

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

© 2010 С. В. Ковалев, С. И. Лазарев, А. В. Эрлих

Тамбовский государственный технический университет, ул. Советская 106, 392000 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 11.01.2010 г.

Аннотация. В работе проведены экспериментальные исследования коэффициентов задержания и удельного потока растворителя мембран МГА-95 и ОПМ-К. Разработана экспериментальная обратноосмотическая установка для исследования кинетики разделения сульфатсодержащих растворов.

Ключевые слова: обратный осмос, мембрана, коэффициент, сульфатсодержащие растворы.

ВВЕДЕНИЕ

Для разделения сульфатсодержащих растворов, в которых растворенные вещества могут легко переходить в коллоидную форму, применяют мембранные процессы разделения [1]. Однако широкое применение этих процессов сдерживается малоизученностью кинетики массопереноса и отсутствием экспериментальных установок для их реализации.

Целью данной работы является разработка методики для исследования коэффициента задержания и удельного потока растворителя на одномодульном баромембранном рулонном аппарате при разделении сульфатсодержащих растворов.

В работах по обратноосмотическому разделению сульфатсодержащих растворов в России и за рубежом исследования влияния органических компонентов на коэффициенты задержания и удельный поток растворителя проведены на плоскокамерных баромембранных аппаратах [2—5]. Ряд исследований представлен по кинетике обратноосмотического разделения на трубчатых мембранных аппаратах, которые применяются при очистке растворов высоких концентраций [6]. Незначительное количество экспериментальных работ посвящено исследованию кинетических коэффициентов для неорганических многокомпонентных растворов на баромембранных аппаратах рулонного типа. Эти работы носят неполный характер и сопровождаются типовыми конструкциями экспериментальных установок [7]. Для исследования кинетики обратноосмотического разделения многокомпонентных сульфатсодержащих растворов предложена усо-

вершенствованная методика и конструкция установки с рулонным аппаратом, наиболее распространенным в промышленности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При экспериментальных исследованиях обратноосмотического разделения сульфатсодержащих растворов использовались серийно выпускаемые ЗАО НТЦ «Владипор» мембраны МГА-95 и ОПМ-К. Структура мембраны МГА-95 представляет собой пористую полимерную полупрозрачную или белого цвета пленку на основе ацетатов целлюлозы на подложке (нетканый полипропилен, тканый и нетканый лавсан). Мембрана ОПМ-К представляет собой пористую полимерную пленку на основе полиамида на подложке (нетканый полипропилен, тканый и нетканый лавсан). Основные характеристики исследуемых отечественных мембран сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых мембран

Рабочие параметры	Тип мембран	
	МГА-95	ОПМ-К
Рабочее давление, МПа	5,0	5,0
Производительность по воде, м ³ /м ² ·с	1,11·10 ⁻⁵	1,4·10 ⁻⁵
Коэффициент задерживания, по 0,15 % NaCl, не менее	0,95	0,92
Рабочий диапазон, pH	3—8	2—11
Максимальная температура, °С	50	45

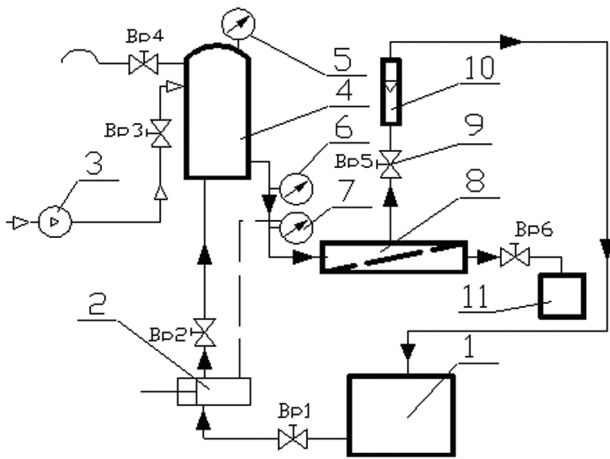


Рис. 1. Схема экспериментальной обратноосмотической установки: 1 — исходная емкость; 2 — насос высокого давления; 3 — компрессор высокого давления; 4 — ресивер; 5 — манометр; 6 — образцовый манометр; 7 — электроконтактный манометр; 8 — рулонный мембранный модуль; 9 — дроссель; 10 — ротаметр; 11 — емкость пермеата

Исследования кинетики обратноосмотического разделения сульфатсодержащих растворов гальванических производств ОАО «Электроприбор» проводились на экспериментальной установке, представленной на рис. 1. Установка работает следующим образом: из исходной емкости 1 через

систему вентилялей рабочий раствор нагнетался через ресивер 4 в камеру разделения плунжерным насосом 2. Пройдя рабочий рулонный мембранный модуль 8, дроссель 9 и поплавковый ротаметр 10, разделяемый раствор возвращался обратно в исходную емкость 1, пермеат собирался в емкость 11. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 4 с манометром 5, предварительно заполненный сжатым воздухом компрессором высокого давления 3. Для контроля и регулировки давления использовался образцовый 6 и электроконтактный 7 манометры. Регулировка давления в системе осуществлялась дросселем 9.

Основным элементом установки являлся разделительный рулонный модуль (см. рис. 2), который представляет собой в сборе обратноосмотический аппарат с элементом ЭРО-К-3,0/475 рабочей площадью разделения 3 м². Исходный раствор подается через штуцер 4 и движется по межмембранным напорным каналам рулонного элемента в продольном направлении. Под действием давления часть раствора продавливается через мембраны 19 и образует пермеат, а обогащенный растворенными веществами ретентат проходит по всему рулонному элементу и отводится через штуцер вывода ретентата 13.

Пермеат по спирально расположенному дренажному слою поступает через отверстия отвода

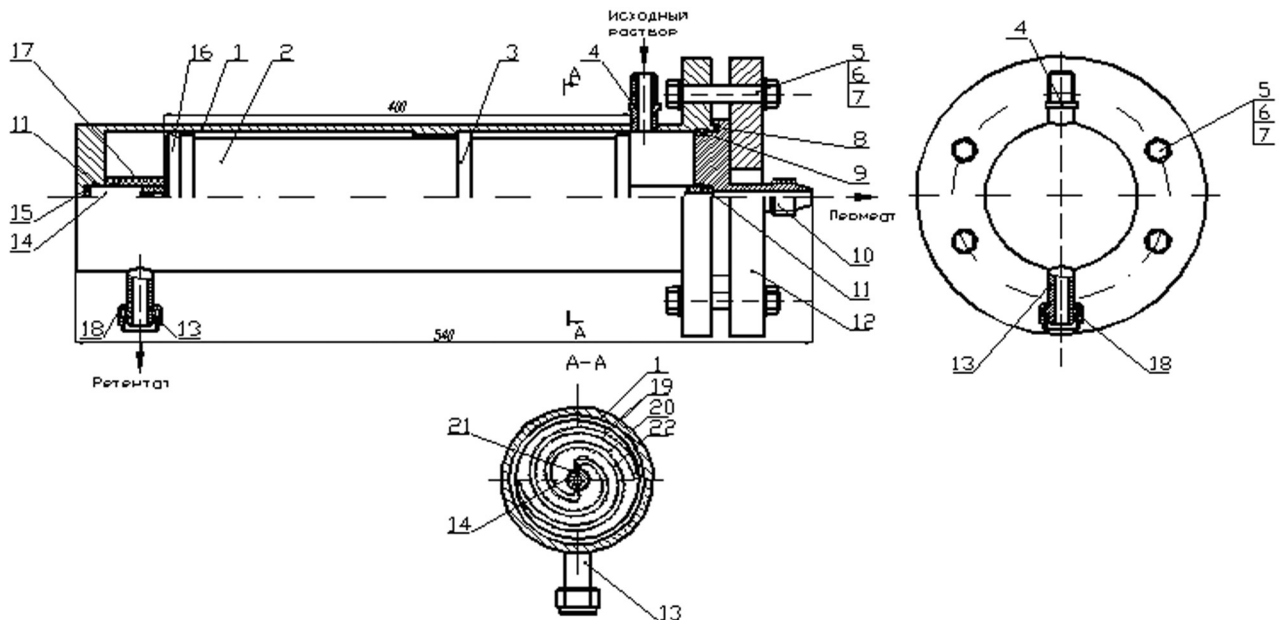


Рис. 2. Схема обратноосмотического рулонного модуля. 1 — корпус; 2 — рулонный элемент; 3 — резиновая манжета; 4 — штуцер ввода исходного раствора; 5, 6, 7 — болт, гайка и шайба; 8 — прокладка; 9 — резиновое кольцо; 10 — крышка; 11 — резиновое кольцо; 12 — фланец; 13 — штуцер вывода ретентата; 14 — трубка для отвода пермеата; 15 — заглушка; 16 — решетка; 17 — втулка; 18 — накидная гайка; 19 — мембраны; 20 — сетка-сепаратор (турбулизатор); 21 — отверстия отвода пермеата; 22 — дренажный слой

пермеата 21 в отводящую трубку 14 и выводится из аппарата через крышку 10. Для предотвращения телескопического эффекта, возникающего вследствие разности давления у торцов элемента и приводящего к сдвигу слоев в рулоне вдоль его оси, задний торец упирается в антителископическую решетку 16 (перфорированный диск) и втулку 17. Для предотвращения байпасирования жидкости в аппарате служит резиновая манжета 3, перекрывающая зазор между рулонным элементом 2 и внутренней стенкой корпуса 1.

Методика проведения эксперимента сводилась к следующему: перед началом эксперимента обратноосмотическую установку промывали дистиллированной водой 6 часов, затем рабочим раствором 6 часов (для предотвращения попадания ранее исследуемых компонентов в исследуемый раствор). Образцы мембран исследовали на отсутствие дефектов. После предварительной подготовки образцов мембран собирали разделительный модуль рулонного типа и крепили его к установке, показанной на рис. 1. Регулировкой хода плунжера устанавливали заданный расход для обеспечения необходимой скорости в межмембранном канале, одновременно подавая холодную воду для охлаждения плунжера насоса. Далее при закрытом дросселе 9 включали насос. По мере увеличения рабочего давления проводился холостой опыт в течение 30 мин. Затем выключали установку, сбрасывали давление в системе. Собранный раствор из емкости 11 сливали в исходную емкость 1 и оставляли установку на несколько часов, с целью выравнивания концентрации исследуемого раствора по всей системе установки. После выдержки оставшийся раствор в установке сливали в емкость 1. Запускали установку, выводили на рабочий режим и проводили контрольный опыт в течение 4 часов для обжатия образцов мембран и приведения их в нормальное рабочее состояние. После этого проводили рабочий опыт в течение 0,5—2 часов, в зависимости от производительности мембран и необходимого количества собранного пермеата, требуемого для анализа. Время проведения экспериментальных исследований фиксировали секундомером. После рабочего эксперимента сбрасывали давление в системе открытием дросселя 9 и установка отключалась. Колебания давления и расхода на описанной установке не превышали 5 % от установленного значения.

По концентрациям ионов Zn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} в пермеате определяли экспериментальный коэффициент задержания для каждого компонента раствора по формуле [8, 9]:

$$K = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}}; \quad (1)$$

где K — коэффициент задержания; $C_{пер}$ — концентрация растворенного вещества в пермеате, $кг/м^3$; $C_{исх}$ — концентрация растворенного вещества в исходном растворе, $кг/м^3$.

Значение удельного потока растворителя рассчитывали для рулонного модуля по выражению [9, 10]:

$$J = \frac{V}{F_m \cdot \tau}, \quad (2)$$

где V — объем полученного пермеата, $м^3$; F_m — рабочая площадь мембраны, $м^2$; τ — время проведения эксперимента, с. Наиболее распространенными металлами при гальванической обработке поверхностей деталей и механизмов являются ионы: Zn^{2+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , образующиеся после промывки их в каскадных ваннах. Разделенные на экспериментальной обратноосмотической установке сульфатсодержащие растворы подвергались анализу по методикам, описанным в [11] (железо — комплексометрический метод, олово — экстракционно-фотометрический метод, цинк — фотометрический дитизионовый метод).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования по влиянию давления и вида раствора на коэффициент задержания и удельный поток растворителя через полиамидные и ацетатцеллюлозные мембраны (ОПМ-К и МГА-95). На рис. 3—4 представлены зависимости коэффициента задержания и удельного потока растворителя мембран МГА-95, ОПМ-К от давления по отдельным компонентам раствора, полученным при 295 К. Из приведенных зависимостей видно, что увеличение удельного потока растворителя и коэффициента задержания для всех исследуемых типов мембран происходит при росте давления, а удельный поток растворителя мембран при обратном осмосе увеличивается с ростом движущей силы, т. к. увеличивается конвективный поток растворителя через мембрану. Анализируя полученные данные, можно отметить, что в нормальном положении мембраны активный слой, опираясь на крупнопористую основу, при повышении давления уплотняется. В результате уплотнения активного слоя увеличивается коэффициент задержания [8, 9].

Возрастание коэффициента задержания и удельного потока растворителя мембран хорошо согласуется с данными, полученными на ацетат-

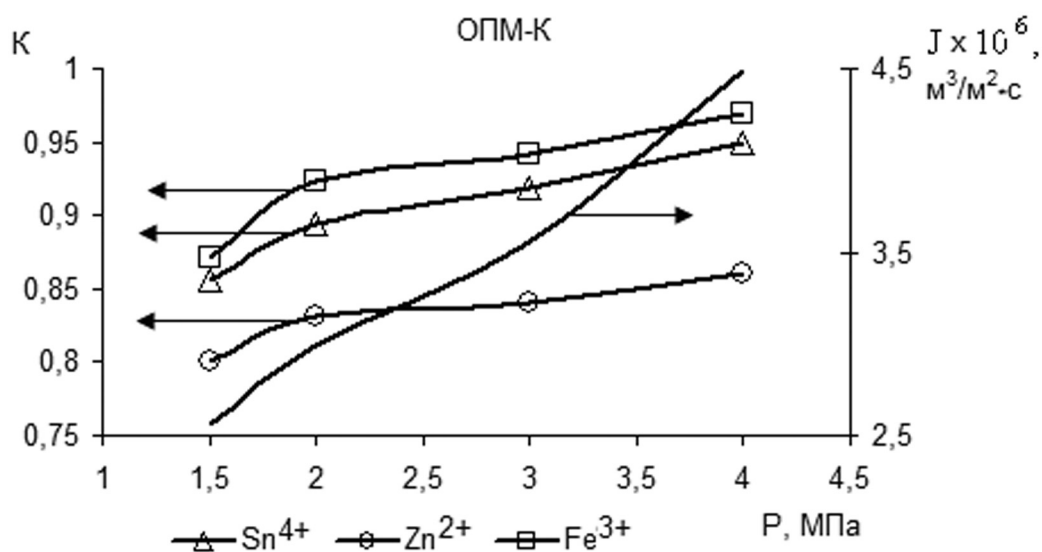


Рис. 3. Экспериментальная зависимость коэффициента задержания и удельного потока растворителя для мембраны ОПМ-К от давления по компонентам раствора (Zn^{2+} ; Sn^{4+} ; Fe^{3+}) для стоков гальванических производств

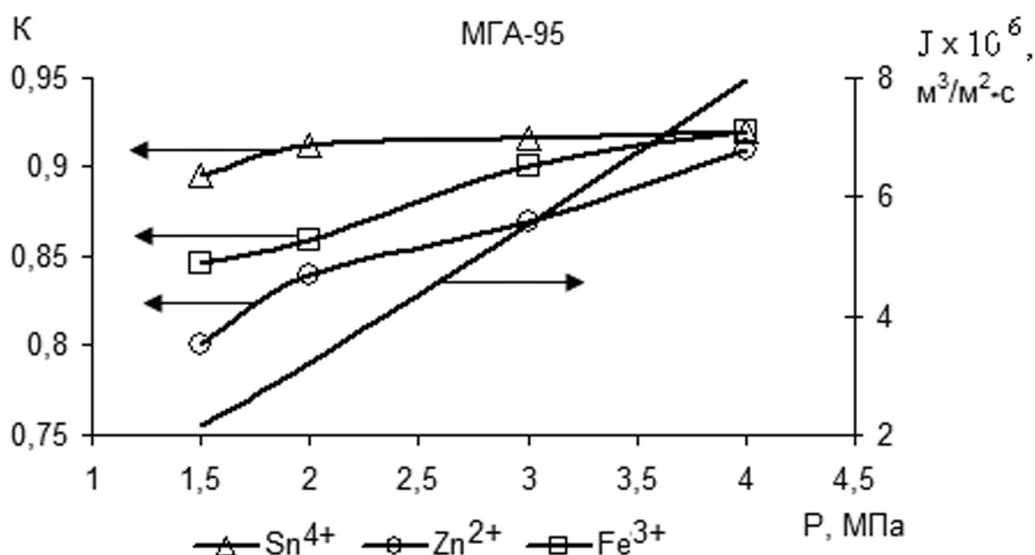


Рис. 4. Экспериментальная зависимость коэффициента задержания и удельного потока растворителя для мембраны МГА-95 от давления по компонентам раствора (Zn^{2+} ; Sn^{4+} ; Fe^{3+}) для стоков гальванических производств

целлюлозных мембранах в работе [12]. Коэффициент задержания и удельный поток растворителя также зависят и от вида мембран. С повышением давления у мембраны МГА-95 значения удельного потока растворителя выше, чем у мембраны ОПМ-К. Это связано с различным видом взаимодействия растворенного вещества и пористой структурой активного слоя этих мембран [13, 14]. Задерживающая способность мембран по компонентам, полученным после разделения на одно-

модульном рулонном мембранном аппарате, выглядит следующим образом: для ионов Fe^{3+} и Sn^{4+} она больше, чем для ионов Zn^{2+} . Это можно объяснить тем, что модельные растворы сульфатов железа и олова при дальнейшем их разделении окисляются, и окраска раствора в емкости ретентата принимает оранжевый и молочный оттенок. В отличие от раствора сульфата цинка, который остается бесцветным. То есть ион цинка легче переходит сквозь поры мембран при давлении, так

как не образует коллоидов, а ионы железа и олова переходят в жидкости в коллоидную форму и лучше задерживаются мембранами МГА-95 и ОПМ-К. Эти разъяснения можно принять и для многокомпонентных сульфатсодержащих растворов.

ВЫВОДЫ

Разработана экспериментальная обратноосмотическая установка и методика для исследования коэффициента задержания и удельного потока растворителя одномодульного рулонного аппарата при разделении сульфатсодержащих растворов.

Впервые получены экспериментальные зависимости коэффициентов задержания и удельного потока растворителя мембран МГА-95 и ОПМ-К от давления для сульфатсодержащих растворов.

Представлено описание экспериментальных зависимостей коэффициентов задержания и удельного потока растворителя от давления для мембран МГА-95 и ОПМ-К при разделении растворов содержащих сульфаты цинка, железа и олова.

Данная работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терпугов Г. В. Очистка сточных вод технологических жидкостей машиностроительных предприятий с использованием неорганических мембран. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000. 96 с.

2. Лазарев С. И., Вязовов С. А. // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 3. С. 91—94.

3. Мамонтов В. В., Редин Д. Ю., Лазарев К. С. и др. // Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. № 9. С. 18—20.

4. Лазарев С. И., Горбачев А. С. // Конденсированные среды межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 409—412.

5. Горбачев А. С., Шапошник В. А., Стамов В. М. // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 747—751.

6. Головашин В. Л., Лазарев С. И., Мамонтов В. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 3. С. 203—207.

7. Абоносимов О. А., Лазарев С. И., Лазарев А. С. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 16—20.

8. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. Пер. с англ. под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги. М.: Мир, 1999. 513 с.

9. Дытнерский Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. М.: Химия, 1986. 272 с.

10. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 252 с.

11. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

12. Технологические процессы с применением мембран. Пер. с англ. под ред. Р. Е. Лейси, С. Леба. М.: Мир, 1976. 372 с.

13. Богданов А. П., Чураев Н. В., Эман М. И. // Коллоидный журнал. 1988. Т. 50. № 6. С. 1058—1061.

14. Яроуцук А. Э., Мецержакова Е. В. // Химия и технология воды. 1983. Т. 5. № 1. С. 8—12.

Лазарев Сергей Иванович — профессор, зав. кафедрой Прикладная геометрия и компьютерная графика, ТГТУ, Тамбов; тел.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Ковалев Сергей Владимирович — м.н.с., кафедра Прикладная геометрия и компьютерная графика, ТГТУ, Тамбов; тел.: (475) 630370; e-mail: sseedd@mail.ru

Эрлих Артур Владимирович — студент, ТГТУ, Тамбов; тел.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Lazarev Sergey I. — professor, chief of the Department of Applied geometry and a computer drawing, TSTU, Tambov; tel.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru

Kovalev Sergey V. — younger scientific employee, Department of Applied geometry and a computer drawing, TSTU, Tambov; tel.: (475)630370; e-mail: sseedd@mail.ru

Erlich Arthur V. — student, TSTU, Tambov; tel.: (475) 630370; e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru