

УДК 66.081.6

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ БАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

© 2024 г. К. В. Шестаков*, С. И. Лазарев, М. С. Гессен, Д. С. Лазарев, Н. Н. Игнатов

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

* e-mail: kostyanshestakov@mail.ru

Поступила в редакцию 03.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 29.01.2024 г.

В работе предложен метод оптимизации одновременно для двух функций максимального удельного потока растворителя $J_{v \max}$ (водопроницаемости) и минимальной концентрационной поляризации $\theta_{\min}$ с помощью комплексного критерия Φ и критериальных и функциональных ограничений, позволяющий определить значения $J_{v \max}$ и $\theta_{\min}$ в зависимости от наложения электрического тока и коэффициентов гидравлической проницаемости растворителя. Выражения для оптимизации функций удельного потока растворителя J_v и концентрационной поляризации θ представлены в аналитическом виде без учета поправочных эмпирических коэффициентов, что позволяет упростить процесс оптимизации. Максимальные расхождения между значениями J_v , полученными аналитически и экспериментально, не превышают 3%, а для $\theta_{\min}$ – 2%.

Ключевые слова: концентрационная поляризация, мембрана, разделение, теоретический расчет, оптимизация

DOI: 10.31857/S0040357124010097, EDN: ZCIFYU

ВВЕДЕНИЕ

В химической промышленности можно встретить широкий спектр электрохимических процессов, в результате которых образуется большое количество промышленных растворов и сточных вод [1–4]. Их очистка имеет огромное значение для сохранения окружающей среды и здоровья человека, так как недостаточно очищенные сточные воды содержат токсичные вещества, которые могут негативно влиять на водные экосистемы и вызывать различные заболевания у людей.

Среди множества методов очистки промышленных растворов и сточных вод большое значение в настоящее время занимают электромембранные методы очистки, концентрирования и извлечения ионов из растворов [5–7]. Электрохимические мембранные процессы очистки промышленных растворов имеют свои достоинства и обладают недостатками. Негативным явлением, влияющим на процесс миграции ионов и проникание растворителя через ионизированные мембраны, является концентрационная поляризация (КП), представляющая собой слой концентрации ионов, образующихся на активном (рабочем) слое мембраны с течением времени [8, 9]. С тече-

нием времени этот слой увеличивается, и происходит рост градиента потенциала ΔE и трансмембранного давления ΔP при постоянной удельной производительности. Таким образом, расход фильтрующего продукта через полупроницаемую мембрану зависит от электростатического и гидродинамического сопротивления мембраны трансмембранному давлению и толщины слоя осадка, возникшего за счет концентрационной поляризации:

$$J = f(\Delta E, \Delta P),$$

$$\Delta P(\tau) = f(\delta),$$

$$\Delta E(\tau) = f(\delta).$$

Вопросы теоретического характера, затрагивающие поляризационные явления, рассмотрены автором в работе [10], где приведено математическое описание электромасопереноса в ионнообменной мембране, основанное на представлении о гидродинамической теории электролитов. Это математическое описание учитывает различие в подвижности и зарядных числах ионов электролита, селективные свойства мембран по отношению к ионам многокомпонентных растворов и пограничные условия формируемого слоя на

поверхности ионообменной мембраны. В работе [11] автором рассмотрена математическая модель концентрационной поляризации ионообменных мембран при электродиализе в ламинарном режиме. Данная модель описывает случай низкой концентрационной поляризации и позволяет получить количественную оценку поляризационного состояния в начальных участках каналов электродиализатора. Авторами работы [12] проанализировали осложнения процесса электродиализа, связанные с возникновением концентрационной поляризации. Анализ поляризационных характеристик электромембранных систем свидетельствует о преимуществах системы с вращающимся мембранным диском. Показано, что в процессе поляризации гетерогенные мембраны значительно ухудшают свои электрохимические характеристики, тогда как свойства гомогенных перфторированных сульфокатионитовых мембран остаются практически неизменными. Авторами работы [13] для снижения концентрационной поляризации разработан новый высокоэффективный безреагентный способ очистки воды от гидроксокомплексов тяжелых металлов электромикрофильтрацией на трубчатой титановой мембране, являющейся катодом. Показано, что при расположении анода снаружи трубки, плотности тока 37.3–74.6 А/м², трансмембранном давлении 0.1 МПа и рН пермеата 11–12 коэффициент задержания этих соединений достигает 99.7% при удельной производительности около 0.15 м³/(м²·ч). Автором работы [14] исследовано влияние точности и эффективности граничных условий первого и второго родов (условия Дирихле и Неймана) на концентрацию противоионов у поверхности ионоселективных мембран. Представлено сравнение производительности вычислений для различных граничных условий. Показано, что применение условия второго рода позволяет значительно сократить количество элементов вычислительной сетки и повысить производительность вычислений математической модели массопереноса в мембранных системах с учетом электроконвекции и вынужденного течения.

Исследования, проведенные в работе [15], позволили авторам адаптировать к электромембранным системам с замедленным протеканием химической реакции теорию вращающегося дискового электрода, развитую В. Г. Левичем. Показано, что тип кинетики в электромембранных системах с замедленной предшествующей гомогенной химической реакцией имеет предельные случаи, когда процесс контролируется химической реакцией или электродиффузией. Получена приближенная формула для оценки величины предельного кинетического тока реакции. Рассчитаны профили концентраций ионов и ско-

рость реакции в диффузионном слое. Авторами работы [16] определены основные параметры электромембранного процесса извлечения ионов кадмия из сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с высокими эксплуатационными характеристиками и ванны промывки кадмированных деталей в непроточной воде (ванны улавливания). Показано, что степень извлечения в стационарных условиях составляет около 99%, что соответствует значениям, полученным с другими сульфатно-аммонийными электролитами кадмирования, и позволяет рекомендовать исследуемый электролит для использования в промышленности. В работе [17] авторами предложен усовершенствованный подход к определению кинетических характеристик электрохимического баромембранного разделения растворов, основанный на фрикционной теории Шпиглера с учетом суммарного воздействия химического и электрохимического потенциалов. На примере процесса электрохимического баромембранного разделения водных растворов CuSO₄, Ni(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃ с концентрациями 1×10^{-2} , 2×10^{-3} и 1×10^{-5} моль/л соответственно, с помощью мембран МГА-95 и МГА-100 получены численные величины фрикционных коэффициентов взаимодействия систем растворитель–мембрана f_{om} , растворенное вещество (катионы)–мембрана f_{+m} , растворенное вещество (катионы)–растворитель f_{+o} , а также найдены эмпирические коэффициенты для определения аппроксимирующих кривых.

Проведенный анализ работ [5–17] по влиянию концентрационной поляризации на эффективность электромембранной очистки промышленных растворов позволил оценить влияние поляризационных явлений и диффузии растворенных веществ на эффективность электрохимической баромембранной очистки разделения растворов, содержащих ионы веществ. Поэтому целью данной работы явилось теоретическое обоснование значений концентрационной поляризации у поверхности мембран МГА-95 и ОПМН-П в электрогиперфильтрационных и электронанофильтрационных процессах очистки промышленных растворов соответственно.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для раствора с исходной концентрацией C_{in} и допустимой концентрацией пермеата $[C_{per}]$ с диапазоном наложения электрического тока i требуется определить оптимальные соотношения равновесного Re и неравновесного Re — коэффициента, учитывающего концентрационную поляризацию, чтобы обеспечить максимальную проницаемость $J_{v \max}$

и минимизировать уровень концентрационной поляризации $\theta_{\min}$, тем самым удовлетворить ряду функциональных и критериальных ограничений, указанных далее и связанных с заданным трансмембранным давлением $\Delta P_{\max}$.

При этом критерии количества (проницаемости) J_v и качества θ выразить через параметры степени концентрирования раствора $K = C_f/C_{in}$, температуры T/T_0 , плотности тока i , выхода по току η , коэффициента задержания R и коэффициента $K_0 = J_v/K_m$, учитывающего концентрационную поляризацию, и объединить их в общий комплексный критерий:

$$\Phi = \alpha_1 J_{v \max} - \alpha_2 \theta_{\min} \rightarrow \max, \quad (1)$$

где α_1 и α_2 – весовые коэффициенты, $\alpha_i \geq 0$ ($i = 1, 2$) изменяются от 0 до 1 ($0 \leq \alpha_i \leq 1$).

Критериальные ограничения:

$$J_{v \min} \leq J_v \leq J_{v \max}; \theta_{\min} \leq \theta \leq \theta_{\max}. \quad (2)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{\min} \leq i \leq i_{\max}; R_{\min} \leq R \leq R_{\max}; \\ K_{0 \min} \leq K_0 \leq K_{0 \max}. \quad (3)$$

Задаваясь значениями α_1 и α_2 в диапазоне от 0 до 1, можно получить варианты оптимизационных значений Φ , в зависимости от важности значений J_v и θ . Области поиска значений i по критерию Φ показаны на рис. 1.

На основе дальнейшей проработки результатов, полученных в работах [18, 19], посвященных исследованию КП, была предложена новая формула, позволяющая представить аналитические выражения (1)–(3) для удельной проницаемости, концентрационной поляризации, критериальных и функциональных ограничений в развернутом виде:

$$\Phi = \alpha_1 \left[\alpha_0 \Delta P \frac{C_f T}{C_{in} T_0} \pm P_{eos} i \eta \right] \left(1 - K^{-\frac{1}{R}} \right) - \\ - \alpha_2 e^{J_v / K_m} \left[R + (1 - R) e^{J_v / K_m} \right] \rightarrow \max. \quad (4)$$

Критериальные ограничения:

$$J_{v \min} \leq J_v \leq J_{v \max}; \theta_{\min} \leq \theta \leq \theta_{\max}. \quad (5)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{\min} \leq i \leq i_{\max}; R_{\min} \leq R \leq R_{\max}; \\ \frac{J_{v \min}}{K_m} \leq \frac{J_v}{K_m} \leq \frac{J_{v \max}}{K_m}, \quad (6)$$

где α_0 – коэффициент гидравлической проницаемости по воде, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с Па})$; P_{eos} – коэффициент электроосмотической проницаемости, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с А})$ [20]; C_f, C_{in} – концентрации растворенного вещества в конечном и исходном растворах, мг/л ; ΔP – рабочее трансмембранное давление, МПа ; T – температура раствора, К ; T_0 – начальная тем-

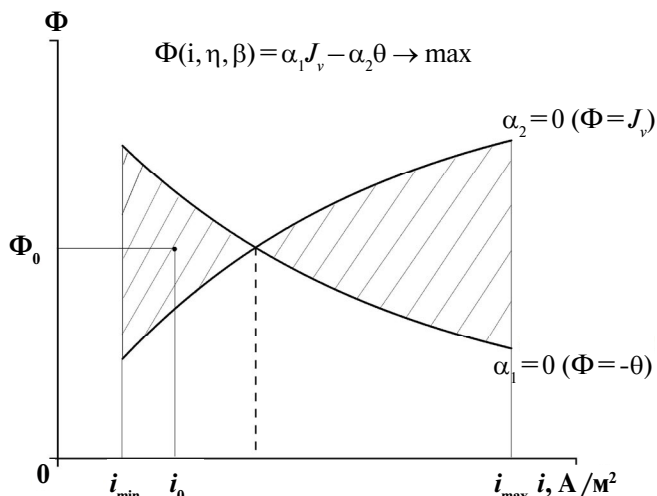


Рис. 1. Зависимость комплексного критерия от плотности тока.

пература, равная 293 К; i – плотность тока, А/м^2 ; η – выход по току; R – коэффициент задержания мембраны; J_v – удельный поток растворителя, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$; K_m – коэффициент массоотдачи растворенного вещества, м/с [21].

Ввиду наличия в электрогиперфильтрационном аппарате двух мембран – прианодной (A) и прикатодной (K), выражения (4)–(6) примут следующий вид.

Для прикатодной мембраны:

$$\Phi^K = \alpha_1 \left[\alpha_0 \Delta P \frac{C_f T}{C_{in} T_0} \pm P_{eos}^K i \eta \right] \times \\ \times \left(1 - K^{-\frac{1}{R^K}} \right) - \alpha_2 e^{J_v^K / K_m^K} \times \\ \times \left[R^K + (1 - R^K) e^{J_v^K / K_m^K} \right] \rightarrow \max. \quad (7)$$

Критериальные ограничения:

$$J_{v \min}^K \leq J_v^K \leq J_{v \max}^K; \theta_{\min}^K \leq \theta^K \leq \theta_{\max}^K. \quad (8)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{\min}^K \leq i^K \leq i_{\max}^K; R_{\min}^K \leq R^K \leq R_{\max}^K; \\ \frac{J_{v \min}^K}{K_m^K} \leq \frac{J_v^K}{K_m^K} \leq \frac{J_{v \max}^K}{K_m^K}. \quad (9)$$

Для прианодной мембраны:

$$\Phi^A = \alpha_1 \left[\alpha_0 \Delta P \frac{C_f T}{C_{in} T_0} \pm P_{eos}^A i \eta \right] \times \\ \times \left(1 - K^{-\frac{1}{R^A}} \right) - \alpha_2 e^{J_v^A / K_m^A} \times \\ \times \left[R^A + (1 - R^A) e^{J_v^A / K_m^A} \right] \rightarrow \max. \quad (10)$$

Критериальные ограничения:

$$J_{vmin}^A \leq J_v^A \leq J_{vmax}^A; \theta_{min}^A \leq \theta^A \leq \theta_{max}^A. \quad (11)$$

Функциональные ограничения:

$$i_{min}^A \leq i^A \leq i_{max}^A; R_{min}^A \leq R^A \leq R_{max}^A; \\ \frac{J_{vmin}^A}{K_m} \leq \frac{J_v^A}{K_m} \leq \frac{J_{vmax}^A}{K_m}. \quad (12)$$

Следует отметить, что достоинство приведенных выражений (7) и (10) состоит в том, что они в основном представлены в аналитическом виде без наличия эмпирических коэффициентов, что облегчает процесс оптимизации параметров в процессе исследования функционала Φ [22].

Далее на основании полученных данных для мембран может быть рассчитано время работы мембраны и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации.

При расчете времени работы мембраны применительно к каналам малой длины ($l \leq 0.13$ м) использовалась следующая формула:

$$\tau = \frac{(\theta - 1)^2}{2Pe v^2} \text{ (безразмерная величина)}, \quad (13)$$

где Pe – критерий Пекле; v – коэффициент, характеризующий отношение между значениями коэффициента кинетической вязкости в самом канале и на входе в канал.

Время выхода на стационарный режим:

$$\tau_{st} = \frac{\tau h}{u}, \quad (14)$$

где h – высота плоского канала, м; u – скорость продольного потока в плоском канале, м/с.

Время от начала процесса разделения до достижения максимально допустимого значения $[\theta]_{max}$, требующего начать регенерацию мембран, рассчитывается следующим образом:

$$\tau_{n.r} = \tau_{st} \frac{l}{\bar{\delta}}, \quad (15)$$

где $\bar{\delta}$ – толщина диффузионного слоя в м.

Толщина диффузионного слоя $\bar{\delta}$ находится по формуле:

$$\bar{\delta} = \frac{\ln[\theta]_{max}^K}{Pe v} h. \quad (16)$$

Количество отфильтрованной жидкости для одной мембраны высчитывается следующим образом:

$$V_{p.c} = a l J_v \tau_{n.r}, \quad (17)$$

где a – ширина плоского канала, м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для примера расчета по предлагаемой методике были взяты процессы электрогиперфильтрационного и электронанофильтрационного разделения раствора сульфата меди CuSO_4 с применением обратноосмотической и нанофильтрационной мембран МГА-95 и ОПМН-П соответственно. Паспортные характеристики мембран представлены в табл. 1 [23, 24].

Используемые для проведения процесса оптимизации и представленные в табл. 2 рабочие параметры, включая исходную концентрацию раствора, трансмембранное давление, общий объем исходного раствора, конечную концентрацию в ретентате, степень концентрирования, максимальную температуру раствора и др., а также ограничения были подобраны с учетом ранее проведенных экспериментальных исследований, опубликованных в работах [23, 25].

В соответствии с исходными данными расчета, ограничения комплексного критерия для прикатодной и прианодной мембран МГА-95 были следующими:

$$30 \leq i^K \leq 60; 0.917 \leq R^K \leq 0.944; \\ 4.074 \times 10^{-6} \leq J_v^K \leq 4.31 \times 10^{-6}; \\ 30 \leq i^A \leq 60; 0.934 \leq R^A \leq 0.961; \\ 3.928 \times 10^{-6} \leq J_v^A \leq 4.194 \times 10^{-6}; \\ 0 \leq \alpha_i \leq 1 (i = 1, 2).$$

Аналогично для мембраны ОПМН-П ограничения комплексного критерия были выбраны следующими:

$$30 \leq i^K \leq 60; 0.638 \leq R^K \leq 0.666; \\ 14.04 \times 10^{-6} \leq J_v^K \leq 16.01 \times 10^{-6}; \\ 30 \leq i^A \leq 60; 0.639 \leq R^A \leq 0.698; \\ 14.12 \times 10^{-6} \leq J_v^A \leq 14.48 \times 10^{-6}; \\ 0 \leq \alpha_i \leq 1 (i = 1, 2).$$

Таблица 1. Паспортные характеристики мембран

Мембрана	МГА-95	ОПМН-П
Рабочее давление, МПа	5.0	1.6
Проницаемость по воде (при $T=298$ К), $\text{м}^3/(\text{м}^2 \text{ с})$	1.11×10^{-5}	2.78×10^{-5}
Селективность по 0.15% NaCl	не менее 0.95	не менее 0.55
Максимально допустимая температура, °С	50	45

Таблица 2. Значения параметров для расчета

Марка	Тип	ΔP , МПа	C_{in} , мг/л	C_p , мг/л	$P_{eos} \times 10^9$, м/(А с)	i , А/м²	K	R	$J_v \times 10^6$, м³ (м² с)	V_{per} , л
МГА-95	К	4	160	166.939	13.580	30	1.04337	0.944	4.074	0.246
				166.974	10.385	40	1.04359	0.929	4.154	0.251
				166.980	8.506	50	1.04363	0.920	4.253	0.257
				166.982	7.193	60	1.04364	0.917	4.316	0.261
	А			166.939	13.981	30	1.04337	0.934	4.194	0.254
				166.974	10.256	40	1.04359	0.940	4.102	0.248
				166.980	8.059	50	1.04363	0.947	4.030	0.244
				166.982	6.548	60	1.04364	0.961	3.929	0.238
ОПМН-П	К	2	30	35.086	46.800	30	1.16953	0.666	14.040	0.849
				35.156	36.550	40	1.17187	0.654	14.620	0.884
				35.355	30.840	50	1.17850	0.642	15.420	0.933
				35.482	26.833	60	1.18273	0.638	16.100	0.974
	А			35.086	48.267	30	1.16953	0.639	14.480	0.876
				35.156	36.050	40	1.17187	0.658	14.420	0.872
				35.355	28.620	50	1.17850	0.685	14.310	0.865
				35.482	23.533	60	1.18273	0.698	14.120	0.854
Марка	Тип	α_0 , м/(с МПа)	β , м/с	D , м²/с	u , м/с	T , К	T_0 , К	η	V_0 , л	h , м
МГА-95	К	2.058×10^{-5}	1.6×10^{-5}	1.44×10^{-11}	0.25	318	293	0,85	5	0.0005
	А									
ОПМН-П	К	2.644×10^{-5}	3.7×10^{-5}	3.70×10^{-10}	0.2					
	А									

На основании проведенных исследований комплексных критериев Φ^A и Φ^K при разных значениях α_i ($0 \leq \alpha_i \leq 1$, при $i = 1, 2$) для обеих типов мембран было установлено, что составляющие функции комплексного критерия $J_v^K u \theta^K, J_v^A u \theta^A$, в зависимости от наложения электрического тока i в интервалах $30 \leq i \leq 60$, имеют монотонно возрастающую (для прикатодной мембраны) и монотонно убывающую (для прианодной мембраны) зависимость без наличия экстремумов (max или min) внутри интервала. Из этого следует, что максимальные и минимальные значения составляющих комплексного критерия Φ , соответственно, для удельной производительности $J_v^K u J_v^A$ и концентрационной поляризации $\theta^K u \theta^A$ определены при значениях плотности тока 60 и 30 А/м², являющихся граничными в диапазоне значений i .

Зависимости составляющих комплексного критерия Φ в виде функций J_v^K, J_v^A при $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = 0$ и θ^K, θ^A при $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = 1$ для мембраны МГА-95 приведены на рис. 2 и 3 соответственно.

Согласно представленным выше результатам, при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$ максимальные значения $J_v^K u J_v^A$ для прикатодной и прианодной мембраны равняются 4.258×10^{-6} м³/(м² с) при $i = 60$ А/м² и 4.128×10^{-6} м³/(м² с) – при $i = 30$ А/м² соответственно. Отклонение теоретически рассчитанных значений от экспериментальных в исследуемом интервале плотностей электрического тока для прикатодной мембраны не превышает 1.5%, а для прианодной – 3%.

Максимальные значения КП на прикатодной и прианодной мембране составляют, соответственно, 1.356 (при $i = 60$ А/м²) и 1.338 (при $i = 30$ А/м²). Теоретические данные, полученные по предлагаемой в настоящей работе методике, сравнивались с данными, рассчитанными по общеизвестному методу экспериментального определения КП у поверхности мембраны, согласно которому получаемое значение КП равно отношению концентрации растворенного вещества у поверхности мембраны к концентрации в растворе (эти данные указаны на рис. 3 как экспериментальные), с последующим расчетом θ [26].

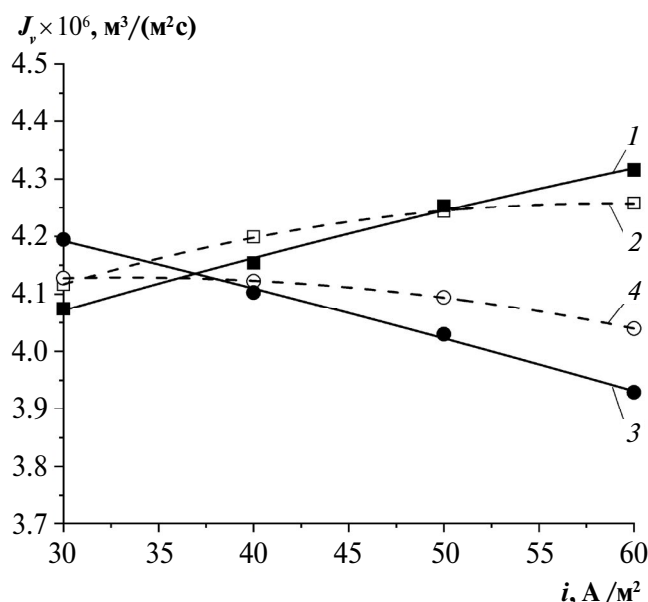


Рис. 2. Зависимость функции J_v^A, J_v^K от плотности тока при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 обратноосмотической мембраны МГА-95 (сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — расчет).

Расхождение рассчитанных и эмпирических значений для прикатодной мембраны не превышает 1.5%, для прианодной — не более 1.2%.

Близость значений θ для прианодной и прикатодной мембран говорит о том, что на поверхности отработанных образцов обеих мембран после проведения электрогиперфильтрационного разделения при трансмембранном давлении

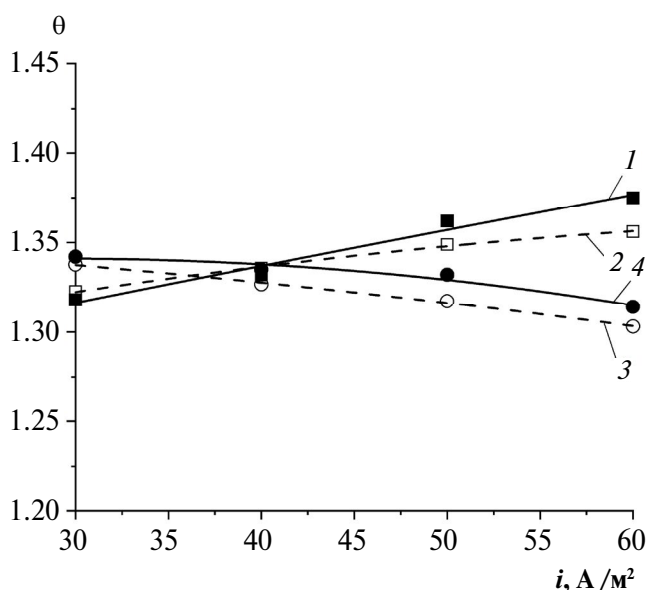


Рис. 3. Зависимость функции θ^A и θ^K от плотности тока при $\alpha_1 = 0$ и $\alpha_2 = 1$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 обратноосмотической мембраны МГА-95 (сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — расчет).

$\Delta P = 4$ МПа и плотности тока $i = 60 \text{ A}/\text{м}^2$ образовался налет почти одинаковой интенсивности и цвета.

Для мембраны ОПМН-П зависимости составляющих комплексного критерия Φ в виде функций J_v^A, J_v^K при $\alpha_1 = 1, \alpha_2 = 0$ и θ^A, θ^K при $\alpha_1 = 0, \alpha_2 = 1$ представлены на рис. 4 и 5 соответственно.

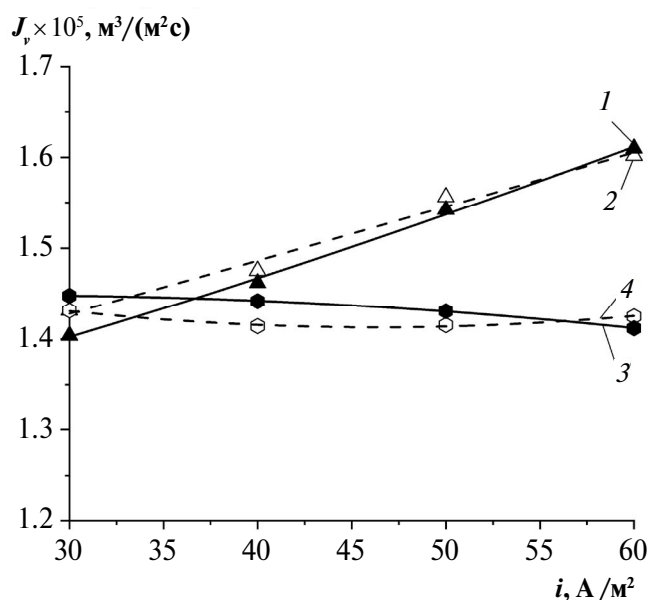


Рис. 4. Зависимость функции J_v^A, J_v^K от плотности тока при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 нанофильтрационной мембраны ОПМН-П (сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — расчет).

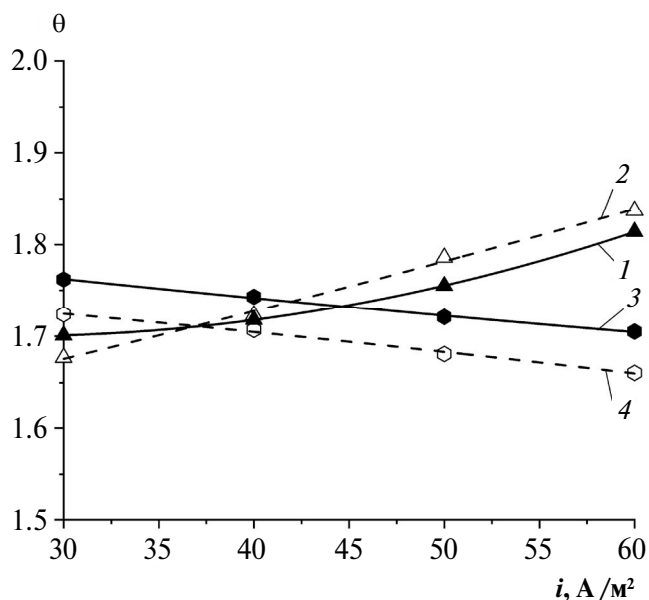


Рис. 5. Зависимость функции θ^A и θ^K от плотности тока при $\alpha_1 = 0$ и $\alpha_2 = 1$ для прикатодной 1, 2 и прианодной 3, 4 нанофильтрационной мембраны ОПМН-П (сплошная линия — эксперимент, пунктирная линия — расчет).

Анализ полученных данных позволил установить, что для прикатодной и прианодной мембран ОПМН-П, как и в случае исследования мембраны МГА-95 (при $\alpha_1 = 1$ и $\alpha_2 = 0$), максимальные значения J_v^K и J_v^A равняются 1.602×10^{-5} и 1.448×10^{-5} м³/(м² с) при i , равной 60 и 30 А/м² соответственно. В данном случае также наблюдалась хорошая корреляция экспериментальных и рассчитанных значений. Расхождение теоретических и экспериментальных значений не превышало 2% для прикатодной и прианодной мембран.

При этих плотностях тока получены и максимальные значения θ на прикатодной и прианодной мембранах — 1.837 и 1.762 соответственно. Отклонение рассчитанных и условно экспериментальных значений для прикатодной мембраны не превышает 1.7%, для прианодной — 2%.

Разница рассчитанных значений θ для прианодной и прикатодной мембран ОПМН-П различалась больше, по сравнению с мембраной МГА-95. Эта разница наглядно подтвердилась отличием цветовой окраски поверхности отработанных образцов обеих мембран после проведения процесса разделения при трансмембранном давлении $\Delta P = 2$ МПа и плотности тока $i = 60$ А/м².

Для расчета времени работы мембраны МГА-95 и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации в формулах (13)–(15) было использовано максимальное значение КП ($[\theta]_{\max}^K = 1.356$).

$$Pe = \frac{uh}{D} = \frac{0.250.5 \times 10^{-3}}{0.144 \times 10^{-10}} = 0.86806 \times 10^7;$$

$$v = \frac{J_v}{u} = \frac{4.316 \times 10^{-6}}{0.25} = 17.264 \times 10^{-6};$$

$$\bar{\delta} = \frac{\ln[\theta]_{\max}^K}{Pe v} h = \frac{\ln 1.356}{0.86806 \times 10^7 17.264 \times 10^{-6}} 0.5 \times 10^{-3} = 0.01016 \times 10^{-4} = \text{м};$$

$$\tau = \frac{(1.356 - 1)^2}{20.86806 \times 10^7 (17.264 \times 10^{-6})^2} = 24.493;$$

$$\tau_{cm} = \frac{24.4930.5 \times 10^{-3}}{0.25} = 0.049 \text{ с}$$

$$\tau_{n,r} = 0.049 \frac{0.13}{0.01016 \times 10^{-4}} = 6.270 \times 10^3 \text{ с} = 1.742 \text{ ч.}$$

Количество отфильтрованной жидкости для одной мембраны:

$$V_{p.c} = a l J_v \tau_{n,r} = 0.06 0.13 4.316 \times 10^{-6} 6.270 \times 10^3 = 0.211 \text{ л.}$$

Для мембраны ОПМН-П расчет времени работы и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации производился при максимальном значении КП ($[\theta]_{\max}^K = 1.837$). Все рассчитываемые параметры получены со следующими значениями:

$$Pe = \frac{uh}{D} = \frac{0.2 0.5 \times 10^{-3}}{3.7 \times 10^{-10}} = 0.27027 \times 10^6;$$

$$v = \frac{J_v}{u} = \frac{1.61 \times 10^{-5}}{0.2} = 8.05 \times 10^{-5};$$

$$\bar{\delta} = \frac{\ln[\theta]_{\max}^K}{Pe v} h = \frac{\ln 1.837}{0.27027 \times 10^6 8.05 \times 10^{-5}} \times 0.5 \times 10^{-3} = 0.13976 \times 10^{-4} \text{ м};$$

$$\tau = \frac{(1.837 - 1)^2}{2 0.27 \times 10^6 (8.05 \times 10^{-5})^2} = 36,181;$$

$$\tau_{st} = \frac{250.6450.5 \times 10^{-3}}{0.2} = 0.09 \text{ с};$$

$$\tau_{n,r} = 0.09 \frac{0.13}{0.13976 \times 10^{-4}} = 8.414 \times 10^2 \text{ с} = 0.234 \text{ ч.}$$

Количество отфильтрованной жидкости для одной мембраны:

$$V_{p.c} = a l J_v \tau_{n,r} = 0.06 0.13 1.61 \times 10^{-5} 8.414 \times 10^2 = 0.011 \times 10^{-2} \text{ л.}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод оптимизации одновременно для двух функций максимальной проницаемости (удельного выходного потока $J_{v \max}$) и минимальной концентрационной поляризации $\theta_{\min}$ с помощью комплексного критерия Φ и критериальных и функциональных ограничений, позволяющий определить значения $J_{v \max}$ и $\theta_{\min}$, в зависимости от наложения электрического тока и коэффициентов α_i .

Получены выражения для оптимизации функций удельного потока растворителя J_v и концентрационной поляризации θ , представленные в аналитическом виде без учета поправочных эм-

пирических коэффициентов, что позволяет упростить процесс оптимизации. Для мембран МГА-95 ОПМН-П максимальные расхождения между значениями $J_{v\max}^K$ и $J_{v\max}^A$, полученных аналитически и экспериментально, не превышают 3% соответственно. Отклонение рассчитанных и условно экспериментальных значений $\theta_{\min}$ для обеих мембран не превышает 2% во всех осуществленных расчетах.

Расчет времени работы и объем пермеата в стационарном режиме до проведения регенерации на основе проведенного трехчасового процесса электрогиперфильтрационного разделения позволил установить, что регенерация мембраны МГА-95 требовалась уже после 1.742 ч от начала эксперимента, так как за данный промежуток времени КП распространилась по всей длине канала. Это составило 58.1% от продолжительности процесса разделения. При этом обнаружено, что до того, как потребовалась регенерация, было получено около 84% от всего количества образовавшегося пермеата, в то время как за оставшееся время эксперимента было отфильтровано всего лишь 16%. Это свидетельствует о снижении производительности в результате воздействия КП.

Для мембраны ОПМН-П влияние КП на эффективность разделения началось значительно раньше. Для электронанофильтрационного разделения, которое по продолжительности не отличалось от электрогиперфильтрационного, соответствующие показатели составили 0,234 ч (7.8% от продолжительности эксперимента) и 0.011×10^{-2} л отфильтрованной жидкости, что в итоге составило 1.12% от всего количества образовавшегося пермеата. Из вышесказанного можно сделать вывод, что в данном случае большая часть пермеата была получена уже при сниженных селективных характеристиках мембраны ОПМН-П из-за высокого значения КП. Поэтому для данной мембраны требуется более тщательная оптимизация рабочих параметров процесса разделения.

Работа выполнена при финансировании гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (проект № МК-4774.2022.4).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a	ширина плоского канала, м
C	концентрация вещества, мг/л
D	коэффициент диффузии, м ² /с
h	высота плоского канала, м
i	плотность тока, А/м ²
J_v	удельный поток растворителя, м ³ /(м ² с)
K	степень концентрирования

K_0	коэффициент, учитывающий концентрационную поляризацию
K_m	коэффициент массоотдачи растворенного вещества, м/с
l	длина плоского канала, м
P_{eos}	коэффициент электроосмотической проницаемости, м ³ /(м ² с Па)
ΔP	рабочее трансмембранное давление, МПа
Pe	число Пекле
R	коэффициент задержания мембраны
T	температура раствора, К
u	скорость продольного потока в плоском канале, м/с
V	объем раствора, л
α_0	коэффициент гидравлической проницаемости по воде, м ³ /(м ² с Па)
τ	толщина диффузионного слоя в м
η	выход по току
θ	концентрационная поляризация
u	коэффициент, характеризующий отношение между значениями коэффициента кинетической вязкости в самом канале и на входе в канал
Φ	комплексный критерий

ИНДЕКСЫ

0	начальное значение
A	прианодный
f	в конечном растворе
in	в исходном растворе
K	прикатодный
max	максимальное значение
min	минимальное значение
per	пермеат
p.c	рассчитанное количество пермеата

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курдюмов В.Р., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л. Извлечение ионов никеля из сточных вод и промышленных растворов (обзор) // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30. № 2. С. 123.
2. Виноградов О.С., Виноградова Н.А., Завалин В.В., Ульянов А.А. Способы повышения техносферной безопасности электрохимических производств // *XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс*. 2021. Т. 10. № 3 (55). С. 154.
3. Варенцов В.К., Кошев А.Н., Кузина В.В. Определение основных параметров электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах при регенерации электролитов железнения // *Региональная архитектура и строительство*. 2022. № 3 (52). С. 161.
4. Кирикова Д.И., Киреева С.Н., Киреев С.Ю., Перелыгин Ю.П. Электроосаждение цинка из кислого

- лактатного электролита с использованием униполярного гальваностатического режима импульсного электролиза // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 3. С. 32.
5. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
 6. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию: пер. с англ. М.: Мир, 1999.
 7. *Котов В.В., Перегончая О.В., Бодякина И.М.* Электродиализ водных растворов, содержащих органические электролиты. Саарбрюккен: LAP LAMBERT, 2014.
 8. *Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Котенев С.И., Шестаков К.В.* Теоретический расчет концентрационной поляризации при ультрафильтрационной очистке технологических растворов, содержащих тринатрийфосфат // Теор. основы хим. технологии. 2022. Т. 56. № 6. С. 724. [*Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Kotenev S.I., Shestakov K.V.* Theoretical calculation of concentration polarization in the ultrafiltration purification of technological solutions containing trisodium phosphate // Theor. Found. Chem. Eng. 2022. V. 56. № 6. P. 1015.].
 9. *Духин С.С.* Концентрационная поляризация ионитовых мембран в ламинарном режиме электродиализа и электрофильтрации // Химия и технология воды. 1984. Т. 6 № 5. С. 368.
 10. *Коржов Е.Н.* Модель электродиализа в ламинарном режиме // Химия и технология воды. 1986. Т. 8. № 5. С. 20.
 11. *Коржов Е.Н.* Концентрационная поляризация мембран при электродиализе в ламинарном режиме // Химия и технология воды. 1987. Т. 9. № 1. С. 6.
 12. *Балавадзе Э.М., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И.* Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ионоселективных мембран // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1031. [*Balavadze E.M., Bobreshova O.V., Kulintsov P.I.* Concentration polarisation in the electro-dialysis process and the polarisation characteristics of ion-selective membranes // Russian Chem. Rev. 1988. V. 57. № 6. P. 585.].
 13. *Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Дульнева Т.Ю.* Очистка воды от гидроксокомплексов тяжелых металлов электромикрофильтрацией при помощи неорганических мембран // Химия и технология воды. 2010. Т. 32. № 2. С. 173. [*Goncharuk V.V., Dul'neva, T.Y., Kucheruk D.D.* Water purification of hydroxocomplexes of heavy metals by electromicrofiltration using inorganic membranes // J. Water Chem. Technol. 2010. V. 32. № 2. P. 95.].
 14. *Узденова А.М.* Моделирование электроконвекции в мембранных системах: анализ граничных условий у поверхности // Фундаментальные исследования. 2016. № 12 (5). С. 1010.
 15. *Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шельдешов Н.В.* Перенос ионов через мембрану в условиях предшествующей медленной гомогенной химической реакции в диффузионном слое // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 9. С. 1083. [*Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Shel'deshov N.V.* Ion-transfer across a membrane in the presence of a preceding slow homogeneous chemical reaction in the diffusion layer // Russian J. Electrochem. 2017. V. 53. № 9. P. 966.].
 16. *Кругликов С.С., Архипов Е.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А., Колесников В.А., Филатова Е.А.* Повышение эффективности электромембранных процессов на участке электрохимического кадмирования // Теор. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 3. С. 286–290. [*Kruglikov S.S., Arkhipov E.A., Zhirukhin D.A., Smirnov K.N., Vagramyan T.A., Kolesnikov V.A., Filatova E.A.* Increasing the efficiency of electromembrane processes in the area of electrochemical cadmium plating // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 3. P. 359.].
 17. *Шестаков К.В., Лазарев С.И., Хохлов П.А., Полянский К.К.* Прогнозирование процесса электрохимического баромембранного разделения промышленных растворов на основе фрикционной теории // Теор. основы хим. технологии. 2021. Т. 55. № 6. С. 754. [*Shestakov K.V., Lazarev S.I., Khokhlov P.A., Polyanskii K.K.* Predicting the Electrochemical Pressure-Driven Membrane Separation of Industrial Solutions Using Friction Theory // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. № 6. P. 1219.].
 18. *Байков В.И., Бильдюкевич А.В.* Нестационарная концентрационная поляризация при ламинарной ультрафильтрации в плоском канале // Инж.-физ. журн. 1994. Т. 67. № 1–2. С. 103. [*Baikov V.I., Bil'dyukevich A.V.* Nonstationary concentration polarization in laminar ultrafiltration in a plane channel // J. Eng. Phys. Thermophys. 1994. V. 67. P. 773.].
 19. *Байков В.И., Лучко Н.Н., Сидорович Т.В.* Влияние гелеобразования на процесс ламинарной проточной ультрафильтрации // Инж.-физ. журн. 1998. № 1. С. 166. [*Baikov V.I., Luchko N.N., Sidorovich T.V.* Effect of gel formation on the process of laminar continuous-flow ultrafiltration // J. Eng. Phys. Thermophys. V. 71. P. 166].
 20. *Тихомолова К.П.* Электроосмос. Л.: Химия, 1989.
 21. *Абоносимов О.А., Лазарев С.И., Арзамасцев А.А., Левин А.А., Лазарев Д.С., Котенев С.И.* Коэффициенты массопереноса в процессе электрохимического мембранного извлечения ионов железа, магния и марганца из технологических растворов, осложненного концентрационной поляризацией // Хим. нефтегаз. машиностр. 2020. № 9. С. 3. [*Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Arzamastsev A.A., Levin A.A., Lazarev D.S., Kotenev S.I.* Mass transfer coefficients in electrochemical membrane process of iron, magnesium and manganese ions extraction from technological solutions complicated by concentration polarization // Chem. and Petrol. Eng. 2021. V. 56. № 9–10. P. 691.].
 22. *Банди Б.* Методы оптимизации. М.: Радио и связь, 1988.
 23. *Лазарев С.И., Абоносимов О.А., Протасов Д.Н., Шестаков К.В.* Теоретическое прогнозирование процесса электромембранного разделения медьсодержащих растворов гальванических производств // Теор. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 83. [*Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Protasov D.N., Shestakov K.V.* Mathematical Model of Electromembrane Separation of Copper-Electroplating Production Solutions // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 208].

24. *Хорохорина И.В.* Сорбционная емкость слабоионизированных мембран ОПМН-К и ОПМН-П при нанофильтрационном разделении технологических растворов, содержащих ионы тяжелых металлов // Вестник Техн. ун-та. 2020. Т. 23. № 3. С. 67.
25. *Лазарев С.И., Хорохорина И.В., Шестаков К.В., Лазарев Д.С.* Извлечение цинка, меди, никеля и кобальта из сточных вод гальванических производств методом электронанофильтрации // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 8. С. 1059. [*Lazarev S.I., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S., Shestakov K.V.* Recovery of Zinc, Copper, Nickel, and Cobalt from Electroplating Wastewater by Electro-Nanofiltration // Russian J. Appl. Chem. 2021. V. 94. № 8. P. 1105.].
26. *Абоносимов Д.О., Лазарев С.И.* Применение мембранных технологий в очистке сточных вод гальванопроизводств // Вестник ТГТУ. 2014. Т. 20. № 2. С. 306.