

**ИССЛЕДОВАНИЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ,
ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН**

*А.И. Минибаяев, А.А. Чичиров, Н.Д. Чичирова, А.Р. Мамлеева
Казанский государственный энергетический университет*

Тепловые электрические станции (ТЭС) являются одним из основных источников высокоминерализованных стоков, оказывающих негативное влияние на экологию водных систем региона. Ядром высокоминерализованных стоков на ТЭС являются водоподготовительные установки (ВПУ), прежде всего установки ионитного обессоливания. В настоящее время на большинстве ТЭС кислые высокоминерализованные стоки с катионитовых фильтров и щелочные высокоминерализованные стоки с анионитовых фильтров ВПУ взаимно нейтрализуют и конечный высокоминерализованный сток сбрасывают.

Практикуемый в ряде стран способ утилизации высокоминерализованных стоков упариванием с захоронением твердых солей нельзя назвать удачными, так как при этом способе безвозвратно теряются все ценные химические компоненты стоков [1].

В решении проблемы представляет интерес использование электродиализного концентрирования стоков, до их нейтрализации до уровня, пригодного для повторного использования в цикле ТЭС. При этом особый интерес представляют щелочные стоки ВПУ, поскольку они не содержат ионов жесткости, а сама щелочь – дорогостоящий реагент [2].

Процесс электродиализного концентрирования достаточно хорошо изучен, поэтому задачи работы включали проверку работоспособности с использованием перспективных электромембранных аппаратов и мембран. В качестве электромембранных аппаратов использовали аппараты линейки ЭМА производства JSC «MembraninesTechnologijos LT» отличающихся надежностью работы в концентрированных растворах при высокой токовой нагрузке. В качестве мембран использовали ионселективные катионо- и анионообменные мембраны IONSEP-НС/МС предназначенные для работы со сточными водами.

Поток соли через мембранную пару (j_s) при проведении экспериментов определяли двумя методиками [3, 4, 5].

По первому методу потоки определяли по изменению концентрации соли в циркуляционных накопительных емкостях (Δc_d – для емкости диализата, Δc_k – для емкости концентрата):

$$j_s = \frac{\Delta c_d \cdot V_d}{s \cdot \tau}, \quad (1)$$

где V_d – объем емкости диализата.

По второму методу поток определяется по изменению концентрации соли внутри аппаратов между входом и выходом:

$$j_s = \frac{\Delta c_d \cdot v}{s \cdot \tau}, \quad (2)$$

где v – скорость потока, $\frac{\text{м}^3}{\text{с}}$,

$$\frac{j_s}{\Delta c} = -P_s + \frac{\eta}{F} \cdot \frac{i}{\Delta c}, \quad (3)$$

где Δc – градиент концентрации между концентратом и дилуатом, $\frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$;

P_s – коэффициент диффузионной и осмотической проницаемости соли, $\frac{\text{м}}{\text{с}}$;

η – выход по току, $\frac{\text{моль}}{\text{Ф}}$.

Полученные экспериментальные результаты обрабатывались в рамках модели электродиализного концентрирования. Согласно модели, поток соли и воды через мембрану складываются из диффузии осмотических и электромембранных потоков:

$$j_s = -P_s(c_k - c_d) + \eta \frac{1}{F},$$

$$j_w = P_w(c_k - c_d) + t_w \frac{1}{F},$$

где j_w и j_s – соответственно потоки соли и воды в камеры концентрирования;

$P_s = P_s^a + P_s^k$, $P_w = P_w^a + P_w^k$ – диффузионная и осмотическая проницаемость мембранной пары соответственно;

$t_w = t_w^a + t_w^k$ – число переноса воды через мембранную пару;

$\eta = 1 - t_w^a - t_w^k$ – выход по току для переноса катионов (к) и анионов (а);

c_k и c_d – концентрация соли в камерах концентрирования и обессоливания, соответственно.

В модели предполагалось, что в концентрированных растворах электроосмотический перенос свободной воды пренебрежимо мал (вода переносится преимущественно в составе гидратных оболочек ионов). Поэтому число переноса воды представлялось в виде $t_w = t_w^a + t_w^k = h\eta$, где h – число гидратации соли. В этом приближении уравнение для потока воды можно записать в виде:

$$j_w = P_w(c_k - c_d) + h\eta \frac{1}{F},$$

Все четыре феноменологических параметра модели: P_s , P_w , η и h можно определить путем линеаризации уравнений (2) и (3), делением их правых и левых частей на $(c_k - c_d) = \Delta c$:

$$\frac{j_s}{\Delta c} = -P_s(c_k - c_d) + \frac{\eta}{F} \frac{i}{\Delta c},$$

$$\frac{j_w}{\Delta c} = -P_w(c_k - c_d) + \frac{\epsilon_w}{F} \frac{i}{\Delta c}.$$

Экспериментальные данные с использованием метода наименьших квадратов обрабатывали в координатах $\frac{j_s}{\Delta c} - \frac{i}{\Delta c}$ и $\frac{j_w}{\Delta c} - \frac{i}{\Delta c}$ для определения транспортных характеристик мембранной пары. На рис. 1–3 представлены результаты проведенных экспериментов.

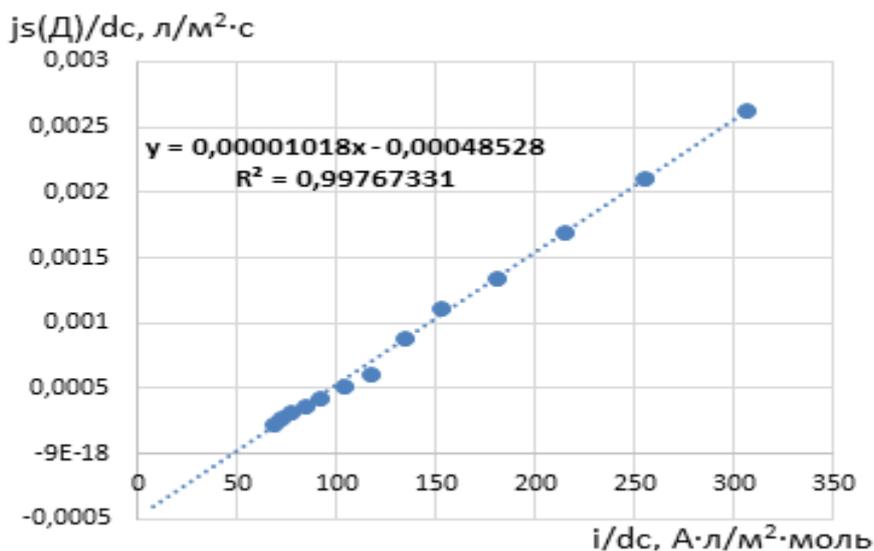


Рисунок 1 – Зависимость потока соли через мембранную пару от плотности тока

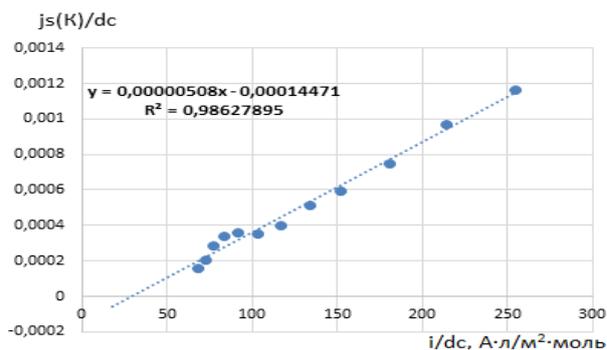


Рисунок 2 – Поток соли из концентрата

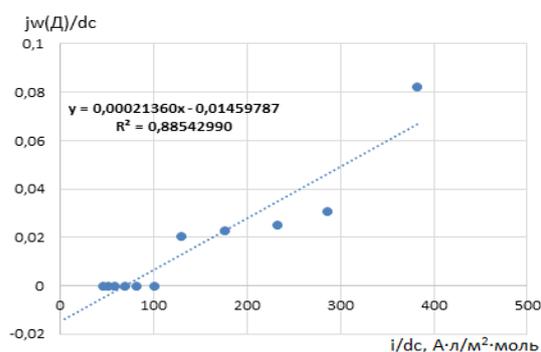


Рисунок 3 – Поток воды из дилюата

Характеристики массообменных процессов при концентрировании модельных растворов на каскаде из двух ЭМА

N	$\vartheta_{д}$, л/ч	$\vartheta_{к}$, л/ч	P_s (д), кг/м ² ·ч	η_s (д)	P_w , л/м ² ·ч	η_w (д)	h, МОЛЬ/МОЛЬ	$\frac{\Delta M_w}{\Delta M_s}$, МОЛЬ/МОЛЬ
1	2000	2000	1,40	0,907	25,38	8,45		6,4
2	6000	6000	1,595	0,704		3,5		17,8
3	4000	4000	0,91	0,75		9,65		17,5
4	3000	3000	0,67 0,936 (к)	0,59 0,715 (к)	17,9	10,61	14,84	14,2
5	5000	5000	0,72 1,47 (к)	0,675 0,75 (к)		≈ 9,16	12,2 (к)	18,2
6	1000	1000	1,44	0,933	14,9	5,45	5,84	12,9
7	2000	1000	1,44	1,022	52,56	20,61	20,2	19,2
8	1000	600	0,03	0,982	55,44	14,57	14,8	11,2

В таблице 1 приведены результаты работы каскада двух аппаратов ЭМА-400/2 при концентрировании модельного раствора хлорида натрия.

Масса перешедшей соли из диализата в концентрат:

$$\frac{(C_{с,д}^1 - C_{с,д}^2)}{1000} \cdot V_{д}, \text{ кг},$$

$$j_s = \frac{\Delta C_{с,д} \cdot V}{S \cdot \tau}, \frac{\text{кг}}{\text{с}}.$$

Эффективность процесса:

$$\frac{V_{д} \cdot (c^{1д} - c^{2д})}{57,5 \cdot (Q_1 + Q_2)} \frac{\text{МОЛЬ}}{F},$$

где $Q_1 = \frac{(I_1 + I_2) \cdot (\tau_2 - \tau_1)}{2 \cdot \text{к.в.}}$, а Π_1 – число камер по I тракту, 200 шт.

Поток соли через мембранную пару:

$$j_s = \frac{\Delta C_{с,д} \cdot V_{д}}{\Delta \tau \cdot 57,5 \frac{\text{г}}{\text{МОЛЬ}} \cdot 3600 \text{ с} \cdot 0,08 \text{ м}^2 \cdot 15 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2 \cdot \text{с}}}$$

Градиент:

$$\Delta C_{к/д} = \frac{C_{к/ср} - C_{д/ср}}{\frac{C_{к1} + C_{к2}}{2} - \frac{C_{д1} + C_{д2}}{2}}$$

Перенос воды:

$$J_w = \frac{\Delta M_{w,g}}{\Delta t \cdot 18 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 3600 \frac{\text{с}}{\text{час}} \cdot 0,08 \text{ м}^2 \cdot 15' \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}}$$

В ходе данной работы проведены теоретические и экспериментальные исследования массообменных процессов, протекающих при регенерации ионоселективных анионо- и катионообменных мембран высокоминерализованными растворами сложного состава.

Получены зависимости влияния потока соли через мембранную пару в зависимости от плотности тока. Данные исследования затрагивали поток воды из дилуата и поток соли из концентрата.

Данные исследования позволили выявить закономерности электромембранной переработки вод с различной степенью минерализации. Полученные результаты были учтены при выборе ионоселективных анионо- и катионообменных мембран для электромембранного аппарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством образования и науки РФ прикладных научных исследований и экспериментальных разработок в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы». (Соглашение № 14.577.21.0238 от 03.10.2016 г., этап 2). Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57716X0238.

Список использованных источников

1. Королев А.Г. Ресурсосберегающая технология утилизации продувочной воды испарителей водоподготовительной установки ТЭС на базе электромембранных модулей: диссертация ... кандидата технических наук. Казан. гос. энергет. ун-т. – Казань, 2013.
2. Вафин Т.Ф. Разработка электромембранных методов утилизации высокоминерализованных жидких щелочных отходов ТЭС: диссертация ... кандидата технических наук. Казан. гос. энергет. ун-т. – Казань, 2013.
3. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. // Электрохимия, 1988. – Т.24. – №6. – С. 744.
4. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. – М.: Наука, 1996. – 393 с.
5. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами. // Электрохимия, 2010. – Т.46. – №9. – С. 1044-1051.