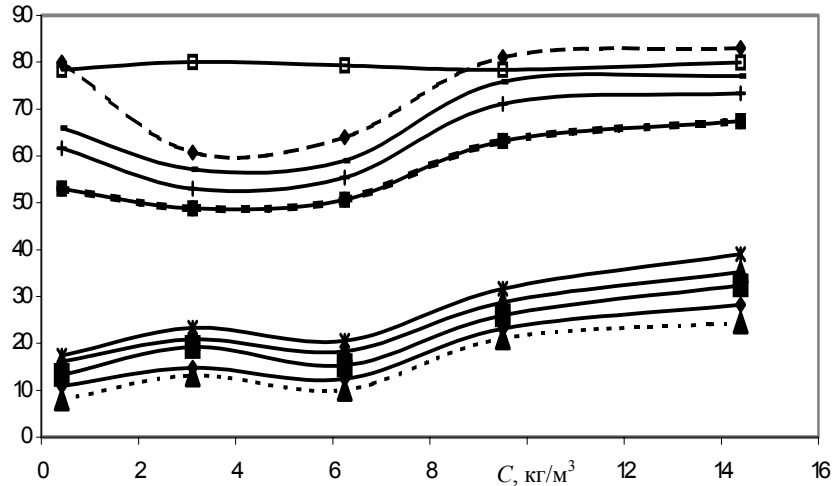


Рис. 2.15. Зависимость коэффициента задерживания для раствора гидрохинона:

—◆— МГА-95 К P = 1 МПа; --▲-- МГА-95 К P = 1 МПа расч.;
 — ОПМ-К P = 2 МПа; --+-- ОПМ-К P = 5 МПа; —◆— МГА-95 К P = 2 МПа; —■— МГА-95 К P = 5 МПа; — МГА-95 К P = 3 МПа;
 |
 —●— ОПМ-К P = 1 МПа; —□— ОПМ-К P = 4 МПа
 --■— ОПМ-К P = 1 МПа расч.; — ОПМ-К P = 3 МПа

Из приведенных графиков следует, что практически для всех исследуемых растворов и мембран с изменением концентрации растворов и рабочего давления коэффициент задерживания мембран изменяется в той или иной степени.

Значения коэффициента задерживания и характер его изменения от концентрации раствора и приложенного рабочего давления для исследованных мембран (МГА-95К и ОПМ-К) значительно различаются, особенно в случае водных растворов полярных низкомолекулярных органических веществ (анилин и гидрохинон). Вероятно, данный эффект вызван различным характером взаимодействия материала мембраны с растворенным веществом, различным распределением пор по радиусам в активном слое мембраны, знаком и величиной заряда поверхности мембран (ацетатцеллюлозные имеют отрицательный заряд, а полиамидные – положительный [77]), а также различной гидродинамической обстановкой над мембранами.

Объяснить характер изменения коэффициента задерживания в зависимости от концентрации растворов и приложенного давления можно используя гипотезу о протекании раствора через мембрану как течения через поры с преодолением потенциального барьера растворенным веществом [93], которая является развитием сорбционно-ситовой гипотезы [37, 50].

В результате анализа полученных экспериментальных данных можно отметить, что существенное влияние на коэффициент задерживания оказывают следующие параметры: природа растворенного вещества и природа мембраны, концентрация растворенного вещества, давление в системе и температура.

Поэтому в данной работе была предпринята попытка, на основании имеющихся литературных данных и полученных в результате исследований информации о зависимости коэффициента задерживания, применить одну из известных методик расчета коэффициента задерживания, предложенную Б.В. Дерягиным, Н.В. Чураевым, Г.А. Мартыновым, В.М. Старовым [93], которая получена на основе теории конвективной диффузии:

$$K = 1 - \frac{1}{1 + (\gamma - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{vh}{D_m}\right) \right] \exp\left(-\frac{v\delta}{D_0}\right)}, \quad (2.4)$$

где D_0 , D_m – коэффициенты диффузии растворенного вещества в свободном объеме и в мембране.

Коэффициент диффузии в мембране определяется как

$$D_m = kD_0, \quad (2.5)$$

где $k = 1/\gamma$ – коэффициент распределения определяется при исследовании сорбции мембран.

После некоторых преобразований для нашей системы формула (2.4) примет вид:

$$K = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{kk_1} - 1\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{Ghkk_2}{P_\delta}\right) \right] \exp\left(-\frac{G0,00021k_3}{P\sqrt{w}}\right)}, \quad (2.6)$$

где k_1 , k_2 , k_3 – коэффициенты, зависящие от типа мембраны и раствора.

$$D = \frac{P_0}{k}, \quad (2.7)$$

где k – коэффициент распределения; P_0 – коэффициент диффузионной проницаемости.

Полученные данные позволяют выбрать необходимый вид мембран и оптимальные режимы ведения процессов мембранного разделения.

2.3.2. КОЭФФИЦИЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ

В наших исследованиях было установлено, что на коэффициент выделения в электроультрафильтрационном и электроосмофильтрационном процессе значительно влияют не только факторы, присущие обратноосмотическому разделению, но и дополнительные, такие как: давление (ΔP) и плотность тока (i).

В процессе электроультрафильтрации с увеличением плотности тока повышается коэффициент выделения, а с повышением давления на прикатодной мембране УАМ-150 наблюдалось уменьшение коэффициента выделения. Аналогичная зависимость при электроультрафильтрации наблюдалась на прикатодной мембране УПМ-К.

В процессе электроосмофильтрации с повышением перепада давления на прикатодной мембране МГА-100 наблюдалось уменьшение коэффициента выделения. Это, очевидно, вызвано возрастанием скорости протекания растворителя через мембрану, что в итоге ведет к увеличению разведения пермеата и, соответственно, к понижению коэффициента выделения.

С увеличением плотности тока на этой же мембране наблюдается увеличение коэффициента выделения, что вполне объясняется, исходя из общей схемы массопереноса при электроосмофильтрации. С увеличением плотности тока увеличивается количество катионов анилина, протекающих через прикатодную мембрану, следовательно, уменьшается коэффициент задерживания и увеличивается коэффициент выделения.

Зависимости аналогичного характера наблюдались при разделении водного раствора анилина на мембране ОПМ-К, а также при разделении водных растворов морфолина на мембранах МГА-100 и ОПМ-К.

Также как и на коэффициент задерживания, значительное влияние на коэффициент выделения при электроосмофильтрации оказывает концентрация исходного раствора. Для всех исследованных растворов и мембран с увеличением концентрации исходного раствора наблюдалось снижение коэффициента выделения.

Причины уменьшения выделения с увеличением концентрации исходного раствора, очевидно, связаны с теми же причинами, что и увеличение коэффициента задерживания с повышением концентрации. Проведенные экспериментальные исследования по изучению температурной зависимости коэффициента выделения показали, что коэффициент выделения прикатодной мембраны с увеличением температуры уменьшается.

Анализируя поведение температурных зависимостей коэффициента выделения при электроосмофильтрационном разделении, отметим следующее. С одной стороны, с увеличением температуры увеличивается подвижность ионов (электропроводность растворов с увеличением температуры увеличивается) и, следовательно, коэффициент задерживания прикатодной мембраны должен бы уменьшиться (а, соответственно, K – увеличиться). С другой стороны, с увеличением температуры увеличивается удельная производительность мембран, а это приводит к разбавлению пермеата и, соответственно, к увеличению коэффициента задерживания. Преобладание второго фактора над первым и приводит к увеличению коэффициента задерживания или к уменьшению коэффициента выделения. Кроме того, следует отметить, что на зависимость коэффициента выделения при электроосмофильтрации, вероятно, влияют все те же факторы, что и на коэффициент задерживания при обратном осмосе.

Таким образом, на основании проведенных исследований и сделанного анализа экспериментальных данных установлено, что для исследованных водных растворов при помощи электрического поля можно эффективно управлять процессом разделения в электробаромембранных методах.

Для теоретического расчета коэффициента выделения было получено уравнение следующего вида:

$$k_b = 1 - \varphi = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{kk_1} - 1 \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{Ghk k_2}{P_0} \right) \right] \exp \left(- \frac{G0,00021k_3}{P\sqrt{w}} \right)}, \quad (2.8)$$

где k_1, k_2, k_3 – эмпирические коэффициенты, характеризующие систему мембрана–раствор, определены при изучении коэффициента задерживания; D_0, D_m – коэффициенты диффузии в свободном объеме и в мембране, соответственно,

$$D_m = \kappa D_0, \quad (2.9)$$

где $\kappa = 1/\gamma$ – коэффициент распределения, определяется при исследовании сорбции мембран; w – среднее значение скорости раствора над мембраной; G – удельную производительность, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; P_0 – коэффициент диффузионной проницаемости, $\text{м}^2/\text{с}$; h – толщина мембраны, м.

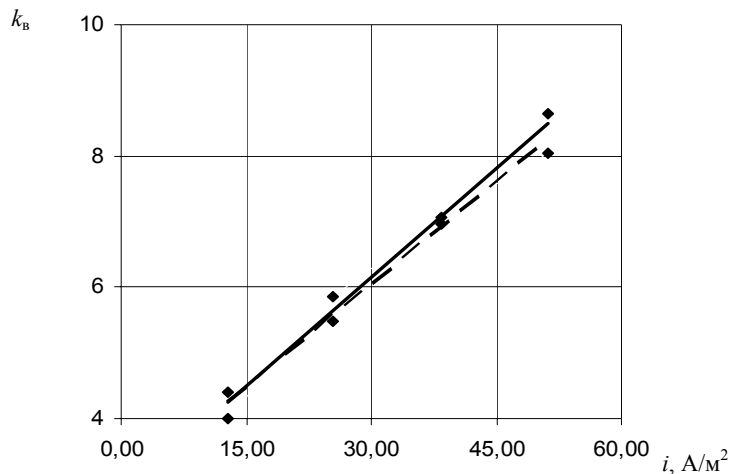


Рис. 2.16. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока для мембраны МГА-100 для водного раствора анилина:

◆ – $T = 293$ К; $C_{исх} = 0,7$ кг/м³; $P = 4$ МПа;

— — — — экспериментальная; - - - - - расчетная

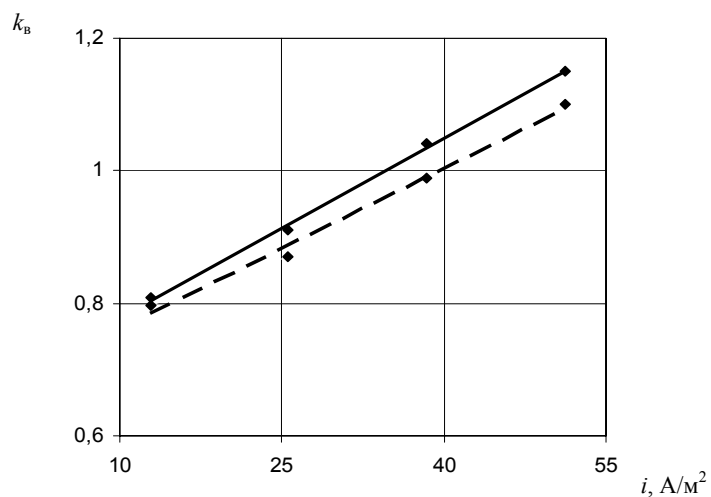


Рис. 2.17. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока для мембраны ОПМ-К для водного раствора анилина:

◆ – $T = 293$ К; $C_{исх} = 0,5$ кг/м³; $P = 4$ МПа;

— — — — экспериментальная; - - - - - расчетная

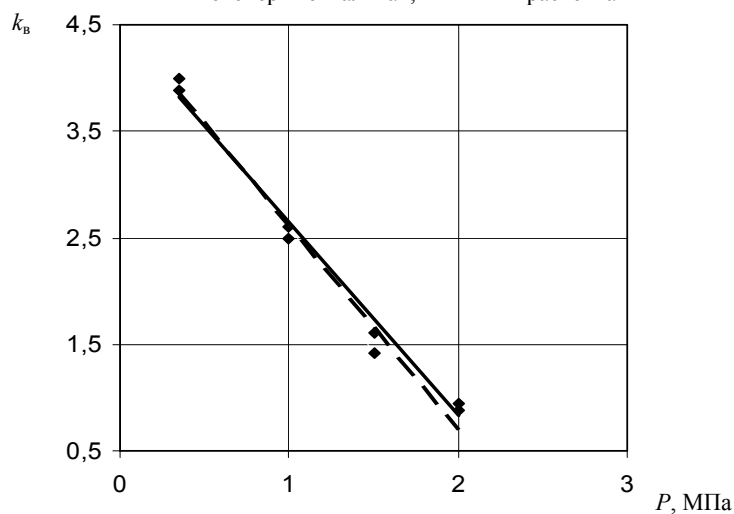


Рис. 2.18. Зависимость коэффициента выделения от давления для мембраны УАМ-150 для водного раствора анилина:

◆ – $T = 293$ К; $C_{исх} = 0,7$ кг/м³; $i = 25,6$ А/м²;

— — — — экспериментальная; - - - - - расчетная

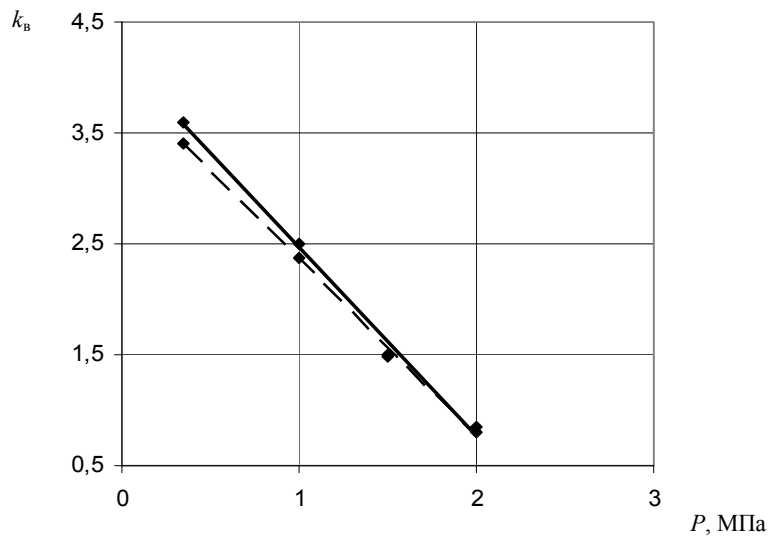


Рис. 2.19. Зависимость коэффициента выделения от давления для мембраны УПМ-К для водного раствора анилина:

◆ – $T = 293 \text{ K}$; $C_{\text{исх}} = 0,7 \text{ кг/м}^3$; $i = 25,6 \text{ А/м}^2$;

— — — — экспериментальная; — — — — расчетная

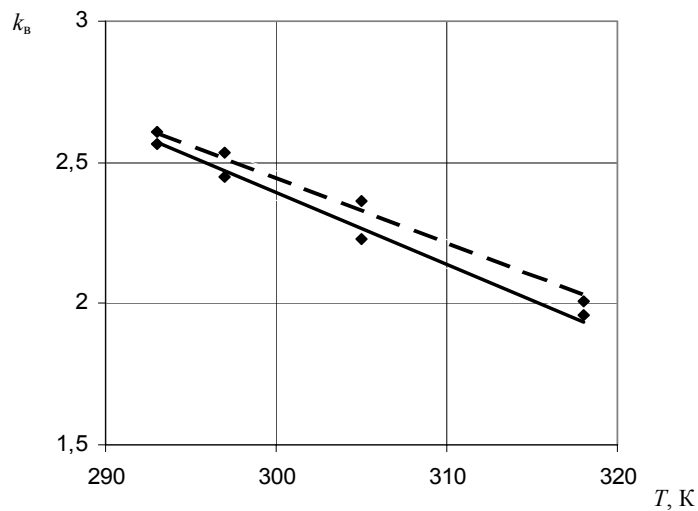


Рис. 2.20. Зависимость коэффициента выделения от температуры для мембраны МГА-100 для водного раствора морфолина:

◆ – $C_{\text{исх}} = 0,5 \text{ кг/м}^3$; $P = 4 \text{ МПа}$; $i = 12,8 \text{ А/м}^2$;

— — — — экспериментальная; — — — — расчетная

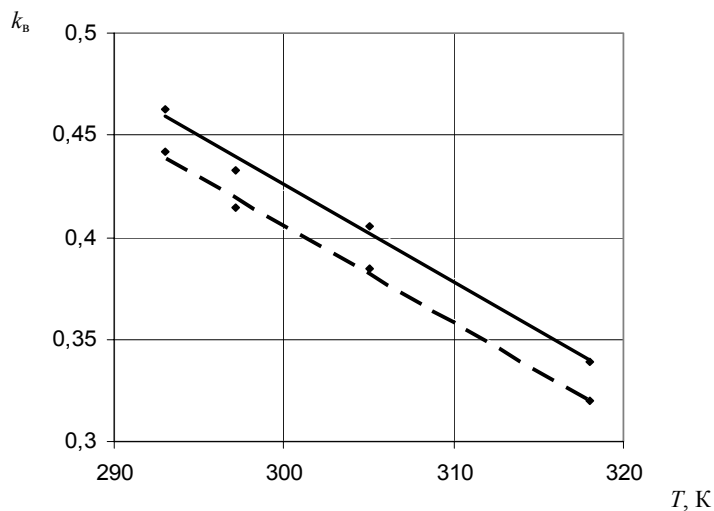


Рис. 2.21. Зависимость коэффициента выделения от температуры для мембраны ОПМ-К для водного раствора морфолина:

◆ – $C_{\text{исх}} = 0,65 \text{ кг/м}^3$; $P = 4 \text{ МПа}$; $i = 12,8 \text{ А/м}^2$;

— — — — экспериментальная; — — — — расчетная

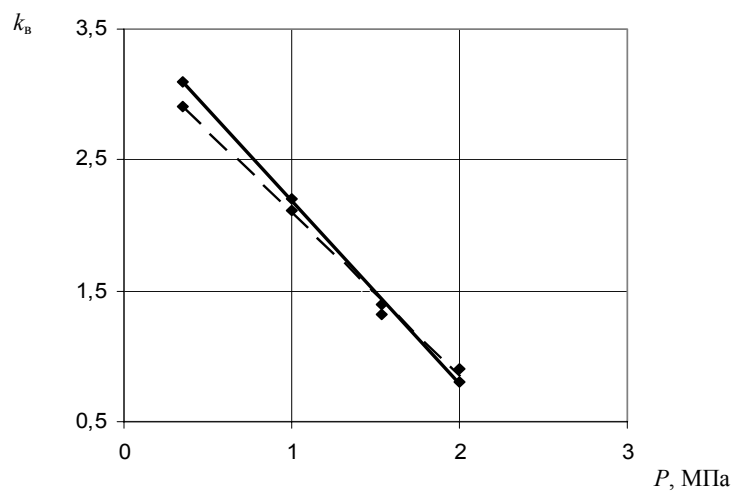


Рис. 2.22. Зависимость коэффициента выделения от давления для мембраны УАМ-150 для водного раствора морфолина:
 ◆ – $T = 293 \text{ K}$; $C_{\text{исх}} = 0,7 \text{ кг/м}^3$; $i = 25,6 \text{ А/м}^2$;
 — — — — — экспериментальная; — — — — — расчетная

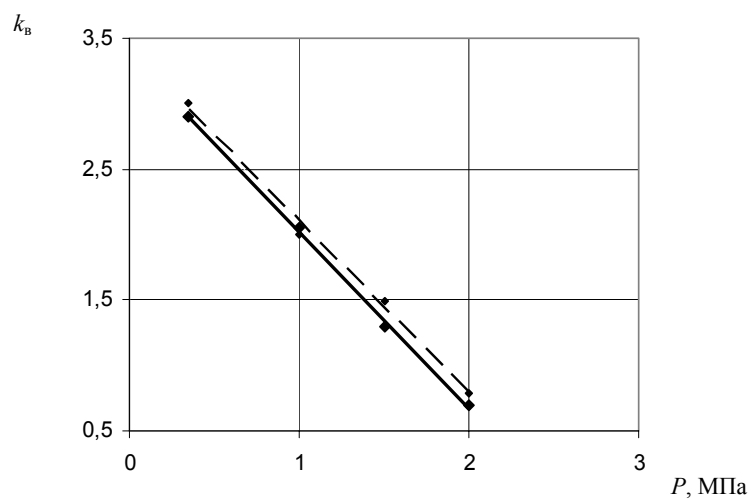


Рис. 2.23. Зависимость коэффициента выделения от давления для мембраны УПМ-К для водного раствора морфолина:
 ◆ – $T = 293 \text{ K}$; $C_{\text{исх}} = 0,7 \text{ кг/м}^3$; $i = 25,6 \text{ А/м}^2$;
 — — — — — экспериментальная; — — — — — расчетная

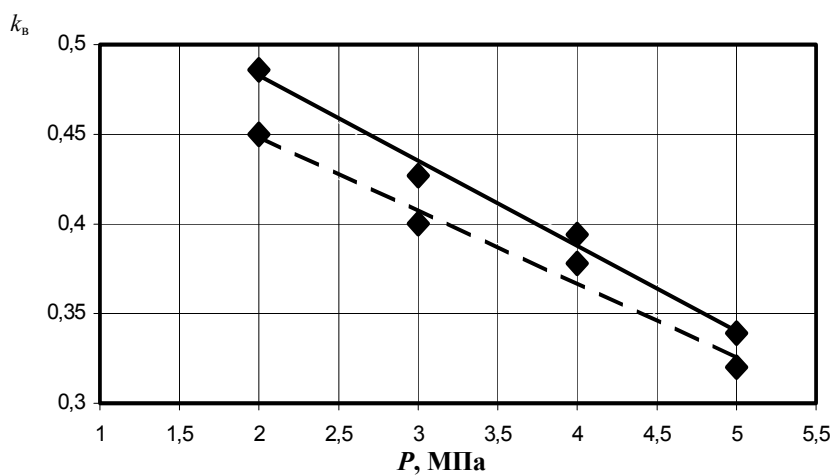


Рис. 2.24. Зависимость коэффициента выделения от давления для мембраны МГА-100 для водного раствора белофора ОБ-жидкого:
 ◆ – $T = 293 \text{ K}$; $C_{\text{исх}} = 20,8 \text{ кг/м}^3$; $i = 0,25 \text{ А/м}^2$;
 — — — — — экспериментальная; — — — — — расчетная

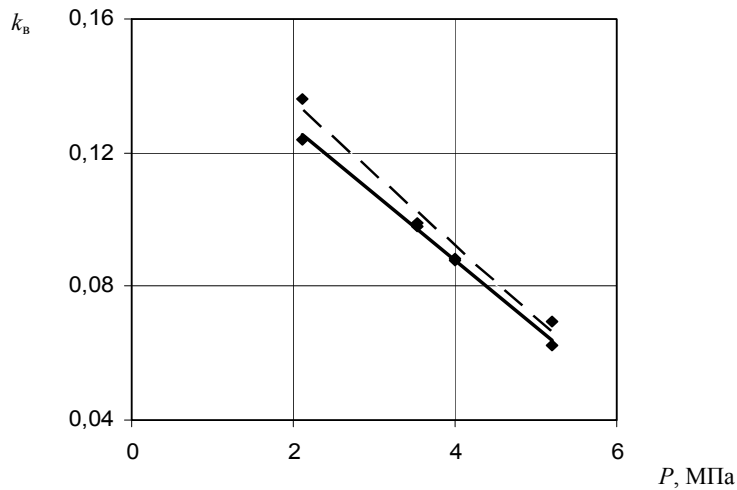


Рис. 2.25. Зависимость коэффициента выделения от температуры для мембраны ОПМ-К для водного раствора белофора ОБ-жидкого:

◆ – $T = 293 \text{ K}$; $C_{\text{исх}} = 20,8 \text{ кг/м}^3$; $i = 0,25 \text{ А/м}^2$

————— экспериментальная; - - - - - расчетная

2.3.3. Удельная производительность мембран

Важными характеристиками процесса обратноосмотического разделения являются удельная производительность или водопроницаемость мембран. Известно [6, 28, 49, 68, 77, 94, 95], что удельная производительность мембран зависит от ряда факторов: природы мембран и растворов, концентрации растворенного вещества, температуры раствора, рабочего давления, гидродинамической обстановки над мембраной и т.п.

Нами изучалось влияние на процесс разделения следующих параметров: природы растворенного вещества и его концентрации, рабочего давления и некоторых других. Исследования проводились на лабораторной установке плоскокамерного типа.

Графики зависимостей удельной производительности мембран МГА-95 К и ОПМ-К от концентраций исследованных растворов и рабочего давления приведены на рис. 3.20.

Как видно из приведенных графиков удельная производительность мембран существенно зависит от их вида, концентрации и природы растворенного вещества, а также от рабочего давления. Удельная производительность мембраны ОПМ-К значительно выше, чем у мембраны МГА-95 К (при прочих равных условиях). Данный эффект, очевидно, связан с различным видом взаимодействия растворенного вещества с активным слоем мембраны, а также с различиями в пористой структуре активного слоя мембран [46, 96, 97].

Перед началом экспериментальных исследований собирали разделительный модуль, при этом предварительно подготовленную мембрану располагали на прокладке (ватмане) активным слоем к разделенному раствору. Далее разделительную ячейку 3 устанавливали на установке, показанной на рис. 2.1 и производили ее крепление. После этого задавали рабочий расход раствора установкой хода плунжера насоса 2 и заполняли систему рабочим раствором ($V = 6 \dots 10^{-3} \text{ м}^3$). Ресивер 6 при этом заполняли воздухом до давления 30...40 % от рабочего давления при закрытых игольчатых вентилях компрессором 9. Далее устанавливали подачу воды в систему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса, полностью закрывали игольчатые дроссели 4 и включали насос; по мере увеличения избыточного давления в системе открывали перепускной игольчатый вентиль и плавно игольчатые дроссели 4, пока колебание стрелок манометров не устанавливалось около заданного значения давления. Одновременно проверяли и наличие утечек раствора в разделительном модуле 3. Раствор, прошедший через мембраны (мембрану), собирали в емкостях 13. По этой схеме проводили холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку и сбрасывали в системе давление игольчатым вентилям. Собранный раствор из емкостей 13 выливали в исходную емкость 1 и оставляли установку на несколько часов (обычно на ночь).

В результате проведенных исследований выявлены общие закономерности влияния различных факторов на процесс разделения: удельная производительность мембран снижается при росте концентрации разделяемого раствора, при увеличении рабочего давления удельная производительность повышается.

Рассмотрим влияние концентрации и природы растворенного вещества на удельную производительность мембран.

Особенно сильное снижение удельной производительности мембран наблюдалось для водных растворов анилина и гидрохинона при увеличении их концентрации в рабочем растворе. Объяснение данного эффекта можно дать исходя из сорбционной гипотезы мембранного разделения [6]. Известно [6, 28, 37, 49], что в мембранных системах существуют следующие виды взаимодействий: растворенное вещество–растворитель, растворитель–мембрана, растворенное вещество–мембрана. Вероятно, для исследованных нами систем определяющим взаимодействием является взаимодействие растворенного вещества с материалом активного слоя мембраны, о чем косвенно свидетельствуют результаты сорбционных измерений. Для сильносорбирующихся веществ (анилин, гидрохинон) наблюдается значительное снижение удельной производительности, для слабо сорбирующихся (морфолин, уротропин) удельная производительность снижается в меньшей степени. Аналогичные результаты наблюдались другими исследователями [6, 97, 99] при обратноосмотическом разделении водных растворов органических веществ.

Вероятно, анилин и гидрохинон, как сильно полярные низкомолекулярные органические вещества, сорбируются пористыми пор мембраны и уменьшают свободное сечение пор (располагаясь плоскостью бензольного кольца перпендику-

лярно поверхности [93, 99]). При росте концентрации внешнего раствора возможно полное «блокирование» наиболее мелких пор, что в совокупности и приводит к резкому снижению удельной производительности.

Уротропин и морфолин являются хорошо растворимыми в воде низкомолекулярными органическими веществами и сорбируются мембранами в незначительных количествах [45]. В связи с этим при увеличении концентрации данных веществ в растворах удельная производительность снижается в меньшей степени.

Следует отметить, что кроме уменьшения сечения пор на удельную производительность влияет повышение осмотического давления раствора и как следствие – осмотический поток растворителя. Направление осмотического потока зависит от коэффициента задерживания мембран и значений коэффициента распределения [100]. Для веществ (уротропин, морфолин) коэффициент задерживания мембран, по которым наблюдаются значительные величины осмотического потока (см. ниже), вносит существенный вклад в снижение удельной производительности. Для ограниченно растворимых анилина и гидрохинона, в случае использования мембраны МГА-95 К, влияние осмотического потока невелико.

Изменение рабочего давления влияет на удельную производительность следующим образом: при повышении рабочего давления от 1,0 до 5,0 МПа удельная производительность возрастает для всех видов исследованных растворов. Это объясняется тем, что давление, являясь движущей силой процесса обратного осмоса, напрямую связано с удельной производительностью мембраны. Поэтому рост давления в процессе обратного осмоса (при отсутствии геле- и осадкообразования, а также структурных изменений мембраны) всегда приводит к росту удельной производительности.

Известно, что удельная производительность мембран (водопроницаемость) описывается уравнением вида [6]:

$$G = k (\Delta P - \Delta \pi), \quad (2.10)$$

где k – проницаемость мембраны, м/с·МПа; ΔP – перепад давления на мембране, МПа; $\Delta \pi$ – перепад осмотического давления в растворах по обе стороны мембраны, МПа.

В монографии [97] отклонения от закона Дарси, при течении жидкости через мембраны, объясняется наличием динамического осмотического давления, которое записывается следующим образом:

$$\Delta \pi = \frac{1}{\gamma} (C_0 - C_f), \quad (2.11)$$

где γ – коэффициент распределения между раствором и мембраной; C_0, C_f – концентрация растворенного вещества в ядре потока и в пермеате, кг/м³.

С учетом этого формулу (3.4) можно записать:

$$G = k \left(\Delta P - \frac{1}{\gamma} (C_0 - C_f) \right). \quad (2.12)$$

Из приведенных выше формул следует, что удельная производительность мембран при обратноосмотическом разделении, примерно (хотя встречаются и отклонения) прямо пропорционально зависит от движущей силы процесса. Многими исследователями данная закономерность подтверждена экспериментально для водных растворов электролитов [6, 49, 77, 95]. Близкий к линейному характер имеет данная зависимость и для водных растворов низкомолекулярных органических веществ [6, 95], что подтверждается и нашими исследованиями (рис. 2.26, 2.27).

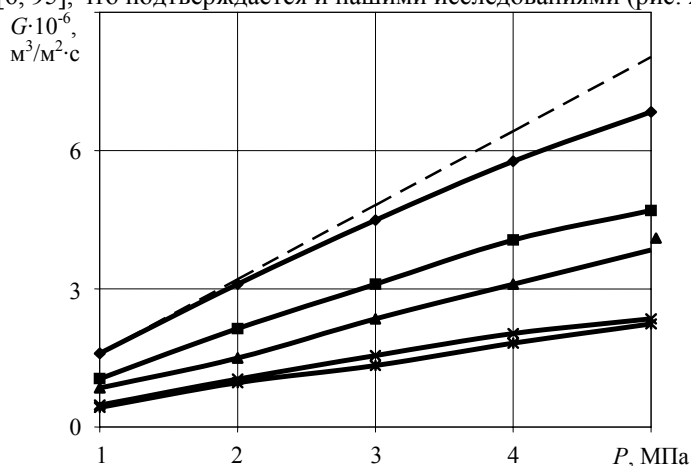


Рис. 2.26. Зависимость удельной производительности мембран МГА-95 К (а) и ОПМ-К (б) для водного раствора анилина. Концентрации анилина обозначены:

—●— $C = 0,42$ кг/м³; —*— $C = 9,5$ кг/м³; —■— $C = 3,12$ кг/м³;
 —*— $C = 14,4$ кг/м³; —▲— $C = 6,25$ кг/м³; — — — расчет

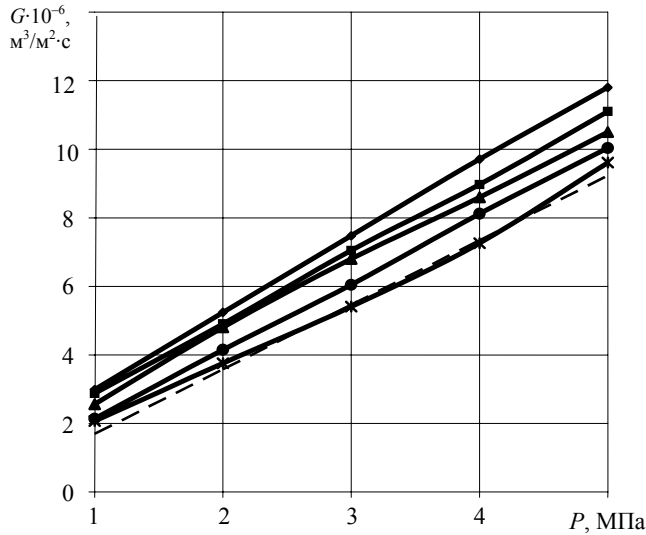


Рис. 2.27. Зависимость удельной производительности мембран МГА-95 К (а) и ОПМ-К (б) для водного раствора морфолина.

Концентрации морфолина обозначены:

—●— $C = 1,12 \text{ кг/м}^3$; —▲— $C = 5,96 \text{ кг/м}^3$; —✱— $C = 12,78 \text{ кг/м}^3$;
 —■— $C = 4,04 \text{ кг/м}^3$; —●— $C = 8,88 \text{ кг/м}^3$; — — — расчет

Следует отметить, что приведенные выше формулы для расчета удельной производительности не учитывают влияние сорбции растворенных веществ на изменение удельной производительности из-за уменьшения сечения пор мембраны. Поэтому нами предложена следующая зависимость удельной производительности от концентрации внешнего раствора и температуры:

$$G = k(\Delta P - k_1 C_{\text{и}}) \exp(k_2 C_{\text{и}}^n) \exp\left(\frac{A}{T}\right), \quad (2.13)$$

где k_1, k_2, n, A – числовые коэффициенты; $C_{\text{и}}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе, кг/м^3 .

В наших исследованиях было установлено, что на удельный поток в электроультрафильтрационном и электроосмофильтрационном процессе значительно влияют не только факторы, присущие обратноосмотическому разделению, но и дополнительные, такие как: давление (ΔP) и плотность тока (i).

Зависимости аналогичного характера наблюдались при разделении водного раствора анилина на мембране ОПМ-К, а также при разделении водных растворов морфолина на мембранах МГА-100 и ОПМ-К.

Также как и на коэффициент задерживания, значительное влияние на коэффициент выделения при электроосмофильтрации оказывает концентрация исходного раствора. Для всех исследованных растворов и мембран с увеличением концентрации исходного раствора наблюдалось снижение удельного потока. Вероятно, это связано с уменьшением движущей силы процесса (осмотического давления), снижением доли воды в пограничных и рабочих слоях мембран.

Таким образом, на основании проведенных исследований и сделанного анализа экспериментальных данных установлено, что для исследованных водных растворов при помощи электрического поля можно эффективно управлять процессом разделения в электробаромембранных методах.

В наших исследованиях было установлено, что на удельный поток в электроультрафильтрационном и электроосмофильтрационном процессе значительно влияют не только факторы, присущие обратноосмотическому разделению, но и дополнительные, такие как: давление (ΔP) и плотность тока (i).

Результаты исследований представлены на рис. 2.28, 2.29. На рис. 2.28, 2.29 зависимости 1, 2 – соответствуют $C_{\text{исх}} = 10 \text{ кг/м}^3$; 3, 4 – соответствуют $C_{\text{исх}} = 50 \text{ кг/м}^3$, 5, 6 – соответствуют $C_{\text{исх}} = 100 \text{ кг/м}^3$.

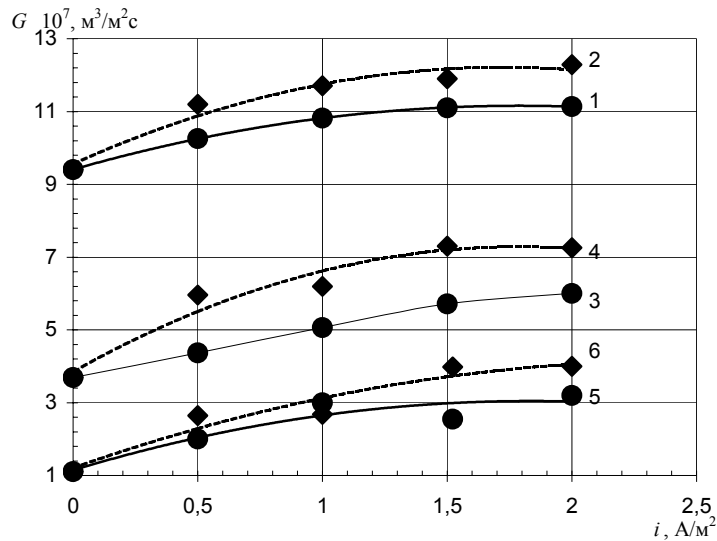


Рис. 2.28. Влияние электрического поля на водопроницаемость мембран МГА-90Т:

—●— — прианодная мембрана; —◆— — прикатодная мембрана

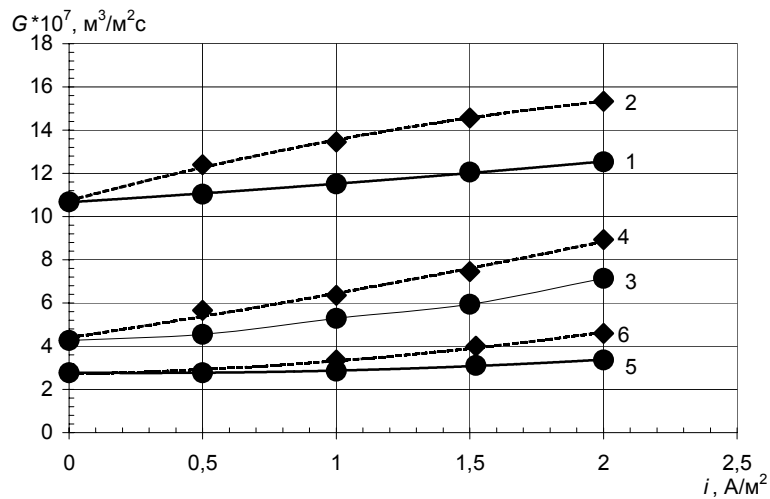


Рис. 2.29. Влияние электрического поля на водопроницаемость мембран ESPA:

—●— — прианодная мембрана; —◆— — прикатодная мембрана

В результате проведенных экспериментов выявлены следующие закономерности влияния электрического поля на коэффициент водопроницаемости. Из графиков видно, что с увеличением плотности тока увеличивается водопроницаемость. Это связано с увеличением составляющей электроосмотического потока. Однако при этом обнаружено различное влияние электрического тока на производительность прикатодной и прианодной мембран. На прикатодных мембранах наблюдалось небольшое увеличение водопроницаемости по сравнению с прианодными. Это, вероятно, связано с увеличением общего числа гидроксильных групп, переносимых через прикатодную мембрану, а также это связано с таким явлением, как «блокировка» пор на прианодной мембране за счет отвода основной группы ионов сульфанилата натрия. С увеличением концентрации происходит уменьшение водопроницаемости мембраны, что говорит о влиянии осмотического давления на процесс. Также при увеличении концентрации разница между водопроницаемостью на прикатодной и прианодной мембранах уменьшается, что опять же объясняется увеличением влияния сорбционной способности мембраны и частичной «закупоркой» пор.

3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ

При проектировании новых и эксплуатации существующих мембранных установок, предназначенных для разделения жидких сред, и, особенно, растворов, содержащих различные органические соединения, возникает ряд трудностей, связанных с предочисткой исходных растворов, непредсказуемостью характеристик мембран (коэффициента задерживания, производительности), их химической стойкостью, осадкообразованием на мембранах и др., которые могут быть преодолены лишь при учете индивидуальных особенностей каждого процесса (в том числе качественного и количественного состава и объемных расходов исходных растворов и т.п.).

В то же время некоторые основные принципы, заложенные в приведенных способах мембранного разделения жидких сред, могут быть успешно использованы и перенесены на похожие процессы и в других отраслях промышленности.

Ниже рассматриваются некоторые разработанные способы и схемы мембранного разделения и утилизации промышленных растворов и сточных вод, содержащих примеси органического характера, применительно к химическим, текстильным и пищевым производствам [101 – 130].

3.1. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ВЫДЕЛЕНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Способ электробаромембранного выделения и получения органических веществ из водных растворов

Одним из наиболее перспективных методов очистки и выделения водных растворов, а также получения органических веществ из водных растворов, является совмещение методов мембранной технологии с традиционными методами разделения жидких сред, например, с ректификацией.

На рис. 3.1 приведена схема выделения анилина в процессе его получения из водных растворов небольшой концентрации [113, 131, 132]. В эту технологическую схему входят: ректификационная колонна 1 с кипятильником 2 и дефлегматором 3, холодильники 4, многокамерный электроосмофильный аппарат с прикатодными мембранами 5, емкости-сборники 6, промежуточные емкости 7, насосы 8, 9.

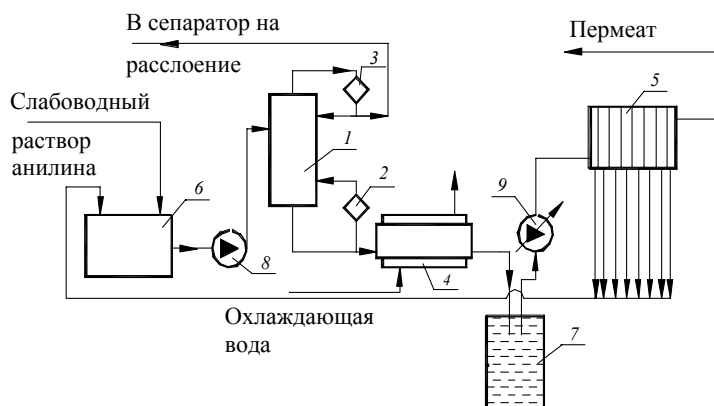


Рис. 3.1. Электробаромембранный способ выделения и получения анилина из водного раствора

Работа способа, приведенного на рис. 3.1, заключается в следующем. Слабоконцентрированный раствор анилина из емкости-сборника 6 насосом 8 подается в ректификационную колонну 1, работающую под атмосферным давлением, где он разгоняется на обогащенный анилином дистиллат и обедненный анилином кубовый остаток. Дистиллат, содержащий ~ 50 кг/м³ анилина, поступает в сепаратор на расслоение, а далее выделенный анилин направляется по назначению. Кубовый остаток из колонны, содержащей ~1 кг/м³ анилина и небольшое количество нитробензола, проходит через холодильник 4, где он охлаждается до температуры 15...20 °С и далее сливается в промежуточную емкость 7. Из промежуточной емкости 7 кубовый остаток насосом 9 под давлением 1...1,5 МПа подается в электроосмофильный аппарат 5. К электродам электроосмофильного аппарата прикладывается постоянное электрическое напряжение, которое обеспечивает плотность тока в камерах аппарата 30...40 А/м².

Под действием перепада давления и сил электрического поля анилин и нитробензол, находящиеся в растворе в ионной и молекулярной формах, вместе с водой транспортируются через прикатодную мембрану (нитробензол при этом восстанавливается на катоде до анилина [199]) и пермеат, обогащенный анилином, выводится из аппарата. Раствор, перемещаясь последовательно по всем камерам аппарата, освобождается от анилина и нитробензола. Очищенная от анилина вода направляется в производственный цикл, а пермеат, обогащенный анилином, возвращается в емкость-сборник 6.

Для проверки разработанного способа разделения нами были проведены экспериментальные исследования по электроос-

мофильтрационному выделению анилина на электроосмофильтрационной установке (рис. 2.5).

Из этих экспериментальных данных следует, что данный метод достаточно эффективен и может быть рекомендован к промышленному применению.

Предлагаемый способ разделения имеет ряд преимуществ: 1) по сравнению с существующими методами [133, 134] удаляются примеси нитробензола, что приводит к повышению качества и количества получаемого продукта; 2) снижаются (~на 12 %) энергозатраты; 3) в электроосмофильтрационном аппарате возможно получение анилина (с одновременным его концентрированием) из солей анилина (анилинсульфата, солянокислого анилина); 4) имеется возможность создания малоотходной технологии при очистке сточных вод от анилина.

3.2. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Электробаромембранный способ очистки сточных вод от примесей органического характера

Одним из перспективных направлений применения электроосмофильтрации является использование этого метода для очистки сточных вод от органических примесей. Причем для интенсификации процесса электроосмофильтрации часто бывает целесообразным использовать дополнительные приемы, например, предварительное подкисление растворов [101, 125]. Такой способ интенсификации нами был реализован при очистке сточных вод электроосмофильтрацией от примесей анилина. Для осуществления этого процесса нами была разработана технологическая схема, приведенная на рис. 3.2. Технологическая схема включает: электроосмофильтрационную ячейку 1; блок подкисления 2; нагнетательный насос 3; усреднитель 4; рН-метр 5; регулировочный вентиль 6. Основными элементами электроосмофильтрационной ячейки являлись: прианодная 1а и прикатодная 1б мембраны; пористые электроды 1в; торцевые фланцы 1г; стяжные шпильки 1д.

Процесс очистки сточных вод осуществляется следующим образом. Исходный раствор (сточные воды), пройдя усреднитель 4, изменяет рН. Изменение рН происходит вследствие дозирования кислоты из емкости 2 через регулирующий вентиль 6 в усреднитель 4. Контроль за рН раствора осуществляется рН-метром 5 (при подкислении, например, H_2SO_4 осуществляется реакция [133]):

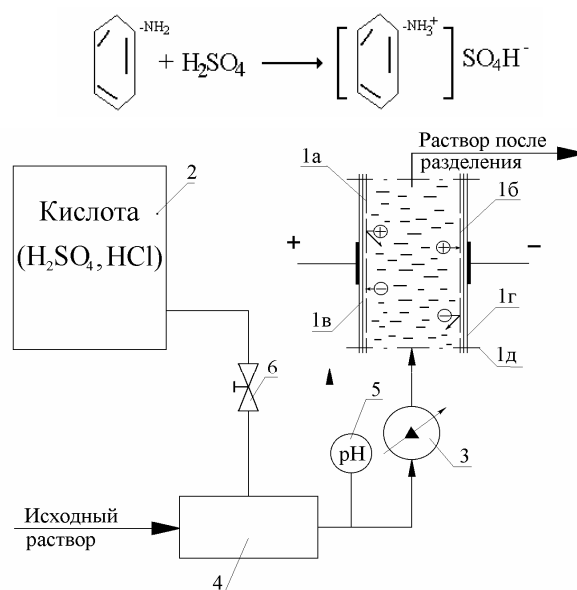


Рис. 3.2. Способ очистки сточных вод от анилина методом электроосмофильтрации

Далее, подкисленный до заданного рН раствор насосом 3 подается в электроосмофильтрационную ячейку 1. В результате электроосмофильтрации из разделительной ячейки выходит пермеат, прошедший через прианодную камеру и обедненный анилином (коэффициент задерживания прианодной мембраны по отношению к анилину для подкисленного раствора возрастает), пермеат, прошедший через прикатодную камеру и обогащенный анилином (селективность прикатодной камеры по отношению к анилину для подкисленного раствора снижается), и ретентат, обедненный по сравнению с исходным раствором. Полученные растворы можно использовать по разному назначению. Так, используя многокамерный аппарат с прианодными мембранами [104, 135, 136], ретентат можно сконцентрировать до достаточно высоких концентраций, а затем упарить его до получения сухого остатка (анилинсульфата – при подкислении серной кислотой или солянокислого анилина – при подкислении соляной кислотой). При этом кислый пермеат с прианодных мембран может быть либо очищен традиционными методами (например, ионообменным), либо использоваться в технологическом цикле.

С целью проверки работоспособности предлагаемого метода очистки, нами была спроектирована, изготовлена и смонтирована лабораторная установка с электроосмофильтрационной разделительной ячейкой плоскорамного типа, на которой были выполнены исследования по разделению водных растворов анилина. Из полученных данных следует, что предлагаемый метод достаточно эффективен для разделения водных растворов анилина. Кроме того, в процессе опытов обнаружено, что:

1) в качестве пористого нержавеющей анода следует использовать достаточно коррозионностойкие материалы (пористый титан, никель и т.п.);

2) между мембраной и электродом целесообразно применять пористую прокладку (например, ватман);

3) подкисление растворов целесообразно осуществлять до $\text{pH} = 3 \dots 4$.

В заключение отметим, что подкисление анилинсодержащих сточных вод перед их электроосмофильтрацией благоприятно сказывается на различных качественных и количественных показателях процесса разделения в целом [101, 102, 124]: уменьшается осадкообразование на мембранах, расширяется область использования ретентата и пермеата, снижаются энергозатраты (за счет повышения электропроводности растворов).

Рассмотренный способ принят к внедрению концерном «Беллепром» (БССР), с ожидаемым эколого-экономическим эффектом в 200 тыс. р. в ценах 2000 г.

Способ очистки сточных вод производств сульфенамида Ц

При производстве сульфенамида Ц образуется достаточно большой объем сточных вод, в состав которых входят такие вещества, как циклогексиламин, бензтиазол и др. Извлечение этих веществ из сточных вод является достаточно сложной и до конца не решенной задачей.

В данной работе были проведены экспериментальные исследования по обратноосмотическому разделению сточных вод производств сульфенамида Ц на установке, представленной на рис. 3.3. Сточная вода из расходной емкости 1 через систему вентиля 3 высокого давления плунжерным насосом 2 нагнеталась в камеры разделения плоскорулонной обратноосмотической ячейки 5. Полученный пермеат собирался в емкости-сборники, а ретентат возвращался в емкость 1, т.е. установка работала в режиме с замкнутой циркуляцией концентрата. Скорость прокачки раствора в камерах составляла 0,25 м/с. Опыты по разделению проводились при температуре 20 °С и давлении 3...4 МПа [137].

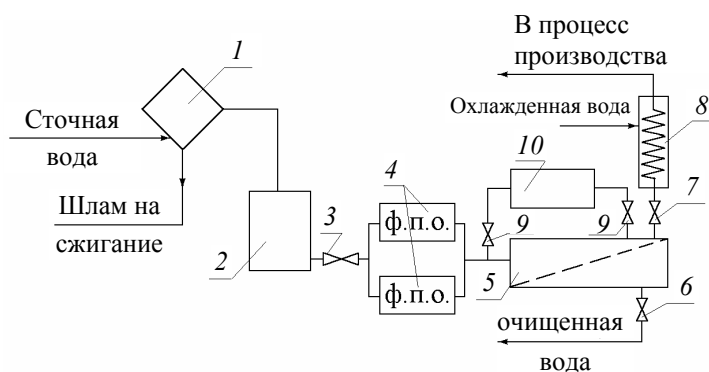


Рис. 3.3. Способ очистки сточных вод производств сульфенамида Ц

В экспериментальных исследованиях использовались мембраны МГА-100 и ОПМ-К, а в качестве разделяемых растворов применялись реальные сточные воды, получаемые с опытной установки по производству сульфенамида Ц, работающей в научно-технологическом предприятии по производству химикатов – добавок для полимерных материалов ОАО «НИИХИМПОЛИМЕР».

Из приведенных данных следует, что лучшие результаты разделения получены при использовании мембран ОПМ-К (коэффициент задерживания составил по бензтиазолу 55 %, циклогексиламину 89 %, удельная производительность до $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{м}^2\text{с}$). Проведенные исследования позволили разработать технологическую схему очистки сточных вод производств сульфенамида Ц. Эта схема (рис. 3.3) включает в себя: сепаратор-отстойник 1, емкость 2, вентиль 3 (для подачи исходной сточной воды), фильтр предварительной очистки 4, обратноосмотический аппарат 5, вентили пермеата 6 и ретентата 7, роторно-пленочный испаритель 8, вентили 9, устройство для промывки мембран 10.

Работа приведенного на рис. 3.3 способа очистки заключается в следующем. Сточная вода, представляющая собой кубовый остаток ректификационной колонны, поступает в сепаратор-отстойник 1, где она отстаиванием делится на водный слой и органический слой. В органическом слое присутствует органический шлам. Органический слой поступает на сжигание. Водный слой поступает сначала в емкость 2, а затем в фильтры предварительной очистки, где происходит двухступенчатое фильтрование сточной воды – грубое и тонкое. После фильтров сточная вода поступает в обратноосмотический аппарат 5 (типа УМР-1040). Из обратноосмотического аппарата через вентиль 6 пермеат возвращается в производственный цикл, а в отдельных случаях сбрасывается в водоемы (с концентрациями вредных веществ меньшими, чем предельно допустимые). Ретентат через дроссель 7 поступает на дальнейшее концентрирование в роторно-пленочный испаритель 8, где его концентрируют, а дальше используют для получения товарного продукта (сульфенамида Ц) или подают на сжигание. В технологической схеме предусмотрена система промывки мембранного аппарата, состоящая из системы вентиля 9 и промывного устройства 10.

Способ разделения водно-органического раствора производства малеимида Ф

При производстве малеимида Ф (метофинилена бисмалеимида) образуется водно-органический раствор, утилизация которого представляет существенные трудности. В некоторых случаях водно-органический раствор разбавляют до допустимых концентраций и направляют в биологические пруды. Также используют метод глубинной закачки раствора в землю. Все эти способы утилизации не удовлетворительны как с экономической, так и с экологической точек зрения.

Для более эффективной утилизации водно-органического раствора производства малеимида Ф исследовалась возможность разделения его на водную и органическую составляющую с последующим использованием продуктов разделения. В исследованиях использовался водно-органический раствор производства малеимида Ф АО «Пигмент» (г. Тамбов).

Исследования проводились по следующей технологической схеме, приведенной на рис. 3.4 и включающей в себя следующие основные элементы: расходную емкость 1, роторно-пленочный испаритель 2, ректификационную колонну 3 и мембранный аппарат 4 [117, 118].

Методика проведения исследований состояла в следующем. Водно-органический раствор из расходной емкости 1 поступал в роторно-пленочный испаритель 2, где происходило разделение раствора на ацетон и кубовый раствор (водно-органический раствор). Далее кубовый раствор с содержанием органических веществ ~ 75 % подавался на ректификационную колонну 3, где он делился на две части: часть, обогащенную легколетучими компонентами (водный раствор с содержанием органических веществ до 10 %) – дистиллат и часть, обедненную легколетучими компонентами (уксусная кислота) – кубовый остаток. Затем дистиллат ректификационной колонны поступал на разделение в мембранный аппарат 4, где он делился на пермеат (очищенный раствор) и ретентат (сконцентрированный раствор). Дистиллат роторно-пленочного испарителя, кубовый остаток ректификационной колонны и ретентат мембранной установки могут вторично использоваться в процессе производства малеимида Ф.

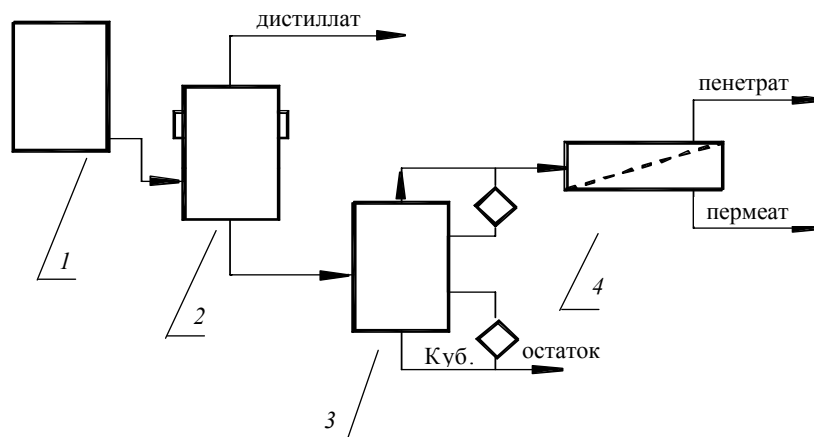


Рис. 3.4. Способ очистки сточных вод производства малеимида Ф

С целью выбора оптимального процесса разделения и исследования зависимости селективности и удельной производительности от концентрации органических веществ в растворе, были исследованы два процесса мембранной технологии – обратный осмос и ультрафильтрация. Исследования по обратноосмотическому и ультрафильтрационному разделению проводили на установке, схема которой подробно приведена в главе 2. Основным элементом установки являлся разделительный модуль, в котором непосредственно протекали ультрафильтрационный или обратноосмотический процессы разделения. Модуль представлял собой двухкамерную ячейку плоско-камерного типа. Скорость движения растворов в модуле составляла 0,25 м/с. Исследования проводили с использованием ультрафильтрационных и обратноосмотических мембран марки УПМ-К, УФМ, МГА-95К и ОПМ-К.

Способ очистки и концентрирования водных растворов, содержащих уротропин

В процессе производства уротропина образуются водные растворы с содержанием уротропина 1 кг/м^3 и более, утилизация которых представляет существенные трудности. Исследования по очистке и концентрированию водных растворов, содержащих уротропин проводились по технологической схеме, приведенной на рис. 3.5 и защищенной патентом РФ 2165934 [116].

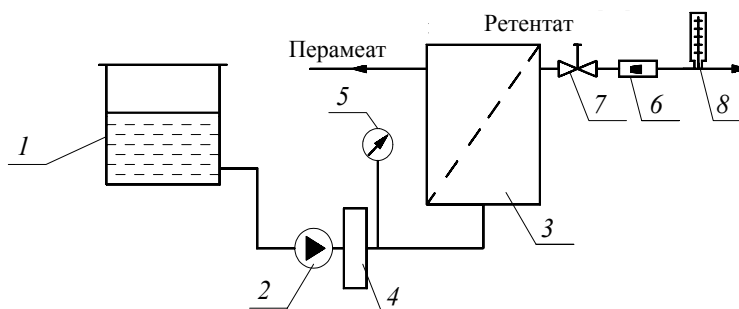


Рис. 3.5. Способ очистки и концентрирования водных растворов, содержащих уротропин

Очистка и концентрирование водного раствора, содержащего уротропин, осуществлялась в следующей последовательности: исходный раствор, содержащий уротропин, из расходной емкости 1, плунжерным насосом-дозатором 2 под заданным давлением нагнетался в разделительный модуль 3. Давление в установке контролировалось образцовым манометром 5, установленным до разделительного модуля 3. Кроме того, измерительный манометр 5 использовался в качестве регулятора давления, который выключал плунжерный насос-дозатор 2 с помощью электроконтактного реле при превышении давления в системе выше установленного значения. Расход раствора задавался регулировкой рабочего хода плунжерного насоса 2, а измерялся ротаметром 7. Температура раствора в системе определялась термометром 8, установленным по линии концентрируемого раствора. Разделительный модуль 3 представлял собой мембранный аппарат рулонного типа. В разделительном модуле раствор делился на два потока: очищенный и сконцентрированный. Очищенный раствор используется в замкнутом водообороте. Концентрируемый упаривается до кристаллического уротропина [127].

Способ регенерации водных растворов участка стабилизации ткани

Качество хлопчатобумажной ткани находится в прямой зависимости от степени ее расшлихтовки перед отделкой. Так, оставшаяся на ткани шлихта в количестве, превышающем 0,1 % массы ткани, может явиться причиной образования дефектов при последующих операциях подготовки и отделки ткани.

В ряде стран в качестве шлихты используют главным образом крахмал, частично гидролизованный полимер поливинилового спирта и карбоксил метилцеллюлозу. Их сравнительно легко можно удалить с ткани тщательной промывкой.

Исследования проводили по регенерации водно-растворимой шлихты, получаемой в результате промывки ткацких основ участка стабилизации тканей Кобринской прядильно-ткацкой фабрики. Исследования проводили по следующей технологической схеме, приведенной на рис. 3.6 и состоящей из емкости регенируемого раствора 1, ультрафильтрационной установки 2, емкости ретентата 3 и насоса 4 [138].

Водный раствор из емкости 1 поступает в ультрафильтрационную установку 2, где улавливаемую шлихту концентрировали до содержания 20...30 кг/м³. Пермеат – очищенный от шлихты раствор, можно использовать повторно для хозяйственных нужд. Полученный ретентат поступал в емкость 3, откуда насосом 4 вновь поступал в шлихтование ткацких основ.

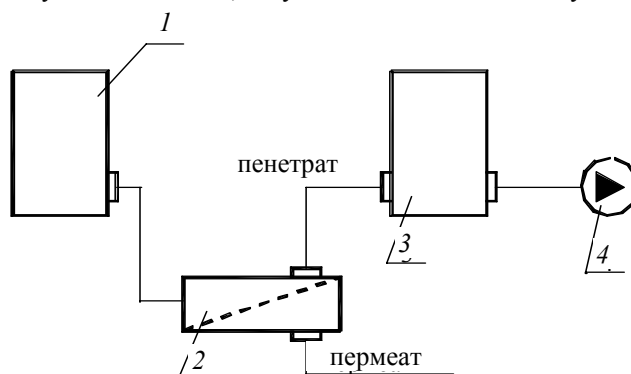


Рис. 3.6. Технологическая схема регенерации водных растворов участка стабилизации ткани

Для ультрафильтрационной регенерации текстильно-вспомогательного вещества применяли мембраны марки УАМ-150 и УПМ-К. В качестве разделительного аппарата использовали плоско-камерный двухкамерный модуль. Концентрацию шлихты в промывных водах повышали до 20...30 кг/м³ и вновь направляли на шлихтовальные машины.

Способ очистки водных растворов спиртового производства

При производстве этилового спирта из зерна (пшеницы) образуются большие объемы водных растворов паточной барды, утилизация которых представляет существенные трудности. В некоторых случаях паточную барду используют на корм животным и в качестве удобрений. Однако использование водной паточной барды в качестве корма ограничено из-за большого содержания в ней калия, вредно влияющего на здоровье животных. Ежегодный полив одних и тех же полей бардой приводит к выгоранию, к снижению и прекращению роста растений на поливаемых полях из-за большого содержания в ней минеральных солей. Кроме того, из-за разложения паточной барды выделяются промежуточные продукты с неприятным запахом, отравляющим воздух.

Исследовалась возможность очистки водной паточной барды спиртового завода р.п. Новая Ляда (Тамбовская область) комбинированными методами – фильтрование + баромембранный процесс. Исследования проводились по технологической схеме рис. 3.7, включающей следующие основные элементы: расходную емкость 1; фильтр-отстойник 2; отстойную центрифугу 3; баромембранный аппарат 4; биологическую доочистку 5 [119, 120, 121].

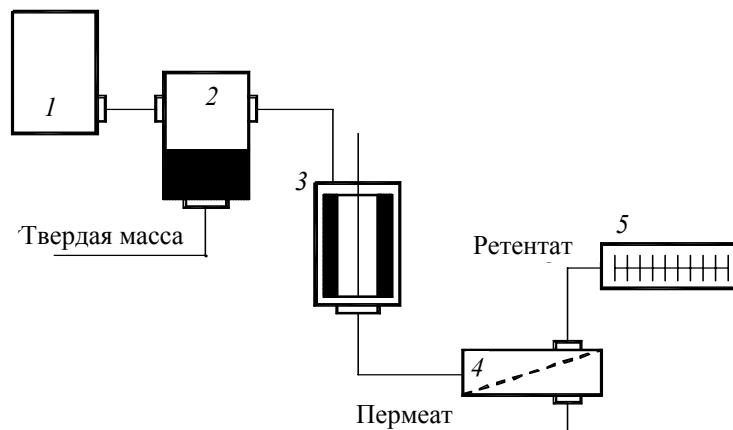


Рис. 3.7. Технологическая схема очистки водной массы паточной барды спиртового производства

Паточная барда первоначально подавалась на процесс фильтрации, где происходило ее двухступенчатое разделение на твердую и водную массу. Очистка от крупных нерастворимых веществ происходила в отстойнике 2, а от мелких – в отстойной центрифуге 3. Твердые продукты разделения могут быть использованы на корм скоту, так как содержание калия в них значительно ниже, чем в исходной барде. Далее водная масса паточной барды, содержащая растворимые вещества, направлялась на баромембранное разделение 4. Очищенная от растворимых веществ водная масса (пермеат) может использоваться для вторичных нужд спиртового производства или для полива полей. Сконцентрированная водная масса (ретентат), незначительная по количеству, направляется на биологическую очистку 5. В качестве биологической очистки можно использовать азотенки, биофильтры, пруды биологической фильтрации и т.д. Ретентат на биологической очистке может очищаться до предельно допустимых концентраций и повторно использоваться в процессе производства. Так, концентрат спиртового производства, например в США, Японии и других странах в биопроцессе может использоваться для выращивания одноклеточных водорослей, биомассу которых можно использовать как источник растительного белка. В качестве мембранного процесса использовались два процесса разделения – это ультрафильтрация и обратный осмос.

Способ концентрирования и очистки водных растворов спиртового и дрожжевого производства

В процессе производства хлебопекарных дрожжей и этилового спирта из свеклосахарной мелассы образуется слабокислая барда, содержащая 5...6 % сухих веществ и 94...95 % воды [139 – 141]. Для дальнейшего использования скоропортящейся и малотранспортабельной последрожжевой барды в производстве кормовых дрожжей, кормового белка, органоминеральных удобрений, а также строительных материалов (цемента, бетона) ее необходимо предварительно сконцентрировать (обезводить) [141]. Обычно для этих целей используют процесс выпаривания. Применение процесса выпаривания при концентрировании после дрожжевой барды характеризуется большими площадями выпарных аппаратов и огромными энергозатратами на процесс испарения воды, а также на поверхности выпарного аппарата образуется накипь, что требует частой регенерации теплообменной поверхности выпарного аппарата.

С целью снижения энергозатрат и уменьшения теплообменной поверхности выпарных аппаратов на процессе концентрирования были проведены исследования по концентрированию и очистке последрожжевой барды АО «Расказовский биохимический завод» ультрафильтрацией и обратным осмосом, и предложена технологическая схема. Исследования проводились по технологической схеме, приведенной на рис. 3.8 и включающей следующие основные элементы: расходную емкость 1, фильтр предварительной очистки 2, баромембранный аппарат 3 и выпарной аппарат 4 [121, 142].

Последрожжевая барда из расходной емкости 1 первоначально поступала в фильтр предварительной очистки 2, где происходила очистка от нерастворенных веществ. Далее, водная масса последрожжевой барды направлялась на баромембранное разделение. В баромембранном аппарате 3 барда разделялась на пермеат (очищенный) и ретентат (сконцентрированный). Сконцентрированный раствор далее поступал в выпарной аппарат 4, где концентрировался до необходимой концентрации, применяемой в процессе производства строительных материалов, органоминеральных удобрений и т.д.

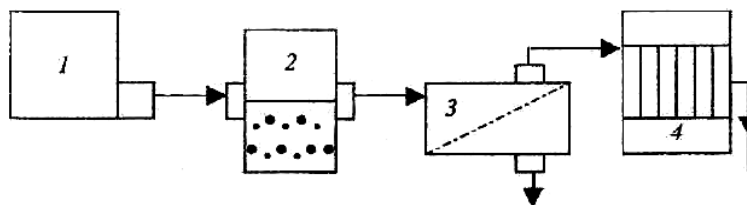


Рис. 3.8. Технологическая схема концентрирования и очистки растворов спиртового и дрожжевого производства

Для более глубоких исследований проведены эксперименты по изучению влияния концентрации в растворе на коэффициенты очистки и концентрирования в процессе обратного осмоса и ультрафильтрации. Отмечено, что с повышением кон-

центрации растворенных веществ в барде коэффициенты очистки и концентрирования снижаются, при этом также не наблюдалось резкого снижения удельной производительности в процессе ультрафильтрации и обратного осмоса.

Способ очистки сточных вод крахмально-паточных производств биобаромембранными методами

При разделении сложных водных систем прямая обработка (ультрафильтрация, обратный осмос) нецелесообразна, потому что система многокомпонентна и содержит вещества, сильно различающиеся по физико-химическим свойствам. Поэтому необходима некоторая специальная предварительная обработка или доводка сточной воды. Кроме того, предварительная обработка позволяет значительно увеличить поток очищенной воды через баромембрану.

Для искусственной биологической очистки сточных вод применяют биологические фильтры, в которых загрязненные сточные воды окисляют кислородом воздуха при участии микроорганизмов, образующих биологическую пленку на поверхности наполнителя фильтра. Наиболее распространенными являются орасительные биологические фильтры различных типов. При аэрировании сточных вод развивается смесь микроорганизмов, главным образом бактерий и простейших их, которые называются активным илом. Очистка сточных вод при помощи активного ила происходит вследствие потребления органических загрязнений микроорганизмами активного ила, адсорбции и коагуляции взвешенных и коллоидных веществ, а также окисления органических соединений кислородом воздуха. Процесс очистки сточных вод активным илом включает следующие основные стадии: удаление взвешенных частиц, аэрирование смеси сточных вод активным илом, отделение очищенных сточных вод от суспензии активного ила и возврат его в аэрационную камеру (аэротенк).

Исследовалась возможность по очистке сточных вод крахмально-паточного завода (с. Хоботово, Тамбовская область) совмещенными методами – это биофильтрация + баромембранный процесс (биобаромембранная технология). Биофильтрация проводилась на каскадно-дисковом пятисекционном биофилтре с вращающейся биопленкой. Баромембранные исследования проводились на установке с использованием мембран УАМ-150, УПМ-К, МГА-100 и ОПМ-К [111, 112, 122, 143].

Оптимальная технологическая схема проведения экспериментальных исследований по очистке сточных вод крахмально-паточного производства биобаромембранными методами приведена на рис. 3.9. Схема состояла из емкости исходного раствора 1, фильтра предварительной очистки 2, насоса 3, биофильтра 4, промежуточной емкости 5, баромембранной установки 6, адсорбционной колонны 7 и линии рециркуляции раствора 8.

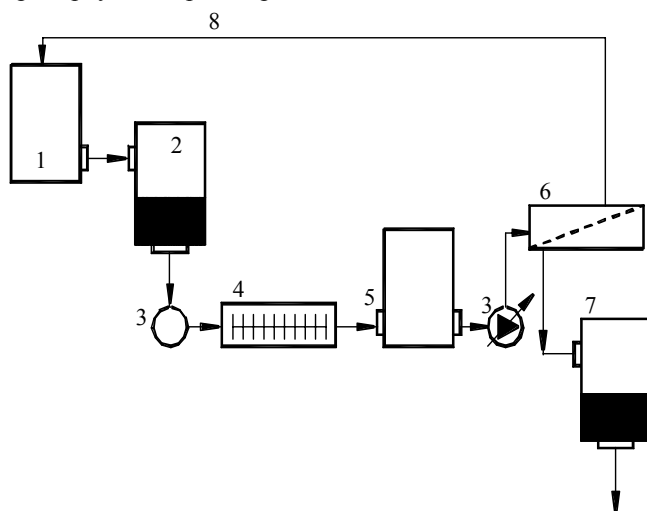


Рис. 3.9. Технологическая схема очистки сточных вод крахмально-паточных производств баромембранными методами

Исследования проводились следующим образом. Сточная вода из емкости исходного раствора 1, проходя фильтр предварительной очистки 2, насосом 3 подавалась в биофильтр 4, где вода частично очищалась и поступала в промежуточную емкость 5. Из емкости 5 вода насосом 3 далее поступала на баромембранный процесс, где раствор делился на пермеат (очищенный) и ретентат (сконцентрированный). Пермеат, проходя доочистку в адсорбционной колонне 7 и станцию хлорирования, используется для хозяйственных нужд. Ретентат по линии рециркуляции 8 поступает в емкость исходного раствора для нового цикла разделения.

Биобаромембранная технология обладает следующими преимуществами:

1. Высокий коэффициент задерживания и удельная производительность разделения;
2. Плохо задерживаемые мембранами органические вещества хорошо усваиваются микроорганизмами в биофилтре;
3. Решается проблема утилизации ретентата баромембранных установок;
4. Появляется возможность создания замкнутых технологических схем очистки сточных вод от органических веществ.

Если не удастся очистить сточные воды биобаромембранным способом, то дополнительно используется адсорбционная доочистка (активированным углем) пермеата баромембранного процесса, которая способна задерживать органические вещества, не задерживаемые биобаромембранной системой.

Большое достоинство биобаромембранной технологии заключается в том, что можно применить мембраны, характеризующиеся большим потоком пермеата и, следовательно, сократить размер очистительной системы.

По биобаромембранному способу было проведено большое количество исследований:

1. Исследовано влияние концентрации исходного раствора на баромембранное разделение;
2. Проведены исследования по способу биобаромембранной очистки сточных вод крахмально-паточных производств;
3. Исследовано влияние режима биофильтрации на баромембранное разделение сточных вод крахмально-паточных производств;
4. Оценено влияние адсорбционной очистки на баромембранное разделение сточных вод крахмально-паточных производств;
5. Произведена экспериментальная оценка компоновки оборудования в способе биобаромембранной очистки сточных вод крахмально-паточных производств.

Способ баромембранной очистки сточных вод молочных предприятий

В процессе переработки молока на молочные продукты образуются побочные продукты – сточные воды, которые в основном содержат воду и растворенные органические вещества. Нами разработан способ очистки сточных вод молочных предприятий, включающий в себя обратноосмотическую или ультрафильтрационную очистку от растворенных веществ. Экспериментальные исследования проводили на установке, схема которой приведена на рис. 3.10 [123].

Работа способа заключалась в следующем. Сточная вода из емкости 1 поступала в фильтр предварительной очистки 2, где вода очищалась от взвешенных частиц и поступала в мембранный аппарат 3 (ультрафильтрационный и обратноосмотический), где поток делился на пермеат (очищенный) и ретентат. Пермеат, проходя адсорбционную доочистку 4 и станцию хлорирования 5, можно повторно использовать в процессе производства для хозяйственных нужд. Ретентат – сконцентрированный раствор – поступает на биологическую очистку, в качестве биологической очистки можно использовать аэротенки, биофильтры или пруды биологической фильтрации. После биологической очистки концентрат можно использовать для вторичных нужд в процессе производства.

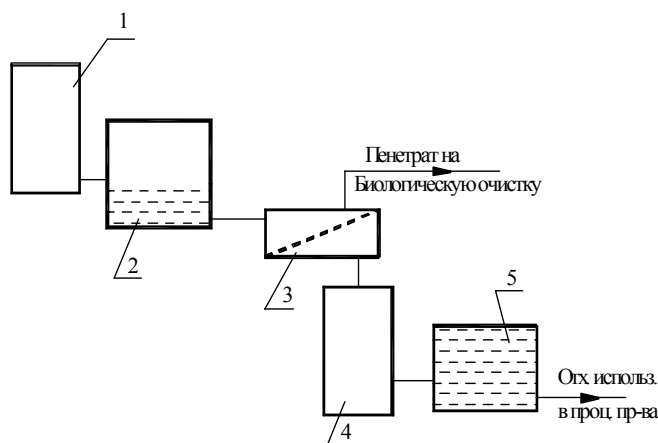


Рис. 4.10. Технологическая схема очистки сточных вод молочных предприятий обратным осмосом и ультрафильтрацией

Экспериментальные данные свидетельствуют, что сточные воды молочных предприятий могут быть разделены на очищенный (пермеат) и сконцентрированный (ретентат) с последующей доочисткой. Причем наиболее качественной является обратноосмотическая очистка на полисульфоамидной мембране ОПМ-К.

3.3. ОЦЕНКА ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Для того чтобы очистить раствор от растворенных веществ, необходимо приложить давление на разделяемый раствор, превышающее осмотическое (баромембранные процессы), или к системе мембрана–раствор одновременно подвести электрический ток и приложить давление (электромембранные процессы). Эти процессы позволяют снизить затраты энергии на разделение до минимальной термодинамической энергии.

Применительно к баромембранным процессам этот минимум энергии на 1 м³ очищенного раствора определяется следующим выражением [144]:

$$W = RT_0 \left(\frac{G}{RT_0} \right)_{\text{пер}} + q_{\text{пер}} \left(\frac{G}{RT_0} \right)_{\text{пер}} - q_{\text{исх}} \left(\frac{G}{RT_0} \right)_{\text{исх}} \quad (3.1)$$

Расход электроэнергии (теоретический) электромембранных процессов на очистку 1 м³, имеющих начальную концентрацию $C_{\text{исх}}$ и до конечной $C_{\text{пен}}$, равен

$$W_m = 26,8(C_{исх} - C_{пен})V_{исх} \quad (3.2)$$

Действительный расход электроэнергии больше из-за потерь на переносе ионов H^+ и OH^- . Эти потери оцениваются коэффициентом выхода по току η :

$$W_g = W_m / \eta \quad (3.3)$$

Эколого-экономическая эффективность очистки промышленных растворов электромембранными и баромембранными методами зависит от концентрации растворенных веществ в воде, осмотического давления раствора, от давления и плотности тока на мембрану, регенерации энергии, наличия вспомогательного оборудования, использования остаточной энергии сбрасываемого раствора.

Экономическая эффективность в баромембранных установках оценивается через общий расход энергии на ведение процесса и зависит от гидравлических потерь в модуле, мощности, потребляемой насосной установкой, перекачивающей раствор, от энергии на подвод раствора и от его предварительной подготовки. Затраты энергии можно рассчитать по следующей формуле [144] МДж/м³:

$$W_3 = VP / \varphi \eta_{уст}, \quad (3.4)$$

где V – объем очищенной воды, м³; P – рабочее давление, МПа; $\eta_{уст}$ – КПД насосной установки; φ – коэффициент задерживания растворенного вещества баромембранами.

При очистке промышленных растворов обратным осмосом и при селективности, равной 60...80 %, общие затраты энергии на процесс составляют 4...5 кВт·ч/м³, а при рекуперации энергии на турбинах Пельтона уменьшаются до 3 кВт·ч/м³ [69].

В то время затраты энергии на дистилляцию в 10 – 15 раз больше, чем на обратный осмос при одной и той же концентрации вещества в промышленном растворе [145].

Общий расход электроэнергии в электробаромембранных процессах из расхода энергии на электроосмос и обратный осмос

$$W_{общ,э} = W_{эос} + W_{об.ос}, \quad (3.5)$$

где $W_m = 26,8V_{исх} (C_{исх} - C_{пен})\eta$ – расход энергии при электроосмосе; $W_3 = VP / \varphi \eta$ – расход энергии при обратном осмосе

$$W_{общ,э} = 28,8V_{пен} (C_{исх} - C_{пен})\eta + \frac{V_{пер}P}{\eta_{уст}\varphi} \quad (3.6)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии приведены усовершенствованные методики проведения экспериментальных исследований по коэффициентам задерживания и выделения, удельной производительности.

Проведены экспериментальные исследования по коэффициенту задерживания, коэффициенту выделения и коэффициенту водопроницаемости, в зависимости от давления, плотности тока, концентрации и вида растворенного вещества.

Представлены практические реализации по применению электромембранных методов в технологических процессах очистки, концентрирования, выделения и получения органических веществ из промышленных растворов и стоков. Дана оценка эколого-экономической эффективности применения методов электробаромембранной технологии в технологических процессах разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Микасян, Н.В. Очистка сточных вод методом обратного осмоса / Н.В. Микасян, И.О. Степанян, М.А. Соломян, О.Х. Микасян // *Промышленность Армении*. – 1982. – № 7. – С. 15 – 17.
2. Янаги, Т. Обратный осмос и его применение ; пер. с япон. / Т. Янаги. – Фусэн (Япония), 1983. – Т. 30. – № 1. – С. 18 – 26.
3. Лазарев, С.И. Выделение анилина из водного раствора методом обратного осмоса / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // *Ученые вуза – производству : тез. докл. XXV обл. конф.* – Тамбов : 1989. – С. 50.
4. Ясминов, А.А. Разделение растворов низкомолекулярных органических веществ методом обратного осмоса / А.А. Ясминов, В.Т. Калгада, А.В. Кожевников // *Химическая промышленность*. – 1978. – № 10. – С. 25 – 30.
5. Райд, К. Курс физической органической химии ; пер. с англ. / под ред. В.А. Смита. – М. : Мир, 1972. – 551 с.
6. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчеты / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. – 272 с.
7. Ивара, М. Механизм разделения растворенных веществ методом обратного осмоса ; пер. с япон. / М. Ивара // *Хёмэи*. – 1978. – Т. 16. – № 7. – С. 399 – 412.
8. Jonsson, G. The mechanism of reverse osmosis separation of organic solutes using cellulose acetate membranes / G. Jonsson, C.E. Boesen // *Desalination*. – 1978. – V. 24. – N 1/3. – P. 17 – 18.
9. Девис, С. Электрохимический словарь / С. Девис, А. Джейс ; пер. с англ. ; под ред. Л.Г. Феоктистова. – М. : Мир, 1979. – 281 с.
10. Дмитриева, Н.С. Исследование влияния электрического поля на процесс ультрафильтрации : дис. ... канд. техн. наук / Н.С. Дмитриева. – М. : 1983. – 120 с.
11. Сухов, Г.Д. Разделение многокомпонентных растворов электролитов методом электроосмофильтрации : дис. ... канд. техн. наук / Г.Д. Сухов. – М. : 1983. – 165 с.
12. Зыков, Е.Д. Исследования влияния электрического поля на процесс обратного осмоса : дис. ... канд. техн. наук / Е.Д. Зыков. – М., 1978. – 120 с.
13. Карлин, Ю.В. Влияние электрического поля на ионный транспорт через обратноосмотические мембраны : дис. ... канд. хим. наук / Ю.В. Карлин. – М., 1984. – 179 с.
14. Зависимость селективности ацетатцеллюлозных мембран от гидродинамической проницаемости / Л.А. Кульский и др. // *ДАН СССР*. – 1987. – Т. 296. – № 1. – С. 175 – 178.
15. Волгин, В.Д. Математическое описание процесса обратного осмоса / В.Д. Волгин, Е.Д. Максимов, В.И. Новиков // *Химия и технология воды*. – 1989. – Т. 2. – № 3. – С. 222 – 225.
16. Муравьев, Л.Л. Моделирование работы обратноосмотических установок с рулонными фильтрующими элементами / Л.Л. Муравьев // *Химия и технология воды*. – 1989. – Т. 11. – № 2. – С. 107 – 109.
17. Агеев, Е.П. Основы математического описания проницаемости кристаллизующихся полимерных мембран / Е.П. Агеев, А.В. Вершубский // *Высокомолекулярные соединения*. – 1983. – Т. 30. – № 9. – С. 647 – 650.
18. Байков, В.И. Ультрафильтрация в плоском канале с одной проницаемой поверхностью / В.И. Байков, П.К. Звонец // *ИФЖ*. – 1999. – Т. 72. – № 1. – С. 32 – 37.
19. Регирер, С.А. О приближенной теории вязкой несжимаемой жидкости в трубах с пористыми системами / С.А. Регирер // *Изв. вузов. Математика*. – 1962. – № 5. – С. 65 – 67.
20. Чураев, В.Д. Физико-химия процессов массопереноса в пористых телах // В.Д. Чураев. – М. : Химия, 1990. – 387 с.
21. Жарких, Н.И. Теория обратного осмоса на мембране из сферических частиц. Приближение Делая / Н.И. Жарких, В.Н. Шилов // *Химия и технология воды*. – 1982. – Т. 4. – № 1. – С. 3 – 9.
22. Цапюк, Е.А. Влияние заряда полупроницаемых мембран, природы и концентрации электролита на их обессоливающее действие при обратном осмосе / Е.А. Цапюк // *Химия и технология воды*. – 1981. – Т. 3. – № 4. – С. 307 – 314.
23. Поляков, С.В. Зависимость от концентрации параметров, используемых при математическом описании процесса опреснения воды обратным осмосом / С.В. Поляков, В.Д. Волгин, Е.Д. Максимов // *Химия и технология воды*. – 1984. – Т. 4. – № 2. – С. 107 – 111.
24. Шапошник, В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – М. : МФТИ, 2001. – 200 с.
25. Коржов, Е.Н. Модель электродиализа в ламинарном режиме / Е.Н. Коржов // *Химия и технология воды*. – 1986. – Т. 8. – № 5. – С. 20 – 23.
26. Smrnova, N.M. Proc. 6-th Intern. Symp. Fresh Water from the Sea / N.M. Smrnova, A.M. Kusavsky // *Las Palmas*. – 1978. – V. 3. – P. 113 – 123.
27. Kusavsky, A.M. // *Desalination*. – 1983. – V. 46. – P. 203 – 210.
28. Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.
29. Мазаренко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазаренко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М. : Химия, 1989. – 240 с.

30. Мазитова, Л.А. Технологические процессы с применением мембран ; пер. с англ. Л.А. Мазитова, Т.М. Мнацаканян / под ред. Р.Е. Лейси, С. Леба. – М. : Мир, 1976. – 372 с.
31. Коновалов, В.И. О методах описания массо- и теплопереноса в процессах электродиализа / В.И. Коновалов, В.Б. Коробов // ЖГТХ. – 1989. – № 29. – С. 1975. – 1982.
32. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы ; пер. с англ. / под ред. Ю.А. Чизмадзева. – М. : Мир, 1977. – 464 с.
33. Michaels, A.C. Membrane permeation: Theory and practice / A.C. Michaels. – М. : ВЦП, 1978. – № 3228. – 65 с.
34. Matsuura, T. Reverse osmosis separation of hydrocarbons in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes / T. Matsuura, S. Sourirajan // Journal of applied polymer science. – 1973. – V. 17. – № 12. – P. 3661 – 3682.
35. Matsuura, T. Reverse osmosis separation of phenols in aqueous solution using porous cellulose acetate membranes / T. Matsuura, S. Sourirajan // Journal of applied polymer science. – 1972. – V. 16. – № 10. – P. 2531 – 2554.
36. Мащуря, Т. Выделение веществ / Т. Мащуря. – М. : ВЦП, 1975. – № Ц-53579. – 98 с.
37. Sourirajan, S. The science of reverse osmosis. Mechanisms, membranes, transport and application / S. Sourirajan // Pure and applied chemistry. – 1978. – V. 50. – P. 593 – 615.
38. Эман, М.И. Исследование диффузии ионов при очистке воды обратным осмосом / М.И. Эман, Н.Б. Кузьмицкая, Г.И. Фишман // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3. – № 4. – С. 315 – 317.
39. Эман, М.И. Разделение обратным осмосом / М.И. Эман // Химия и технология воды. – 1980. – Т. 2. – № 2. – С. 107 – 111.
40. Эман, М.И. Зависимость селективности обратноосмотической мембраны от ее проницаемости при переменном давлении разделяемого раствора / М.И. Эман, Н.Е. Кузьмицкая, Г.И. Фишман // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол. – 1980. – № 8. – С. 10 – 12.
41. Алигар Перис, Х. Явление переноса через мембрану ; пер. с англ. / Х. Алигар Перис. – М. : 1988. – 208 с.
42. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М. : Химия, 1980. – 232 с.
43. Чалых, А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. – М. : Химия, 1987. – 312 с.
44. Чалых, А.Е. Современные представления о диффузии в полимерных системах / А.Е. Чалых, В.Б. Злобин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – Вып. 6. – С. 903 – 928.
45. Рейтлингер, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлингер. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
46. Брык, М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапк. – Киев : Наукова думка, 1989. – 288 с.
47. Брок, Т. Мембранная фильтрация ; пер. с англ. / Т. Брок. – М. : Мир, 1987. – 464.
48. Separation of aromatic substances from aqueous solution using a reverse technique with thin, dense cellulose acetate membranes / S. Tone, K. Shinohara, Y. Igorashi, T. Otake // Journal of membrane science. – 1984. – V. 19. – P. 195 – 208.
49. Дытнерский, Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1978. – 352 с.
50. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин // Стройиздат. – 1988. – 208 с.
51. Хванг, С.Т. Мембранные процессы разделения ; пер. с англ. / С.Т. Хванг, К. Каммермермейер / под ред. Ю.И. Дытнерского. – М. : Химия, 1981. – 464 с.
52. Chen, J.Y. Temperature dependence of membrane transport parameters in hyperfiltration / J.Y. Chen, V. Nomura, W. Pusch // Desalination. – 1983. – V. 46. – P. 437 – 446.
53. Влияние концентрации растворов электролитов и температуры на проницаемость и селективность обратноосмотических мембран / М.А. Прохоренко и др. // Химия и технология воды. – 1989. – № 4. – С. 313 – 318.
54. Певницкая, М.В. Электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран / М.В. Певницкая, А.А. Козина, Н.Г. Евсеев // Изв. СО АН СССР. Сер. Химическая. – 1974. – № 4. – С. 137 – 141.
55. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко и др. – Киев : Наукова думка, 1981. – 284 с.
56. Гнусин, Н.П. К вопросу об электроосмотической проницаемости ионообменных мембран / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина // ЖПХ. – 1986. – Т. 59. – № 3. – С. 679 – 682.
57. Гнусин, Н.П. Транспорт воды в ионообменных мембранах во внешнем электрическом поле / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 9. – С. 1247 – 1249.
58. Березина, Н.П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н.П. Березина, Н.П. Гнусин, О.А. Демина // Электрохимия. – Т. 26. – № 9. – С. 1098 – 1104.
59. Кулов, К.Н. Влияние молекулярно-кинетических свойств водных растворов неэлектролитов на селективность обратноосмотических мембран / К.Н. Кулов и др. // ДАН СССР. – 1989. – Т. 308. – № 6. – С. 1430 – 1432.
60. Сидорова, О.В. Электропроводность и числа переноса ионов в обратноосмотических ацеталцеллюлозных мембранах / О.В. Сидорова и др. // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5. – № 6. – С. 496 – 499.
61. Гнусин, Н.П. Электрохимические свойства технических катионообменных мембран / Н.П. Гнусин, М.В. Певницкая // Известия СО АН СССР. Сер. Химическая. – 1965. – № 7. – Вып. 2. – С. 3 – 8.
62. Wodzki, Romuald. Permselectivity of ion exchange membranes from sorption data and its relation to nonuniformity of membranes / Romuald Wodzki, Anna Narebska, Jozef Ceynowa // Die Angewandte Makromolekulare Chemi. Basel. – 1982. – V. 106. – N 1685. – P. 23 – 25.
63. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стоке. – М. : ИИЛ, 1963. – 646 с.
64. Эрдеи-Груз, Т. Явления переноса в водных растворах / Т. Эрдеи-Груз. – М. : Мир, 1976. – 592 с.
65. Максимова, И.Н. Свойства электролитов : справ. издание / И.Н. Максимова и др. – М. : Metallurgia, 1987. – 128 с.
66. Справочник химика. – М. : Химия, 1964. – Т. 3. – 1008 с.
67. Иванов, А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов / А.А. Иванов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1989. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 2 – 16.
68. Тимашев, С.Ф. Физикохимия мембран / С.Ф. Тимашев. – М. : Химия, 1988. – 240 с.

69. Горбатюк, В.И. Гидродинамика мембранных процессов при ламинарном режиме течения / В.И. Горбатюк, В.М. Старов // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5. – № 1. – С. 65 – 67.
70. Зыков, Е.Д. Исследования влияния электрического поля на процесс обратного осмоса : дис. ... канд. техн. наук / Е.Д. Зыков. – М. : 1978. – 120 с.
71. Яминов А.А. Обработка воды обратным осмосом / А.А. Яминов и др. – М. : Стройиздат, 1978. – 122 с.
72. Мартынов, Г.А. К теории мембранного разделения растворов / Г.А. Мартынов, В.М. Старов, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1980. – Т.42. – № 4. – С. 657 – 664.
73. Айтнулиев, К. Влияние скорости течения и концентрации электролита на селективность обратноосмотических мембран / К. Айтнулиев, В.Д. Соболев, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46. – № 2. – С. 211 – 217.
74. Абоносимов, О.А. Продольное перемещение в обратноосмотических аппаратах с рулонными разделительными элементами / О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // I науч. конф. ТГТУ : кр. тез. докл. – Тамбов : 1994. – С. 160 – 161.
75. Абоносимов, О.А. Гидродинамические характеристики промышленных обратноосмотических аппаратов с рулонными разделительными элементами / О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов // Химия и химическая технология. – 1999. – Т. 42. – Вып. 2. – С. 131 – 134.
76. Духин, С.С. Расчет селективности мембран при обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов электролитов с учетом межфазного скачка потенциала / С.С. Духин, Р.Г. Кочаров // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9. – № 2. – С. 99 – 103.
77. Брык, М.Т. Мембранная технология в промышленности / М.Т. Брык, Е.А. Цапук, А.А. Твердый. – Киев : Тэхника, 1990. – 247 с.
78. Срибная, В.П. Влияние растворенных органических веществ на полупроницаемые мембраны и способы стабилизации их обратноосмотических свойств / В.П. Срибная, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3. – № 3. – С. 204 – 207.
79. А.с. 617041 СССР, МКИ В 01D 13/00. Способ очистки водных растворов от органических соединений / Ю.А. Авдонин, Л.В. Корнева, И.И. Константинов и др. ; опубл. 30.07.78, Бюл. № 28.
80. А.с. 581616 СССР, МКИ В 01 D 13/0. Способ разделения растворов / Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров, Е.Д. Зыков и пр. ; заявл. 15.09.75 ; опубл. 30.05.82, Бюл. № 20.
81. А.с. 924063 СССР, МКИ С 08 J 5/22. Способ изготовления селективной мембраны / Л.Я. Алимова, Н.Е. Джамалетдинова, Т.Д. Раджабова и др. ; заявл. 09.01.80 ; опубл. 30.04.82, Бюл. № 16.
82. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.П. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М. : Наука, 1996.
83. Деминерализация методом электродиализа : пер. с англ. / под ред. Б.Н. Ласкорина, Ф.В. Раузен. – М. : Госатомиздат, 1963. – 351 с.
84. Смагин, В.Н. Обработка воды методом электродиализа / В.Н. Смагин. – М. : Стройиздат, 1986. – 172 с.
85. Шапошник, В.А. Кинетика электродиализа / В.А. Шапошник. – Воронеж : 089. – 176 с.
86. Гринчук, Н.Н. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах / Н.Н. Гринчук. – Минск : АНК «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова», 1991. – 252 с.
87. Использование метода обратного осмоса для очистки сточных вод производства изотрена / К.А. Галуткина и др. // Химическая промышленность. – 1980. – Т. 2. – № 3. – С. 230 – 233.
88. Мембраны и мембранная техника : каталог. – Черкассы : НИИТЭХИМ, 1988. – 32 с.
89. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод производства сульфенамида Ц обратным осмосом / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, М.Б. Клиот // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1993. – № 6. – С. 79 – 80.
90. Лазарев, С.И. Разделение анилиносодеждающих сточных вод мембранными методами и кинетические характеристики процессов / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // Создание и внедрение современных аппаратов с активными гидродинамическими режимами для текстильной промышленности и производств химических волокон : тез докл. III Всесоюз. конф. ЦНИИТРЭИлегпром. – М., 1989. – С. 153.
91. Лазарев, С.И. Мембранное разделение сточных вод производств химикатов – добавок / С.И. Лазарев // Синтез и исследование эффективности для полимерных материалов : тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. – М., 1990. – С. 206 – 207.
92. Духин, С.С. Обратный осмос и диэлектрические свойства мембран / С.С. Духин, Н.В. Чураев, А.Э. Ярошук // Химия и технология воды. – 1984. – Т. 6. – № 4. – С. 291 – 301.
93. Дерягин, Б.В. Теория разделения растворов методом обратного осмоса / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Г.А. Мартынов // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3. – № 2. – С. 99 – 104.
94. Мазитова Л.А. Технологические процессы с применением мембран ; пер. с англ. / Л.А. Мазитова, Т.М. Мнацаканян ; под ред. Р.Е. Лейси, С. Леба. – М. : Мир, 1976. – 372 с.
95. Яминов А.А. Обработка воды обратным осмосом / А.А. Яминов и др. – М. : Стройиздат, 1978. – 122 с.
96. Лазарев, С.И. К вопросу о разработке конструкций мембранных аппаратов плоско-камерного типа / С.И. Лазарев, О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов // Сб. тр. молодых ученых и студентов ТГТУ. – Тамбов, 2001. – Вып. 1.
97. Чураев, Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в капиллярно-пористых телах / Н.В. Чураев. – М. : Химия, 1990. – 272 с.
98. Богданов, А.П. Физико-химические характеристики обратноосмотических мембран с тонким делящим слоем / А.П. Богданов, Н.В. Чураев, М.И. Эман // Коллоидный журнал. – 1988. – Т. 50. – № 6. – С. 1058 – 1061.
99. Ярошук, А.Э. Влияние распределения пор в мембране по размерам на обратный осмос / Э.А. Ярошук, Е.В. Мещерякова // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5. – № 1. – С. 8 – 12.
100. Нагакаги, М. Физическая химия мембран ; пер. с япон. / М. Нагакаги. – М. : Мир, 1991. – 255 с.

101. А.с. 1691316 СССР, МКИ С 02 Р 1/45. Способ очистки сточных вод от анилина методом электроосмофльтрации / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов. – № 4493659/26 ; заяв. 14.10.88 ; опубл. 15.11.91, Бюл. № 42.
102. Лазарев, С.И. Применение электроосмофльтрации для очистки сточных вод от примесей органического характера / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // Экологические проблемы производства синтетических каучуков : тез. докл. Всесоюз. конф. – Воронеж, 1990. – С. 38 – 39.
103. Лазарев, С.И. Отрицательная селективность при обратноосмотическом разделении водных растворов низкомолекулярных органических веществ / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // VI науч. конф. ТГТУ : тез. докл. – Тамбов, 2001. – С. 199.
104. Лазарев, С.И. К вопросу о разработке конструкций мембранных аппаратов плоскокамерного типа / С.И. Лазарев, О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов // Труды молодых ученых и студентов ТГТУ. – Тамбов, 2001. – Вып. 1. – С. 133 – 136.
105. Лазарев, С.И. Разделение водных растворов, содержащих анилин, на электробаромембранном аппарате плоскорамного типа / С.И. Лазарев // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2001. – Вып. 3. – С. 45 – 48.
106. Головашин, В.Л. Разделение водных растворов, морфолина, на промышленной обратноосмотической установке / В.Л. Головашин, С.И. Лазарев // Экология и жизнь-2001 : тез. докл. Междунар. конф. – Великий Новгород, 2001. – С. 86.
107. Лазарев, С.И. Применение электроосмофльтрации в процессе выделения и получения анилина из водных растворов / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Труды молодых ученых и студентов ТГТУ. – Тамбов, 1998. – Вып. 2. – С. 12 – 15.
108. Головашин, В.Л. Обратноосмотическое разделение двухкомпонентных растворов, содержащих анилин и уротропин / В.Л. Головашин, С.И. Лазарев // IV науч. конф. ТГТУ : тез. докл. – Тамбов, 1999. – С. 29 – 30.
109. Головашин, В.Л. Влияние давления на процесс обратноосмотического разделения морфолиносодержащих водных растворов / В.Л. Головашин, С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Труды молодых ученых и студентов ТГТУ. – Тамбов, 1999. – С. 57 – 60.
110. Головашин, В.Л. Разделение водных растворов, содержащих гидрохинон обратным осмосом / В.Л. Головашин, С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – № 5, 6. – С. 126 – 128.
111. Лазарев, С.И. Биобаромембранная технология очистки сточных вод крахмально-паточных производств / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, М.Б. Клиот // I науч. конф. ТГТУ : тез. докл. – Тамбов, 1994. – С. 45.
112. Лазарев, С.И. Биоультрафильтрационная очистка сточных вод крахмально-паточных производств / С.И. Лазарев // Пищевая технология. – 2001. – № 5.
113. Коробов, В.Б. Электроосмофльтрационное выделение анилина и морфолина из водных растворов / В.Б. Коробов, С.И. Лазарев // Химия и химическая технология. – 1995. – № 4. – С. 78 – 82.
114. Лазарев, С.И. Изменение селективности и удельной производительности при обратноосмотическом разделении водных растворов спиртовых производств / С.И. Лазарев, В.Л. Головашин, В.Б. Коробов // Процессы, аппараты и машины пищевой технологии : межвуз. сб. науч. тр. ; под ред. проф. А.Г. Сабурова. – СПб. : СПбГАХПТ, 1999. – С. 19 – 22.
115. Грушко, Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах : справочник / Я.М. Грушко ; 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 216 с.
116. Патент РФ 2165934. Способ очистки и концентрирования водных растворов, содержащих уротропин / В.Л. Головашин, С.И. Лазарев, В.Б. Коробов. – № 99112881/04 ; заявл. 15.06.99 ; опубл. 27.04.2001, Бюл. № 12.
117. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод производства малеимида Ф баромембранными методами / С.И. Лазарев // III науч.-техн. конф. стран СНГ : тез. докл. – Волгоград, 1995. – С. 47.
118. Лазарев, С.И. Применение баромембранных методов в процессе разделения водно-органических растворов производства малеимида Ф / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, М.Б. Клиот // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – № 1. – С. 61 – 64.
119. Лазарев, С.И. Обратноосмотическая очистка водной массы паточной барды спиртовых производств от растворенных веществ / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1995. – № 5, 6. – С. 56 – 58.
120. Лазарев, С.И., Очистка водных растворов спиртовых производств / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1997. – № 11. – С. 13 – 15.
121. Лазарев, С.И. Обезвоживание последрожжевой спиртовой барды обратным осмосом и ультрафильтрацией / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, О.А. Абоносимов // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1996. – № 5, 6. – С. 59 – 61.
122. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод крахмально-паточных производств баромембранными методами / С.И. Лазарев // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1997. – № 2, 3. – С. 78 – 80.
123. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод молочных предприятий обратным осмосом и ультрафильтрацией / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, С.В. Мукин // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1999. – № 5, 6. – С. 96 – 98.
124. Лазарев, С.И. Значение селективности в процессе обратноосмотического разделения / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // III науч. конф. ТГТУ : тез. докл. – Тамбов, 1996. – С. 98.
125. Лазарев, С.И. Влияние рН раствора на электроосмофльтрационное разделение анилиносодержащих водных растворов / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Труды молодых ученых и студентов ТГТУ. – Тамбов, 1997. – Вып. 1. – С. 16 – 20.
126. Лазарев, С.И. Влияние неорганических веществ на селективность и удельную производительность обратноосмотического разделения водных анилиносодержащих растворов / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, О.А. Абоносимов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1998. – Вып. 3. – С. 96 – 101.
127. Головашин, В.Л. Влияние многокомпонентности на обратноосмотическое разделение водных растворов, содержащих анилин и уротропин / В.Л. Головашин, С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1999. – № 6. – С. 129 – 131.
128. Лазарев, С.И. Исследование коэффициентов проницаемостей в поточно-диффузионной модели / С.И. Лазарев // Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках : тез. докл. Всерос. науч. конф. – Тамбов, 2001. – С. 11.
129. Лазарев, С.И. Измерения коэффициента электроосмотической проницаемости в баромембранах / С.И. Лазарев //

Всерос. науч.-техн. конф. : тез. докл. – Н. Новгород, 2000.– Ч. 2. – С. 9.

130. Лазарев, С.И. Электроосмотическая проницаемость ацетатцеллюлозных мембран в водных растворах анилина / С.И. Лазарев // Химия и химическая технология. – 2001. – № 5. – С. 33 – 35.

131. А.с. 11614432 СССР, МКИ С 07 С 211/46, 209/86. Способ выделения анилина из водного раствора / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов. – № 4667678/23-04 ; заяв. 30.01.89.

132. Лазарев, С.И. Электроосмофльтрационное выделение низкомолекулярных органических веществ из водных растворов / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // XIII совещ. по электрохимии органических соединений : тез. докл. – Тамбов, 1994. – С. 155 – 157.

133. Николаев, Ю.Т. Анилин / Ю.Т. Николаев, А.М. Якубсон. – М. : Химия, 1984. – 152 с.

134. Грушко, Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах : справочник. 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1982. – 216 с.

135. А.с. 1745284 СССР, МКИ В 01 0 63/08. Мембранный аппарат с плоскими фильтрующими элементами / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов. – № 4664891/26 ; заявл. 21.03.89 ; опубл. 07.07.92, Бюл. № 25.

136. Ас. 1681926 СССР, МКИ В 01 2) 61/14, 61/42. Мембранный аппарат / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов. Заявл. 24.05.89 ; опубл. 07.10.91, Бюл. № 37.

137. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод производств сульфенамида Ц обратным осмосом / С.И. Лазарев // Химия и химическая технология. – 1993. – № 6. – С. 76 – 80.

138. Лазарев, С.И. Концентрирование и повторное использование водных растворов участка стабилизации тканей / С.И. Лазарев, В.Л. Головашин, М.А. Кузнецов // Труды молодых ученых и студентов ТГГУ. – Тамбов, 2000. – Вып. 1. – С. 23 – 30.

139. Мариченко, В.А. Технология спирта / В.А. Мариченко и др. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 416 с.

140. Фукс, А.А. Технология спиртового производства / А.А. Фукс. – М. : Пищепромиздат, 1951. – 583 с.

141. Артюхов, В.Г. Переработка мелассы на спирт и другие продукты по безотходной технологии / В.Г. Артюхов, В.Г. Горбатенко, Я.С. Гайворонский. – М. : Агропромиздат, 1985. – 287 с.

142. Лазарев, С.И. Селективность и удельная производительность при ультрафильтрационном разделении водных растворов дрожжевых и спиртовых производств / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.Л. Головашин // Изв. вузов. Пищевая технология. – 1999. – № 2, 3. – С. 67 – 69.

143. Лазарев, С.И. Ультрафильтрационное разделение водных растворов крахмально-паточных производств // С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Изв. вузов. Пищевая технология. – 2000. – № 1. – С. 91 – 94.

144. Слесаренко, В.Н. Опреснение морской воды / В.Н. Слесаренко. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 278 с.

145. Борисов, Г.С. Основные процессы и аппараты химической технологии / Г.С. Борисов и др. – М. : Химия, 1991. – 496 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫМИ МЕТОДАМИ	4
1.1. Особенности электробаромембранных методов	4
1.2. Математическое описание электробаромембранных методов	8
1.3. Явления переноса веществ в электробаромембранных методах	10
1.4. Кинетические характеристики переноса веществ в электробаромембранных методах	13
1.5. Факторы, влияющие на электробаромембранные методы разделения	18
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ МЕТОДОВ	24
2.1. Объекты исследования	24
2.2. Техника экспериментальных исследований	25
2.2.1. Установка по исследованию коэффициента задерживания	25
2.2.2. Методика и установка для исследования коэффициента выделения	29
2.3. Результаты экспериментальных исследований	32
2.3.1. Коэффициент задерживания	32
2.3.2. Коэффициент выделения	39
2.3.3. Удельная производительность мембран	46
3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ	53
3.1. Применение электробаромембранных методов в технологических процессах выделения и получения органических веществ	53
3.2. Применение электробаромембранных методов в технологических процессах очистки и концентрирования промышленных стоков	55
3.3. Оценка эколого-экономической эффективности применения электробаромембранных методов в технологических процессах	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	70
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	71