

С.И. ЛАЗАРЕВ

ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА



◆ ИЗДАТЕЛЬСТВО ТГТУ ◆

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

С.И. ЛАЗАРЕВ

**ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАСТВОРОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебное пособие
для студентов 4 и 5 курсов
дневной, заочной и дистанционной форм обучения
специальностей 280202, 240801, 240601



Тамбов
Издательство ТГТУ
2008

УДК 544.6.076.342 (075)
ББК Л610я73
Л171

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор ТГУ им. Г.Р. Державина
А.А. Арзамасцев

Доктор технических наук, профессор ТГТУ
Г.С. Баронин

Лазарев, С.И.

Л171

Электробаромембранное разделение многокомпонентных растворов органического синтеза : учебное пособие / С.И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – 80 с. – 100 экз. – ISBN 978-5-8265-0706-3.

Приведены методики, описание экспериментальных установок и результаты экспериментальных исследований кинетических характеристик электробаромембранного разделения многокомпонентных растворов. Является практическим руководством для самостоятельного и лабораторного освоения баромембранного и электробаромембранного разделения многокомпонентных растворов.

Предназначено для студентов 4 и 5 курсов дневной, заочной и дистанционных форм обучения специальностей 280202, 240801, 240601 при выполнении курсовых и дипломных проектов.

УДК 544.6.076.342 (075)
ББК Л610я73

ISBN 978-5-8265-0706-3

© ГОУ ВПО «Тамбовский государственный
технический университет» (ТГТУ), 2008

Учебное издание

ЛАЗАРЕВ Сергей Иванович

**ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебное пособие

Редактор З.Г. Чернова
Инженер по компьютерному макетированию Т.Ю. Зотова

Подписано в печать 20.05.2008
Формат 60 × 84 / 16. 4,65 усл. печ. л. Тираж 100 экз. Заказ № 250

Издательско-полиграфический центр ТГТУ
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ВВЕДЕНИЕ

Реальные водные промышленные растворы по своему составу многокомпонентны и содержат как органические, так и неорганические вещества.

Методы мембранной технологии позволяют не только разделять растворы, но и дифференцированно выделять молекулы и ионы из многокомпонентных систем. Кроме того, методы мембранной технологии обладают компактностью, низкой металлоемкостью, простотой конструктивного оформления, безреагентностью, экологичностью и малой энергоемкостью, так как в этих методах затраты энергии расходуются только на разрыв межмолекулярных связей многокомпонентных растворов.

В данной работе рассматривается теоретическая и практическая разработка методик баромембранного и электробаромембранного разделения многокомпонентных растворов и проведение экспериментальных исследований. Получены экспериментальные данные по предварительной обработке и влиянию многокомпонентности на диффузионную проницаемость и сорбционную способность мембран.

Полученные экспериментальные данные теоретически обобщены и математически описано влияние многокомпонентности на кинетические коэффициенты баромембранного и электробаромембранного разделения растворов.

Все вышеизложенное указывает на необходимость развития данного научного направления в современной трактовке, связанного с написанием учебного пособия, которое является практическим руководством при выполнении лабораторных работ, курсового и дипломного проектирования.

1.1. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Наиболее важными кинетическими характеристиками, определяющими скорость массопереноса в электро-мембранных 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, обратнo-осмотическом и электроосмофильтрационном разделении растворов. Многие вопросы диффузионной проницаемости в мембранах объясняются, исходя из общих положений диффузии в полимерных системах [1 – 5]. К сожалению, сведений по диффузионной проницаемости в литературе крайне мало [4 – 9]. 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 [9]. 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_d :

$$P_d = D_{so} \left[\frac{1 + bx}{1 + x} \right] \exp \frac{-\beta(1 - \alpha)x}{1 + \alpha x}, \quad (1.1)$$

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 мембране).

Что же касается зависимости диффузионной проницаемости от температуры, то, как отмечается в работе [1, 4], диффузионная проницаемость с повышением температуры возрастает. Конкретные же сведения по этому вопросу в литературе практически отсутствуют.

Водопроницаемость

Гидродинамическая проницаемость (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 [1, 4, 10 – 14]. Особенности гидродинамической проницаемости 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 гидродинамической проницаемости при разделении растворов влияет давление, под которым находится разделяемый раствор, температура раствора, концентрация растворенных веществ в растворе и природа растворенного вещества.

С повышением давления гидродинамическая проницаемость через полупроницаемые мембраны возрастает [10]. Однако это бывает не всегда так, в работе [13] отмечается, что при разделении загрязненных сточных вод обратным осмосом с повышением давления гидродинамическая проницаемость может падать.

Температура также неоднозначно влияет на гидродинамическую проницаемость при обратном осмосе. В работах [10, 13] говорится, что в рабочем диапазоне температур гидродинамическая проницаемость с повышением температуры возрастает, дальнейшее повышение температуры разделяемого раствора приводит к резкому снижению гидродинамической проницаемости. Влияние температуры на гидродинамическую проницаемость рассмотрено и в работах [16, 17].

В значительной степени на гидродинамическую проницаемость мембран оказывает влияние величина концентрации растворенного вещества в растворе. С повышением концентрации гидродинамическая проницаемость падает [10 – 13].

Величина гидродинамической проницаемости существенно зависит и от природы растворенного вещества. На

одной и той же мембране при прочих равных условиях (но различных по природе разделяемых растворов, то есть растворенных в них веществ) величина гидродинамической проницаемости может значительно отличаться [10, 13].

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

Осмотическая проницаемость

Осмотическая проницаемость полимерных мембран ($P_{ос}$) может быть оценена и по коэффициенту самодиффузии ($D_{сд}$). 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 равным единице. Для этих целей использовалась методика, приведенная в работе [18].

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 [18 – 22]. Величина электроосмотической проницаемости не является постоянной, характеризующей данную мембрану или пару мембран.

С повышением концентрации раствора электроосмотическая проницаемость через гомогенные мембраны падает [5, 22]. 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 [19]. Данные, приведенные в работе [19], показывают, что в области малых плотностей тока электроосмотическая проницаемость изменяется. Однако недавние результаты, представленные в работах [10 – 20], свидетельствуют о том, что электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран в условиях эксперимента не зависит от плотности тока. Также в работе [83] отмечается, что температура мало влияет на электроосмотическую проницаемость.

Как следует из представленных результатов в работе [19], даже 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, желательно, 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 [22], 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, [14, 24, 25]).

В идеально селективных мембранах числа переноса должны равняться единице. Однако из-за несовершенств строения, 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 [25]. Надо отметить, что по данным работы [25] 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, то данных по этим параметрам в отечественной и зарубежной литературе крайне мало [23], 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 рас-

творах, достаточно подробно рассмотрены в многочисленных монографиях (например, [26, 27]), справочниках [28, 29] и статье [30].

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, [29]), а для полимерных мембран они практически отсутствуют.

1.2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

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 гидродинамическую проницаемость. В работах ряда авторов [10 – 12, 32] отмечается, что при разделении водных растворов неорганических веществ методом обратного осмоса, водопроницаемость с ростом давления увеличивается. В процессе электроосмофильтрации [32] повышение давления также способствует возрастанию гидродинамической проницаемости. Другим параметром, определяющим эффективность разделения, является селективность. В работе [33] говорится, что при электроосмофильтрационном разделении растворов неорганических веществ селективность на прикатодной мембране возрастает с повышением давления. Уменьшение и постоянство селективности с возрастанием давления наблюдалось при обратноосмотическом разделении водных растворов органических веществ [10].

Исходя из разнообразия форм зависимости селективности от давления [10, 33, 34], следует отметить, что для более надежных результатов селективность определяют экспериментально в зависимости от давления.

Напряжения электрического поля

Напряжения электрического поля в электродных процессах характеризуются плотностью тока. В работах по электроосмофильтрации [10, 33, 35] отмечается, что при разделении растворов неорганических веществ селективность 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 электроосмофильтрации изменяется различно [33, 36]. При исследовании плотности тока на удельную производительность в процессе электроосмофильтрации дистиллированной воды [37] обнаружено снижение удельной производительности как на прикатодных мембранах, так и на прианодных. Иной характер носит зависимость удельной производительности от плотности тока при электроосмофильтрационном разделении водных растворов солей CaCl, NaCl, 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 электроосмофильтрации водных растворов органических соединений. Поэтому исследования влияния величины плотности тока на процесс электроосмофильтрационного 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 [10] отмечается повышение гидродинамической проницаемости в процессе обратного осмоса и ультрафильтрации на 2,8 % с ростом температуры на 1 °С.

Всесторонне рассмотрены вопросы влияния температуры на характеристики ацетилцеллюлозных мембран в монографии [14] и в статье [16]. В них отмечается, что водопроницаемость мембран в зависимости от температуры изменяется по экспоненциальному уравнению (аналогичному уравнению Аррениуса):

$$G = G_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (1.2)$$

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 гидродинамической проницаемости на ацетилцеллюлозной мембране в процессе обратного осмоса

при увеличении температуры до 50 °С наблюдалось и в работах [10 – 12, 37, 39]. В работах [10 – 12], в зависимости от природы растворенного вещества, прослеживается различный характер зависимости селективности от температуры в процессе обратного осмоса. Ввиду отсутствия обобщенных уравнений, описывающих зависимости кинетических характеристик массопереноса в обратноосмотических и электроосмофильтрационных процессах от температуры, приходится эти зависимости выявлять для конкретных условий экспериментально. Кинетика массопереноса в процессе обратного осмоса и электроосмофильтрации во многом определяется и гидродинамическими условиями в аппарате.

Влияние скорости течения раствора в мембранном канале на селективность в процессе обратного осмоса рассматривалось многими исследователями (например, в работах [39 – 42]). Так, в работе [13] 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 [14, 15]. В работе [14] отмечено, что быстрое течение раствора вдоль поверхности мембраны приводит к хорошему перемешиванию его.

Рассмотренное влияние скорости течения раствора в работах [10, 13, 15, 25] на водопроницаемость и селективность 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 [10, 11] отмечается, что одна и та же ацетилцеллюлозная мембрана имеет селективность 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 ультрафильтрацией, электроультрафильтрацией, обратным осмосом и электроосмофильтрацией растворов – *добавки*. К особому виду добавок относится и вынужденное изменение рН раствора, которое влияет на многие параметры и особенно на водопроницаемость и селективность.

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 электроосмофильтрационному разделению растворов, следует выделить концентрационную поляризацию, осадкообразование и изменение структуры мембраны, тепловыделение, газообразование и реакции на электродах.

Концентрационная поляризация в ультрафильтрационном, электроультрафильтрационном, обратноосмотическом и электроосмофильтрационном разделении оценивается величиной, называемой уровнем концентрационной поляризации:

$$\Gamma = \frac{\bar{C}}{C}, \quad (1.3)$$

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

В работах [10 – 15, 43 – 45] 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 [44].

В ряде работ [1, 4, 8] констатируются факты, согласно которым при разделении растворов концентрационная поляризация вызывает набухание полимера, изменение структуры, а это вызывает уменьшение гидродинамической проницаемости.

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, электроультрафильт-

рационального обратноосмотического и электроосмофильтрационного разделения растворов.

Влияние осадкообразования в ультрафильтрационных, электроультрафильтрационных, обратноосмотических и электроосмофильтрационных процессах на кинетические и технологические параметры проявляется через ряд явлений [13, 43]. 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 селективности.

Как известно, все полимерные материалы подвержены старению, то есть 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 [13]. Мембраны из ароматического полиамида значительно более стойкие к агрессивным средам. Изменяют свойства полиамидных мембран – это хлор, озон и диметилформальдегид.

Следует отметить, что и осадкообразование в некоторых случаях вызывает структурные изменения мембран – набухаемость [13, 46], пластификацию и гидрофобизацию [1].

В противовес этим сведениям следует отметить, что осадкообразование и изменение структурных свойств мембраны не всегда является отрицательным явлением, а иногда специально вызывают эти явления [1, 45 – 48], 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 [49 – 53].

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. То есть 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 [14, 29, 35, 47]. В процессе электроосмофильтрации, как отмечается в работе [30], газообразование влияет на проницаемость 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 [47] 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 [14]. 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 [10].

Реакции на электродах могут носить не только отрицательный характер. Так, в работе по мембранному электролизу [51] 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.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое кинетика процесса?
2. Виды кинетических коэффициентов.
3. Что такое проницаемость?
4. Чем ограничивается осмотическая проницаемость от электроосмотической?
5. Что такое коэффициент задерживания?
6. Единицы измерения кинетических коэффициентов.
7. Чем характеризуется напряжение электрического поля в электродных процессах?
8. Основные виды параметров, влияющих на кинетические коэффициенты.
9. Сопутствующие явления в электромембранных процессах.
10. Как влияют электродные процессы на разделение растворов?

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ АНАЛИЗ

3.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЛИЯНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЗАДЕРЖИВАНИЯ И УДЕЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРИ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ

Коэффициент задерживания мембран зависит от большого числа факторов влияющих на ее значение в большей или меньшей степени (материала мембраны, природы растворенного вещества и его концентрации, рабочего давления, температуры, гидродинамической обстановки над мембраной и ряда других) [10 – 12, 37, 43, 45, 57, 58] и является интегральной величиной.

Экспериментальные исследования по изучению коэффициента задерживания композитных мембран: ацетатцеллюлозных (МГА-95К) и полисульфонамидных (ОПМ-К) при обратноосмотическом разделении многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина в зависимости от концентрации, давления и других параметров.

Исследования проводились на установке и по методике, описанной в параграфе 2.1.

Зависимости коэффициента задерживания мембран от концентраций исследуемых растворов, а также рабочего давления приведены на рис. 2.1 – 2.6. Рассмотрим поведение коэффициента задерживания мембран в зависимости от концентрации растворов.

Из приведенных графиков следует, что для многокомпонентного раствора, содержащего анилин и уротропин, 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. 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 [7]), 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 течение через поры с преодолением потенциального барьера растворенным веществом [60], которая является развитием сорбционно-ситовой гипотезы [13, 61].

На рис 3.1 – 3.4 приведена зависимость влияния концентрации и приложенного давления на коэффициент задерживания мембран по анилину и уротропину многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина.

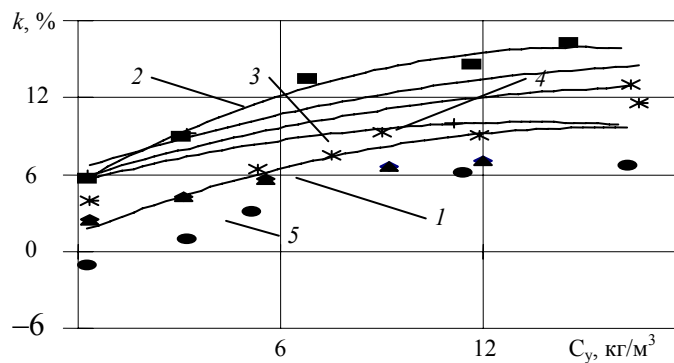


Рис. 3.1. Зависимость коэффициента задерживания по анилину мембраны МГА-95К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина ($C_a, \text{кг/м}^3$):
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

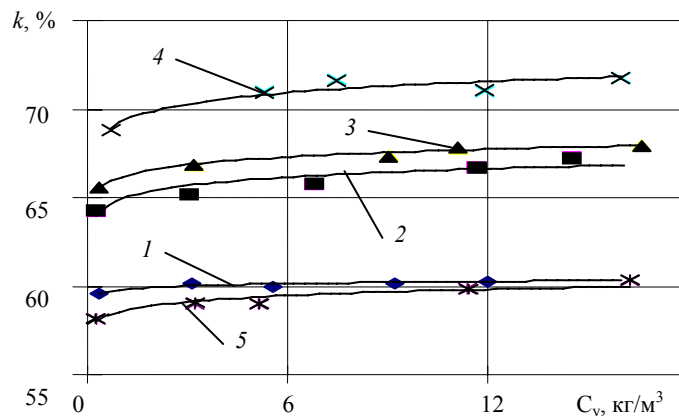


Рис. 3.2. Зависимость коэффициента задержания по анилину мембраны ОПМ-К многокомпонентного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина (C_a , кг/м³):
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

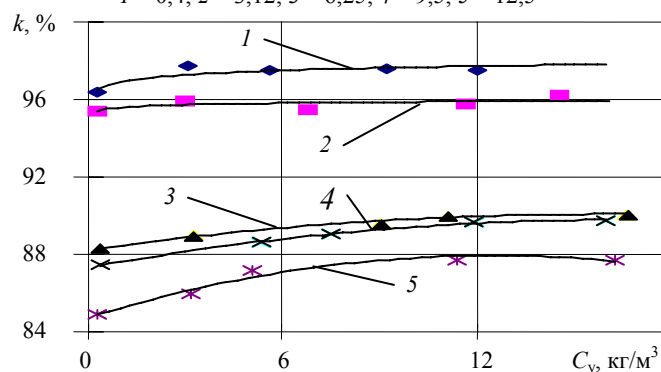


Рис. 3.3. Зависимость коэффициента задержания по уротропину мембраны МГА-95К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина (C_a , кг/м³):
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

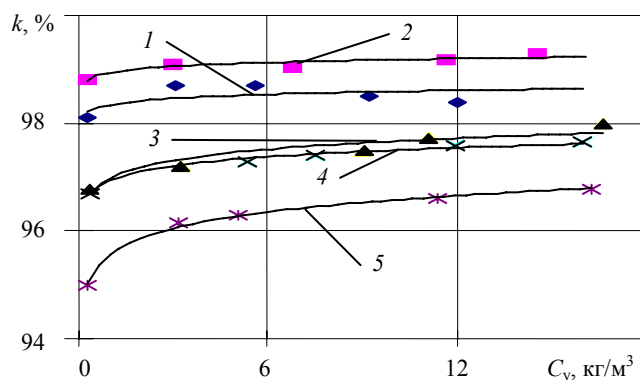


Рис. 3.4. Зависимость коэффициента задержания по уротропину мембраны ОПМ-К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина (C_a , кг/м³):
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

Коэффициент задерживания мембран в зависимости от концентрации обоих компонентов изменяется сложным образом. Рассмотрим влияние концентраций растворенных веществ на коэффициент задерживания мембраны МГА-95К.

Как следует из рис. 3.1, коэффициент задерживания мембраны по анилину при добавлении уротропина возрастает. Известно [62, 63], что адсорбируемость веществ связана с их растворимостью. Анилин является веществом слабо-растворимым в воде (33 кг/м³ при 20 °С [64]), поэтому сильно сорбируется мембраной; уротропин же напротив хоро-

шо растворим (813 кг/м³ при 20 °С [64]) и сорбируется значительно слабее. Исходя из этого, следует ожидать высокий коэффициент задерживания мембраны по уротропину и низкой по анилину. Также при добавлении уротропина в исходный раствор уменьшается доля анилина в пограничном слое, как следствие этого, уменьшается диффузионный перенос анилина через мембрану, в результате чего коэффициент задерживания мембраны по анилину возрастает.

С увеличением концентрации анилина в исходном растворе коэффициент задерживания мембраны по анилину вначале возрастает, затем несколько снижается. Вероятно, это связано с наличием двух параллельных эффектов: ассоциацией полярных молекул анилина и воды за счет образования водородных связей [65 – 68] и уменьшением при этом доли анилина в конвективном потоке через мембрану за счет стерических ограничений (коэффициент задерживания повышается), и увеличением диффузионного потока анилина через мембрану за счет увеличения градиента концентрации (коэффициент задерживания уменьшается). Преобладание одного эффекта над другим и приводит к росту или снижению коэффициента задерживания мембраны.

Коэффициент задерживания мембраны по уротропину при повышении его концентрации в исходном растворе при фиксированном значении концентрации анилина, несколько возрастает (см. рис. 3.3). Как слабо сорбирующееся вещество уротропин переносится и конвективным потоком, при этом доля уротропина в конвективном потоке зависит от толщины слоя «связанной воды» в пограничном слое [20].

В пользу данного эффекта говорит и тот факт, что коэффициент задерживания мембраны по уротропину (см. рис. 3.2) с увеличением концентрации анилина падает. Из-за сорбции анилина происходит обезвоживание активного слоя мембраны [65] и изменение структуры пограничного слоя, в результате чего коэффициент задерживания по уротропину понижается.

По сравнению с мембраной МГА-95К мембрана ОПМ-К обладает по анилину значительно большим коэффициентом задерживания. Коэффициент задерживания мембраны ОПМ-К по анилину с ростом концентрации уротропина (при фиксированном значении концентрации анилина) возрастает, при увеличении концентрации анилина возрастает, затем несколько снижается (см. рис. 3.2). С увеличением концентрации уротропина (концентрация анилина постоянна) коэффициент задерживания мембраны по уротропину повышается. При добавлении анилина наблюдается рост коэффициента задерживания по уротропину, затем коэффициент задерживания уменьшается (рис. 3.4).

Различия в величине коэффициента задерживания мембран можно объяснить следующим образом: мембрана ОПМ-К имеет положительный заряд активного слоя, а мембрана МГА-95К отрицательный [13], что определяет величину сил адсорбционного взаимодействия растворенных веществ и материала активного слоя мембраны [63, 64].

В целом зависимости коэффициента задерживания по отдельным компонентам от их концентраций имеют для мембран обоих типов близкий характер, из чего можно сделать вывод об одинаковом механизме массопереноса для этих мембран.

Проведенные исследования выявили возможность разделения многокомпонентных растворов низкомолекулярных органических веществ содержащих анилин и уротропин обратным осмосом и позволяют сделать следующие предположения:

1. При разделении многокомпонентных растворов низкомолекулярных органических веществ обратным осмосом добавление неполярных хорошо растворимых веществ приводит к возрастанию коэффициента задерживания по второму компоненту (полярному слаборастворимому органическому веществу).
2. Рост концентрации полярного слаборастворимого вещества приводит к падению коэффициента задерживания по обоим компонентам (полярному и неполярному).
3. Основное влияние на снижение удельной производительности оказывает полярное слаборастворимое органическое вещество.
4. Для расчетов коэффициента задерживания мембран при разделении многокомпонентных растворов нами предложена формула (3.1), полученная из известной формулы [60] путем замены толщины диффузионного слоя, заимствованной из работы [69]:

$$\varphi = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_p k_1} - 1 \right) \left(1 - \exp \left(- \frac{G \delta k_p k_2}{P_d} \right) \right) \exp \left(- \frac{G \cdot 0,0021 \cdot k_3}{D_0 \sqrt{w}} \right)}, \quad (3.1)$$

где G – удельная производительность мембраны; w – скорость движения раствора в межмембранном канале, м/с; P_d – диффузионная проницаемость мембраны, м²/с; δ – толщина мембраны; D_0 – коэффициент диффузии в растворе; $k_1, 2, 3$ – числовые коэффициенты.

Для исследованных растворов и мембран значения коэффициента задерживания приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Мембрана	Раствор	k_1	k_2	k_3
МГА	анилин +	50	0,001	0,01
	уротропин	0,1	20	10
ОПМ-К	анилин +	1	0,025	2
	уротропин	0,1	20	10

Расхождения рассчитанных по формуле (3.1) и экспериментальных данных не превышают $\pm 20\%$.

Важными характеристиками процесса обратноосмотического разделения являются удельная производительность или удельный поток через мембрану.

Известно [10 – 15, 30, 31, 36], 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. Графики зависимостей удельной производительности мембран МГА-95К и ОПМ-К от концентраций исследованных растворов и рабочего давления приведены на рис. 3.5 – 3.10.

Как видно из приведенных графиков, удельная производительность мембран существенно зависит от их вида, концентрации и природы растворенного вещества, а также от рабочего давления. Производительность мембраны ОПМ-К значительно выше, чем у мембраны МГА-95К (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 [7, 15, 70].

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 при разделении многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина.

При фиксированной концентрации анилина и росте концентрации уротропина снижение удельной производительности обусловлено влиянием осмотического потока, вызванного увеличением концентрации уротропина в растворе, и сорбцией уротропина мембраной. Дальнейшее увеличение концентрации анилина приводит к снижению удельной производительности из-за сорбции молекул анилина поверхностью пор мембраны. Как показали экспериментальные исследования (см. рис. 3.5 и 3.6), определяющее влияние на падение удельной производительности оказывает повышение концентрации анилина в растворе.

Объяснение данного эффекта можно дать, исходя из сорбционной гипотезы мембранного разделения [71]. Известно [11, 10, 61, 71, 72], что в мембранных системах существуют следующие виды взаимодействий: растворенное вещество – растворитель, растворитель – мембрана, растворенное вещество – мембрана. Вероятно, для исследованных систем определяющим взаимодействием является взаимодействие растворенного вещества с материалом активного слоя мембраны, о чем косвенно свидетельствуют результаты сорбционных измерений. Для сильно сорбирующихся веществ (анилин) наблюдается значительное снижение удельной производительности, для слабо сорбирующихся (уротропин) удельная производительность снижается в меньшей степени. Аналогичные результаты наблюдались другими исследователями [45, 71, 73 – 75] при обратноосмотическом разделении водных растворов органических веществ.

Вероятно, анилин, как сильно полярное низкомолекулярное органическое вещество сорбируется поверхностями пор мембраны и уменьшает свободное сечение пор (располагаясь плоскостью бензольного кольца перпендикулярно поверхности [62, 63, 65]). При росте концентрации внешнего раствора возможно полное «блокирование» наиболее мелких пор, что в совокупности и приводит к резкому снижению удельной производительности.

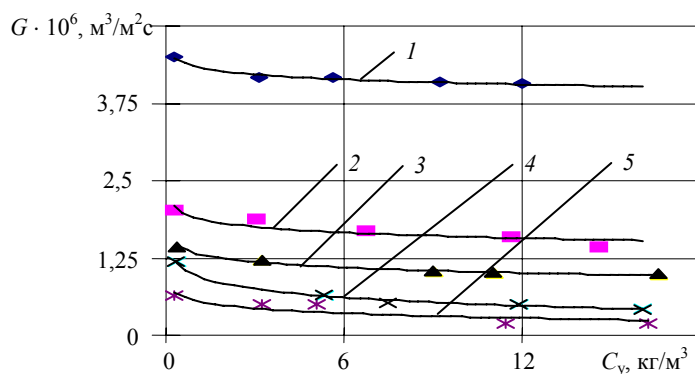


Рис. 3.5. Зависимость удельной производительности многокомпонентного водного раствора анилин + уротропина в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина (C_a , кг/м³):
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

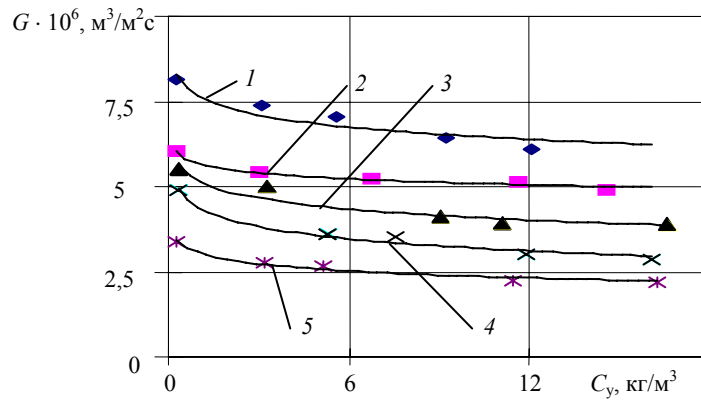


Рис. 3.6. Зависимость удельной производительности мембраны ОПМ-К многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин в зависимости от концентраций анилина и уротропина:
концентрации анилина (C_a , кг/м³):
1 – 0,4; 2 – 3,12; 3 – 6,25; 4 – 9,5; 5 – 12,5

Уротропин является хорошо растворимым в воде низкомолекулярным органическим веществом и сорбируется мембранами в незначительных количествах [64]. 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 [65]. Для веществ (уротропин) коэффициент задерживания мембран по которым высок, наблюдаются значительные величины осмотического потока (см. ниже), который вносит существенный вклад в снижение удельной производительности. Для ограниченно растворимого анилина, в случае мембраны МГА-95К, 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 (удельный поток растворителя) описывается уравнением вида [10]:

$$G = k(\Delta P - \Delta \pi), \quad (3.2)$$

где k – проницаемость мембраны; ΔP – перепад давления на мембране; $\Delta \pi$ – перепад осмотического давления в растворах по обе стороны мембраны.

В монографии [20] отклонение от закона Дарси, при фильтровании через мембраны, объясняется наличием динамического осмотического давления, которое записывается

$$\Delta \pi = \frac{1}{\gamma}(C_0 - C_f), \quad (3.3)$$

где γ – коэффициент распределения между раствором и мембраной; $C_{0,f}$ – концентрация растворенного вещества в ядре потока и в пермеате.

С учетом этого формулу (3.3) можно записать:

$$G = k\left(\Delta P - \frac{1}{\gamma}(C_0 - C_f)\right). \quad (3.4)$$

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 [10, 12, 13, 37]. Близкий к линейному характер имеет данная зависимость и для водных растворов низкомолекулярных органических веществ [7, 15, 34], что подтверждается и нашими исследованиями.

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 для расчета удельной производительности при обратноосмотическом разделении многокомпонентного раствора предложена следующего вида зависимость

$$G = \left(k \Delta P - \frac{P \cdot \Delta C_1}{\delta} \right) \exp(k_1 C_1^{n1}) \exp(k_2 C_2^{n2}), \quad (3.5)$$

где δ – толщина мембраны, м; индексы 1 и 2 относятся к основному и условно «конкурирующему» компоненту.

Значения коэффициентов удельной производительности для исследованных мембран и растворов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Мембрана	Раствор	k_1	n
МГА-95К	Анилин +	-2,33	0,21
	уротропин	1,5	-0,04
ОПМ-К	Анилин +	-2,33	0,1
	уротропин	1,5	-0,04

3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО ВЛИЯНИЮ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ И УДЕЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ

В наших исследованиях было установлено, что на коэффициент выделения в электробаромембранном процессе значительно влияют не только факторы, присущие обратноосмотическому разделению, но и дополнительные, такой, как давление ΔP и плотность тока i [34, 77, 78].

В процессе электроосмофльтрации с увеличением плотности тока повышается коэффициент выделения, а с повышением давления на прикатодной мембране ОПМ-К (рис. 3.7). Аналогичная зависимость при электроосмофльтрации наблюдалась на прикатодной мембране МГА-100.

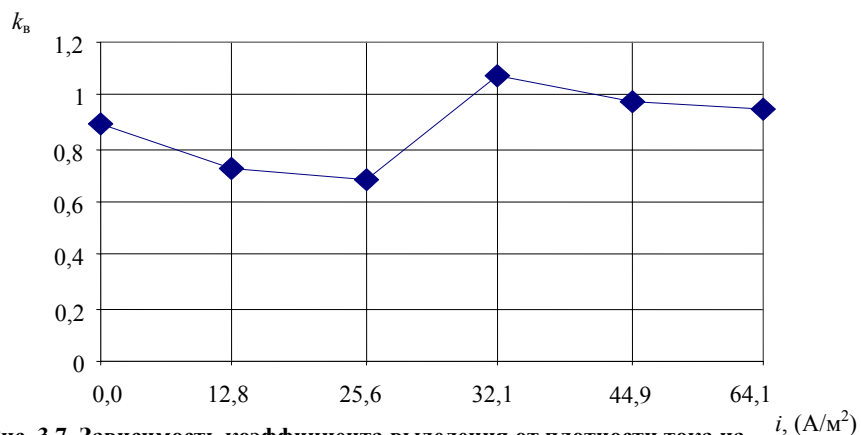


Рис. 3.7. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока на обратноосмотической мембране ОПМ-К при разделении водного раствора анилина и его подкислении соляной кислотой

В процессе электроосмофльтрации 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 [37, 80, 81].

С увеличением плотности тока на этой же мембране наблюдается увеличение коэффициента выделения, что вполне объясняется, исходя из общей схемы массопереноса при электроосмофльтрации. С увеличением плотности тока увеличивается количество катионов анилина, протекающих через прикатодную мембрану, следовательно, уменьшается коэффициент задерживания и увеличивается коэффициент выделения [6, 13, 34, 82].

Зависимости аналогичного характера наблюдались при разделении водного раствора, содержащего анилин и соляной кислоты на мембране ОПМ-К, а также при разделении других растворов на мембране МГА-100 (см. рис. 3.7 – 3.13).

Также как и на коэффициент задерживания, значительное влияние на коэффициент выделения при электроосмофльтрации оказывает концентрация других компонентов – соляная или серная кислота и их концентрация. Для всех других исследованных растворов концентрация с увеличением плотности тока наблюдалось повышение коэффициента выделения [51, 82].

Причины увеличения коэффициента выделения с увеличением плотности тока при наличии соляной или серной кислоты, очевидно, связаны с теми же причинами, что и уменьшение коэффициента задерживания.

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 [51, 84 – 86].

Для теоретического расчета коэффициента выделения было получено уравнение следующего вида [65, 87]:

$$k_b = 1 - \varphi = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{kk_1} - 1 \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{Ghkk_2}{P_d} \right) \right] \exp\left(-\frac{G0,00021 \cdot k_3}{P\sqrt{w}} \right)}, \quad (3.6)$$

где k_1, k_2, k_3 – эмпирические коэффициенты, характеризующие систему мембран, определенные при изучении коэффициента задерживания; $D_0,$ D_M – коэффициенты диффузии в свободном объеме и в мембране соответственно, коэффициент диффузии в мембране;

$$D_M = k D_0, \quad (3.7)$$

где $k = 1/\gamma$ – коэффициент распределения, определяется при исследовании сорбции мембран; w – среднее значение скорости раствора над мембраной; G – удельную производительность, $m^3/m^2 \cdot c$; P_d – коэффициент диффузионной проницаемости, m^2/c ; h – толщина мембраны, м.

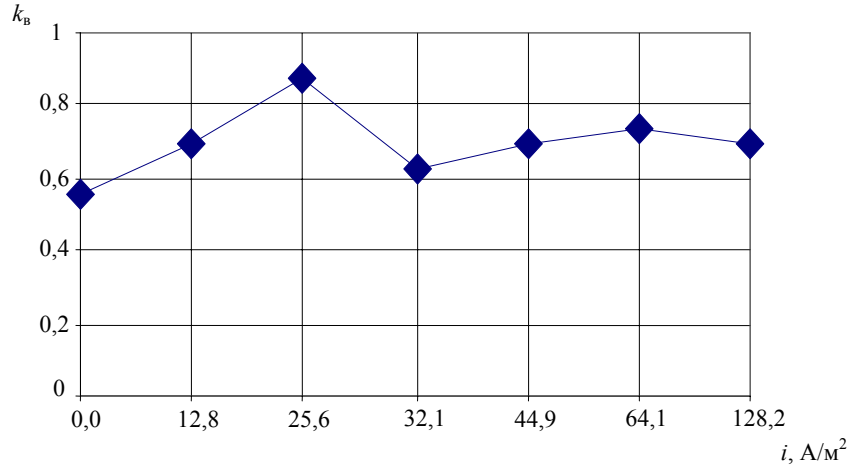


Рис. 3.8. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока на обратноосмотической мембране (ОПМ-К) разделении водного раствора анилина и рН раствора, равной 3,5

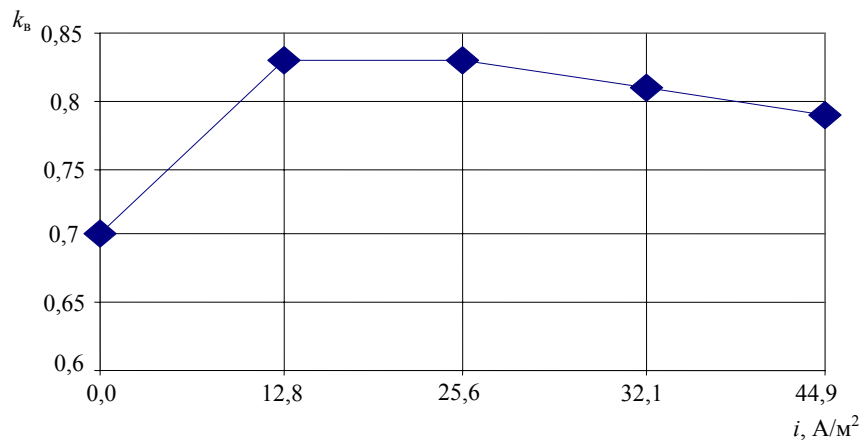


Рис. 3.9. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратном осмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора анилина и рН раствора, равном 6,15

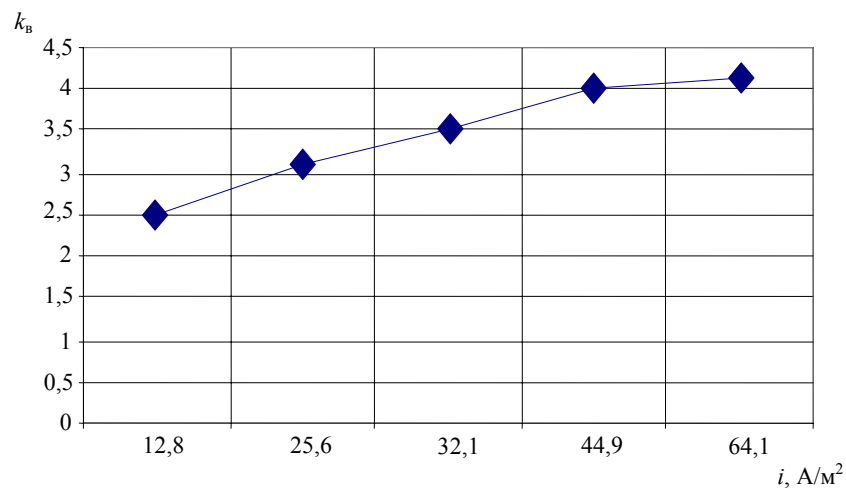


Рис. 3.10. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и при подкислении его серной кислотой

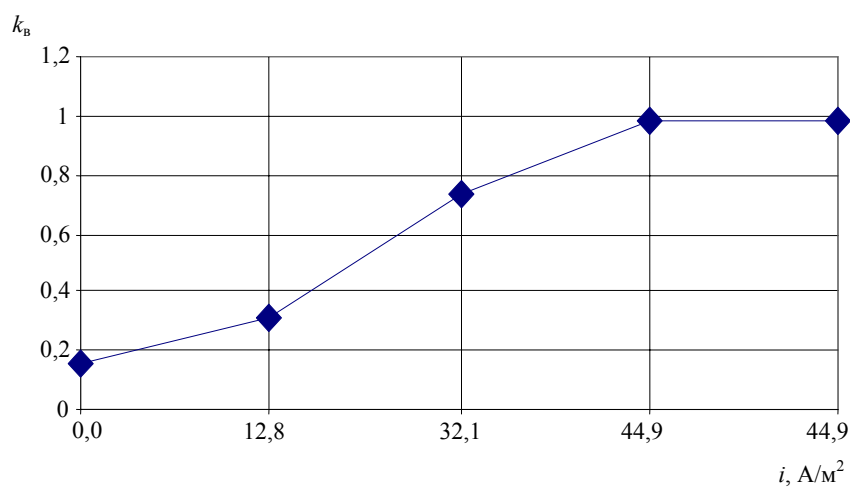


Рис. 3.11. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и рН раствора, равным 3,6

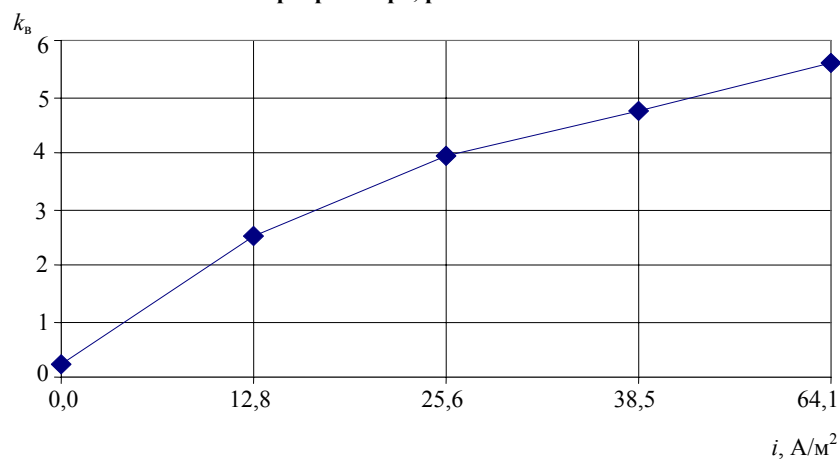


Рис. 3.12. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратноосмотическом разделении водного раствора и рН раствора, равным 3,5

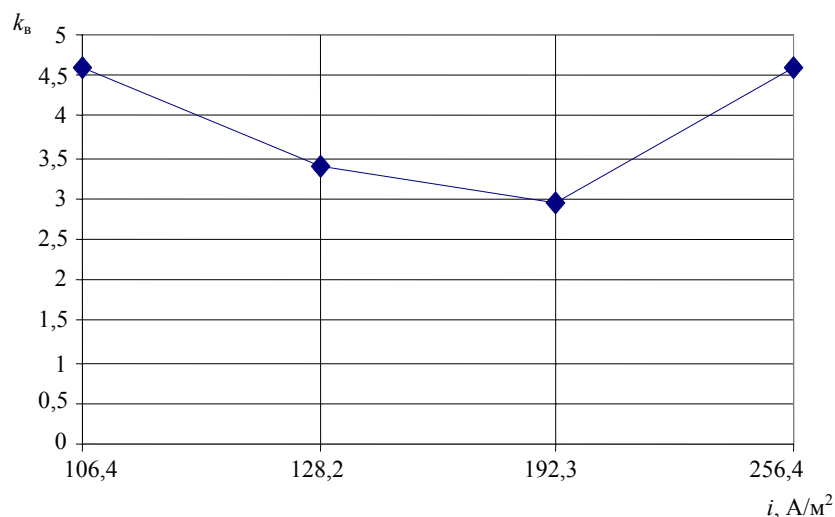


Рис. 3.13. Зависимость коэффициента выделения от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и pH раствора, равным 3,5

Экспериментальные исследования по влиянию плотности тока на удельную производительность при электроосмотическом разделении водных растворов, содержащих анилин и кислоты неорганического характера (соляная и серная кислота), приведены на рис. 3.14 – 3.20). Зависимость удельной производительности от плотности тока на мембране ОПМ-К носит убывающий характер, это связано с тем, что с повышением плотности тока увеличивается поток катионов анилина и гидроксильной группы OH , что препятствует конвективному потоку растворителя через мембрану. Кроме того, с повышением плотности тока увеличивается количество катионов анилина у пограничного слоя мембраны, а, следовательно, осмотическое давление раствора, что уменьшает движущую силу процесса [10, 15, 75].

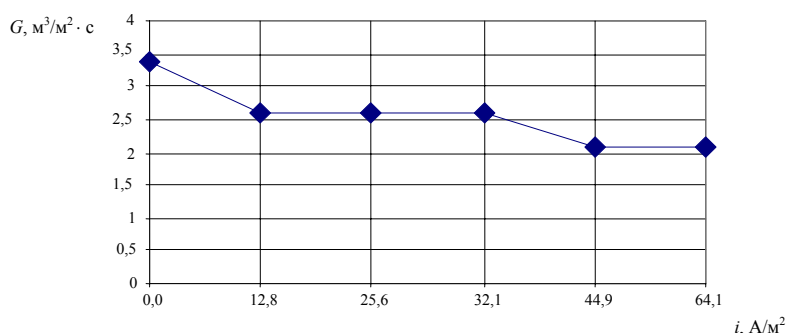


Рис. 3.14. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора анилина и подкислении соляной кислотой

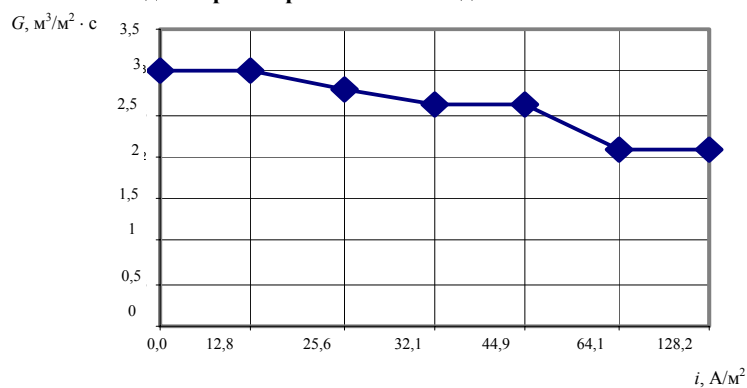


Рис. 3.15. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора и pH раствора, равным 3,5

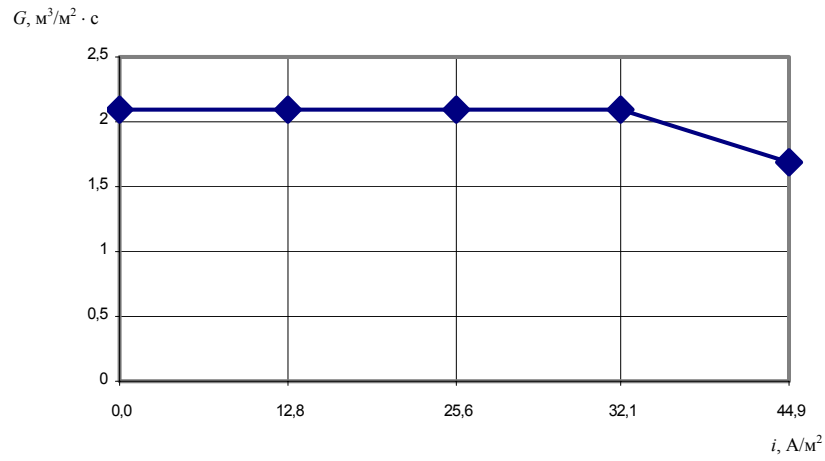


Рис. 3.16. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (ОПМ-К) водного раствора анилина и pH раствора, равным 6,15

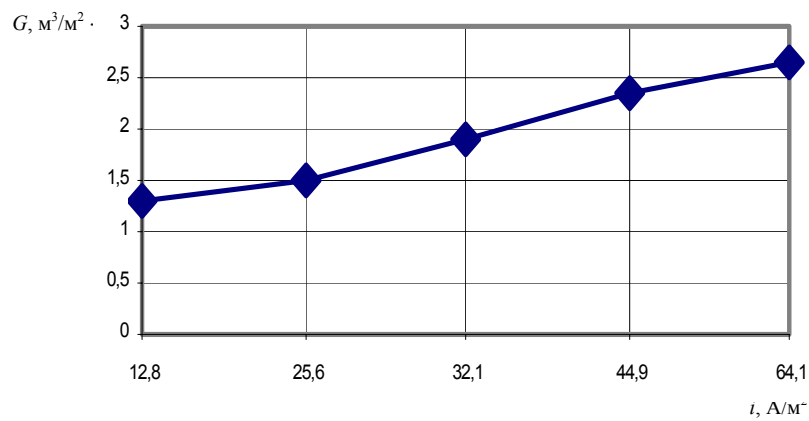


Рис. 3.17. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора и его подкислении серной кислотой (pH = 3,6)

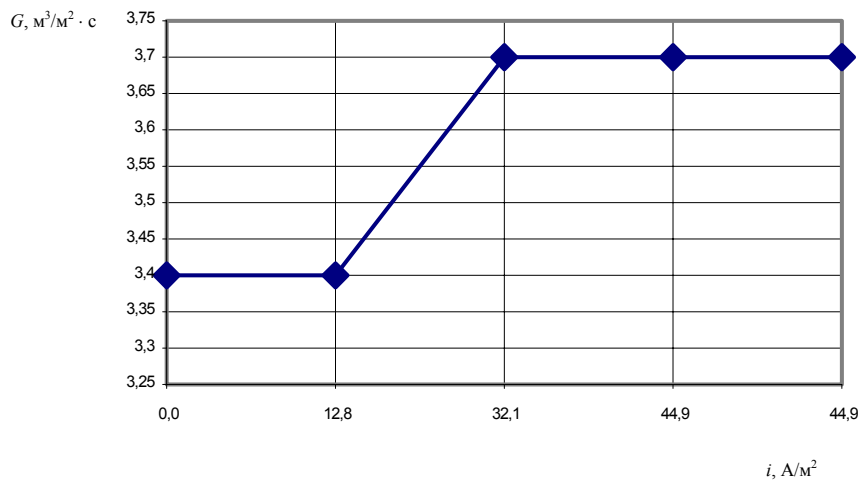


Рис. 3.18. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и pH раствора, равным 3,6

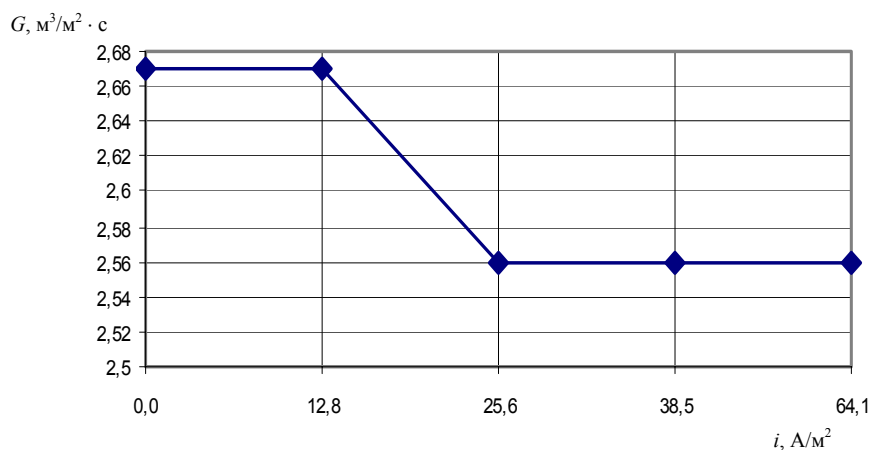


Рис. 3.19. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора анилина и подкислении серной кислотой (рН = 3,5)

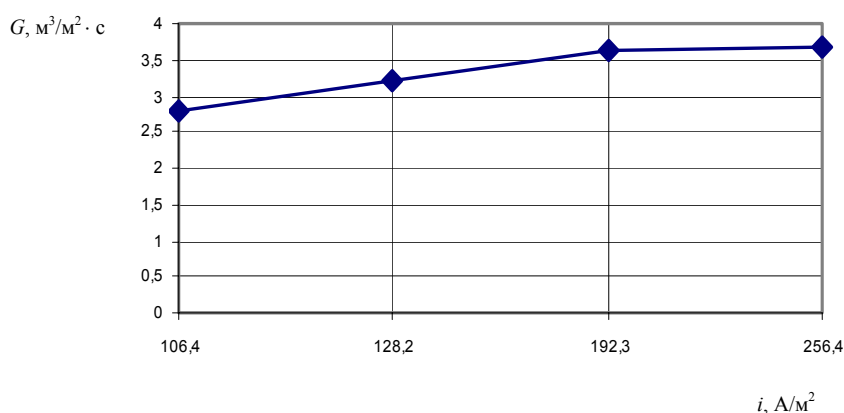


Рис. 3.20. Зависимость удельной производительности от плотности тока при обратноосмотическом разделении (МГА-100) водного раствора и его подкислении серной кислотой (рН = 3,5)

Зависимость удельной производительности от плотности тока на мембране МГА-100 носит возрастающий характер на рис. 3.14 – 3.20. В этом случае объяснить характер повышения удельной производительности можно из схемы массопереноса при электроосмофильтации. С увеличением плотности тока увеличивается количество ионов гидроксильной группы, протекающих через прианодную мембрану с последующей рекомбинацией (соединением) до молекул воды через прианодную мембрану.

Вопросы для самоконтроля

1. Как влияет концентрация на коэффициент задерживания?
2. Как изменяется коэффициент задерживания при повышении температуры?
3. Как изменяется коэффициент задерживания от вида мембраны?
4. Чем оценивается удельный поток растворителя?
5. Единица измерения коэффициента задерживания.
6. В каких единицах измеряется удельная производительность?
7. Как влияет концентрация на удельную производительность?
8. Как изменяется удельная производительность с повышением температуры?
9. Охарактеризуйте зависимость коэффициента задерживания от плотности тока.
10. Как плотность тока влияет на удельную производительность?

4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

4.1. ВЛИЯНИЕ ВИДА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА КОЭФФИЦИЕНТ ЗАДЕРЖИВАНИЯ И УДЕЛЬНУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ

Одним из перспективных направлений применения электроосмофилтрации является использование этого метода для очистки сточных вод от органических примесей.

С целью проверки работоспособности предлагаемого метода очистки нами была спроектирована, изготовлена и смонтирована лабораторная установка с электроосмофилтрационной разделительной ячейкой плоскокамерного 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 электроосмофилтрацией благоприятно сказывается на различных качественных и количественных показателях процесса разделения в целом [88, 92, 92]: уменьшается осадкообразование на мембранах, расширяется область использования ретентата и пермеата, снижаются энергозатраты (за счет повышения электропроводности растворов).

При обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов большое влияние оказывает изменение pH раствора (подкисление или подщелачивание). Так, при разделении водных растворов анилина изменение pH раствора вводится в раствор серной кислоты (H_2SO_4). Зависимость коэффициента задерживания и удельной производительности для водного раствора анилина от pH раствора представлена на рис. 4.2 и 4.3.

Как видно из зависимостей, с понижением pH раствора коэффициент задерживания возрастает (см. рис. 4.2). Это вероятно связано с тем, что при подкислении раствора ($\text{pH} \ll$) происходит разделение пограничного примембранного слоя. Также при понижении pH раствора повышается растворимость анилина в кислой водной среде [92]. Кроме того, при введении в раствор анилина серной кислоты образуется соль анилина (сульфат анилина) [56], которая по молекулярной массе в два раза больше молекулярной массы анилина.

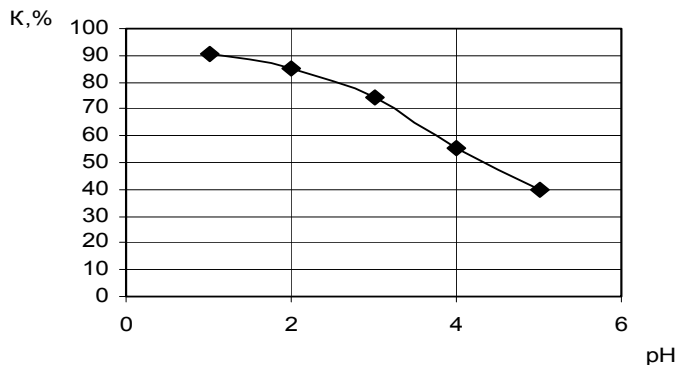


Рис. 4.2. Зависимость коэффициента задерживания от pH раствора (подкисленной серной кислотой) при обратноосмотическом разделении водного раствора анилина на мембране ОПМ-К

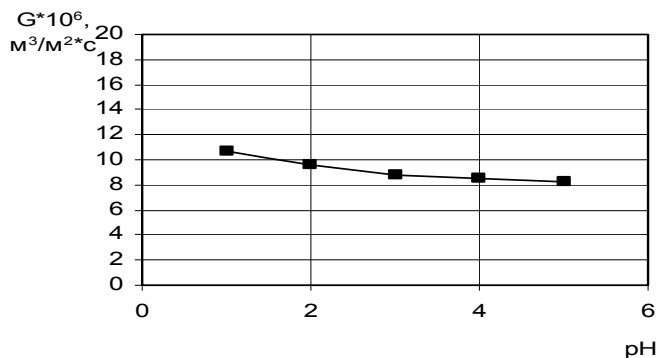


Рис. 4.3. Зависимость удельной производительности от pH раствора (подкисленной серной кислотой) при обратноосмотическом разделении водного раствора анилина на мембране ОПМ-К

Зависимость удельной производительности от pH раствора при обратноосмотическом разделении водного раствора приведена на рис. 4.3. С понижением pH раствора удельная производительность на полисульфо-амидной мембране (ОПМ-К) возрастает. Это, вероятно, вызвано разрушением объемных и пограничных слоев мембраны, а также уменьшением толщины рабочего слоя мембраны, что ведет к увеличению скорости проникновения растворителя через мембрану. Кроме того, с понижением pH раствора анилина повышается термодинамическая устойчивость раствора [93 – 94], что также положительно влияет на увеличение удельной производительности обратноосмотической мембраны ОПМ-К.

При разделении многокомпонентных растворов, чтобы интенсифицировать процесс разделения, часто модифицируют мембрану. В проведенных экспериментальных исследованиях с целью повышения коэффициента задерживания, ацетатцеллюлозную мембрану МГА-100 хранили в водном растворе анилина ($c = 17 \text{ кг/м}^3$) в течение суток. Зависимость коэффициента задерживания от времени проведения эксперимента на модифицированной мембране МГА-100 представлена на рис. 4.4.

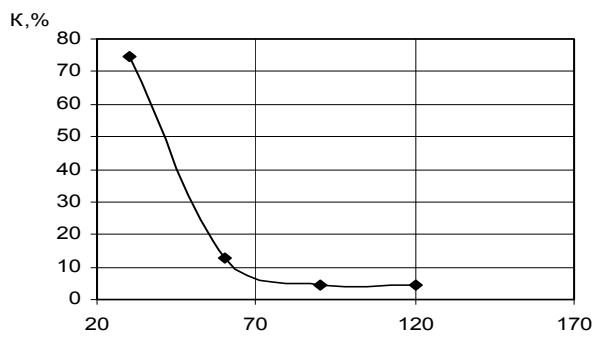


Рис. 4.4. Зависимость коэффициента задерживания от времени ведения эксперимента после ночной выдержки мембраны МГА-100 в водном растворе анилина

Как видно из графика, с увеличением времени проведения эксперимента коэффициент задерживания снижается. Снижение коэффициента задерживания, вероятно, связано с изменениями, происходящими в активном слое мембраны МГА-100. Так как при обработке мембраны водным раствором анилина, активный слой, вероятно, пластифицируется, то есть происходит сужение пор и, вероятно, их структурное изменение, что в первоначальный момент времени проведения эксперимента повышает коэффициент задерживания по анилину.

Дальнейшее проведение эксперимента ведет к декластификации мембраны, то есть к увеличению радиуса пор и из распределения по радиусу активного слоя мембраны [31, 95], что влечет снижения коэффициента задерживания по анилину.

Зависимость удельной производительности от времени проведения эксперимента на модифицированной обратноосмотической мембране МГА-100 приведена на рис. 4.5. Как видно из зависимости, с увеличением времени проведения эксперимента удельная производительность мембраны возрастает. Первоначальное низкое значение удельной производительности после ночной выдержки мембраны связано с структурным изменением, как активного слоя мембраны, так и его подложки вероятно в большей степени активного (рабочего) слоя мембраны, то есть происходит сужение пор и их структурное изменение в объеме активного слоя мембраны, что позволяет получить низкое значение удельной производительности.

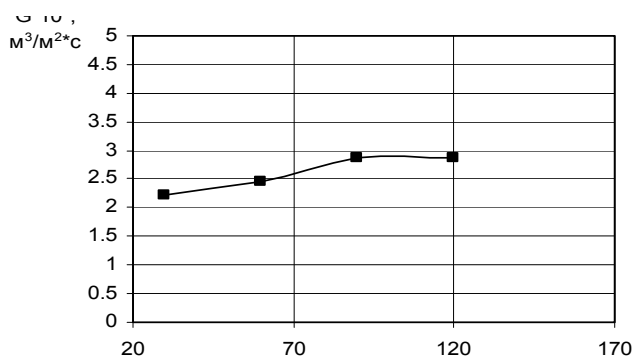


Рис. 4.5. Зависимость удельной производительности от времени ведения эксперимента после ночной выдержки мембраны МГА-100 в водном растворе анилина

Дальнейшее увеличение времени проведения эксперимента ведет к повышению удельной производительности, это, вероятно, связано с размягчением активного слоя мембраны, то есть увеличивается размер пор и их распределения в объеме активного слоя в сторону увеличения удельной производительности [31, 95].

При обратноосмотическом разделении многокомпонентного раствора (анилин + сульфат натрия) на модифицированной мембране МГА-100, коэффициент задерживания по анилину с увеличением времени снижается, а по сульфату натрия остается без изменения. Это различие в характере коэффициента задерживания по анилину и сульфату

натрия, объясняется характером взаимодействия растворенного вещества и модифицированной мембраны [96, 97]. Зависимость увеличения удельной производительности от времени проведения эксперимента на модифицированной одной мембране МГА-100 при обратноосмотическом разделении многокомпонентного раствора (анилин + сульфат натрия) объясняется изменением пограничного слоя мембраны, увеличением размера пор и изменением их структуры и, возможно, конфигурации пор по радиусу активного слоя мембраны. Большое значение на интенсификацию процесса массопереноса при обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов оказывают изменения в пограничных и активных слоях растворов и мембраны (обработка поверхности активного слоя). В экспериментальных исследованиях исследовался водный раствор морфолина при обратноосмотическом разделении на мембране МГА-100 и ОПМ-К. На рис. 4.6 приведены зависимости коэффициента задерживания от времени проведения эксперимента. С увеличением времени проведения эксперимента коэффициент задерживания уменьшается – это, вероятно, связано с изменениями, происходящими в активном слое мембраны, а также изменениями в пограничном (рабочем) слое, который определяет физику процесса обратноосмотического разделения водного раствора морфолина на модифицированных мембранах (см. рис. 4.6).

На рис. 4.7 приведена зависимость удельной производительности от времени ведения эксперимента на обратноосмотических мембранах МГА-100 и ОПМ-К. С увеличением времени проведения эксперимента удельная производительность уменьшается, что, вероятно, обусловлено изменением в пограничном слое и активном слое мембраны [95–96].

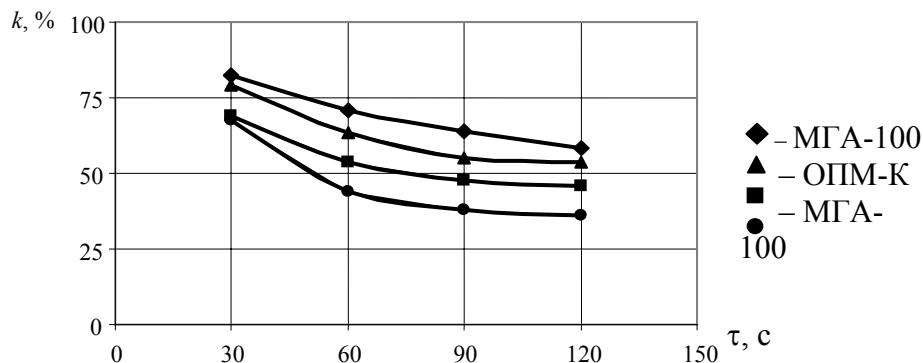


Рис. 4.6. Зависимость коэффициента задерживания от обработки поверхности активного слоя мембраны МГА-100 ацетоном

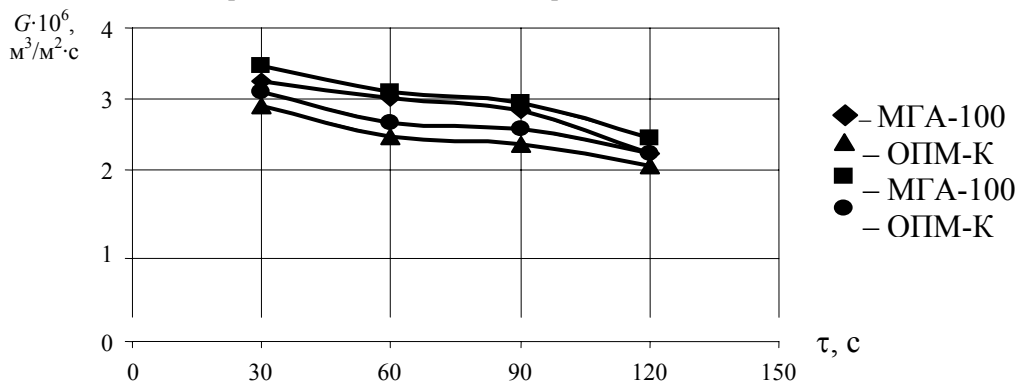


Рис. 4.7. Зависимость удельной производительности от времени ведения эксперимента при обработке поверхности активного слоя мембраны МГА-100 ацетоном

4.2. ВЛИЯНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ НА ДИФФУЗИОННУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ МЕМБРАН

Диффузионная проницаемость мембраны – это процесс переноса растворенных веществ через мембрану, вызванный разностью концентраций в объемах раствора по обе стороны мембраны.

Диффузионная проницаемость складывается из следующих стадий: подвод растворенных веществ к активному слою мембраны, сорбция активным слоем мембраны растворенных веществ, диффузия растворенных веществ через мембрану, десорбция растворенных веществ с обратной стороны мембраны, отвод растворенных веществ в объем раствора.

Мерой диффузионной проницаемости мембраны является коэффициент диффузионной проницаемости P_d .

Исследования по выявлению влияния природы растворенных веществ, концентрации и температуры раствора на коэффициент диффузионной проницаемости мембран МГА-95К и ОПМ-К проводились по методике и на экспериментальной установке, приведенной ниже.

Схема экспериментальной установки для исследования диффузионной проницаемости многокомпонентных растворов мембран представлена на рис. 4.8.

Установка состоит из термостатируемой ячейки (I – II), измерительных капилляров (1), емкостей для исходных (2, 3) и отработанных (4, 5) растворов.

Основным элементом установки является ячейка (I – II), состоящая из двух камер (I) (II), которые разделены исследуемой мембраной (1).

Во избежание прогиба под действием температурных напряжений и гидростатического давления, мембрана зажимается между решетками (13), изготовленными из оргстекла.

Перемешивание в камерах I и II осуществляется с помощью магнитных мешалок (6). Для поддержания необходимой температуры растворов в камерах ячейки встроены теплообменники (14), в которых циркулирует теплоноситель (вода) и термостата (10). Контроль за температурой в камерах (I) и (II) осуществляется с помощью термодатчиков (7) градуировки ХК, подключенных к потенциометру (8).

Поддержание постоянной температуры в камерах осуществляется автоматически.

Объем камер ячейки – $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, рабочая площадь мембран – 10^{-3} м^2 . Камеры (I) и (II) были изготовлены из оргстекла.

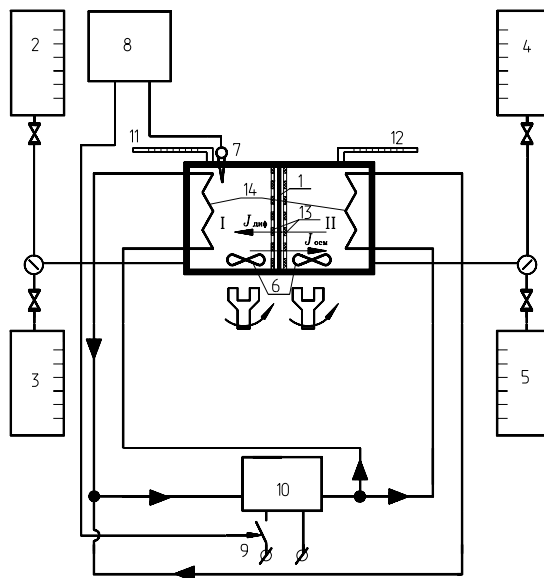


Рис. 4.8. Схема экспериментальной установки для исследования диффузионной и осмотической проницаемости

Исследования по определению диффузионной проницаемости осуществляется по следующей методике.

Предварительно подготовленная мембрана (см. выше) размещалась в установке для обратноосмотического разделения, заполненной дистиллированной водой, и обжималась при работе давления в течение четырех часов. Затем мембрана извлекалась из обратноосмотической установки и размещалась в ячейке для исследования диффузионной проницаемости.

Камера (II) заполнялась раствором определенной концентрации, а камера (I) – дистиллированной водой. Для установления стационарного диффузионного и осмотического потоков растворы оставались в камерах продолжительное время (11 – 13 ч), а затем сливались. После этого камеры ячейки в течение 15 минут промывались дистиллированной водой. Затем проводили заполнение камер, как и в предшествующем опыте: камеру (II) заполняли раствором той же концентрации, а камеру (I) дистиллированной водой. Затем проводили отбор проб из камер через емкости отработанных растворов (4) и (5), и дополняли камеры (I) и (II) через емкости исходных растворов (2) и (3) и проводили опыт по определению диффузионной проницаемости. Продолжительность эксперимента составляла три часа.

Во время опыта осуществлялось интенсивное перемешивание растворов магнитными мешалками. Необходимая интенсивность перемешивания определялась по литературным данным и из дополнительных экспериментов.

По количеству перенесенных растворенных веществ рассчитывали диффузионные проницаемости по формуле, полученной из дифференциальных балансовых соотношений:

$$P_d = \frac{\delta}{S\tau} \cdot \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \cdot \ln \frac{(V_1 + V_2)C_2 - C_2 - (V_1 C_1^0 - V_2 C_{21}^0)}{(V_1 + V_2)C_2^0 - (V_1 C_1^0 - V_2 C_{21}^0)}, \quad (4.1)$$

где P_d – коэффициент диффузионной проницаемости; $V_{1,2}$ – объем первой и второй камер; C_1^0, C_2^0 – исходная концентрация растворенного вещества в первой и второй камерах; C_2 – концентрация растворенного вещества во второй камере при времени τ .

Диффузионные проницаемости веществ и многокомпонентных растворов можно рассчитать по

$$P_\delta = \frac{C_2 V_2 \delta}{(C_1 - C_2) S \tau}. \quad (4.2)$$

Зависимости коэффициента диффузионной проницаемости исследованных мембран от концентрации и температур тернарного раствора анилина и уротропина представлены на рис. 4.9 – 4.24.

Из экспериментальных данных следует, что диффузионная проницаемость нелинейно зависит как от концентрации, так и от температуры исследуемого раствора, диффузионная проницаемость по одному компоненту нелинейно зависит от концентрации другого компонента.

Рассмотрим поведение диффузионной проницаемости в зависимости от концентрации растворов. Предварительно отметим, что величина диффузионной проницаемости зависит от значительного количества параметров: природы мембран и растворов [98]; характера взаимодействия растворенного вещества – растворителя, растворенного вещества – мембраны, растворителя – мембраны [10]. Трансмембранный перенос растворенного вещества, при диффузионной проницаемости, может осуществляться как через поровое пространство, заполненное раствором, так и через аморфные области набухшей мембраны [4]. В совокупности вышеприведенные факторы и приводят к сложным зависимостям диффузионной проницаемости от концентрации раствора.

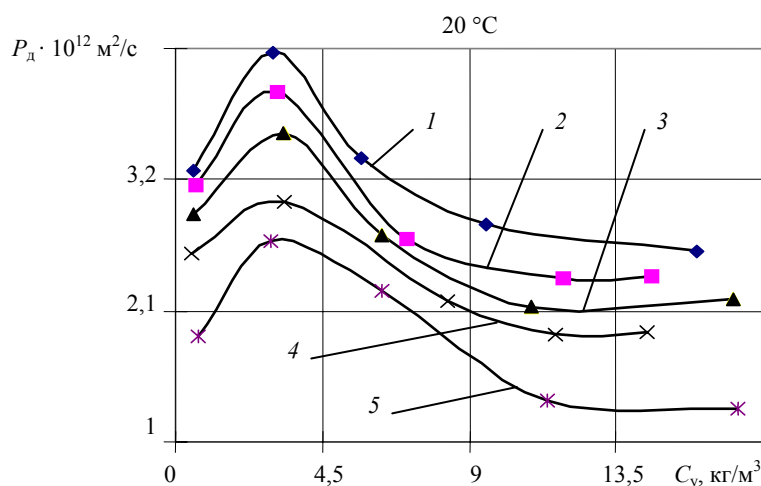


Рис. 4.9. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 293 \text{ K}$: концентрации анилина (C_a , кг/м^3): 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

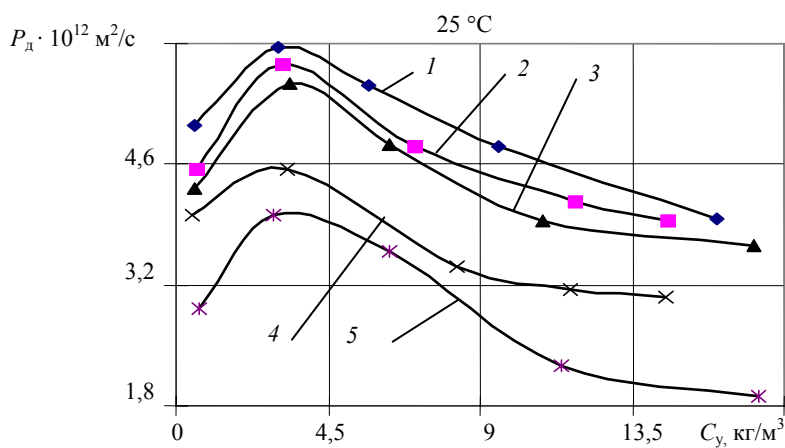


Рис. 4.10. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 298 \text{ K}$: концентрации анилина (C_a , кг/м^3): 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

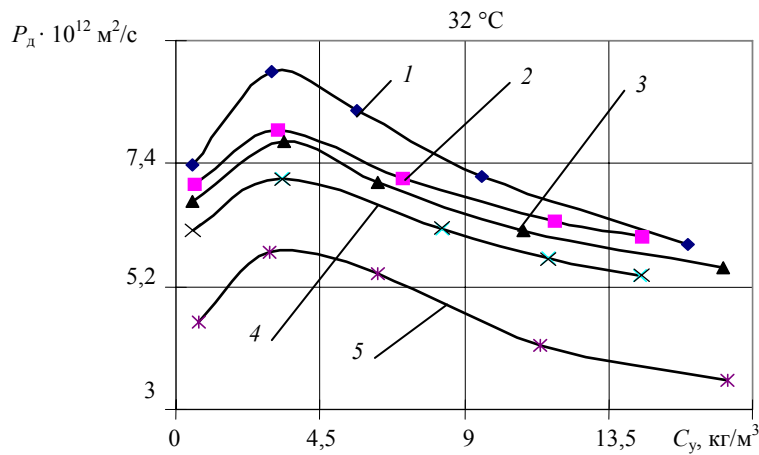


Рис. 4.11. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 305 \text{ K}$:
концентрации анилина ($C_a, \text{ кг/м}^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

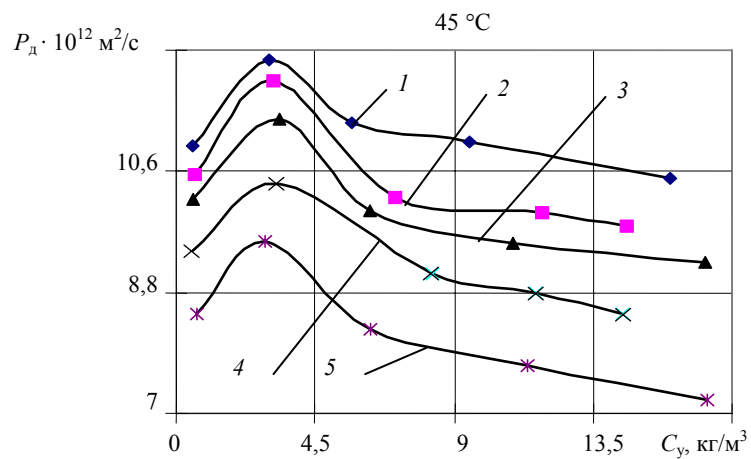


Рис. 4.12. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по уротропину, $T = 318 \text{ K}$:
концентрации анилина ($C_a, \text{ кг/м}^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

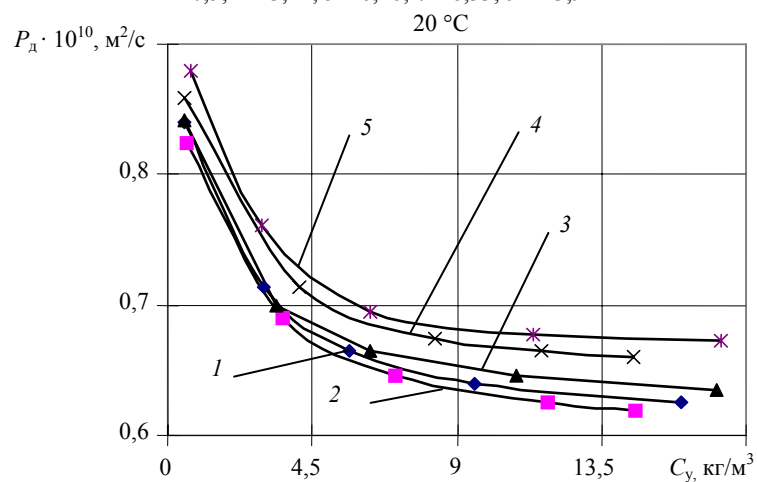


Рис. 4.13. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 293 \text{ K}$:
концентрации анилина ($C_a, \text{ кг/м}^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

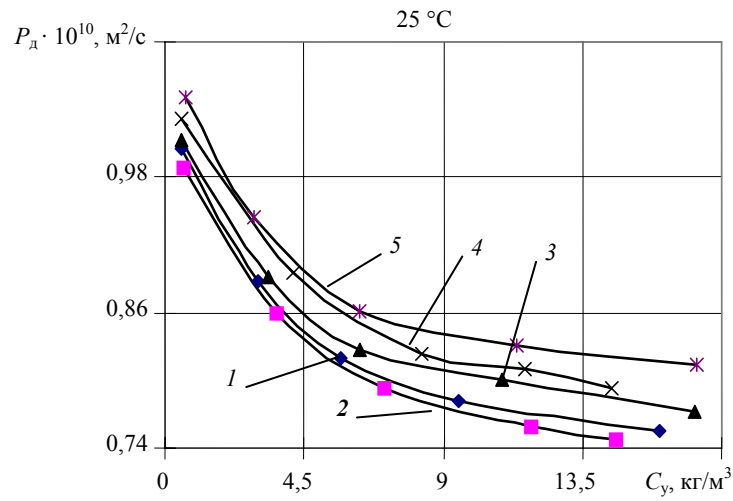


Рис. 4.14. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 298 \text{ K}$:
концентрации анилина ($C_a, \text{kg}/\text{m}^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

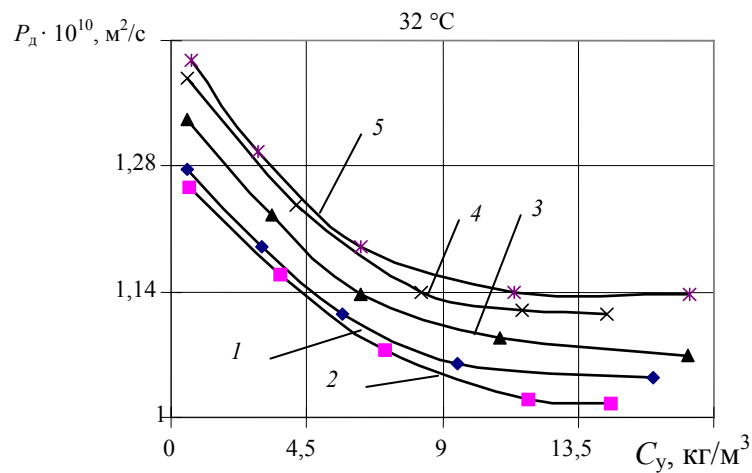


Рис. 4.15. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 305 \text{ K}$:
концентрации анилина ($C_a, \text{kg}/\text{m}^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

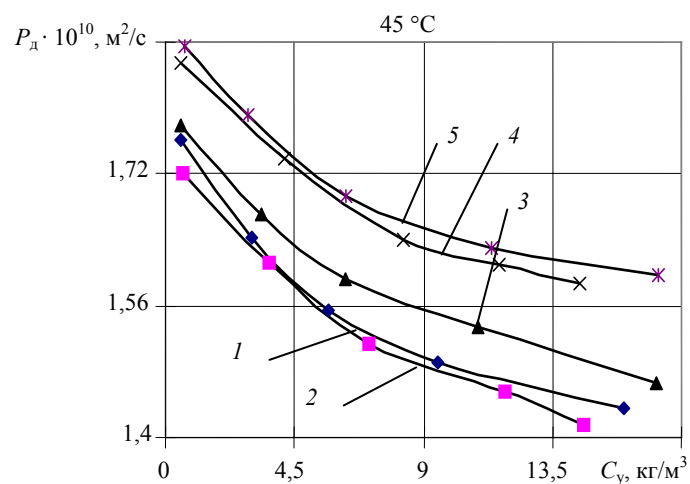


Рис. 4.16. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МГА-95К по анилину, $T = 318 \text{ K}$:
концентрации анилина ($C_a, \text{kg}/\text{m}^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

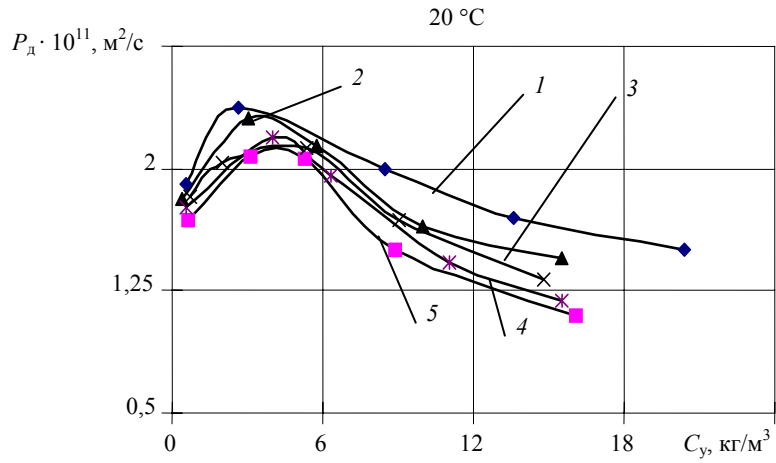


Рис. 4.17. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по уротропину, $T = 293 \text{ K}$: концентрации анилина ($C_a, \text{kg}/\text{m}^3$):
 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

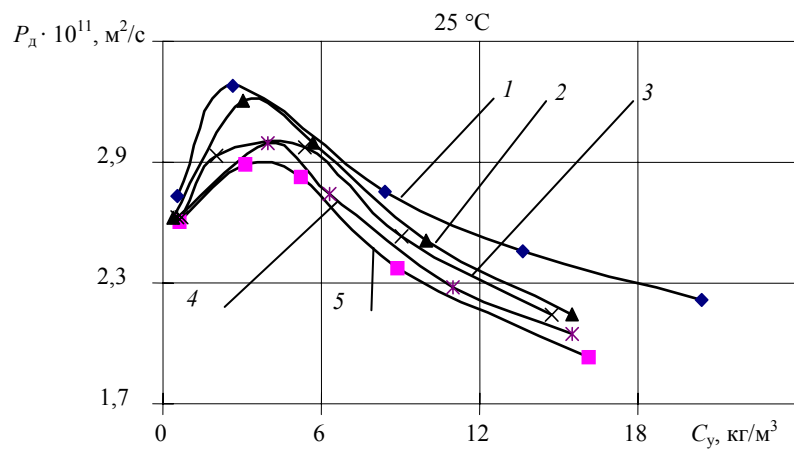


Рис. 4.18. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по уротропину, $T = 298 \text{ K}$: концентрации анилина ($C_a, \text{kg}/\text{m}^3$):
 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

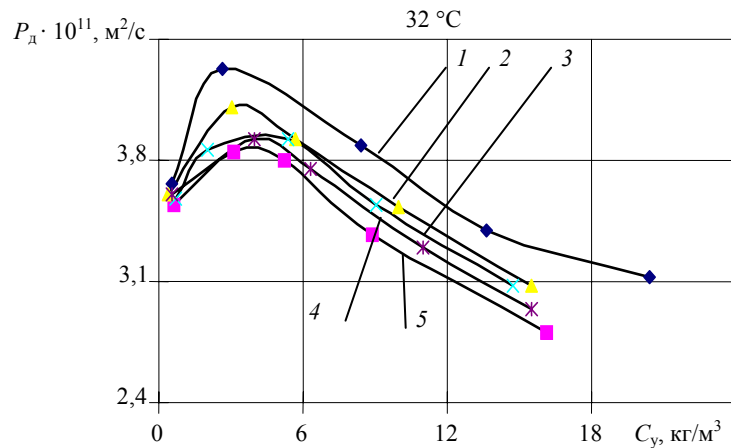


Рис. 4.19. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по уротропину, $T = 305 \text{ K}$: концентрации анилина ($C_a, \text{kg}/\text{m}^3$):
 1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

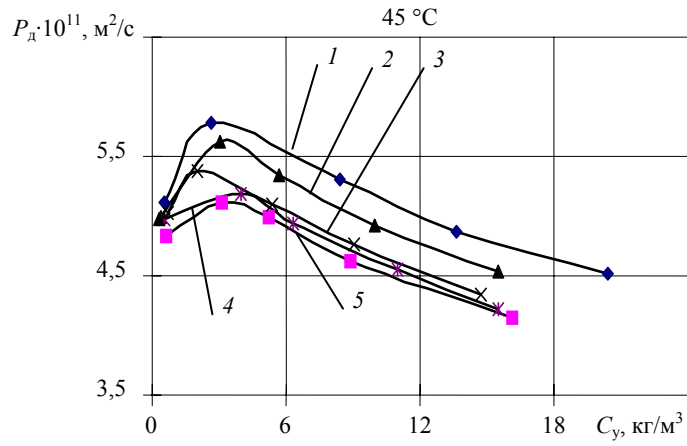


Рис. 4.20. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по уротропину, $T = 318$ К:
концентрации анилина ($C_a, кг/м^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

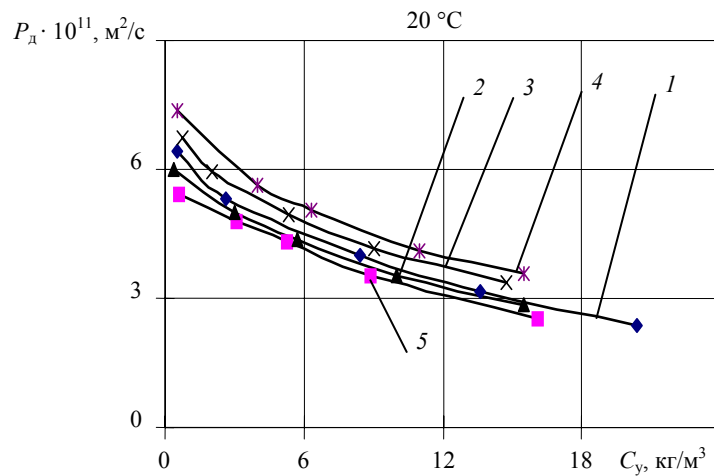


Рис. 4.21. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по анилину, $T = 293$ К:
концентрации анилина ($C_a, кг/м^3$) обозначены
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

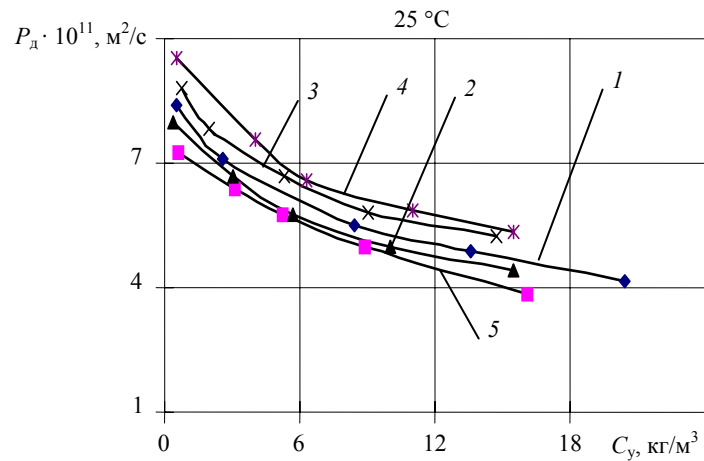


Рис. 4.22. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по анилину, $T = 298$ К:
концентрации анилина ($C_a, кг/м^3$):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

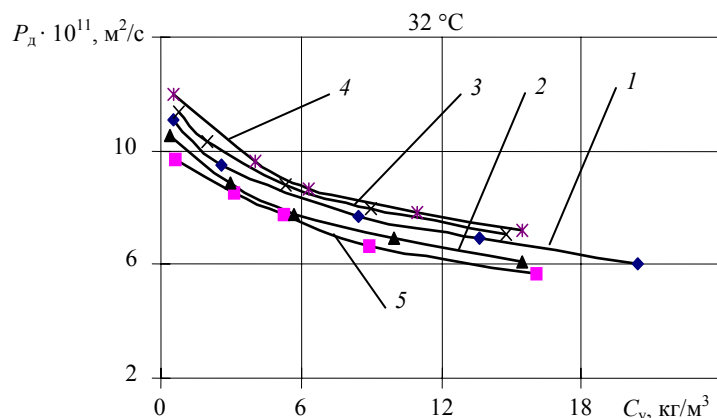


Рис. 4.23. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по анилину, $T = 305 \text{ K}$:
концентрации анилина (C_a , кг/м^3):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

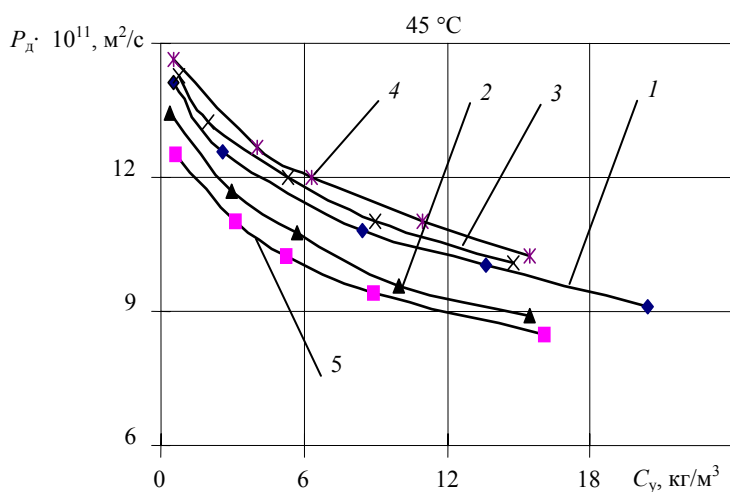


Рис. 4.24. Коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ОПМ-К по анилину, $T = 318 \text{ K}$:
концентрации анилина (C_a , кг/м^3):
1 – 0,5; 2 – 3,22; 3 – 6,16; 4 – 8,33; 5 – 13,91

Рассмотрим влияние многокомпонентности на диффузионную проницаемость многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина для обеих типов мембран. Как следует из рис. 4.9 – 4.24 диффузионная проницаемость по каждому компоненту несколько меньше, чем для однокомпонентных растворов данных веществ.

Вероятно, это связано с наличием конкурирующих потоков растворенных компонентов как через поровое пространство, так и через матрицу мембраны. Диффузионная проницаемость по уротропину для обеих мембран сначала возрастает, при концентрации уротропина около $3,5 \text{ кг/м}^3$ достигает максимума, затем убывает.

Для водных растворов низкомолекулярных органических веществ существуют узкие области концентраций, при которых вязкость растворов, коэффициент диффузии в свободном объеме, коэффициент поверхностного натяжения и другие физико-химические характеристики растворов принимают экстремальные значения [62 – 64].

Точка перегиба диффузионной проницаемости по уротропину вероятно связана с наличием такой области для многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина. Диффузионная проницаемость по анилину для обеих типов мембран с ростом концентрации анилина в многокомпонентном водном растворе, сначала понижается, а затем увеличивается. Это связано с одной стороны с закупоркой порового пространства молекулами анилина (что приводит к снижению диффузионной проницаемости мембраны), с другой стороны при увеличении концентрации анилина во внешнем растворе происходит обезвоживание активного слоя мембраны (при этом диффузионная проницаемость возрастает). Для расчета коэффициента диффузионной проницаемости нами предложена формула (4.3). Значения экспериментальных коэффициентов представлены в табл. 4.1.

$$P_d = k_1 \left(1 - k_2 C_1^a C_2^b \right) C_1^n \cdot \exp(C_1 g_1) \cdot \exp(C_2 g_2) \cdot \exp\left(\frac{A}{T}\right). \quad (4.3)$$

Сорбция растворенных веществ мембранами. Исследования сорбционных характеристик мембран проводились согласно методике описанной ниже.

Исследования сорбции мембранами растворенных веществ проводились на установке, основными элементами которой являлись весы, стеклянная тара, принадлежности для измерения линейных размеров мембран и термостат. В экспериментальных исследованиях использовались аналитические весы типа А-31, обеспечивающие точность $\pm 0,5 \cdot 10^{-4}$ грамма.

Таблица 4.1

Тип мембраны	Водный раствор	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>n</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>g</i> ₁	<i>g</i> ₂	<i>A</i>
		МГА-95К	анилин +	0,03	-0,045	-0,046	1,31	-5,92	0,008
уротропин	-0,58		-0,483	0,0681	$5,02 \cdot 10^{-6}$	0,1446	-0,0632	-0,0539	-3975
ОПМ-К	анилин +	0,02	-0,11	0,06	$3,5 \cdot 10^{-7}$	-3,76	-0,02	-0,01	-2979
	уротропин	-0,52	-1,646	-0,052	$4,39 \cdot 10^{-7}$	0,27	-0,001	-0,03	-2801

В качестве стеклянной тары применялись бюксы ($V = 50$ мл), в которые помещали исследуемые образцы мембран, и колбы ($V = 250$ мл) с растворами веществ различных концентраций.

Измерительные принадлежности использовались для измерения линейных размеров (длины, ширины, толщины) исследуемого образца мембраны. Для этих целей использовалась линейка с ценой деления 0,5 мм и микрометр.

Водяной термостат представлял собой массивный металлический ящик с обогреваемой внутри водяной рубашкой, рабочим объемом 0,024 м³ и регулируемой температурой 0...60 °С.

Элементы методики исследования сорбции в мембранах были частично заимствованы из работы [57]. В данной работе определение сорбционной способности мембран производилось следующим образом.

Из листов обратноосмотических мембран вырезались образцы размером $(14 \times 4) \cdot 10^{-2}$ м. После предварительной подготовки мембран к работе и замера толщины мембран микрометром мембраны помещались в герметичные бюксы и заливались заранее приготовленными водными растворами различных концентраций. Эти бюксы с растворами и образцами мембран помещались в предварительно выведенный на заданный температурный режим термостат. После достижения равновесия (не менее чем через 24 часа при периодической смене раствора), мембраны извлекались из бюкса, фильтрованной бумагой с поверхности мембран снималась пленка раствора. Затем измерялись геометрические размеры образца мембраны (длина, ширина, толщина). После этого образцы мембран помещались в бюксы с дистиллированной водой для вымывания растворенного вещества из мембраны. Через каждые 24 часа воду в бюксах обновляли, при этом «старую» воду сливали в определенные для этого колбы. Как правило, четырехкратной смены воды было достаточно для полной десорбции растворенного вещества из мембран. Далее измеряли объем промывной воды и концентрацию в ней десорбированного вещества из мембраны в каждой колбе.

Концентрация растворенного вещества в образцах обратноосмотических мембран рассчитывалась по объемам промывной воды, концентрациям в них десорбированного вещества и по объемам образца мембраны.

По концентрациям растворенного вещества в образцах обратноосмотических мембран и в исходных растворах рассчитывались коэффициенты распределения:

$$k = \frac{\bar{C}}{C_{исх}}, \quad (4.4)$$

где \bar{C} – концентрация растворенного вещества в мембране; $C_{исх}$ – концентрация растворенного вещества в исходном растворе.

Следует отметить, что данная методика, несмотря на ее простоту и доступность, имеет недостатки, которые могут значительно не снижать точность проведенных исследований. Погрешности при проведении экспериментов по сорбции могут возникнуть по следующим причинам: во-первых, неполное удаление пленки раствора с поверхности мембраны фильтровальной бумагой, во вторых, малое количество сорбированного поверхностью мембраны вещества, что приводит к неточности определения концентрации растворенного вещества в вымывающем растворе. Погрешности могут снизить точность экспериментальных данных по сорбции, однако для анализа массопереноса и расчетов отдельных характеристик мембран полученные данные вполне могут использоваться. Следует отметить, что поскольку разделяющими свойствами для мембран обладает активный слой (который по своим характеристикам может отличаться от характеристик подложки), то наиболее желательным было бы получение изотерм сорбции активного слоя, однако нам провести данные эксперименты не удалось.

Нами исследовались сорбционные характеристики мембран МГА-95К и ОПМ-К по отношению к многокомпонентному водному раствору анилина и уротропина в зависимости от концентраций данных веществ и температур растворов.

Полученные экспериментальные зависимости приведены на рис. 4.25 и 4.36, из которых следует, что мембрана МГА-95К обладает большей сорбционной емкостью по сравнению с мембраной ОПМ-К.

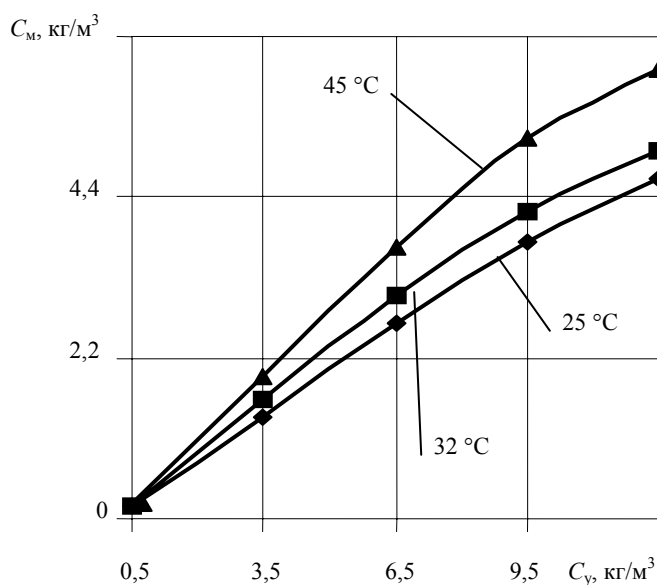


Рис. 4.25. Сорбция уротропина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 0,5 кг/м³

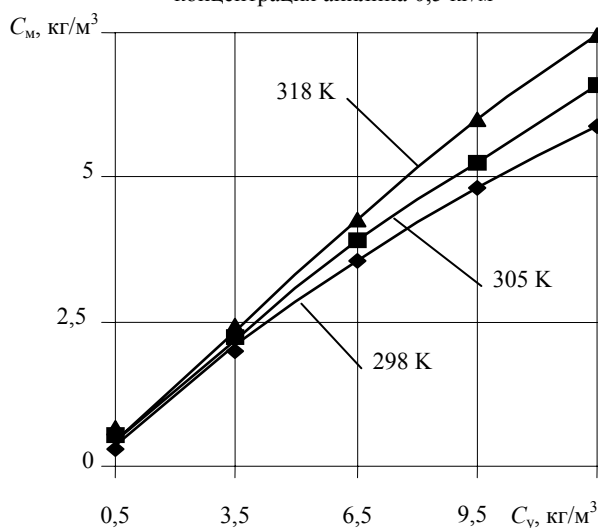


Рис. 4.26. Сорбция уротропина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 6,5 кг/м³

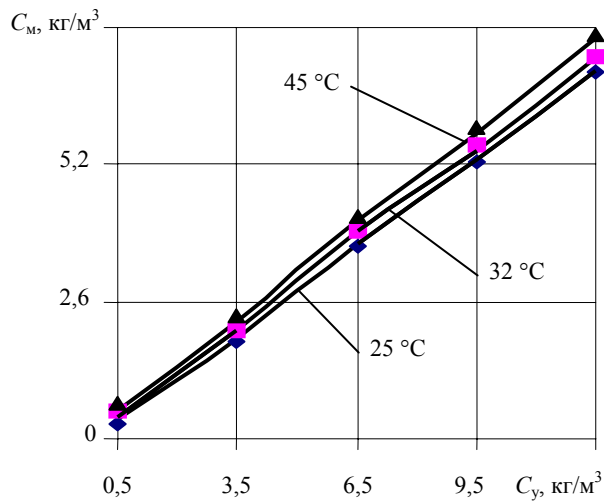


Рис. 4.27. Сорбция уротропина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 12,5 кг/м³

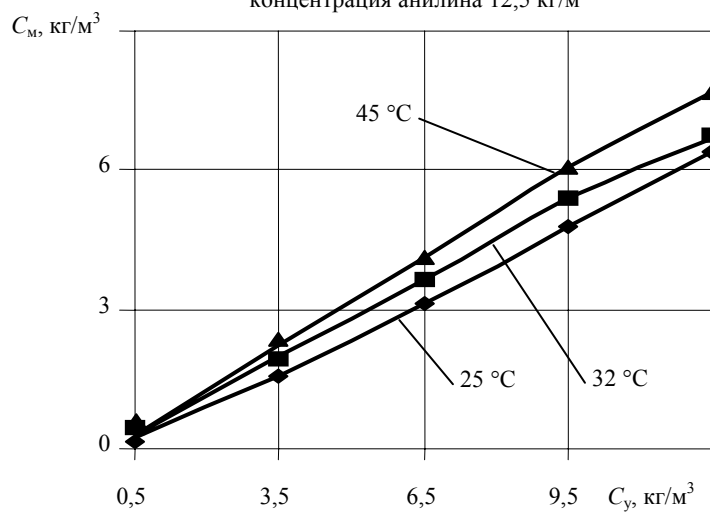


Рис. 4.28. Сорбция уротропина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 0,5 кг/м³

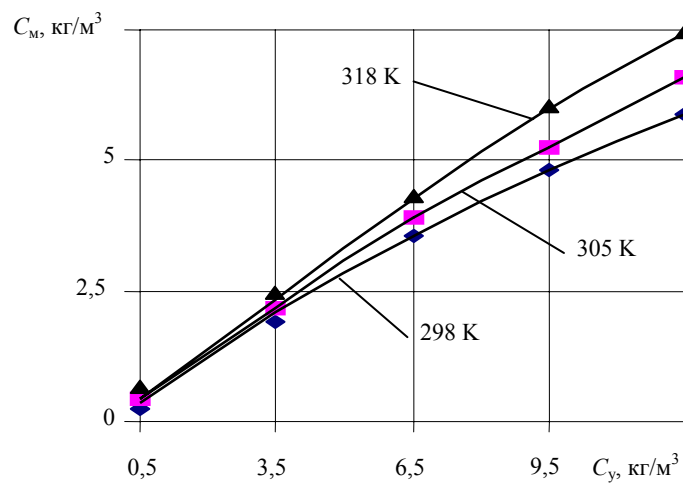


Рис. 4.29. Сорбция уротропина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 6,5 кг/м³

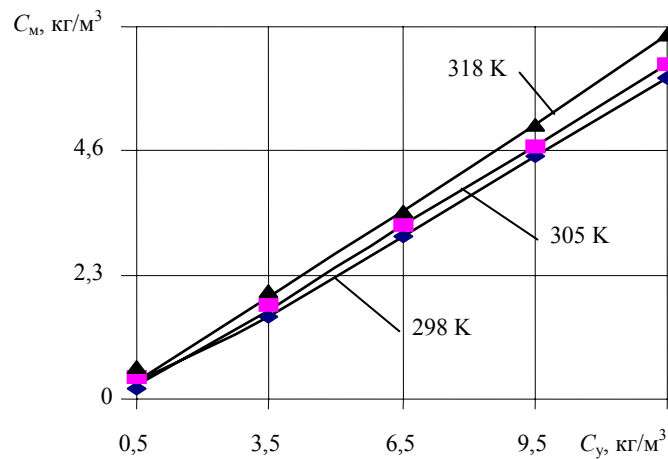


Рис. 4.30. Сорбция уротропина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 12,5 кг/м³

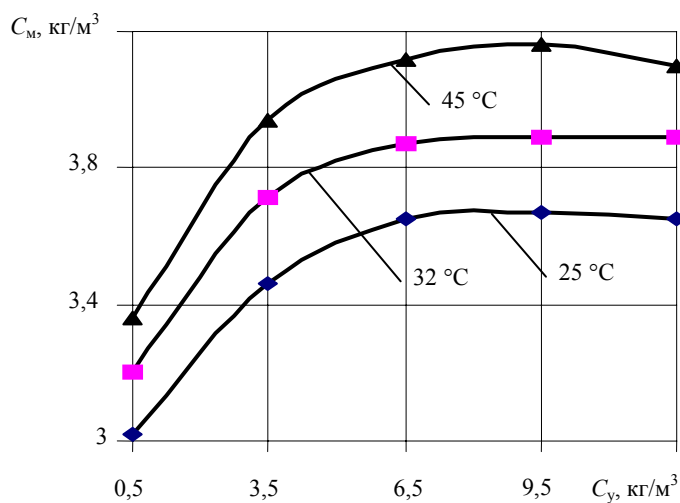


Рис. 4.31. Сорбция анилина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 0,5 кг/м³

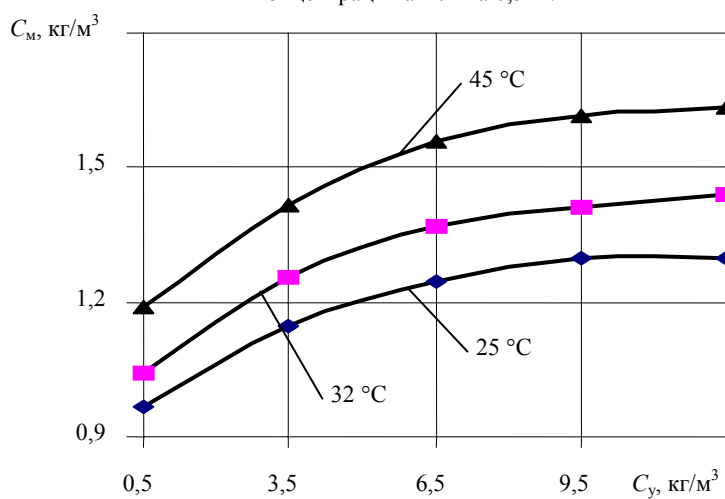


Рис. 4.32. Сорбция анилина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 0,5 кг/м³

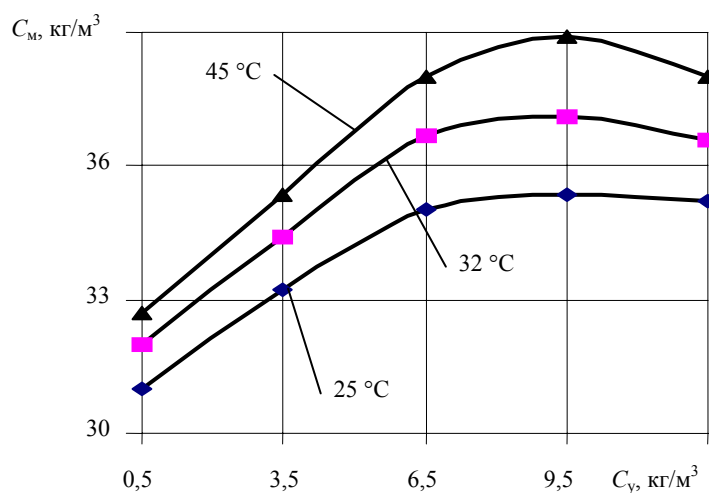


Рис. 4.33. Сорбция анилина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 6,5 кг/м³

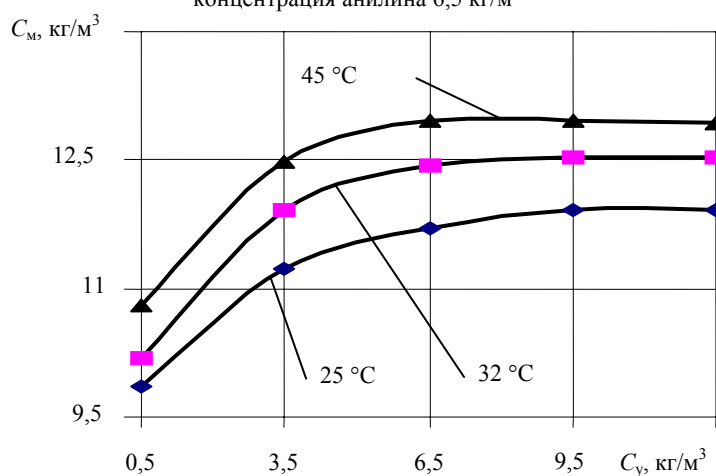


Рис. 4.34. Сорбция анилина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 6,5 кг/м³

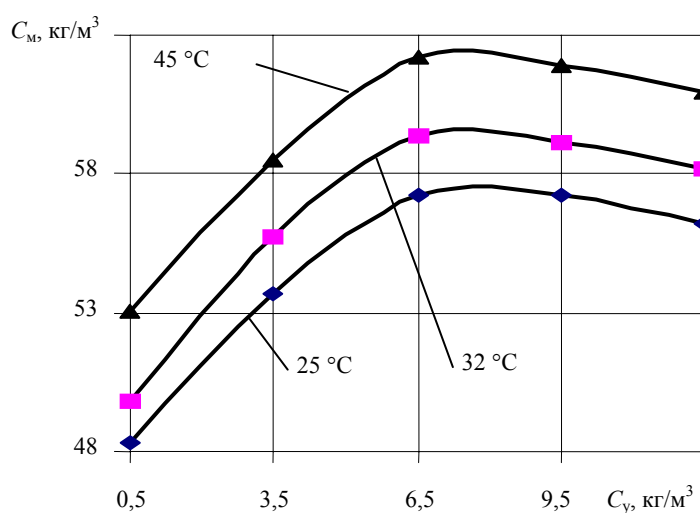


Рис. 4.35. Сорбция анилина мембраной МГА-95К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 12,5 кг/м³

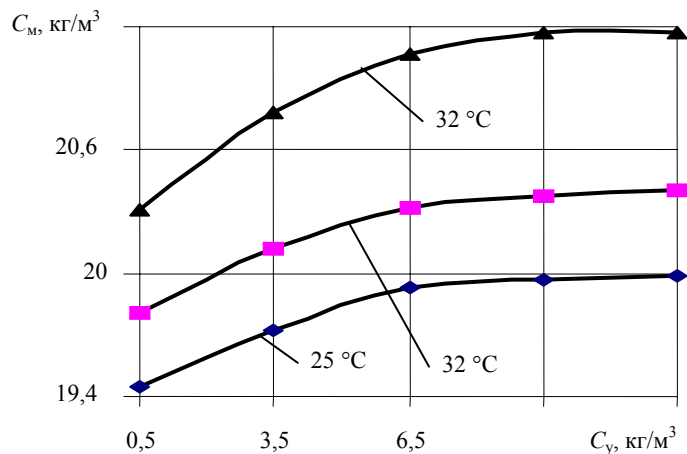


Рис. 4.36. Сорбция анилина мембраной ОПМ-К из многокомпонентного водного раствора анилин + уротропин: концентрация анилина 12,5 кг/м³

Данного эффекта следовало ожидать, исходя, во-первых, из различия физико-химических свойств мембран (различная пористость, заряд поверхности и т.п.) и растворимости анилина в воде [62, 63]. Как слабо растворимый в воде, анилин хорошо сорбируется поверхностью мембран, поэтому получаются значительные величины коэффициентов распределения. Меньшие по величине значения коэффициентов распределения получены для уротропина. Данное вещество является хорошо растворимым в воде, как следствие – меньшая сорбируемость по сравнению со слабо-растворимыми анилином.

В случае многокомпонентного водного раствора анилина и уротропина наблюдалось снижение коэффициентов распределения по каждому компоненту, по сравнению с однокомпонентными водными растворами данных веществ.

Температура неоднозначно влияет на сорбционные характеристики мембран. Для анилина при повышении температуры возрастает растворимость в воде и, как следствие, снижение коэффициента распределения. Повышение температуры при исследованиях сорбции мембранами уротропина не выявило значительного изменения коэффициентов распределения.

При адсорбции полярных органических веществ из водных растворов [62, 63] атомы углеводородных радикалов располагаются на поверхности пор мембраны, а группы, способные образовывать водородные связи с молекулами воды и ионогенные функциональные группы, втягиваются в глубь воды примембранного слоя, то есть молекулы анилина могут располагаться перпендикулярно поверхности сорбции.

Следует также отметить, что за счет заполнения объема пор сорбированными веществами происходит изменение сечения пор, а некоторые, наиболее узкие поры могут в результате объемного заполнения полностью блокироваться, что отражается на таких характеристиках мембран, как коэффициент задерживания и удельная производительность, и имеет важное значение для анализа массопереноса и объяснения отдельных кинетических характеристик мембран.

Приведенные зависимости достаточно хорошо описываются уравнением Френдлиха [65]. С учетом зависимости от компонентного состава и температуры уравнение Френдлиха записывается в виде

$$C_m = b_1 (1 - b_2 C_1^a C_2^b) C_1^n \left(\frac{T}{T_0} \right)^m, \quad (4.5)$$

где C_m – концентрация растворенного вещества в мембране кг/м³; $C_{1,2}$ – концентрации конкурирующих компонентов в многокомпонентном растворе, кг/м³, $b_{1,2}, a, b, n, m$ – экспериментальные коэффициенты; T, T_0 – рабочая и реперная (принятая как 293 К) температуры.

Коэффициенты для расчета сорбционных характеристик мембран приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Тип мембраны	Водный раствор	b_1	b_2	a	b	n	m
МГА-95К	анилин+	$-4,05 \cdot 10^{20}$	$2,14 \cdot 10^{20}$	0,03	0,31	0,390	1,164
	уротропин	0,368	0,02	-0,3	0,2	1,150	1,675
ОПМ-К	анилин+	1,23	0,2	-0,518	-0,634	0,77	0,986

	уро- тропин	0,82	0,4	-0,387	- 0,017	0,85	1,4
--	----------------	------	-----	--------	------------	------	-----

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризовать зависимость коэффициента выделения от концентрации и температуры раствора.
2. В каких единицах измеряется коэффициент выделения?
3. Как зависит коэффициент выделения от концентрации другого компонента?
4. В каких единицах измеряется диффузионная проницаемость?
5. Зависимость диффузионной проницаемости от температуры и концентрации.
6. Влияние многокомпонентности на диффузионную проницаемость.
7. Что такое коэффициент распределения?
8. Как рассчитывается коэффициент распределения?
9. Как зависит коэффициент распределения от концентрации и температуры?
10. Как влияет многокомпонентность на сорбцию мембран?

ТЕМЫ КУРСОВЫХ ПРОЕКТОВ

1. Рассчитать обратноосмический плоскокамерный аппарат концентрирования водных растворов уротропина.
2. Определить основные размеры электроосмофильного аппарата концентрирования раствора анилина.
3. Рассчитать основные кинетические коэффициенты процесса обратноосмотического разделения раствора уротропина.
4. Определить коэффициент выделения и удельную производительность электробаромембранного разделения раствора анилина.
5. Разработать и спроектировать электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований разработаны усовершенствованные методики проведения экспериментальных исследований по коэффициенту задерживания и удельной производительности, диффузионной проницаемости и сорбции с учетом влияния многокомпонентности при баромембранном и электробаромембранном разделении анилиносодержащих и морфолиносодержащих промышленных растворов.

Экспериментально получены достоверные данные по коэффициенту задерживания и удельной производительности зависимости от компонентного соотношения веществ в реальных промышленных растворах. Физически объяснены вышеуказанные коэффициенты в зависимости от влияния концентраций компонентов (двух) на коэффициент задерживания и удельную производительность. Математически описаны и рассчитаны с учетом многокомпонентности коэффициента задерживания и удельной производительности мембранного разделения анилиносодержащих и морфолиносодержащих растворов. Приведены математические выражения для расчета диффузионной проницаемости и сорбционной емкости в зависимости от концентрации компонентов и температуры раствора.

Получены экспериментальные данные по кинетическим коэффициентам, диффузионной проницаемости, коэффициенту распределения и сорбционной емкости мембран с учетом влияния многокомпонентности для анилиносодержащих растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М. : Химия, 1980. – 232 с.
2. Чалых, А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. – М. : Химия, 1987. – 312 с.
3. Чалых, А.Е. Современные представления о диффузии в полимерных системах / А.Е. Чалых, В.Б. Злобин. – М. : Успехи химии, 1988. – Т. 57. – Вып. 6. – С. 903 – 928.
4. Рейтлинг, С.А. Проницаемость полимерных материалов / С.А. Рейтлинг. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
5. Яминов, А.А. Разделение растворов низкомолекулярных органических веществ методом обратного осмоса / А.А. Яминов, В.Т. Калгада, А.В. Кожевников // Химическая промышленность. – 1977. – № 2. – С. 26 – 30.
6. Перис, Агилар, Х. Явление переноса через мембрану / Х. Перис Агилар ; пер. с англ. – 1985. – 34 с.
7. Брык, М.Т. Ультрафильтрация / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк. – Киев : Наукова думка, 1989. – 288 с.
8. Брок, Т. Мембранная фильтрация / Т. Брок ; пер. с англ. – М. : Мир, 1987. – 464 с.
9. Separation of aromatic substances from aqueous solution using a reverse osmosis technique with thin, dense cellulose acetate membranes / S. Tone, K. Shinohara, Y. Igarashi, T. Otake // Journal of membrane science. – 1984. – Vol / 19. – P. 195 – 208.
10. Дытнерский, Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.
11. Дытнерский, Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1975. – 252 с.
12. Дытнерский, Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация / Ю.И. Дытнерский. – М. : Химия, 1978. – 352 с.
13. Карелин, Ф.Н. Обессоливание воды обратным осмосом / Ф.Н. Карелин. – М. : Стройиздат, 1988. – 208 с.
14. Технологические процессы с применением мембран / Л.А. Мазитова, Т.М. Мнацаканян ; пер. с англ. ; под ред. Р.Е. Лейси и С. Леба. – М. : Мир, 1979. – 372 с.
15. Хванг, С.Т. Мембранные процессы разделения / Т.С. Хванг, К. Каммермейер ; пер. с англ. ; под ред. Ю.И. Дытнерского. – М. : Химия, 1981. – 464 с.
16. Chen, J.Y. Temperature dependence of membrane transport parameters in hyperfiltration / J.Y. Chen, M. Nomura, W. Pusch // Desalination. – 1983. – Vol. 46. – P. 437 – 446.
17. Влияние концентрации раствора электролитов и температуры на проницаемость и селективность обратноосмотических мембран / Н.И. Прохоренко [и др.] // Химия и технология воды. – 1989. – № 4. – С. 315 – 318.
18. Певницкая, М.В. Электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран / М.В. Певницкая, А.А. Козинав, Н.Г. Евсеев // Известия СО АН СССР. Сер. Химическая. – М. : 1974. – № 4. – С. 137 – 141.
19. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 284 с.
20. Гнусин, Н.П. Транспорт воды и ионообменных мембран во внешнем электрическом поле / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина, О.А. Демина // ЖПХ, 1986. – Т. 59, № 3. – С. 679 – 682.
21. Березина, Н.П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н.П. Березина, Н.П. Гнусин, О.А. Демина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 9. – С. 1098 – 1104.
22. Влияние молекулярно-кинетических свойств водных растворов неэлектролитов на селективность обратноосмотических мембран / Н.Н. Кулов и [др.] // ДАН СССР. – 1989. – Т. 308, № 6. – С. 1430 – 1432.
23. Электропроводность и числа переноса в обратноосмотических ацетатцеллюлозных мембранах / М.П. Сидорова, [и др.] // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5, № 6. – С. 496 – 499.
24. Гнусин, Н.П. Электрохимические свойства технических катионообменных мембран / Н.П. Гнусин, М.В. Певницкая // Известия СО АН СССР. Сер. Химическая. – 1985. – № 7. – Вып. 2. – С. 3 – 8.
25. Wodzki Romulf, Narebska finnf, Stynowa Jozef. Permselectivity of ion exchange membranes from sorption data find its relation to nonuniformity of membranes // Die Angewandte Makromolekulare Chemi. – Basel. – 1982. – Vol. 106. № 1685. – P. 23 – 25.
26. Робинсон, Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стоке. – М. : ИИЛ, 1963. – 646 с.
27. Эргей-Груз, Т. Явление переноса в водных растворах / Т. Эрден-Груз. – М. : Мир, 1976. – 592.
28. Свойства электролитов : справочное издание / И.Н. Максимова [и др.]. – М. : Металлургия, 1987. – 128 с.
29. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М. : Химия, 1964. – 1008 с.
30. Иванов, А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов / А.А. Иванов // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 1989. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 2 – 16.
31. Тимашев, С.Ф. Физико-химия мембран / С.Ф. Тимашев. – М. : Химия, 1988. – 240 с.
32. Горбатюк, В.В. Гидродинамика мембранных процессов при ламинарном режиме течения / В.В. Горбатюк, В.М. Старов // Химия и технология воды. – 1983. – Т. 5, № 1. – С. 65 – 67.
33. Сухов, Г.Д. Разделение многокомпонентных растворов электролитов методом электроосмофильной фильтрации: дис. ... канд. техн. наук / Г.Д. Сухов. – М., 1983. – 165 с.
34. Ивара, М. Механизм разделения растворенных веществ методом обратного осмоса / М. Ивара ; пер. с яп. – Хёмэи. – 1978. – Т. 16, № 7. – С. 399 – 412.
35. Карлин, Ю.В. Влияние электрического поля на ионный транспорт через обратноосмотические мембраны : дис. ... канд. хим. наук / Ю.В. Карлин. – М., 1984. – 179 с.
36. Зыков, Е.Д. Исследования влияния электрического поля на процесс обратного осмоса : дис. ... канд. техн. наук / Е.Д. Зыков. – М., 1978. – 120 с.
37. Обработка воды обратным осмосом / А.А. Яминов [и др.]. – М. : Стройиздат, 1978. – 122 с.
38. Комплексная переработка минерализованных вод / А.Т. Пилипенко [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1981. – 284 с.

39. Мартынов, Г.А. К теории мембранного разделения растворов. 2. Анализ полученных решений / Г.А. Мартынов, М.В. Старов, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1980. – Т. 42, № 2. – С. 99 – 104.
40. Айтнулиев, К. Влияние скорости течения и концентрации электролита на селективность обратноосмотических мембран / В.И. Айтнулиев, В.Д. Соболев, Н.В. Чураев // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 2. – С. 211 – 217.
41. Абоносимов, О.А. Продольное перемещение в обратноосмотических аппаратах с рулонными разделительными элементами / О.А. Абоносимов, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // Краткие тез. докл. I науч. конф. ТГТУ. – Тамбов, 1994. – С. 160–161.
42. 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.
43. Духин, С.С. Расчет селективности мембран при обратноосмотическом разделении многокомпонентных растворов электролитов с учетом межфазного скачка потенциалов / С.С. Духин, Р.Г. Кочаров, Л.Э.Р. Гутиеррес // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9, № 2. – С. 99 – 103.
44. Брык, М.Т. Мембранная технология в промышленности / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.А. Твердый. – Киев : Техника, 1990. – 247 с.
45. 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 – 204.
46. Мазанко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М. : Химия, 1989. – 240 с.
47. А.с. 581616 СССР, МКИ В 01 D 13/00. Способ разделения растворов / Ю.И. Дытнерский, [и др.] ; заявл. 15.09.75 ; опубл. 30.05.82 ; Б.И. № 20.
48. А.с. 924063 СССР МКИ С 08 J 5/22. Способ изготовления селективной мембраны / Л.Я. Алимова [и др.] ; заявл. 09.01.80 ; опубл. 30.04.82 ; Б.И. № 16.
49. Шапошник, В.А. Кинетика электродиализа / В.А. Шапошник. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1989. – 176 с.
50. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы / пер. с англ. ; под ред. Ю.А. Чизмаджева. – М. : Мир, 1977. – 464 с.
51. Гринчук, Н.И. Процессы переноса в пористых средах, электролитах и мембранах / Н.И. Гринчук. – Минск : АНК «Институт тепло- и массопереноса им. А.В. Лыкова, 1991.
52. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М. : Наука, 1996. – 252 с.
53. Смагин, В.Н. Обработка воды методом электродиализа / В.Н. Смагин. – М. : Строиздат, 1986. – 172 с.
54. Лазарев, С.И. Очистка сточных вод производства сульфенамида Ц обратным осмосом / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, М.Б. Клиот // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1993. – № 6. – С. 79 – 80.
55. Лазарев, С.И. Выделения 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.
56. Лазарев, С.И. Разделение анилинсодержащих сточных вод мембранными методами и кинетические характеристики процессов. Создание и внедрение современных аппаратов с активными гидродинамическими режимами для текстильной промышленности и производств химических волокон / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // III Всесоюз. конф. ЦНИИТРЭИлегром : тез. докл. – М., 1989. – С. 153.
57. Лазарев, С.И. Очистка технической воды на обратноосмотической установке плоскокамерного типа / С.И. Лазарев, В.В. Мамонтов, С.В. Ковалев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 9. – С. 52 – 54.
58. Палейчук, В.С. Концентрирование водных растворов м-бензолдисульфоната натрия методом обратного осмоса / В.С. Палейчук, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1980. – Т. 2. – № 3. – С. 230 – 233.
59. Палейчук, В.С. Особенности разделения водных растворов препарата этония методом обратного осмоса / В.С. Палейчук, Д.Д. Кучерук, В.П. Срибная // Химия и технология воды. – 1982. – № 7. – С. 15 – 17.
60. Теория разделения растворов методом обратного осмоса / Б.В. Дерягин [и др.] // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3. – № 2. – С. 99 – 104.
61. Souriajan, S. The science of reverse osmosis. – Mechanisms, membranes, transport and applications / S. Souriajan // Pure and applied chemistry. – 1978. – Vol. 50. – P. 593 – 615.
62. Адсорбция растворенных веществ / Т.М. Когановский [и др.]. – Киев : Наукова думка, 1977. – 223 с.
63. Адсорбция органических веществ из воды. – 2 изд., перераб. / А.М. Когановский [и др.]. – Л. : Химия, 1990. – 256 с.
64. Райд, К. Курс физической органической химии / К. Райд ; пер. с англ. ; под ред. В.А. Смита. – М. : Мир, 1972. – 551 с.
65. Чураев, Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в капиллярно-пористых телах / Н.В. Чураев. – М. : Химия, 1990. – 272 с.
66. Дерягин, Б.В. Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М. : Наука, 1985. – 396 с.
67. Дерягин, Б.В. Смачивающие пленки / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев. – М. : Наука, 1984. – 160 с.
68. Антонченко, В.Я. Микроскопическая теория воды в порах мембраны / В.Я. Антонченко. – Киев : Наукова думка, 1983. – 160 с.
69. Кульский, Л.Л. Электрохимия в процессах обработки воды / Л.Л. Кульский. – Киев : Техника, 1987. – 222 с.
70. 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.
71. Плановский, А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. – Изд. 3-е / А.Н. Плановский,

- П.И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – 496 с.
72. Мацуура, Т. Выделение веществ из водных растворов по методу обратного осмоса / Т. Мацуура ; пер. с яп. // Журнал «Йки госай кагаку кёкай си». – 1973. – Т. 31, № 9. – С. 717 – 746.
73. Рыбак, И.И. Разделение водно-фенольных смесей методами обратного осмоса / И.И. Рыбак // Нефтехимическая промышленность. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1974. – № 3. – С. 41 – 43.
74. А.с. 617041, СССР. Способ очистки водных растворов от органических соединений / Ю.А. Авдонин, Л.В. Корнева, И.И. Константинов [и др.]. // Открытия, изобретения. – 1978. – № 28. – 4 с.
75. Духин, С.С. Электрохимия мембран и обратный осмос / С.С. Духин, М.П. Сидорова, А.Э. Ярошук. – Л. : Химия, 1991. – 192 с.
76. Jonsson, G. The mechanism of reverse osmosis separation of organic solutes using cellulose acetate membranes / G. Jonsson and C.E. Boesen // Desalination. – 1978. – Vol. 24, № 1/3. – P. 17–18.
77. Карелин, Ю.В. Влияние электрического поля на ионный транспорт через обратноосмотические мембраны : дис. ... канд. техн. наук / Ю.В. Карелин. – М., 1984. – 179 с.
78. Дмитриев, Н.С. Исследования влияния электрического поля на процесс ультрафильтрации : дис. ... канд. техн. наук / Н.С. Дмитриев. – М., 1983. – 120 с.
79. Электроосмофильтрация – новый метод разделения растворов / Ю.И. Дытнерский [и др.] // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. – М., 1982. – Вып. 122. – С. 15 – 22.
80. Лазарев, С.И. Исследование кинетических характеристик при разделении водных растворов беллофора на электроосмофильтрационной трехкамерной установке / С.И. Лазарев, С.А. Вязовов, А.А. Арзамасцев // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49. – Вып. 2. – С. 55 – 57.
81. Цапюк, Е.А. Влияние заряда полупроницаемых мембран, природы и концентрации электролита на их обессоливающие действия при обратном осмосе / Е.А. Цапюк, В.П. Бадеха, Д.Д. Кучерук // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3, № 4. – С. 307 – 314.
82. Мазанко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз / А.Ф. Мазанко, Г.М. Камарьян, О.П. Ромашин. – М. : Химия, 1989. – 240 с.
83. Коновалов, В.И. О методах описания массо- и теплопереноса в процессе электролиза / В.И. Коновалов, В.Б. Коробов // Журнал прикладной химии. – 1989. – № 9. – С. 1975 – 1982.
84. Бобровник, Л.Д. Электромембранные процессы в пищевой промышленности / Л.Д. Бобровник, П.П. Загородный. – Киев : Выща школа, 1989. – 272 с.
85. Дытнерский, Ю.И. Некоторые проблемы теории и практики использования баромембранных процессов / Ю.И. Дытнерский, Р.Г. Кочаров // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1987. – Т. 32, № 6. – С. 607 – 614.
86. Лазарев, С.И. Применение электроосмофильтрации для очистки сточных вод от примесей органического характера / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // Экологические проблемы производства синтетического каучука : тез. докл. Всесоюз. конф. – Воронеж, 1990. – С. 38–39.
87. Дерягин, Б.В. Теория разделения растворов методом обратного осмоса / Б.В. Дерягин [и др.] // Химия и технология воды. – 1981. – Т. 3, № 2. – С. 99 – 104.
88. А.с. 1691316 СССР, МКИ С 02 Р 1/45. Способ очистки сточных вод от анилина методом электроосмофильтрации / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов, В.И. Коновалов. – № 4493659/26 ; заяв. 14.10.88 ; опубл. 15.11.91, Бюл. № 42.
89. Лазарев, С.И. Влияние рН раствора на электроосмофильтрационное разделение анилинсодержащих водных растворов / С.И. Лазарев, В.Б. Коробов // Труды молодых ученых и студентов ТГТУ. – Тамбов, 1997. – Вып. 1. – С. 16 – 20.
90. 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.
91. 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.
92. Николаев, Ю.Т. Анилин / Ю.Т. Николаев, А.М. Якубсон. – М. : Химия, 1984. – 152 с.
93. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия. – 3-е изд. – Л.И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1975. – 568 с.
94. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии. – 2-е изд. / С.С. Воюцкий. – М. : Химия, 1976. – 512 с.
95. Нагагаки, М. Физическая химия мембран / М. Нагагаки ; пер. с япон. – М. : Мир, 1991. – 255 с.
96. А.с. 581616 СССР, МКИ В 01 D 13/00. Способ разделения растворов.
97. А.с. 924063 СССР, МКИ С 08 J 5/22. Способ изготовления селективной мембраны.
98. Некоторые особенности обратноосмотического разделения многокомпонентных водных растворов, содержащих как минеральные, так и органические компоненты / Л.С. Аксельрод [и др.] // Физическая химия. – 1979. – № 6. – С. 1403 – 1404.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ	4
1.1. Основные виды кинетических коэффициентов	4
1.2. Факторы, влияющие на электробаромембранные процессы.....	8
Вопросы для самоконтроля	14
2. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И ОРИГИНАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОСТИ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ	15
2.1. Разработка методик и установок для исследования коэффи- циента задерживания и удельной производительности в процессе баромембранного разделения растворов	15
2.2. Разработка методик и установок для исследования коэффи- циента выделения и удельной производительности в процессе электробаромембранного разделения растворов	19
Вопросы для самоконтроля	24
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ АНАЛИЗ	25
3.1. Результаты экспериментальных данных по влиянию многокомпонентности на коэффициент задерживания и удельной производительности при обратноосмотическом разделении растворов	25
3.2. Результаты экспериментальных данных по влиянию много- компонентности на коэффициент выделения и удельной производительности при электробаромембранном разделении растворов	34
Вопросы для самоконтроля	42
4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ЭЛЕКТРОБАРО- МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ	43
4.1. Влияние вида предварительной обработки на коэффициент задерживания и удельную производительность	43
4.2. Влияние многокомпонентности на диффузионную проницаемость и сорбционную способность мембран	48
Вопросы для самоконтроля	70
ТЕМЫ ДЛЯ КУРСОВЫХ РАБОТ	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	71
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	72