

**АЛЕКСЕЕВА Надежда Вячеславовна**

**Массо-, тепло- и электроперенос  
при электродиализном разделении  
гальваностокков в запредельном режиме**

Специальность 05.17.08  
"Процессы и аппараты химических технологий"

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание  
ученой степени кандидата технических наук

**Тамбов – 2002**

Работа выполнена на кафедре "Процессы и аппараты химической технологии" Тамбовского государственного технического университета

**Научные руководители:** Заслуженный деятель науки и техники РФ,  
доктор технических наук, профессор  
**КОНОВАЛОВ Виктор Иванович**

кандидат технических наук, доцент  
**КОРОБОВ Виктор Борисович**

**Официальные оппоненты:** Заслуженный деятель науки и техники РФ,  
доктор технических наук, профессор  
**РУДОБАШТА Станислав Павлович;**  
доктор химических наук, профессор  
**КИЛИМНИК Александр Борисович**

**Ведущая организация:** ОАО "НИИХИМПОЛИМЕР",

г. Тамбов

Защита диссертации состоится "\_\_\_" июня 2002 г. в \_\_\_ ч. на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 Тамбовского государственного технического университета по адресу: г. Тамбов, Ленинградская, 1, ауд. 60.

Отзывы в двух экземплярах, скрепленные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, ТГТУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан "\_\_\_" мая 2002 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, доцент

**В. М. Нечаев**

ЛР № 020851 от 13.01.99

П\_рр № 020079 от 28.04.97

Подписано в печать 07.05.2002

Гарнитура Times. Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Объем: 0,93 усл. печ. л.; 0,93 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз. С 338.

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

### **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность.** Современные масштабы использования процессов гальванообработки, а, следовательно, объемы образующихся при этом сточных вод, осложняют экологическую обстановку. Доля промывных вод гальванических производств одна из наибольших по всему объему сточных вод в машиностроении. Ввиду высоких требований к промывной воде в гальванопроизводстве (ГОСТ 9. 314-90), осуществление в нем замкнутого цикла водооборота предполагает глубокую очистку сточных вод.

Применяются различные способы очистки стоков: реагентные, электролитические, термические, адсорбционные, ионообменные и другие, однако эти методы не являются универсальными и не могут быть эффективно использованы для всех видов стоков гальванопроизводств.

Преимущества электродиализного метода очистки гальваностоков заключается в безреагентности, возможности осуществления безотходного производства с замкнутым водооборотом, отсутствии смешения потоков и фазовых переходов.

Применяемые в промышленности режимы электродиализной очистки промывных вод гальванических и аналогичных производств ограничены величиной плотности тока, что значительно снижает эффективность процесса. Лимитирующее значение используемой плотности тока определяется возникновением концентрационной поляризации на границе мембрана – раствор. Значения плотности тока ниже этого значения считаются допредельными, выше – запредельными. Использование запредельных режимов работы электродиализа в промышленности сдерживается недостаточным

количеством теоретических и экспериментальных исследований процессов массо-, тепло- и электропереноса в данном режиме, а также сопутствующих явлений.

Выполненная работа являлась продолжением работ, связанных с выполнением координационного плана научно – исследовательских работ ТГТУ (“Черноземье”), 1997 – 2000 гг., тема ЗГ/99 ГБР “Разработка теоретических основ расчета и проектирования оптимальных энерго- и ресурсосберегающих процессов и оборудования химических и микробиологических производств”.

**Цель работы.** Анализ влияния технологических и режимных факторов и параметров на кинетику массо-, тепло- и электропереноса при электродиализном обессоливании – концентрировании в запредельном режиме, анализ и изучение процессов, протекающих при электродиализном разделении в запредельном режиме, разработка математической модели массо-, тепло- и электропереноса, изучение транспортных характеристик мембран в растворах солей тяжелых металлов, экспериментальное исследование кинетических закономерностей электродиализного разделения гальваностокков, разработка рекомендаций по применению электродиализа для де-ионизации промывных вод гальванических производств в запредельном режиме.

**Научная новизна.** Экспериментально исследован процесс электродиализа в условиях токового режима, характеризующегося возникновением концентрационной поляризации. Установлено значительное увеличение скорости переноса компонента по сравнению с традиционными режимами. Изучены кинетические характеристики мембран в растворах солей тяжелых металлов. Исследовано и описано явление электроосмоса второго рода, а также разработано математическое описание массо-, тепло- и электропереноса процесса электродиализа в запредельном режиме.

**Практическая ценность.** На основе экспериментальных и теоретических исследований показана интенсификация процесса массопереноса при использовании запредельных токов при электродиализе разбавленных растворов и разработаны практические рекомендации по использованию запредельных режимов электродиализа при деионизации промывных вод гальванических производств. Решения приняты к реализации на опытном заводе “Тамбоваппарат”.

**Аппробация работы.** Результаты работы докладывались на IV и V Научно – технических конференциях ТГТУ (Тамбов, 1999 и 2000 г.), на III Международной научно – практической конференции “Хозяйственно – питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования” (Пенза, 2001 г.), на III Всероссийской научно - практической internet - конференции “Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках” (Тамбов, 2001 г.).

**Публикации.** Материалы, изложенные в диссертации, нашли отражение в 7 опубликованных печатных работах.

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и десяти приложений. Материалы диссертации представлены на 160 страницах, включая 40 рисунков и 12 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана важность работы и дан краткий анализ проблем деионизации промывных вод гальванических и родственных производств методом электродиализа с целью создания линий с замкнутым водооборотом.

**В первой главе** приведен литературный обзор по современному состоянию и задачам совершенствования процессов очистки стоков гальванических производств. Рассмотрены процессы гальванообработки, требования к промывной воде, используемой в процессах, количество и состав сточных вод после каждой стадии промывки. Перечислены существующие методы очистки сточных вод гальванических производств, их достоинства и недостатки. Определены преимущества в использовании мембранных методов, в частности электродиализа. Приведены условия интенсификации электродиализного разделения и возможности его применения для растворов гальваностокков. Проанализированы основные кинетические характеристики массо-, тепло- и электропереноса электродиализных процессов.

В результате отмечена возможность использования электродиализного процесса, в том числе в интенсивных режимах, для очистки промывных вод гальванических производств. Приведенные в литературе кинетические характеристики ионообменных мембран не обеспечивают полный объем

данных для расчета электродиализных процессов разделения растворов солей тяжелых металлов, что обосновывает необходимость проведения дополнительных исследований.

**Вторая глава** посвящена математическому описанию процессов массо-, тепло- и электропереноса при электродиализе. Рассмотрен массоперенос через диффузионный пограничный слой (рис. 1). Для случая запредельного режима работы найдено выражение для расчета потока растворителя (воды), перенесенного через мембраны в виде ионов – продуктов диссоциации воды. Найденное выражение является результатом решения системы уравнений:

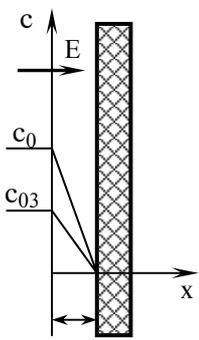


Рис. 1 Профиль концентраций катионов с принимающей стороны катионообменной мембраны

$$j_{+1} = -L_1 \cdot \left( R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_1}{dx} + F \cdot z_1 \cdot \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (1)$$

$$j_{-1} = -L_2 \cdot \left( R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_2}{dx} - F \cdot z_2 \cdot \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (2)$$

$$j_{+2} = -L_3 \cdot \left( R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_3}{dx} + F \cdot z_3 \cdot \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (3)$$

$$j_{-2} = -L_4 \cdot \left( R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_4}{dx} - F \cdot z_4 \cdot \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (4)$$

$$j_{OH} = -L_{OH} \cdot \left( R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_{OH}}{dx} - F \cdot \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (5)$$

$$i = F \cdot (j_{+1} - j_{-1} + j_{+2} - j_{-2} - j_{OH}), \quad (6)$$

$$c_1 + c_3 = c_2 + c_4 + c_{OH}, \quad (7)$$

$$j_{-1} = 0, \quad j_{-2} = 0, \quad (8)$$

$$c_{s1} = 0, \quad c_{s3} = 0, \quad (9)$$

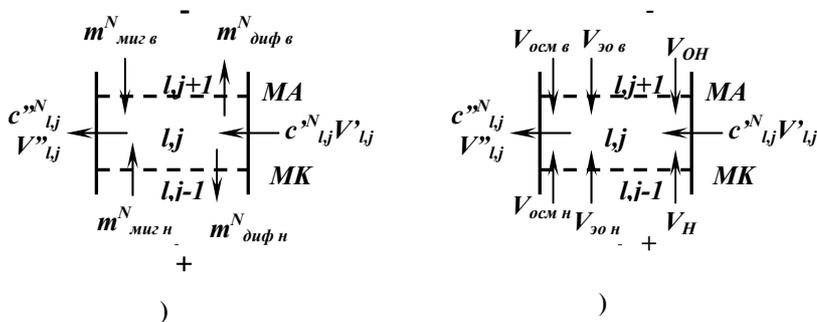
$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{c_{01}}{\delta}, \quad \frac{dc_3}{dx} = \frac{c_{03}}{\delta}, \quad (10)$$

$$\frac{i_1}{i_3} = \frac{c_1 \cdot D_1}{c_3 \cdot D_3}. \quad (11)$$

В результате решения получено:  $t_{OH} = \frac{A \cdot (i_{np}/i - 1)}{B}, \quad (12)$

где  $A = -\left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_3}\right) \cdot \frac{1}{c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3}; \quad (13)$   $B = \frac{z_1 + z_3}{z_1 \cdot z_3 \cdot (c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3)} - \frac{2}{(c_{01} + c_{03})D_{OH}}. \quad (14)$

Описан массоперенос через мембрану, который учитывает количество растворителя, перенесенное электроосмосом второго рода. Объемные и массовые потоки рассмотрены отдельно (см. рис. 2). Массовый поток складывается из:  $m_{миг}$  - миграционного (направлен из камер диализата в камеры концентрата) и  $m_{диф}$  - диффузионного (направлен из камер с большей концентрацией раствора в камеры с меньшей концентрацией раствора); объемный поток состоит из  $V_{осм}$  - осмотического,  $V_{эо}$  - электроосмотического и  $V_{дис}$  - электроосмотического второго рода (поток, обусловленный переносом через мембрану ионов – продуктов диссоциации воды):



$$. 2 j- 1- ( ):$$



источником тепла и неоднородными граничными условиями третьего рода. Конечная система уравнений для расчета концентраций, расходов и температур растворов на выходе их камеры имеет вид:

$$c_{i,j}^{N} = \frac{1}{V_{i,j}''} \cdot \left[ c_{i,j}' \cdot V_{i,j}' \pm \frac{\eta^{N,K} \cdot (\bar{t}^{N,K} + \bar{t}^{N,A}) \cdot i \cdot S}{F} \mp \frac{P^{N,K} \cdot S \cdot (\tilde{c}_{i,j}^N - \tilde{c}_{i,j-1}^N)}{X^K} \mp \frac{P^{N,A} \cdot S \cdot (\tilde{c}_{i,j}^N - \tilde{c}_{i,j+1}^N)}{X^A} \right], \quad (27)$$

$$T_{i,j}'' = v \cdot T_{i,j}' - \varepsilon \cdot (T_{i,j}' + T_{i,j-1}'') - \omega \cdot (T_{i,j+1}' + T_{i,j+1}'') + \phi, \quad (28)$$

$$V_{i,j}'' = V_{i,j}' \pm \frac{\eta \cdot t_{OH} \cdot i \cdot M_o \cdot S}{F \cdot \rho_o} \pm \sum_N \left[ \frac{D_w^{N,K} \cdot (\tilde{c}_{i,j}^N - \tilde{c}_{i,j-1}^N)}{X_K} + \frac{D_w^{N,A} \cdot (\tilde{c}_{i,j}^N - \tilde{c}_{i,j+1}^N)}{X_A} + (\beta^{N,A} + \beta^{N,K}) \cdot \eta^N \cdot i \right] \cdot S \quad (29)$$

В уравнениях (27 - 29) коэффициенты  $t$ ,  $P$ ,  $D_w$ ,  $\eta$ ,  $\beta$ ,  $v$ ,  $\varepsilon$ ,  $\omega$ ,  $\phi$  зависят от режимных параметров процесса, физико – химических и теплофизических характеристик раствора.

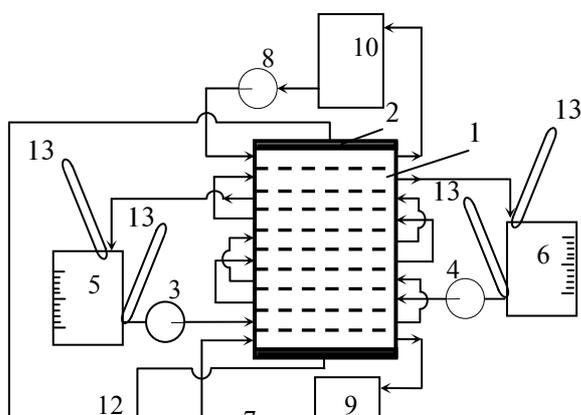
Рассмотренное описание массо- и теплопереноса основывается на ряде допущений:

- 1) отсутствует конвективный перенос как растворенного вещества, так и растворителя;
- 2) движение потоков в камерах в продольном направлении соответствует режиму идеального вытеснения, а в поперечном направлении – режиму идеального смешения;
- 3) движение потоков концентрата и диализата в коллекторах соответствует режиму идеального смешения;
- 4) обеспечивается постоянство расходов растворов, подаваемых насосами;
- 5) одинаковое и постоянное гидравлическое сопротивление всех камер электродиализатора;
- 6) равенство концентраций и температур по объему емкости;
- 7) отсутствует теплообмен с окружающей средой;
- 8) отсутствуют затраты тепла на нагрев электродиализатора, трубопроводов, емкостей;
- 9) тепловой эффект диссоциации воды в диффузионных слоях равен 0.

Решение системы уравнений, описывающей процесс массо-, тепло- и электропереноса в камере базируется на аналитических решениях задач тепло-, массообмена. Распределение концентраций и температур в установке вычисляется в результате последовательных расчетов всех камер пакета для каждого интервала времени. Расчетная методика позволяет задавать свойства растворов на входе в электродиализный пакет как в виде зависимости (организация электродиализа с циркуляцией раствора – периодический процесс), так и в виде постоянного значения (организация проточной схемы электродиализа – непрерывный процесс). Для повышения универсальности и гибкости расчетной методики, она была реализована с использованием объектно-ориентированного подхода.

**В третьей главе** описаны объекты исследований, установки и методики проведения экспериментов. В качестве объектов исследования выбраны наиболее типичные ионообменные мембраны МК-40 и МА-40, модельные растворы сточных вод гальванических производств (однокомпонентные:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ , двухкомпонентные:  $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и сточные воды цехов меднения и цинкования Тамбовского ОАО «Завод “Электроприбор”». Приведены характеристики ионообменных мембран, состав и технологические параметры сточных вод.

Описаны экспериментальные установки и методики определения кинетических характеристик массо-, тепло- и электропереноса электродиализного процесса для одно- и двухкомпонентных растворов: диффузионной и осмотической проницаемости, поляризации мембран, выхода по току, электропроводности мембран и чисел переноса мембран. Приведена схема установки электродиализного обессоливания – концентрирования исследуемых растворов (рис. 4) и методика проведения эксперимента.



В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований кинетических характеристик массо-, тепло- и электропереноса процесса электродиализа для одно- и двухкомпонентных растворов. Все экспериментальные данные аппроксимированы соответствующими зависимостями. Исследования проведены для следующих кинетических характеристик: диффузионная и осмотическая проницаемость мембран, поляризация мембран, выход по току и электропроводность мембран. Варьировались такие параметры процесса как температура (293 – 323 К), концентрация (1 – 20 кг/м<sup>3</sup>) и скорость (0,02 – 0,15 м/с) раствора, а также изменялись вид мембран и растворов.

В результате исследований диффузионной проницаемости мембран установлено, что увеличение концентрации однокомпонентного раствора приводит к снижению диффузионной проницаемости как для мембран МК-40, так и для мембран МА-40. Увеличение температуры раствора приводит к увеличению коэффициента диффузионной проницаемости во всех рассматриваемых случаях. В двухкомпонентных растворах увеличение содержания конкурирующего компонента приводит к снижению диффузионной проницаемости основного компонента. Экспериментальные данные аппроксимированы экспон – степенной зависимостью:

$$P = K_1 \cdot (1 - K_2 \cdot C_1^a \cdot C_2^b) \cdot C_1^n \cdot \exp(-A/T), \quad (30)$$

где  $K_1, K_2, a, b, n, A$  – коэффициенты, значения приведены в таблице 1.

Таблица 1

	МК-40			МА-40		
	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>
$K_1 \cdot 10^8$	11,1	0,93	3,25	21,0	8,97	5,23
$K_2$	804	$7,2 \cdot 10^7$	0,872	34,86	0,643	0,016
$a$	2,86	0,01	0,23	0,96	0,52	-0,99
$b$	0,71	9,26	0,68	0,99	-0,40	-0,44
$n$	-0,22	-0,38	-0,55	-0,08	0,80	-0,05
$A$	1371	3605	2564	2063	1710	2445

Коэффициент диффузионной проницаемости для мембран МК-40 принимал значения: для раствора CuSO<sub>4</sub> – от  $1,42 \cdot 10^{-11}$  до  $4,26 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с; ZnSO<sub>4</sub> – от  $0,72 \cdot 10^{-11}$  до  $3,52 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с; NiSO<sub>4</sub> – от  $0,97 \cdot 10^{-11}$  до  $12,00 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с; для мембран МА-40: для раствора CuSO<sub>4</sub> – от  $2,00 \cdot 10^{-10}$  до  $5,10 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с; ZnSO<sub>4</sub> – от  $0,08 \cdot 10^{-10}$  до  $1,45 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с; NiSO<sub>4</sub> – от  $1,35 \cdot 10^{-10}$  до  $3,42 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с.

Экспериментальные исследования по осмотической проницаемости показали, что коэффициент осмотической проницаемости уменьшается с ростом концентрации и падением температуры раствора для всех исследуемых растворов и мембран. Для двухкомпонентных растворов осмотическая проницаемость уменьшается с ростом общего солесодержания раствора. Для аппроксимации использована степенная зависимость:

$$D_w = \gamma_1^{a_1} \cdot D_{w1} + \gamma_2^{a_2} \cdot D_{w2} + B \cdot D_{w1}^{b_1} \cdot D_{w2}^{b_2}, \quad (31)$$

где  $\gamma_{1,2} = \frac{c_{1,2}}{c_1 + c_2}$  - доля компонента в растворе,

$D_{w1,2} = K_{1,2} \cdot c^{n_{1,2}} \cdot \exp(-A_{1,2}/T)$  - коэффициент осмотической проницаемости в однокомпонентном растворе, K, n, A, a, B, b – коэффициенты, значения которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

	МК-40				МА-40			
	CuS O <sub>4</sub>	ZnS O <sub>4</sub>	NiS O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>	CuS O <sub>4</sub>	ZnS O <sub>4</sub>	NiS O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub>
K	0,022	33,86	0,04 3	0,008	0,138	0,05 8	0,01 0	0,007
n	-0,98	-0,65	-1,54	-0,76	-1,14	-0,75	- 0,68	-0,08
A	6437	8344	7048	6300	6860	5970	5546	5120
a	3,91	0,89	1,13	4,07	2,28	11,7 4	0,75	18,30
B	3,16		6,43		8530		0,20	
b	0,49	0,98	-0,23	2,19	1,46	0,64	0,53	1,81

Значение коэффициентов осмотической проницаемости в исследуемых растворах для мембран МК-40 находятся в интервале: для раствора CuSO<sub>4</sub> (0,27 – 33,64)·10<sup>-10</sup> м<sup>5</sup>/кг·с, ZnSO<sub>4</sub> (0,34 – 33,62)·10<sup>-10</sup> м<sup>5</sup>/кг·с, NiSO<sub>4</sub> (0,12 – 111,00)·10<sup>-10</sup> м<sup>5</sup>/кг·с; для мембран МА-40: CuSO<sub>4</sub> (0,47–118,00)·10<sup>-10</sup> м<sup>5</sup>/кг·с, ZnSO<sub>4</sub> (2,42 – 143,50)·10<sup>-10</sup> м<sup>5</sup>/кг·с, NiSO<sub>4</sub> (1,44 – 65,21)·10<sup>-10</sup> м<sup>5</sup>/кг·с.

Поляризация мембран измерялась снятием вольт – амперной кривой. Экспериментально установлено, что величина предельной плотности тока возрастает при увеличении концентрации и температуры раствора, а также при улучшении гидродинамических условий в камере. Для двухкомпонентных растворов предельная плотность тока зависит от концентрации каждого компонента. Значения предельной плотности тока для исследуемых растворов находятся в диапазоне 15 – 1405 А/м<sup>2</sup> для мембран МК-40 и 35 – 750 А/м<sup>2</sup> для мембран МА-40. Экспериментальные данные аппроксимированы уравнением:

$$\text{для однокомпонентного раствора: } i_{np} = K \cdot w^n \cdot c \cdot \exp(-A/T), \quad (32)$$

$$\text{для двухкомпонентного: } i_{np} = \gamma_1^{n_1} \cdot i_{np} + \gamma_2^{n_2} \cdot i_{np}, \text{ где } \gamma_i = \frac{c_i}{\sum c_i}. \quad (33)$$

Значения численных коэффициентов K, A, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> приведены в таблице 3, n=0,34 (при ламинарном режиме течения) для всех случаев.

Таблица 3

	МК-40			МА-40		
	K·10 <sup>-7</sup>	A	n <sub>1,2</sub>	K·10 <sup>-7</sup>	A	n <sub>1,2</sub>
CuSO <sub>4</sub>	12,70	3024	0,28	2,24	2218	2,91
ZnSO <sub>4</sub>	0,21	1697	0,22	0,98	2017	1,74
NiSO <sub>4</sub>	2,85	2573	0,13	1,10	2267	0,15
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,80	1598	0,74	0,29	1704	0,72

Измерения выхода по току проведены на лабораторной электродиализной установке при различных концентрациях раствора и плотностях тока. Получено, что выход по току увеличивается при повышении общего солесодержания раствора и понижении рабочей плотности тока. Экспериментальные данные аппроксимированы уравнениями:

$$\text{для однокомпонентного раствора: } \eta_1 = 1 - K_1 \cdot c_1^{n_1} \cdot \gamma^{n_2}; \quad (34)$$

для двухкомпонентного раствора:

$$\eta_2 = \eta_1 \cdot \left(1 - K_2 \cdot c_1^{m_1} \cdot c_2^{m_2} \cdot \gamma^{m_3} \cdot \exp(K_3 \cdot c_2)\right). \quad (35)$$

Значения коэффициентов  $K_1, n_1, n_2, K_2, m_1, m_2, m_3, K_3$  приведены в таблице 4.

Таблица 4

	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>
$K_1$	0,635	0,168	0,652
$K_2$	4,125	2,144	1,541
$K_3$	-219,48	5,61	-34,90
$n_1$	0,34	0,08	0,25
$n_2$	0,53	0,39	0,35
$m_1$	-14,59	-0,07	-1,37
$m_2$	7,27	1,03	1,47
$m_3$	0,169	0,063	0,237

Величина выхода по току для раствора CuSO<sub>4</sub> составляет 0,50 – 0,87; для ZnSO<sub>4</sub> : 0,61 – 0,92; для NiSO<sub>4</sub>: 0,17 – 0,46. Снижение значений величины выхода по току для солей никеля обусловлено природой иона металла, а также большим по сравнению с солями меди и цинка значением pH раствора, при котором образуется нерастворимый в воде осадок гидроксида никеля.

Электропроводность мембран исследовалась контактно – разностным методом. В ходе исследований получено, что электропроводность мембран увеличивается с ростом концентрации и температуры равновесного раствора. Полученные данные аппроксимированы уравнением:

для однокомпонентного раствора:  $\bar{\kappa} = K \cdot c^n \cdot \exp(-A/T)$ ; (36)

для двухкомпонентного р-ра:  $\bar{\kappa} = \bar{\kappa}_1 \cdot \gamma_1^{m_1} + \bar{\kappa}_2 \cdot \gamma_2^{m_2} + m_3 \cdot \bar{\kappa}_1 \cdot \bar{\kappa}_2$ . (37)

Значения численных коэффициентов  $K, n, A, m_1, m_2, m_3$  приведены в таблице 5.

Электропроводность мембран в исследуемых растворах лежит в пределах: для МК-40 в растворе CuSO<sub>4</sub> (0,14 – 0,37)См/м, ZnSO<sub>4</sub> (0,13 – 0,29)См/м, NiSO<sub>4</sub> (0,07 – 0,23)См/м; для МА-40: CuSO<sub>4</sub> (0,02 – 0,06)См/м, ZnSO<sub>4</sub> (0,05 – 0,10)См/м, NiSO<sub>4</sub> (0,07 – 0,19)См/м.

Таблица 5

	МК-40			МА-40		
	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>
$K$	38,77	44,49	1967	31,71	25,27	769
$n$	0,235	0,113	0,178	0,194	0,107	0,173
$A$	1393	1614	2850	1950	1732	2586
	CuSO <sub>4</sub> + +ZnSO <sub>4</sub>		NiSO <sub>4</sub> + +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub> + +ZnSO <sub>4</sub>		NiSO <sub>4</sub> + +Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$m_1$	2,65		3,35	4,09		3,31
$m_2$	2,77		0,18	4,65		0,04
$m_3$	2,64		8,41	69,13		3,06

Рассмотрено влияние двухвалентных тяжелых металлов (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) на транспортные характеристики мембран. Явление “отравления” мембран в растворах солей двухвалентных металлов связано с образованием двойных связей между переносимым ионом и фиксированным зарядом мембраны. Для растворов одновалентных солей это явление не наблюдается.

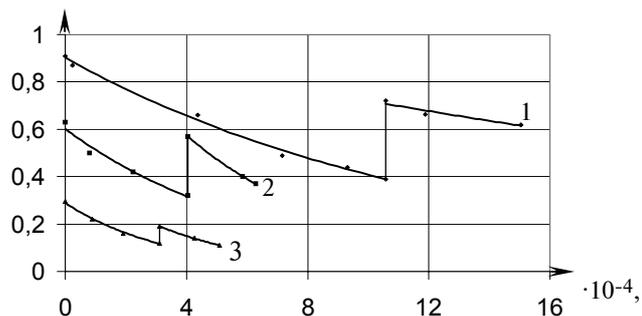


Рис. 5. Зависимость выхода по току от времени работы  
 электродиализного пакета для растворов:  
 1 – CuSO<sub>4</sub>, 2 – ZnSO<sub>4</sub>, 3 – NiSO<sub>4</sub>.

Изменение свойств как мембраны, так и всего пакета в целом, оценивается по величине выхода по току, изменяющейся во времени проведения процесса. Приведены графики (рис. 5) временной зависимости выхода по току для различных растворов, на которых явно видно явление “отравления” мембран и возможности их последующей регенерации. Временная зависимость выхода по току при электродиализе исследуемых растворов аппроксимирована уравнением:

$$\eta = K \cdot \exp(-a \cdot \tau), \quad (38)$$

где  $a$ ,  $K$  – коэффициенты, значения которых приведены в таблице 6.

Таблица 6

	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>
$K$	0,902	0,602	0,289
$a \cdot 10^5$	0,8	2,0	3,0

Для оценки изменения селективности ионообменных мембран после работы в растворах гальваностокков проведены исследования изменения чисел переноса мембран методом мембранного потенциала. Получено, что после эксплуатации числа переноса снижались с 0,98 до 0,80 для катионообменных мембран и с 0,94 до 0,84 для анионообменных мембран. После регенерации мембран числа переноса увеличиваются до 0,84 и 0,86 соответственно. Электропроводность отработанных мембран несколько выше, чем у чистых или регенерированных.

**В пятой главе** рассмотрено электродиализное обессоливание – концентрирование модельных растворов и реальных промывных вод на электродиализной установке.

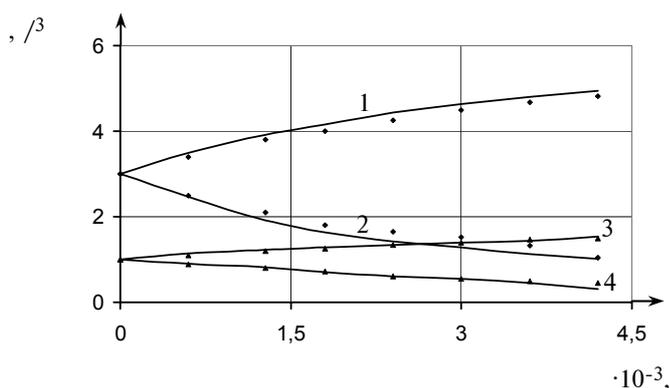
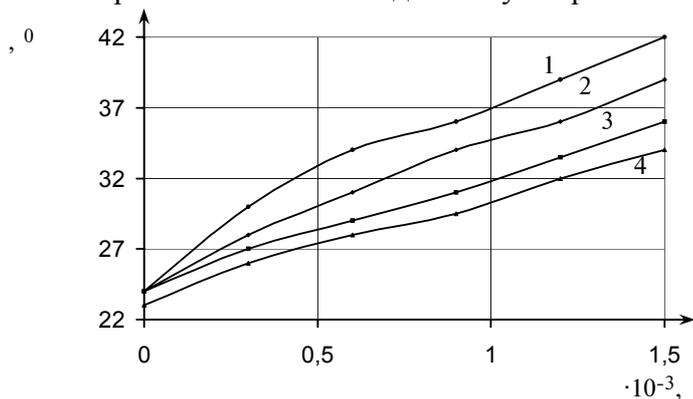


Рис. 6 Изменение концентраций сульфата меди (1, 2) и сульфата цинка (3, 4) при электродиализе двухкомпонентного раствора на выходе из трактов концентрата (1, 3) и диализата (2, 4),  $i=208 \text{ A/m}^2$ .

При изучении разделения модельных растворов получены концентрационные зависимости (рис. 6) характеризующие интенсификацию процесса массопереноса при токах выше предельных. Исследование процесса теплопереноса указывает на участие в процессе переноса тока ионов – продуктов диссоциации воды с их последующей рекомбинацией в камерах концентрата, что сопровождается выделением тепла, и при определенных значениях плотностей тока поток концентрата нагревается сильнее, чем поток диализата (рис.7). Приведены экспериментальные зависимости концентраций, объемов и температур растворов от времени при электродиализе промывных вод, которые подобны зависимостям, полученным для модельных растворов.

**В шестой главе** приведены рекомендации по совершенствованию процесса электродиализа. Было установлено, что селективный перенос ионов электролита сохраняется для электродиализа в запредельных областях плотностей тока. В связи с этим, запредельная область может приниматься для электромембранного процесса как рабочая область тока. Ограничением по величине используемой

плотности тока является разогрев раствора до максимально допустимого значения и возможное уменьшение рН диализата и связанное с этим образование осадка. Деионизация промывных вод до уровня оборотных может быть достигнута при использовании многоступенчатых схем электродиализа.



. 7  $ZnSO_4$  при  $i=416 \text{ A/m}^2$ .

1, 4— концентрата на выходе и входе, 2, 3 – диализата на выходе и входе в пакет.

В приложении приводится программа расчета процессов массо-, тепло- и электропереноса при электродиализе двухкомпонентных растворов с замкнутой циркуляцией. Сравнение результатов расчета по данной программе и полученных экспериментальных данных показано на рис. 6.

## ВЫВОДЫ

1. Проведен анализ процессов массо-, тепло- и электропереноса при электродиализном разделении гальваносток в запредельном режиме. Определены направления экспериментальных исследований.
2. Составлена система уравнений, описывающих массоперенос в диффузионном пограничном слое. В результате решения получено выражение для расчета осмотического потока второго рода в запредельном режиме для двухкомпонентных растворов многовалентных солей.
3. Разработана математическая модель кинетики массо-, тепло- и электропереноса процесса электродиализа в запредельном режиме, описывающая возникающие в этом режиме электроосмотический поток второго рода и выделение теплоты в результате рекомбинации молекул воды.
4. Экспериментально исследованы основные кинетические характеристики массо-, тепло- и электропереноса процесса электродиализа в зависимости от концентрации, температуры, скорости, вида раствора и типа мембраны. Показано, что диффузионная и осмотическая проницаемость мембран, поляризационные явления, выход по току, электропроводность и числа переноса мембран существенно зависят от перечисленных параметров. Получены необходимые для расчетов аппроксимационные соотношения.
5. Проверена адекватность разработанной математической модели массо-, тепло- и электропереноса. Отклонения расчетных данных от экспериментальных по обессоливанию – концентрированию модельных растворов сточных вод гальванопроизводств находятся в пределах точности инженерных расчетов.
6. Экспериментально исследовано электродиализное обессоливание – концентрирование промышленных сточных вод ванн меднения и цинкования. Установлено подобие полученных данных экспериментальным данным модельных растворов, что позволяет рекомендовать разработанную математическую модель для проектных расчетов.
7. На основе проведенных исследований предложены рекомендации по электродиализной очистке сточных вод гальванических производств в запредельном режиме, принятые к реализации на опытном заводе “Тамбоваппарат”.

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$j$  – плотность потока ионов, кг·экв/м<sup>3</sup>·с;  $c$  – концентрация, кг·экв/м<sup>3</sup>;  $i$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  $S$  – площадь мембраны, м<sup>2</sup>;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, м;  $D$  – коэффициент диффузии м<sup>2</sup>/с,  $x$  – текущая координата, м;  $X$  – толщина мембраны, м;  $z$  – заряд иона;  $R$  – универсальная газовая постоянная Дж/моль·К;  $\phi$  – потенциал электрического поля, В;  $\eta$  – выход по току;  $P$ ,  $D_w$ ,  $\beta$  – коэффициенты диффузионной, осмотической и электроосмотической проницаемости, соответственно: м<sup>2</sup>/с, м<sup>3</sup>/с·кг·экв, м<sup>3</sup>/А·с;  $t$  – число переноса;  $T$  – температура, К;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/м<sup>2</sup>·К;  $\alpha$  – удельная электропроводность, См/м;  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $F$  – число Фарадея;  $M$  – молекулярная масса, кг/моль;  $H$  – тепловой эффект образования воды, Дж/моль.

### Надстрочные символы

$N$  –  $N$ -ый компонент;  $A$ ,  $K$  – анионитовая и катионитовая мембрана; ‘,’ – на входе и на выходе камеры;  $\sim$  – среднее значение в камере; - - для мембраны.

### Подстрочные символы

миг – миграционный поток; диф – диффузионный поток; осм – осмотический поток; эо – электроосмотический поток; дис – поток, обусловленный диссоциацией воды; кон – концентрат, диал – диализат;  $l$ ,  $j$  –  $l$ -ый пакет,  $j$ -ая камера;  $v$  – верхняя;  $n$  – нижняя;  $d$  – вода;  $H$ ,  $OH$  – ионы водорода и гидроксила.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Набатова Н.В. \*, Коробов В.Б. Устойчивость ионообменных мембран в растворах гальваностокков // Труды ТГТУ. Вып. 3. -1999.- С. 56-60.
2. Набатова Н.В. \*, Коробов В.Б. Очистка гальваностокков методом электродиализа // Тезисы докл. IV научн. конф. ТГТУ.- 1999.- С. 30.
3. Набатова Н.В. \*, Мукин С.В. Возможности интенсификации процесса электродиализа при очистке гальваностокков // Тезисы докл. V НТК ТГТУ. 2000. С. 61.
4. Набатова Н.В. \*, Мукин С.В. Особенности электродиализа медьсодержащих растворов // Труды ТГТУ. Вып. 6. 2000. С.67-70.
5. Алексеева Н.В., Гребенников М.В., Емельянов А.А., Набатов В.А. Использование электродиализного метода разделения для очистки стоков гальванических производств // Тезисы докл. III Международной научно-практической конференции “Хозяйственно-питьевая и сточные воды: проблемы очистки и использования” ПГУ.- 2001.- С.83-85.
6. Алексеева Н.В. Моделирование нестационарных процессов переноса при электродиализе // Тезисы докл. III Всероссийской научной интернет – конференции “Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках”. Тамбов.- 2001.- С.67 – 69.
7. Вклад ионов диссоциации воды в перенос тока при электродиализе в условиях запредельного режима / Н.В. Алексеева, Ю.А. Костылев, В.И. Коновалов и др. // Вестник ТГТУ. – 2002. – Т. 8, № 2. – С. 219 – 225.

---

\*Набатова Н.В – фамилия Алексеевой Н.В. до заключения брака.

