УДК 66.081.6

DOI: 10.17277/voprosy.2015.01.pp.245-253

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ ВОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДИ-(2-БЕНЗТИАЗОЛИЛ)ДИСУЛЬФИДА

С. И. Лазарев, В. Г. Казаков, С. В. Ковалев

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р техн. наук, профессор М. А. Кузнецов

Ключевые слова и фразы: дибензотиазол дисульфид; коэффициент задержания; мембрана; обратный осмос; удельный поток.

Аннотация: В результате электрохимического синтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида образуются промывные воды со стадии отмывки целевого продукта. Ценные вещества (натриевая соль 2-меркаптобензотиазола и гидроксид натрия), содержащиеся в промывных водах, могут быть вторично использованы в производстве ди-(2-бензтиазолил)дисульфида. Представлен способ разделения и очистки промывных вод, а также организация рецикла в данном производстве.

В результате проведенных исследований получены зависимости параметров процесса от давления, а также рассмотрены особенности электробаромембранного выделения 2-меркаптобензотиазола из сточных вод электрохимического синтеза химикатов-добавок для полимерных материалов. Для очистки сточных вод промышленных предприятий, наряду с традиционными методами, активно применяются перспективные мембранные методы разделения, которые доказали свои несомненные преимущества [1 – 3]. Сточные воды, полученные в результате отмывки целевых продуктов, используемых при производстве резины, отличаются высокой токсичностью и перед сбрасыванием в водоемы подвергаются глубокой очистке.

По сравнению с традиционными промышленно применимыми методами обработки растворов мембранные методы широкого внедрения

Лазарев Сергей Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», e-mail: geometry@mail.nnptstu.ru; Казаков Вадим Геннадьевич – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; Ковалев Сергей Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ТамбГТУ, г. Тамбов.

в промышленности пока не получили. Все это связано с отсутствием технологии процесса обработки растворов с применением стадии обратноосмотического или электробаромембранного разделения при обработке конкретного вида стоков и с необходимостью разработки аппаратов выделения веществ. Применяемые в промышленности и лабораторной практике принципиальные технологические схемы баромембранного разделения жидких смесей с их достоинствами и недостатками широко описаны в литературных источниках [1 – 3]. Для данных методов основным недостатком является невозможность целевого извлечения (выделения) ценных веществ из растворов, что требует значительных усилий при дальнейшей переработке потока ретентата.

Перспективными мембранными процессами разделения растворов являются электробаромембранные методы, их особенность – наличие на выходе из аппарата прикатодного, прианодного пермеата и потока ретентата, которые в свою очередь легче перерабатывать или возвращать в технологическую линию производства определенного целевого продукта [4 – 7]. В результате электрохимического синтеза ди-(2-бензтиазолил)дисульфида образуются промывные воды, поступившие со стадии отмывки целевого продукта. Ценные вещества (натриевая соль 2-меркаптобензотиазола и гидроксид натрия), содержащиеся в промывных водах, могут быть вторично использованы в производстве ди-(2-бензтиазолил)дисульфида. Поэтому нами разработан способ разделения и очистки промывных вод, а также организация рецикла в производстве дибензотиазола дисульфида.

Экспериментальные исследования проведены на установке, представленной на рис. 1, при значениях параметров варьирования $P = 1,5 \dots 3,0$ МПа, $i = 0,075$ А/м², $t = 295$ К для реальных промывных вод, взятых в НОЦ «Электрохимия» [8], ФГБОУ ВПО «ТГТУ» – ИФХЭ РАН им. А. М. Фрумкина. Принцип работы установки заключается в следую-

Рис. 1. Схема электробаромембранной установки:

1 – источник питания постоянного тока; 2 – исходная емкость; 3 – плунжерный насос; 4 – компрессор; 5 – ресивер; 6 – манометр; 7 – образцовый манометр; 8 – электроконтрактный манометр; 9 – электробаромембранная ячейка (ЭМЯ); 10 – дроссель; 11 – поплавковый ротаметр; 12, 15 – емкости прикатодного и прианодного пермеата соответственно; 13 – амперметр; 14 – вольтметр

шем: из исходной емкости 2 через систему клапанов высокого давления рабочий раствор нагнетался в камеры разделения ЭМЯ плоскокамерного типа 9 плунжерным насосом 3 (НД 100/63). Пройдя ЭМЯ плоскокамерного типа 9, дроссель 10 и поплавковые ротаметры 11, разделяемый раствор возвращался обратно в исходную емкость 2. Для сглаживания пульсаций давления и расхода рабочего раствора в системе установлен ресивер 5 с манометром 6. Ресивер 5 представляет собой цилиндрический сварной сосуд (объемом $V = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$), предварительно заполненный сжатым воздухом до давления, составляющего 30...40 % от рабочего, компрессором высокого давления 4. Давление в установке контролируется образцовым манометром 7. В качестве измерительного манометра в установке используется электроконтактный манометр 8, который выключает плунжерный насос 3 с помощью электроконтактного реле при повышении давления выше установленного значения. Расход раствора задается рабочим ходом плунжерного насоса 3.

Эксперименты проводились по следующей методике. Перед началом экспериментальных исследований собирали ЭМЯ плоскокамерного типа 9, при этом предварительно подготовленную мембрану располагали на прокладке (ватмане) активным слоем к раствору. После этого задавали рабочий расход раствора изменением хода плунжера насоса 3 и заполняли систему рабочим раствором. Затем устанавливали подачу воды в систему промывки сальников и охлаждения плунжера насоса 3, полностью закрывали игольчатые дроссели 10 и включали насос. По мере увеличения избыточного давления в системе, открывали перепускные игольчатые дроссели 10, пока колебания стрелок манометров 7 и 8 не останавливались около заданного значения давления. Одновременно проверяли и наличие утечек раствора в ЭМЯ 9. Раствор, прошедший через мембраны, собирали в емкости 12, 15. По этой схеме проводили холостой опыт в течение 30 минут. Затем выключали установку и сбрасывали в системе давление игольчатым дросселем 10. Собранный раствор из емкостей прикатодного и прианодного пермеата 12, 15 выливали в исходную емкость 2. После восьмичасовой выдержки раствор сливали из установки, хорошо перемешивали и заливали в объеме $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. В той же последовательности запускали установку и выводили ее на рабочий режим.

Удельный поток рассчитывался по формуле

$$J^{+,-} = \frac{V}{F_M \tau}, \quad (1)$$

где V – объем собранного пермеата, м^3 ; F_M – рабочая площадь мембраны, м^2 ; τ – время проведения эксперимента, с.

Значения коэффициентов задержания и выделения прикатодной и прианодной мембран определяли по формуле

$$R = 1 - \frac{C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}}, \quad (2)$$

где $C_{\text{пер}}$, $C_{\text{исх}}$ – концентрация растворенного вещества в пермеате и исходном растворе соответственно, кг/м^3 .

При анализе экспериментальных данных кинетических коэффициентов электробаромембранного разделения растворов, представленных в таб-

лице, получим, что одна мембрана в результате наложения на систему «мембрана–раствор» электрического тока начинает забиваться и на ее поверхности образуется слой осадка из-за протекания процесса электрохимического синтеза альтакса.

Схема диссоциации натриевой соли каптакса выглядит следующим образом

Электрохимическая реакция на платинированном катоде

и на платинированном аноде

Электрохимическая реакция, протекающая на прианодной мембране, выражается образованием осадка на поверхности мембраны по следующей формуле в виде альтакса

Меркаптобензтиазолатный анион, отдавая два электрона, переходит в альтакс, возрастает его молекулярная масса, что видно из уравнения, и синтезированное вещество высаживается на поверхности мембран. Косвенно этот факт подтверждают отработанные образцы прикатодной и прианодной мембран (рис. 2) с поверхностным микрорельефом, сделанных на микроинтерферометре МИИ-4. На прианодной мембране явным образом видны шероховатости и неровности (см. рис. 2, б, г).

Результаты экспериментальных исследований коэффициента выделения и удельного потока прианодной и прикатодной мембран ESPA1

Раствор	$C_{\text{исх1}},$ кг/м ³	$C_{\text{исх2}},$ кг/м ³	$P,$ МПа	$C_{\text{пер1}},$ кг/м ³	$C_{\text{пер2}},$ кг/м ³	$R_{\text{выд1}}$	$R_{\text{выд2}}$	$J \cdot 10^6,$ м ³ /(м ² ·с)
Промывная вода производства альтакса	11,604	3,824	1,5	Анод				
				0,080	1,981	0,007	0,518	2,800
				0,059	1,346	0,005	0,553	6,036
				0,038	1,240	0,004	0,544	6,150
	7,942	2,180	2,0	0,029	1,113	0,004	0,511	6,036
				Катод				
				0,403	1,880	0,035	0,492	1,890
				0,302	1,608	0,026	0,660	3,560
				0,220	1,280	0,024	0,561	4,580
				0,061	1,072	0,008	0,492	5,090

Рис. 2. Отработанные образцы мембран ESPA:
а, в – прикатодная; *б, г* – прианодная (микроинтерферометрические снимки снизу
 (1 – активная область образованного соединения альтакса;
 2 – пассивная область образованного соединения альтакса))

В результате проведенных исследований выявлено, что удельный поток от рабочего давления, представленный в таблице, снижается при росте концентрации каптакса и гидроксида натрия, растворенных в промывных водах производства альтакса (2,2'-добензтиазолилдисульфида), при постоянной плотности тока $i = 0,075 \text{ А/м}^2$.

Первый случай (примембранный слой) характеризуется сращиванием отдельно образующихся фрагментов синтезированного альтакса в объединенные активные области с последующим переокислением из-за воздействия выделившегося кислорода на электроде. Второй случай (за примембранным слоем ближе к раствору) указывает на образование альтакса под действием электрического тока, так как примембранный слой изолирует его от переокисляющего действия кислорода.

При варьировании рабочим давлением и плотностью постоянного электрического тока при разделении исследуемых растворов получены кинетические коэффициенты, представленные в таблице для прикатодной и прианодной мембран ESPA1 (фирма-производитель Hydranautics, США).

Гидроксид натрия с водой является растворителем для каптакса, что сказывается на переносе меркаптобензтиазолатного аниона через поры. Отработанный образец прикатодной мембраны и ее микроинтерферометрический снимок поверхности более гладкий (см. рис. 2, *а, в*).

На основании данных утверждений стоит отметить, что быстрая обработка мембран является нерациональной и приводящей к большим затратам материальных средств предприятий, занимающихся электрохимическим синтезом реагентов для производства резины. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что имеется необходимость разработки новых принципиальных схем электробаромембранного разделения промывных вод и выделения ценных веществ. Отличительной особенностью в таких схемах является наличие на выходе из аппарата прикатодного пермеата и прианодного ретентата или, наоборот, в зависимости от схемы подключения электродов в электробаромембранных аппаратах и от того на каком электроде возможно выпадение осадка.

На основании данного утверждения представим принципиальное технологическое оформление схем электробаромембранного разделения и выделения растворов для схемы трехсекционной и рециркуляционной установок (рис. 3).

Анализируя особенности разделения промывных вод производства альтакса электробаромембранными методами, можно отметить, что дальнейшее изучение особенностей данного эффекта позволит модифицировать стандартные образцы мембран ESPA1 с получением определенных

а)

б)

Рис. 3. Принципиальная схема электробаромембранного разделения:
а – трехсекционная; б – рециркуляционная

функциональных свойств, появится возможность регулировать поверхностную структуру формируемой мембраны, изменять размер пор и их общее число при наложении электрического тока и задерживать (выделять) определенные органические вещества, ведь значения удельного потока для прианодной и прикатодной мембран для модельных растворов изменяются незначительно (см. табл.). В литературных источниках встречаются работы по модификации полиамидных обратноосмотических мембран: изучение изменения селективности и проницаемости жидкими кристаллами с микродобавками краун-эфира дибензо-18-краун-6, в зависимости от температуры [9], модифицирование микродобавками краун-эфиров полисульфоновых обратноосмотических мембран [10], где отмечено влияние модификации на задерживающую способность и проницаемость.

Определенных характеристик можно добиться при разработке трудов представленного подхода с мембранами ESPA1 при их модификации в присутствии органических и неорганических реагентов.

На основании проведенных исследований показано, что на поверхности прианодной мембраны происходит образование осадка в виде альтакса. Обоснованы особенности для разработки принципиальных схем электробаромембранного выделения, которые можно применять с конструкциями электробаромембранных аппаратов [11 – 13]. Использование данных технологических и конструктивных особенностей позволит выделить несомненные преимущества данного метода: получить на выходе из аппарата потоки прикатодного пермеата и прианодного ретентата, то есть извлечь промышленные производства, использующие мембранные схемы очистки, от необходимости регенерации прианодных мембран, например, таких как содержащие слой осадка альтакса после электробаромембранного разделения промывных вод, включающих каптакс и гидроксид натрия, и выделить излишки непрореагировавших в процессе электрохимического синтеза реагентов, а затем вернуть эти реагенты в производство.

Список литературы

1. Кочаров, Р. Г. Расчет установок мембранного разделения жидких смесей / Р. Г. Кочаров, Г. Г. Каграманов. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 128 с.
2. Обработка воды обратным осмосом и ультрафильтрацией / А. А. Ясминов [и др.]. – М. : Стройиздат, 1978. – 120 с.
3. Свитцов, А. А. Введение в мембранные технологии : учеб. пособие / А. А. Свитцов. – М. : ДеЛи принт, 2007. – 280 с.
4. Пат. 2273512 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42. Электробаромембранный аппарат трубчатого типа / Лазарев С. И., Головашин В. Л., Мамонтов В. В. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2004117295/15 ; заявл. 07.06.2004 ; опубл. 10.04.2006, Бюл. № 10. – 6 с.
5. Пат. 2268085 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42. Электробаромембранный аппарат рулонного типа / Лазарев С. И., Горбачев А. С., Абоносинов О. А. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2004108277/15 ; заявл. 22.03.2004 ; опубл. 20.01.2006, Бюл. № 2. – 6 с.
6. Пат. 2324529 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/14, В 01 D 61/42. Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа / Лазарев С. И., Вязов С. А., Рябинский М. А. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2006100139/15 ; заявл. 10.01.2006 ; опубл. 20.05.2008, Бюл. № 14. – 7 с.

7. Пат. 2326721 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42. Электробаромембранный аппарат рулонного типа / Лазарев С. И., Абоносимов О. А., Рябинский М. А. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2006127854/15 ; заявл. 31.07.2006 ; опубл. 20.06.2008, Бюл. № 17. – 6 с.

8. Ковалев, С. В. Электробаромембранная очистка промышленных растворов от солей органического синтеза / С. В. Ковалев, К. С. Лазарев, В. С. Ягубов // Тез. докл. 8-ой Междунар. науч. конф. «Новые научные достижения». Экология. География и геология. – София : Бял ГРАД-БГ, 2012. – С. 46 – 48.

9. Транспортные характеристики полиамидных обратноосмотических мембран, модифицированных жидкими кристаллами с микродобавками краун-эфира / К. А. Очкина [и др.] // Теорет. основы хим. технологии. – 1996. – Т. 30, № 3. – С. 273 – 276.

10. Очкина, К. А. Транспортные характеристики полиамидных и полисульфоновых обратноосмотических мембран, модифицированных краун-эфирами / К. А. Очкина, Н. Н. Кулов, С. В. Фомичев // Теорет. основы хим. технологии. – 1998. – Т. 32, № 1. – С. 51 – 54.

11. Пат. 2403957 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42, В 01 D 61/46. Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа / Ковалев С. В., Лазарев С. И., Чепеняк П. А., Данилов А. Ю., Лазарев К. С. ; заявитель и патентообладатель Тамб. гос. техн. ун-т. – № 2009108996/12 ; заявл. 11.03.2009 ; опубл. 20.11.2010, Бюл. № 32. – 10 с.

References

1. Kocharov R.G., Kagramanov G.G. *Raschet ustanovok membrannogo razdeleniya zhidkikh smesei* (Calculation of membrane separation units of liquid mixtures), Moscow: RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2001, 128 p.

2. Yasminov A.A., Orlov A.K., Karelin F.N., Rapoport Ya.D. *Obrabotka vody obratnym osmosom i ul'trafil'tratsiei* (Water treatment by reverse osmosis and ultrafiltration), Moscow: Stroiizdat, 1978, 120 p.

3. Svittsov A.A. *Vvedenie v membrannye tekhnologii* (Introduction to membrane technology), Moscow: DeLi print, 2007, 280 p.

4. Lazarev S.I., Golovashin V.L., Mamontov V.V., Tambov State Technical University, *Elektrobaromembrannyy apparat trubchatogo tipa* (Tubular electro-baromembrane apparatus), Russian Federation, Pat. 2273512.

5. Lazarev S.I., Gorbachev A.S., Abonosimov O.A., Tambov State Technical University, *Elektrobaromembrannyy apparat rulonnogo tipa* (Electrobaromembrane rolled-type apparatus), Russian Federation, Pat. 2268085.

6. Lazarev S.I., Vyazovov S.A., Ryabinskii M.A., Tambov State Technical University, *Elektrobaromembrannyy apparat ploskokamernogo tipa* (Electro-baromembranous apparatus of flat chamber type), Russian Federation, Pat. 2324529.

7. Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Ryabinskii M.A., Tambov State Technical University, *Elektrobaromembrannyy apparat rulonnogo tipa* (Roll type electro-bar membrane instrument), Pat. 2326721.

8. Kovalev S.V., Lazarev K.S., Yagubov V.S. *Tezisy dokladov 8-oi Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii "Novye nauchnye dostizheniya". Ekologiya. Geografiya i geologiya* (Abstracts of the 8th International Scientific Conference "New Scientific-WIDE achieve". Ecology. Geography and geology), Sofiya: Byal GRAD-BG, 2012, pp. 46-48.

9. Ochkina K.A., Butylkin A.Yu., Fomichev S.V., Kulov N.N. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1996, vol. 30, no. 3, pp. 273-276.

10. Ochkina K.A., Kulov N.N., Fomichev S.V. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 1998, vol. 32, no. 1, pp. 51-54.

11. Kovalev S.V., Lazarev S.I., Chepenyak P.A., Danilov A.Yu., Lazarev K.S., Tambov State Technical University, *Elektrobaromembrannyi apparat ploskokamernogo tipa* (Flat-chamber electric baromembrane apparatus), Russian Federation, Pat. 2403957.

**Electric Baromembrane Treatment of Wash Water
after Electrochemical Synthesis of Di-(2-Benzothiazole)Disulfide**

S. I. Lazarev, V. G. Kazakov, S. V. Kovalev

Tambov State Technical University, Tambov

Key words and phrases: coefficient of detention; dibenzothiazol disulfide; membrane; reverse osmosis; specific flow.

Abstract: The electrochemical synthesis of di-(2-benzothiazolyl) disulfide produces certain amounts of wash water. Valuable substances (sodium salt of 2-mercaptobenzothiazole and sodium hydroxide) contained in the wash water can be reused in the production of di-(2-benzothiazolyl) disulphide. The paper describes a method for separation and treatment of wash water, and recycling procedure in the workplace.

© С. И. Лазарев, В. Г. Казаков, С. В. Ковалев, 2015