

*На правах рукописи*



ЛЕВИН АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ  
ИОНОВ Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И СТОЧНЫХ ВОД  
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов  
и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Тамбов – 2021

Работа выполнена в Научно-образовательном центре «Безотходные и малоотходные технологии» и на кафедре «Механика и инженерная графика» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»).

- Научный руководитель** доктор технических наук, профессор  
*Лазарев Сергей Иванович*
- Официальные оппоненты:** *Титов Сергей Александрович*,  
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», профессор кафедры физики, теплотехники и теплоэнергетики
- Данилова Галина Николаевна*,  
кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», старший преподаватель кафедры химии
- Ведущая организация** ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.»

Защита диссертации состоится 26 октября 2021 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 24.2.408.02 (Д 212.260.06) в ФГБОУ ВО «ТГТУ» по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, д. 1, Проектный офис ТГТУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «ТГТУ» и на официальном сайте университета <http://www.tstu.ru>.

Автореферат разослан 5 июля 2021 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

*За*

*Зарпина Ирина Вячеславовна*

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** Ежегодно объем выпускаемой продукции гальванических производств становится больше, это необходимо для удовлетворения потребностей растущего населения Земли. В Российской Федерации, по оценке специалистов, существует сегодня около 7000 цехов, занимающихся гальваническим производством. Гальваническое производство является одним из крупнейших потребителей воды, металлов, достаточно дорогих химических реактивов, их сточные воды являются токсичными и вредными, так как содержат примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активные вещества и другие высокотоксичные соединения. Кроме того, с технологическими водами гальвано-производств безвозвратно уносится 2/3 содержащихся в них металлов, среди которых такие металлы, как магний и марганец. Так, например, применение магниевых сплавов в качестве конструкционного материала позволяет существенно сократить массу деталей по сравнению с алюминиевыми сплавами на 20...30%, а стали и чугуна – на 50...75%. Одним из наиболее рациональных путей для достижения этих целей является создание локальных систем очистки с извлечением ценных компонентов и использованием очищенных вод в оборотном цикле. Но сегодня существующие методы очистки сточных вод не позволяют достичь предельно допустимых концентраций (ПДК) ионов тяжелых металлов в очищенной воде. Наиболее перспективными являются мембранные методы очистки, в частности электрохимические мембранные методы, которые наряду с очисткой воды могут дифференциально извлекать ионы металлов, получать католиты и анолиты с заданными физико-химическими свойствами. Кроме вышеперечисленных достоинств, электромембранные методы по сравнению с существующими способами (реагентным, биологическим, физической обработкой) характеризуются малой металло- и энергоемкостью, безреагентностью и простотой конструктивного оформления.

Исследования выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований на 2019 – 2021 гг., проект РФФИ № 19-38-90117 «Состояние воды, структурные и кинетические характеристики полупроницаемых мембран при электрохимическом мембранном извлечении ионов железа, магния и марганца из технологических и сточных вод».

Исследования диссертационной работы опирались на материалы отечественных и зарубежных ученых в области мембранных и электромембранных методов очистки и регенерации промышленных растворов и сточных вод: Ю. И. Дытнерского, М. Мулдера, Т. Брока, М. Т. Брыка, В. А. Шапошника, Н. В. Чураева, В. П. Дубяги, С. Т. Хванга, А. П. Перепечкина, Е. Е. Каталевского, А. Г. Первова, В. И. Васильевой, В. И. Заболоцкого, К. К. Полянского, И. Т. Кретова и др.

**Объект исследования** – мембраны, технологические и сточные воды гальванических производств, содержащие ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ .

**Предмет исследования** – электрохимические, кинетические и структурные характеристики электромембранного процесса.

**Цель работы** – исследовать электрохимические, кинетические и структурные характеристики полупроницаемых мембран при электромембранном извлечении ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  из технологических и сточных вод гальванических производств.

### **Задачи работы:**

1. Разработать методики для получения микрофотографий с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенодифрактометрических и термогравиметрических

исследований порового пространства, состояния воды и структурных характеристик в активных и дренажных слоях полупроницаемых мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95.

2. Методом растровой электронной микроскопии изучить поровое пространство мембран УАМ-50 и УАМ-100. Получить рентгеновские дифрактограммы, характеризующие состояние воды, изменение структуры активного и дренажного слоев полупроницаемых мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95. Методом термогравиметрии исследовать деградацию поверхностных слоев мембран УАМ-100, УАМ-150 и МГА-95 в температурном интервале от 30 до 300 °С. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследовать изменение кристалличности в композиционных ацетатцеллюлозных мембранах УАМ-100, УАМ-150 и МГА-95.

3. Экспериментально исследовать вольт-амперные характеристики, электросорбционную способность и электродиффузионную проницаемость мембран в зависимости от плотности тока и вида растворенного вещества.

4. Получить экспериментальные данные удельного выходного потока и коэффициента задержания для мембран УАМ-50, УАМ-100, МГА-95 и МГА-100 в результате разделения растворов, имеющих в составе ионы  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , в зависимости от изменения трансмембранного давления и плотности тока.

5. Получить эмпирические коэффициенты и усовершенствовать математические формулы для теоретического нахождения численных значений коэффициента задержания и выходного потока, позволяющих спрогнозировать результаты основных кинетических характеристик мембран УАМ-50, УАМ-100, МГА-95, МГА-100.

6. Предложить математическое описание и разработать методику для расчета коэффициентов массоотдачи мембранного процесса, осложненного концентрационной поляризацией.

7. Разработать методику для расчета общего объема разделяемого раствора и объемов камер в электробаромембранных аппаратах плоскокамерного и трубчатого типов, преемственность которых подтверждена свидетельствами о государственной регистрации программ для ЭВМ.

8. Разработать конструкции аппаратов плоскокамерного и трубчатого типов, предназначенных для извлечения ионов металлов из технологических растворов гальванических производств электромембранным методом, подтвержденных патентом.

9. Совершенствовать технологическое оформление процесса электробаромембранного извлечения ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  из технологических и сточных вод и его экономически обосновать.

### **Научная новизна.**

Экспериментально получены данные и проанализированы зависимости по вольт-амперным, электросорбционным и электродиффузионным характеристикам электробаромембранных систем.

Получены экспериментальные данные по поровому пространству, состоянию воды, кристалличности и размеру кристаллов, влияющие на структурные превращения в межфазных и дренажных слоях композиционных полупроницаемых мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95.

Получены зависимости коэффициента задержания и выходного потока от трансмембранного давления, плотности тока в процессе извлечения ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  из технологических и сточных вод с применением мембран УАМ-50, УАМ-100, МГА-95, МГА-100.

Усовершенствованы аппроксимационные зависимости и эмпирические коэффициенты, позволяющие спрогнозировать основные кинетические характеристики, электросорбционную емкость, электродиффузионную проницаемость, коэффициент задержания и удельный выходной поток для разделения технологических растворов гальванических производств.

Выполнена оценка влияния концентрационной поляризации на процесс электрохимического мембранного разделения растворов с учетом гидродинамики потока раствора и массопереноса в межмембранном канале аппарата. Получены критериальные зависимости для разработки и проектирования лабораторных, пилотных и промышленных электробаромембранных аппаратов и установок. По результатам расчета построены кривые по локальным коэффициентам массоотдачи в зависимости критерия  $Re$  и трансмембранного давления для водных растворов, содержащих  $FeSO_4$ ,  $MnSO_4$ ,  $MgSO_4$ , и мембран МГА-95 и МГА-100.

#### **Практическая значимость.**

Разработаны методики для расчета общего объема разделяемого раствора и объемов камер в электробаромембранных аппаратах плоскокамерного и рулонного типов.

На основе теоретических и экспериментальных данных разработаны программы для ЭВМ: (№ 2020613300) позволяющая рассчитать общий объем разделяемого раствора, объемы электробаромембранных камер плоскокамерного аппарата, массу диэлектрического материала для разработки конструкции аппарата; (№ 2020613300) позволяющая рассчитать массу и объем аппарата трубчатого типа для очистки промышленных растворов гальванических производств.

Разработаны конструкции электробаромембранных аппаратов, обладающие патентной чистотой (патенты РФ на изобретение № 2625668, 2718037, 2744408), для регенерации, разделения и дифференцированного извлечения ионов из промышленных растворов.

Модернизирована технологическая схема извлечения  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  из технологических и сточных вод гальванических производств. Результаты исследований приняты к внедрению на предприятиях Тамбовской области АО «ТАГАТ» им С. И. Лившица, ООО «ИНФРАСТРУКТУРА» и в учебный процесс ТГТУ.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Разработать методики для получения микрофотографий с помощью растровой электронной микроскопии, рентгенодифрактометрических и термогравиметрических исследований порового пространства, состояния воды и структурных характеристик в активных и дренажных слоях полупроницаемых мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95.

2. Методом растровой электронной микроскопии изучить поровое пространство мембран УАМ-50 и УАМ-100. Получить рентгеновские дифрактограммы, характеризующие состояние воды, изменение структуры активного и дренажного слоев полупроницаемых мембран УАМ-50, УАМ-100 и МГА-95. Методом термогравиметрии исследовать деградацию поверхностных слоев мембран УАМ-100, УАМ-150 и МГА-95 в температурном интервале от 30 до 3000 °С. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии исследовать изменение кристалличности в композиционных ацетатцеллюлозных мембранах УАМ-100, УАМ-150 и МГА-95.

3. Экспериментально исследовать вольт-амперные характеристики, электросорбционную способность и электродиффузионную проницаемость мембран в зависимости от плотности тока и вида растворенного вещества.

4. Получить экспериментальные данные удельного выходного потока и коэффициента задержания для мембран УАМ-50, УАМ-100, МГА-95 и МГА-100 в результате разделения растворов, имеющих в составе ионы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , в зависимости от изменения компонентного состава раствора, трансмембранного давления и плотности тока.

5. Получить эмпирические коэффициенты и усовершенствовать математические формулы для теоретического нахождения численных значений коэффициента задержания и выходного потока, позволяющих спрогнозировать результаты основных кинетических характеристик мембран УАМ-50, УАМ-100, МГА-95, МГА-100.

6. Предложить математическое описание и разработать методику для расчета коэффициентов массоотдачи мембранного процесса, осложненного концентрационной поляризацией.

7. Разработать методику для расчета общего объема разделяемого раствора и объемов камер в электробаромембранных аппаратах плоскокамерного и трубчатого типов, преемственность которых подтверждена свидетельствами о государственной регистрации программ для ЭВМ.

8. Разработать конструкции аппаратов плоскокамерного и трубчатого типов, предназначенных для извлечения ионов металлов из технологических растворов гальванических производств электромембранным методом, подтвержденных патентом.

9. Совершенствовать технологическое оформление процесса электробаромембранного извлечения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из технологических и сточных вод и его экономически обосновать.

**Методики и методы диссертационного исследования.** В основу методик данного исследования легли как общенаучные, так и частнонаучные методы познания: гравиметрический, кинетический, гидродинамический, термогравиметрический методы, дифференциально-сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Приведенные в данной работе методы основаны на математическом моделировании, теоретических основах тепло- и массопереноса в ультрафильтрационных мембранах для проверки адекватности полученных аппроксимационных зависимостей.

**Степень достоверности.** Все результаты, выводы и положения были получены на основании обширного теоретического и экспериментального материала с использованием законов сохранения массы и энергии. При этом достоверность основных положений и выводов диссертации обеспечивается использованием комплекса апробированных экспериментальных методов, воспроизводимостью результатов экспериментов, корреляцией их с имеющимися литературными данными, статистической оценкой экспериментальных данных с доверительной вероятностью 0,95. Отклонение результатов эксперимента и расчета по основным кинетическим коэффициентам процессов ультрафильтрационного концентрирования растворов не превышало  $\pm 15\%$ .

**Личный вклад автора** заключается в формулировании цели и задач исследования, выборе методик исследования для решения поставленных задач, планировании и проведении экспериментальных исследований и их интерпретации, и разработке методик расчета.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы обсуждались на семинарах и международных конференциях: Международной научно-инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2017 и 2019 гг.); Международной

научно-практической конференции «Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн» (Тамбов, 2017 и 2018 гг.); Международной студенческой школе-конференции по экологии (Владикавказ, 2017); Международной конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященной памяти д.х.н., профессора В. И. Вигдоровича (Тамбов, 2019); II Международной конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», посвященной памяти чл.-корр. РАН Ю. М. Полукарова (Москва, 2020).

### **Публикации.**

Материалы диссертационных исследований опубликованы в 30 работах, в том числе в 5 статьях в изданиях, индексируемых в международной базе цитирования WoS и Scopus, 10 статьях, рекомендованных ВАК РФ. Получено 3 патента РФ на изобретения и две программы для ЭВМ.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка используемых источников (157 работ отечественных и зарубежных авторов). Работа изложена на 196 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 72 рисунка и 5 приложений.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение.** Обоснована актуальность темы диссертации, ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы задачи, цель исследования и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** обобщает проведенный литературный обзор известных на данный момент времени методов электромембранного разделения технологических растворов, технологического оформления процессов разделения.

Во **второй главе** представлены объекты исследования, описаны используемые установки для исследования структурных характеристик мембран рентгенодифрактометрическим методом, методика исследования деградации поверхностных слоев термогравиметрическим методом, установка и методика для исследования электро-сорбционной емкости, установка и методика для исследования электродиффузионной проницаемости.

Степень кристалличности (СК, %) рассчитывали по формуле

$$СК = (1 - I_a) / I_0. \quad (1)$$

Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли по соотношению Селякова–Шеррера:

$$L_{окр} = (k \lambda) / (\beta \cos 2\theta/2). \quad (2)$$

По результатам эксперимента находили удельный выходной поток:

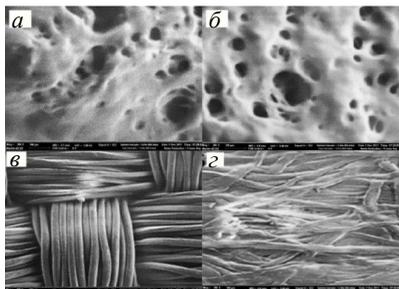
$$J = \frac{V_n}{F_m \tau}. \quad (3)$$

Коэффициент задержания рассчитывался по уравнению

$$R = 1 - \frac{C_{пер}}{C_{исх}}. \quad (4)$$

В **третьей главе** изложены результаты экспериментальных исследований.

На рисунке 1 представлены исследования активных и дренажных слоев композиционных мембран методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

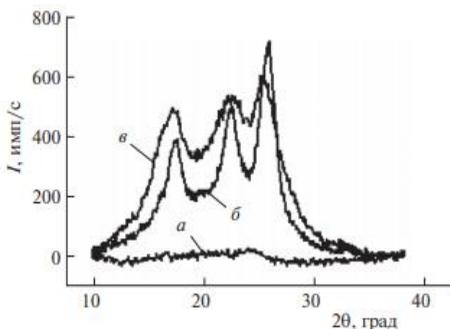


**Рис. 1. Снимки внешнего вида:**

*a* – активного слоя мембраны УАМ-50; *б* – активного слоя мембраны УАМ-100;  
*в* – подложка мембраны УАМ-50; *г* – подложка мембраны УАМ-100

В результате исследований установлено, что мембраны обладают анизотропной структурой – их структурные параметры изменяются по толщине мембраны, поэтому для них поровое пространство в целом может быть охарактеризовано только с помощью значений общей объемной пористости и средних радиусов пор.

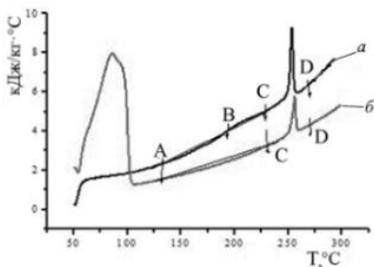
На рисунке 2 представлены спектрограммы по рентгеновскому рассеянию ультрафильтрационных композиционных мембран с заданными паспортными характеристиками. На рентгенограмме рассеивания от поверхности активного слоя имеется слабый по интенсивности диффузный пик при  $2\theta = 24,2^\circ$ , что указывает на аморфность ацетатцеллюлозной пленки.



**Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы воздушно-сухих образцов ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100:**

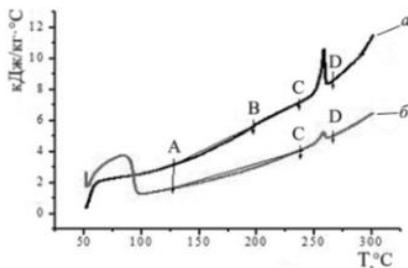
*a* – активный слой мембран УАМ-50 и УАМ-100;  
*б* – подложка мембраны УАМ-50;  
*в* – подложка мембраны УАМ-100

Кривые ДСК для ультрафильтрационных мембран УАМ-50 и УАМ-100, показаны на рис. 3 и 4.



**Рис. 3. Кривые ДСК для ультрафильтрационной мембраны УАМ-50:**

*a* – воздушно-сухой; *б* – водонасыщенной

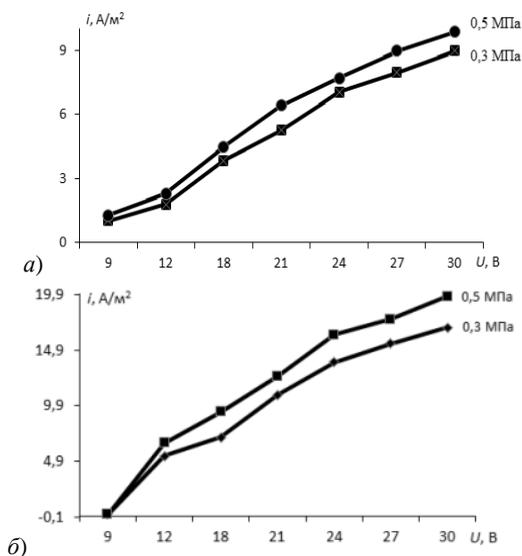


**Рис. 4. Кривые ДСК для ультрафильтрационной мембраны УАМ-100:**

*a* – воздушно-сухой; *б* – водонасыщенной

Экспериментальные исследования структурных характеристик мембран выявили, что снижение величины энтальпии плавления (рис. 3) свидетельствует об уменьшении кристалличности на 37% в водонасыщенном образце за счет улучшения структурной однородности кристаллической составляющей полиамида, на что указывает смещение максимума температуры плавления на  $\Delta T = 2,7$  °C в сторону высоких температур для мембраны УАМ-50. Как видно из соотношения энтальпий плавления, кристалличность (рис. 4) образца мембраны УАМ-100 при водонасыщенном состоянии уменьшается практически на 67%. Подобное снижение происходит из-за анизотропного уменьшения поверхности кристаллитов в ламелях, образующихся при прядении нейлоновых нитей для изготовления дренажного слоя.

Вольт-амперные характеристики мембранной системы, оснащенной мембранами МГА-95 и УАМ-100, при разделении технологических растворов показаны на рис. 5.



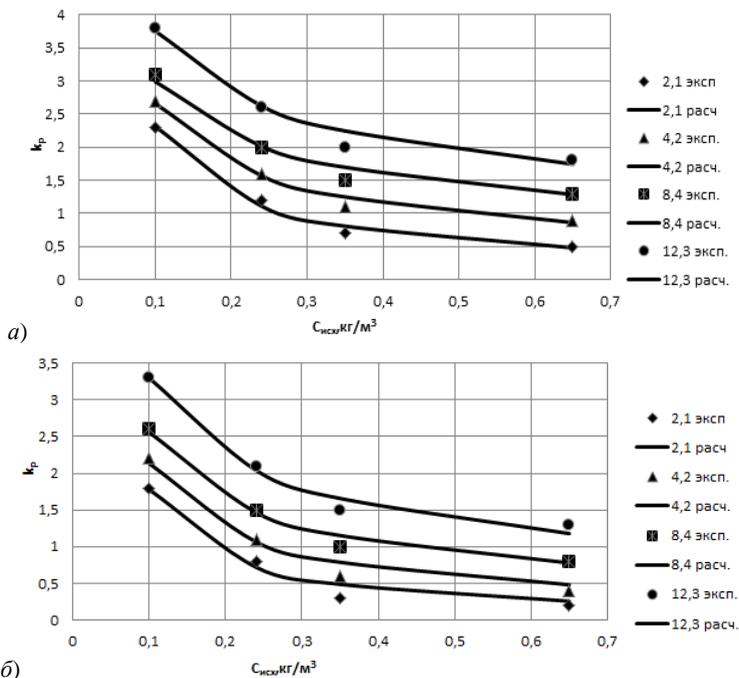
**Рис. 5. Зависимости вольт-амперных характеристик электромембранной системы, оснащенной прианодными мембранами, от концентрации растворов ( $C_{исх}$ , кг/м<sup>3</sup>):**

**$FeSO_4 - 0,3$  кг/м<sup>3</sup>;  $MgSO_4 - 0,68$  кг/м<sup>3</sup>:**

*a* – МГА-95; *б* – УАМ-100

Экспериментальные исследования мембранных систем, оснащенных прианодными МГА-95, УАМ-100 и прикатодными МГА-95, УАМ-100 мембранами (рис. 5) в зависимости от напряжения и трансмембранного давления, выявили, что для модельного раствора (сульфат магния и сульфат железа) отмечаются два характерных периода на ВАХ (запредельный режим, интенсивный электроосмотический перенос). Отмечается также, что с ростом трансмембранного давления вольт-амперные характеристики мембранных систем увеличиваются, что связано с процессом дросселирования раствора в электробаромембранном аппарате.

Зависимости коэффициента распределения в процессе электросорбции от концентрации исходного раствора приведены на рис. 6.



**Рис. 6. Зависимости коэффициента распределения мембраны от концентрации  $Mg^{2+}$  в растворе при разных плотностях тока (дискретные значения – эксперимент, сплошная линия – расчет):**  
*a* – МГА-95; *б* – УАМ-100

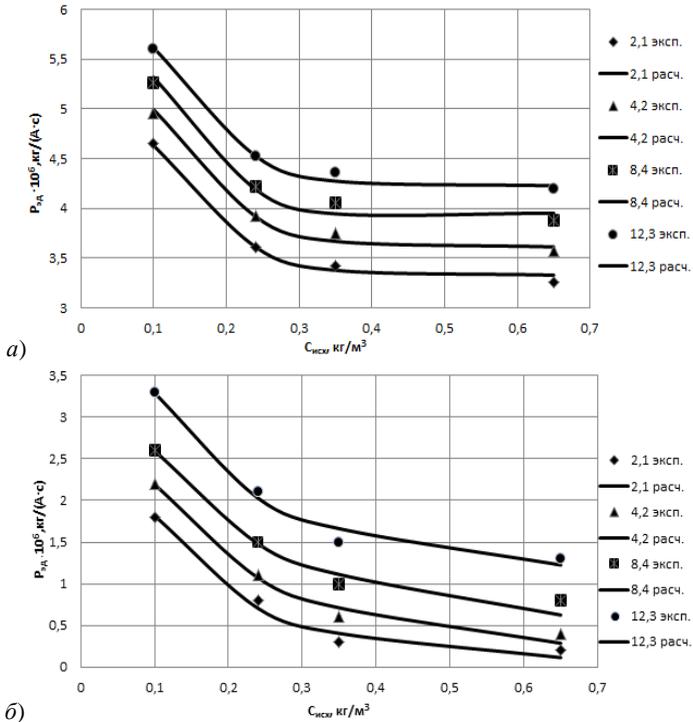
При интерпретации зависимостей равновесного коэффициента распределения (рис. 6) можно сделать вывод, что при увеличении концентрации исходных растворов величина коэффициента распределения мембран МГА-95, УАМ-100 уменьшается, а с повышением плотности тока сорбционная емкость повышается.

По полученным экспериментальным величинам коэффициента распределения в мембране были аппроксимированы выражения для расчета коэффициента равновесного распределения в зависимости от плотности тока:

$$k_p = \frac{bC_1^n(293/T)^m}{C_1}. \quad (5)$$

Зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости мембраны от концентрации исходного раствора приведены на рис. 7.

По полученным кривым электродиффузионной проницаемости можно сделать вывод, что величина электродиффузионной проницаемости мембран для всех растворов уменьшается при увеличении концентрации исходного вещества. Как видно из приведенных зависимостей, повышение плотности тока увеличивает скорость миграции ионов через мембрану, в результате чего наблюдаем возрастание электродиффузионной проницаемости. Такая закономерность наблюдается для всех типов мембран и всех растворов.



**Рис. 7. Зависимости коэффициента электродиффузионной проницаемости мембраны МГА-95 от концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  в растворе при различных плотностях тока (дискретные значения – эксперимент, сплошная линия – расчет):**  
 а – МГА-95; б – УАМ-100

По экспериментальным данным были получены аппроксимированные выражения для теоретического расчета коэффициента электродиффузионной проницаемости в зависимости от плотности тока:

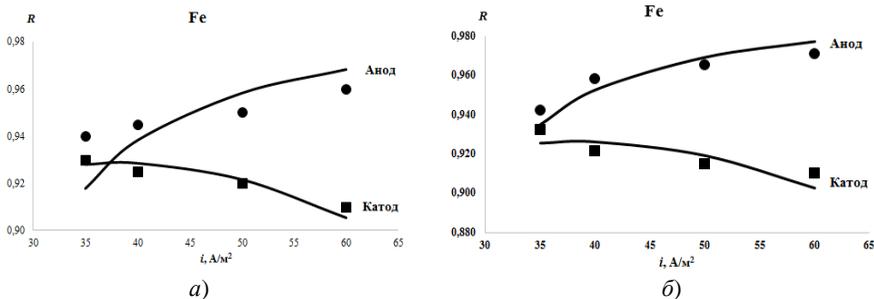
$$P_{эд} = k(C^n)(i^m) \exp(Cg) \exp\left(\frac{A}{T}\right). \quad (6)$$

Для теоретического расчета коэффициента задержания при наложении электрического потенциала предложено выражение следующего вида:

$$R = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{k_1 k_p}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{k_2 J k_p}{D k_p + P_{эд}}\right)\right] \exp(-k_3 J)}. \quad (7)$$

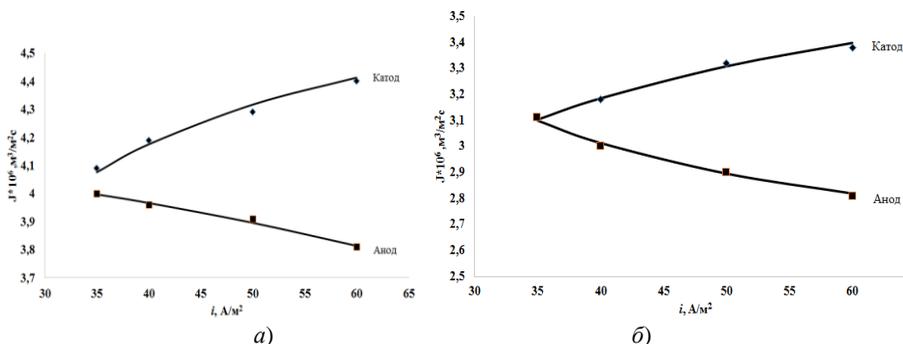
Экспериментальные зависимости коэффициента задержания мембраны МГА-95 и МГА-100 от плотности тока при удалении катионов представлены на рис. 8.

Выявлено, что плотности тока и коэффициент задержания для прианодных и прикатодных мембран имеют линейную зависимость, несмотря на это, на прианодной мембране коэффициент задержания увеличивается, а на прикатодной мембране уменьшается, обусловлено это отводом основной группы ионов, в результате чего происходит закупоривание пор в активном слое мембраны.



**Рис. 8.** Изменение коэффициентов задержания от плотности тока при  $P = 4$  МПа катионов  $Fe^{2+}$  для прианодной и прикатодной мембраны МГА-95 (а), МГА-100 (б) (дискретные значения – эксперимент, сплошная линия – расчет)

Экспериментальные зависимости удельного выходного потока от плотности тока через мембраны МГА-95 и МГА-100 представлены на рис. 9.



**Рис. 9.** Изменение удельного выходного потока от плотности тока при  $P = 4$  МПа при разделении многокомпонентного водного раствора для прикатодной и прианодной мембран МГА-95 (а), МГА-100 (б) (дискретные значения – эксперимент, сплошная линия – расчет)

При анализе полученных данных замечаем, что удельный выходной поток на прикатодной мембране возрастает с увеличением плотности тока, а на прианодной мембране наблюдаем противоположный эффект. Такое поведение ионов можно объяснить тем, что вещества диссоциируют на ионы, обладающие разными размерами и зарядами, что влияет на водопроницаемость мембран.

Для теоретического расчета удельного выходного потока предложено уравнение следующего вида:

$$J = k(\Delta P - (k_i + i^m k_2)C) \exp(k_3 C^n) \exp(A/T). \quad (8)$$

В четвертой главе представлена методика математического определения коэффициентов массопереноса в процессе электрохимического мембранного извлечения ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  из технологических растворов, осложненной концентрационной поляризацией.

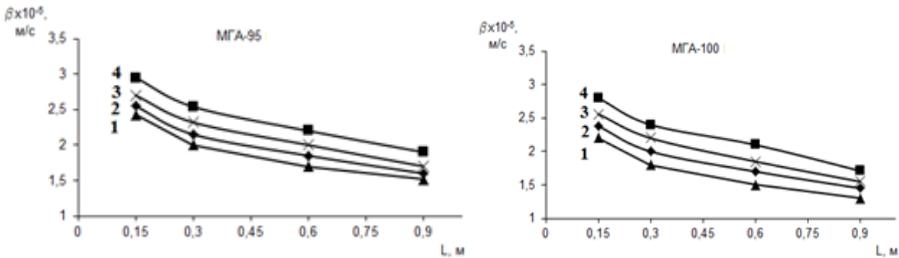
Для расчета локальных эффективных коэффициентов массоотдачи вдоль по длине канала воспользуемся уравнением

$$\beta = \frac{D \frac{\partial C(x, b/2)}{\partial y}}{C\left(x, \frac{b}{2}\right) - \tilde{C}(x)}. \quad (9)$$

В результате анализа экспериментальных данных получены приближенные аппроксимационные соотношения для расчета средних коэффициентов массоотдачи

$$Nu = kRe^m K_{\Delta P}^n. \quad (10)$$

Изменения значений коэффициентов массоотдачи по длине межмембранного канала при различных величинах трансмембранного давления в процессах разделения растворов с использованием мембран МГА-95 и МГА-100 приведены на рис. 10.



**Рис. 10. Изменения значений коэффициентов массоотдачи ( $\beta$ ) по длине межмембранного канала при различных величинах трансмембранного давления ( $\Delta P$ ) в процессах разделения растворов  $MnSO_4$  концентрацией  $C_{исх} = 0,25$  кг/м<sup>3</sup> с использованием мембран МГА-95 и МГА-100: 1 –  $\Delta P = 1$  МПа; 2 –  $\Delta P = 2$  МПа; 3 –  $\Delta P = 3$  МПа; 4 –  $\Delta P = 4$  МПа**

В таблице 2 представлены значения эмпирических коэффициентов для уравнения (10).

## 2. Эмпирические коэффициенты для уравнения (10)

Растворенное вещество	Мембрана	$k \cdot 10^{-3}$	$m$	$n$
FeSO <sub>4</sub>	МГА-95	1,89	0,31	0,19
	МГА-100	1,72	0,24	0,18
MgSO <sub>4</sub>	МГА-95	1,82	0,33	0,17
	МГА-100	1,63	0,25	0,16
MnSO <sub>4</sub>	МГА-95	1,86	0,35	0,19
	МГА-100	1,64	0,26	0,18

Разработана методика расчета эффективности работы аппаратов рулонного типа с учетом гидродинамики потока.

Для нахождения площади мембраны воспользуемся уравнением массопереноса, основанным на законе Фика:

$$F_m = M/(\Delta PK). \quad (11)$$

Число разделительных модулей (аппаратов) в  $i$ -й секции вычисляется по формуле:

$$n_i = \frac{L_{исх}(1 - q)}{q^{i-1}L_{пер}}. \quad (12)$$

Основная доля потерь давления приходится на гидравлическое сопротивление разделительных элементов:

$$\Delta P_p = \xi \rho w^2 / 2. \quad (13)$$

Разработана методика расчета объема и массы электробаромембранного аппарата трубчатого вида для очистки промышленных растворов.

Для расчета объема фланца корпуса использовали формулу

$$V_{фл} = \frac{\pi}{4} (d_{фл}^2 (h_{з.фл} - l_{шт}) + d_{шт}^2 l_{шт} - d_{к}^2 l_{к} - d_{кл}^2 l_{кл} - d_{пр}^2 b_{в.пр} - d_{вн.п}^2 b_{вн.п} - d_{в}^2 b_{в} - d_{отв.б}^2 (h_{з.фл} - l_{шт})). \quad (14)$$

Для расчета объема обечайки корпуса использовали формулу

$$V_{к} = \frac{\pi}{4} (d_{фл}^2 l - ((d_{фл}^2 - d_{н}^2) l_1 - 2d_{шт}^2 l_{шт}) - 2d_{к}^2 l_{к} - 2(d_{фл}^2 - d_{н}^2) b_{выст} - d_{вн}^2 - 12d_{отв.б}^2 b_{фл}). \quad (15)$$

Для расчета объема трубной и прижимной решеток использовали формулу

$$V_{пр.р} = \frac{\pi}{4} (d_{н}^2 b_{пр.р} - (d_{н}^2 - d_{вн}^2) b_{пр.р}^1 - (d_{н}^2 - d_1^2) b_{пр.р}^2 - 44d_{отв.вн.тр}^1 l_{отв.вн.тр}^1 - 44d_{отв.нар.тр}^2 (b_{пр.р} + l_{отв.нар.тр}^1)). \quad (16)$$

Для расчета объема внутренних трубок и дренажных сеток использовали формулу

$$V_{нар.тр} = \frac{\pi}{4} (D_{нар}^2 - d_{нар}^2) l_{нар}. \quad (17)$$

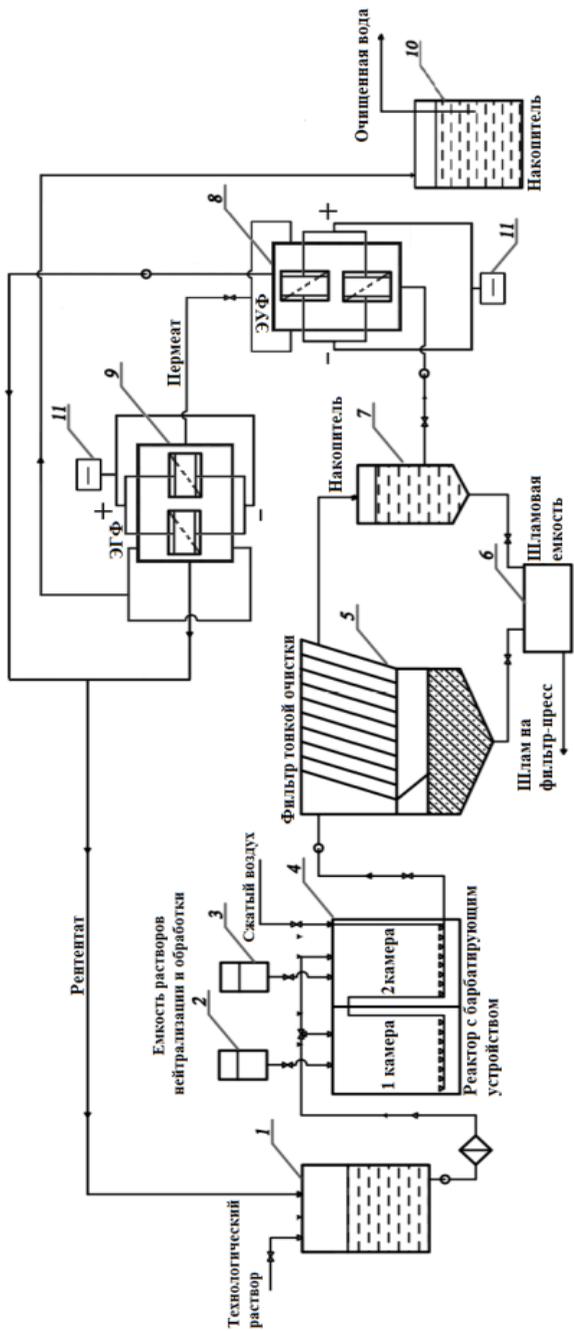
Масса элементов аппарата из различных материалов находится по уравнению

$$m_i = \rho V_i. \quad (18)$$

В **пятой главе** представлены запатентованные конструкции электробаромембранных аппаратов плоскокамерного типа (пат. № 2625668 RU, № 274448 RU) и трубчатого типа (пат. № 2718037 RU), имеющие патентную чистоту и обладающие повышенными характеристиками.

Приведена разработанная технологическая схема очистки промышленных растворов от ионов железа, магния и марганца (рис. 11).

Предложена методика расчета экономической эффективности процесса очистки технологических растворов и сточных вод гальванических производств с применением разработанных электробаромембранных аппаратов. Методика позволяет рассчитать экономическую эффективность, которая в случае очистки 270...300 т/сут сточных вод имеет индекс доходности 1,966 и период окупаемости два года в ценах 2021 г.



**Рис. 11. Технологическая схема очистки сточных вод от ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  с оборотным водоснабжением:**

1 – накопитель технологического раствора; 2, 3 – емкости растворов-нейтрализаторов; 4 – реактор с барботирующим устройством; 5 – фильтр тонкой очистки; 6 – шламовая емкость; 7 – накопитель; 8 – электроультрафильтрационная установка; 9 – электрогиперфильтрационная установка; 10 – накопитель пермеата; 11 – источник электрического тока

## ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

СК – степень кристалличности, %;  $I_0$  – суммарная интенсивность рассеяния от аморфных и кристаллических фаз;  $I_a$  – интенсивность рассеяния в аморфной фазе;  $L_{\text{окр}}$  – области когерентного рассеяния;  $B$  – полуширина пика, рад;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $k$  – постоянная Шеррера;  $2\theta$  – угол дифракционного рассеяния;  $J$  – удельный выходной поток,  $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{с})$ ;  $V_{\text{п}}$  – объем полученного пермеата через мембрану,  $\text{м}^3$ ;  $F_{\text{м}}$  – рабочая площадь мембраны,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время проведения экспериментальных исследований, с;  $R$  – коэффициент задержания мембран;  $C_{\text{пер}}$  – концентрация веществ в пермеате,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $C_{\text{исх}}$  – концентрация веществ в исходном растворе,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $k_p$  – коэффициента равновесного распределения;  $b, n, m, k, g, A, k_1, k_2, k_3$  – эмпирические коэффициенты;  $T$  – температура раствора, К;  $C$  – концентрация исходного раствора,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $i$  – плотность тока,  $\text{А}/\text{м}^2$ ;  $\eta$  – выход по току;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\Delta P$  – трансмембранное давление, МПа;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $b$  – расстояние между мембранами, м;  $\bar{C}(x)$  – средняя по сечению концентрация раствора в межмембранном канале,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $Re$  – критерий Рейнольдса;  $F_{\text{м}}$  – рабочая площадь мембранного рулонного элемента,  $\text{м}^2$ ;  $M$  – масса вещества, кг;  $K$  – коэффициент массопереноса;  $n_i$  – число аппаратов в  $i$ -й секции;  $q$  – расхода по длине аппарата;  $L_{\text{исх}}, L_{\text{пер}}$  – расход разделяемого раствора и пермеата для каждого аппарата,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $\xi$  – коэффициент, учитывающий конструкцию разделительного элемента;  $m_{ai}$  – масса элементов аппарата, кг;  $\rho$  – плотность материала,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ; ВАХ – вольт-амперные характеристики; ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики электронно-микроскопических, рентгенодифрактометрических, термогравиметрических и дифференциально-сканирующих исследований состояния воды и структурных характеристик в активных и дренажных слоях полупроницаемых мембран УАМ-50, УАМ-100, МГА-100 и МГА-95. Экспериментально исследованы вольт-амперные характеристики, электросорбция и электродиффузионная проницаемость мембран в зависимости от плотности тока и вида растворенного вещества. Для вольт-амперных характеристик отмечаются два характерных периода, это период запредельного режима и период интенсивного электроосмотического переноса. Отмечается также, что с ростом трансмембранного давления ВАХ мембранных систем увеличиваются, что связано с процессом дросселирования раствора в электробаромембранном аппарате. В процессе электросорбции и электродиффузии значения коэффициентов распределения при повышении концентрации исходных растворов уменьшаются. При увеличении плотности тока величина коэффициента распределения повышается на мембранах МГА-95, УАМ-100.

2. Методом растровой электронной микроскопии определено значение активного слоя мембран: толщина активного слоя мембраны УАМ-50 составляет 27 нм, а для мембраны УАМ-100 – 15 нм. По полученным изображениям можно отметить, что у ультрафильтрационных мембран активный слой имеет асимметричную структуру пор. Активный слой состоит из двух составляющих: селективный слой с малым размером пор и поровый субстрат. Рентгенодифрактометрические исследования показывают, что при набухании ультрафильтрационных мембран вода меняет надмолекулярную структуру кристаллической фазы, при этом уменьшая размеры ОКР и снижая кристалличность. Вода, выступая как пластификатор, реорганизуется в межфазном слое мембраны макромолекулы ацетатацеллюлозы и полиамида

за счет гидратации полярных групп макромолекул. Выполненные термогравиметрические исследования ацетатцеллюлозного слоя в композиционных мембранных пленках УАМ-100, УАМ-150 и МГА-95 позволяют отметить, что дегидратация водонасыщенных образцов композиционных полупроницаемых пленок происходит в интервале температур – от  $\sim 95$  до  $\sim 180$  °С. Относительные величины изменения массы ( $\Delta M$ ), соответствующие степени дегидратации для интервала  $0,2 < \alpha < 0,7$  свидетельствуют об анизотропной структуре гидратной воды в полимолекулярном слое. Образованный полимолекулярный слой с физической точки зрения представляет двойной электрический слой с иерархической слоевой структурой распределения дипольных молекул (ионов) воды от плотного слоя Штерна до диффузного слоя Гуи.

3. Выполненные ДСК-исследования отмечают уменьшение кристалличности на 37% в мембране МГА-50 за счет повышения структурной однородности кристаллической фазы полиамида, о чем говорит смещение температуры плавления на  $\Delta T = 2,7$  °С в сторону более высоких температур. Из анализа энтальпий плавления кристалличность уменьшается на 67% в образце мембраны УАМ-100 при водонабухании. Это снижение вызвано анизотропным снижением поверхности кристаллитов в ламелях, образованных при изготовлении нейлоновых нитей дренажного слоя.

4. Получены и проанализированы экспериментальные зависимости по коэффициенту задержания и удельному выходному потоку при очистке технологических растворов на мембранах УАМ-50, УАМ-100, МГА-95, МГА-100. Проанализировано влияние компонентного состава водных растворов  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , где отмечено изменение коэффициента задержания и удельного выходного потока от концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , и  $\text{Mg}^{2+}$ .

5. Модифицированы математические выражения и определены величины коэффициентов для прогнозирования и теоретического расчета кинетических характеристик электромембранной системы, таких как электросорбционная емкость, электродиффузионная проницаемость, коэффициент задержания и удельный выходной поток для полупроницаемых мембран УАМ-50, УАМ-100, МГА-95, МГА-100.

6. Произведена оценка влияния концентрационной поляризации на процесс электрохимического мембранного разделения растворов с учетом гидродинамики потока раствора и массопереноса в межмембранном канале аппарата. Определены критериальные зависимости, использование которых позволит спрогнозировать и разработать более эффективные пилотные и промышленные электрохимические мембранные аппараты и установки. По результатам расчета построены зависимости локальных эффективных коэффициентов массоотдачи от критерия  $Re$  и трансмембранного давления для исследуемых водных растворов  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  на мембранах МГА-95 и МГА-100.

7. Разработана методика для расчета коэффициентов массоотдачи мембранного процесса, осложненного концентрационной поляризацией. Разработана методика для расчета общего объема разделяемого раствора и объемов камер в электробаромембранных аппаратах плоскокамерного и трубчатого типов, преемственность которых подтверждена свидетельствами о государственной регистрации программ для ЭВМ (№ 220613300, 2020665007).

8. Разработаны и запатентованы конструкции электробаромембранных аппаратов плоскокамерного (патент РФ № 2625668, РФ № 274448) и трубчатого (патент РФ № 2718037) типов для очистки, разделения и концентрирования технологических растворов и сточных вод металлургических производств. Конструкции

электробаромембранных аппаратов позволяют очищать, концентрировать, охлаждать (нагревать) разделяемые растворы, а также снижать гидравлическое сопротивление, что приводит к уменьшению энергозатрат на процесс разделения.

9. Модернизировано технологическое оформление процесса электробаромембранного извлечения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  из технологических растворов и сточных вод. Произведена оценка экономической эффективности для электромембранного процесса очистки сточных вод и технологических растворов гальванических производств.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО

*В изданиях, индексируемых в международных базах цитирования  
Web of Science и Scopus*

1. Study and method of calculating the efficiency of roll-type devices, taking into account the hydrodynamics of flow / S. I. Lazarev, O. A. Abonosimov, D. A. Rodionov, N. N. Ignatov, **A. A. Levin**, V. Yu. Bogomolov // Chemical and Petroleum Engineering. 2018. – V. 54, No. 5–6. – P. 405 – 409, Q2.

2. Mathematical description of mass transfer and a technique of calculating the local mass-transfer coefficients in the inter-membrane channel of baromembrane roll elements / S. I. Lazarev, O. A. Abonosimov, **A. A. Levin**, N. N. Ignatov, and S. I. Kotenev // Chemical and Petroleum Engineering. – 2018. – V. 54, No. 9–10. – P. 16 – 18, Q2.

3. Influence of Thermal Effects on the Transport Characteristics of Cellulose Acetate Porous Films / S.I. Lazarev, Yu. M. Golovin, S. V. Kovalev, D. S. Lazarev, **A. A. Levin** // High Temperature. – 2020. – V. 58, No. 6. – P. 878 – 884, Q1.

4. Mass transfer coefficients in electrochemical membrane process of iron, magnesium and manganese ions extraction from technological solutions complicated by concentration polarization / O. A. Abonosimov, S. I. Lazarev, A. A. Arzamastsev, **A. A. Levin**, D. S. Lazarev and S. I. Kotenev // Chemical and Petroleum Engineering. – 2021. – V. 56, No. 9-10. – P. 691 – 698, Q2.

5. Characteristics of thermal action on porouscellulose acetate composite material / S. I. Lazarev, Yu. M. Golovin, S. V. Kovalev and **A. A. Levin** // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2019. – V. 92, No. 4 – P. 1050 – 1054, Q1.

*В изданиях, рекомендованных ВАК РФ*

6. Лазарев С. И. Влияние воды на структурные превращения в межфазных и дренажных слоях композиционных полупроницаемых мембран / С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, **A. A. Левин** // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 6. – С. 900 – 907.

7. Термогравиметрические исследования дегидратации ацетатцеллюлозного слоя в композиционных пленках УАМ-100, УАМ-150 и МГА-95 / С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, С. В. Ковалев, Д. С. Лазарев, **A. A. Левин** // Журнал технической физики. – 2021. – № 3. – С. 444 – 450.

8. Структурные и проницаемые характеристики ацетатцеллюлозных мембран при очистке промышленных стоков гальванических производств / О. А. Абоносимов, С. И. Лазарев, К. В. Шестаков, **A. A. Левин** // Химическая технология. – 2018. – Т. 19, № 2. – С. 74 – 80.

9. Лазарев С. И. Разработка методики исследования электросорбционной способности полупроницаемых мембран / С. И. Лазарев, **A. A. Левин**, К. В. Шестаков // Вестник технологического университета. – 2018. – Т. 21, № 6. – С. 97 – 100.

10. Методика расчета рабочей площади мембран и количества элементов в мембранном агрегате / С. И. Лазарев, В. Ю. Попов, Д. С. Лазарев, **A. A. Левин** // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 60 – 63.

11. Кинетические и структурные характеристики ультрафильтрационных мембран при разделении растворов, содержащих лаурилсульфат натрия / С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, И. В. Хорохорина, С. В. Ковалев, **А. А. Левин** // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62, Вып. 10. – С. 89 – 95.

12. Some kinetic dependence of electrohyperfiltration method of purification of wastewater from iron ions / **A. A. Levin**, O. A. Abonosimov, S. I. Lazarev, O. A. Kovaleva, I. V. Khorokhorina, M. A. Kuznetsov // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2018. – Т. 24, № 2. – Transactions TSTU. – С. 295 – 306.

13. Экспериментальные исследования кинетических характеристик нанофильтрационных мембран при разделении промышленных растворов процесса цинкования и производства нитрата аммония / Д. Н. Коновалов, С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, П. Луа, Е. И. Горелова, О. А. Ковалева, М. И. Михайлин, **А. А. Левин** // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2020. – Т. 26, № 2. – С. 270 – 283.

14. Вольт-амперные и проницаемые характеристики электробаромембранной очистки гальванических стоков от ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  / С. И. Лазарев, **А. А. Левин**, С. В. Ковалев, М. И. Михайлин, В. Ю. Рыжкин, Т. А. Хромова // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2020. – Т. 26, № 4. – С. 629 – 636.

15. Сравнительное исследование методов электрохимической очистки растворов и сточных вод различных производств / О. А. Ковалева, С. И. Лазарев, **А. А. Левин**, Р. В. Попов // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20, № 24. – С. 27 – 32.

#### *В материалах тезисов докладов*

16. Левин, А. А. Исследование структурных характеристик ацетатцеллюлозных ультрафильтрационных мембран / **А. А. Левин**, С. И. Лазарев, Ю. М. Головин, В. Н. Холодилин, В. М. Поликарпов // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : IX Международная научно-инновационная молодежная конференция. – Тамбов, 2017. – С. 258 – 260.

17. Абоносимов, О. А. О методике исследования структуры течения потока в рулонных обратноосмотических аппаратах / О. А. Абоносимов, С. И. Лазарев, В. И. Кочетов, Д. А. Родионов, **А. А. Левин** // Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн : материалы IV Международной научно-практической конференции. – Тамбов, 2017. – С. 134 – 140.

18. Левин, А. А. Проблемы очистки промышленных растворов биохимических производств / **А. А. Левин**, И. В. Якунина, О. А. Ковалева, С. И. Лазарев // Международная студенческая школа-конференция по экологии. – Владикавказ, 2017. – С. 57 – 66.

19. Абоносимов, О. А. Математическое описание гидродинамического течения растворов в межмембранном канале электрохимического мембранного аппарата рулонного типа / О. А. Абоносимов, С. И. Лазарев, **А. А. Левин**, И. В. Селиванов // Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн : V Международная научно-практическая конференция. – Тамбов, 2018. – С. 430 – 435.

20. Шестаков, К. В. Электродиализная очистка промышленных растворов, содержащих ионы тяжелых металлов / К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, П. А. Хохлов, **А. А. Левин**, И. А. Гончаров, А. С. Мамонтов // Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты коррозии : Международная конференция памяти д.х.н., профессора В. И. Вигдоровича. – Тамбов, 2019. – С. 429 – 433.

21. Левин, А. А. Исследование эффективности мембранной очистки технологических растворов от хлорида железа и марганца / **А. А. Левин**, О. А. Абоносимов, С. И. Лазарев, С. И. Котенев // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : XI Международная научно-инновационная молодежная конференция: 30 октября – 01 ноября 2019 г. – Тамбов, 2019. – С. 227 – 230.

22. Лазарев, С. И. Совершенствование электрохимического мембранного аппарата для разделения технологических растворов / С. И. Лазарев, Д. Н. Коновалов, С. В. Ковалев, П. Луа, **А. А. Левин** // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов : II Международная конференция памяти чл.-корр. Ю. М. Полукарова. – Москва, 2020. – С. 120.

23. **Левин, А. А.** Электрохимическая очистка технологических растворов от соединений железа и марганца с применением мембран / **А. А. Левин**, С. И. Лазарев, О. А. Абонисимов // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов : II Международная конференция памяти чл.-корр. Ю. М. Полукарова. – Москва, 2020. – С. 121.

24. Хорохорина, И. В. Кинетические зависимости электронанофильтрационной очистки сточных вод в процессе металлизации диэлектриков / И. В. Хорохорина, С. И. Лазарев, **А. А. Левин** // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов : II Международная конференция памяти чл.-корр. Ю. М. Полукарова. – Москва, 2020. – С. 125.

25. Прогнозирование параметров электрохимической мембранной очистки технологических растворов, содержащих ионы железа, магния и марганца / **А. А. Левин**, К. В. Шестаков, С. И. Лазарев, К. А. Погонина // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов : II Международная конференция памяти чл.-корр. Ю. М. Полукарова. – Москва, 2020. – С. 128.

#### *Патенты и программы ЭВМ*

26. Пат. 2625668 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42 С 1. Электробаромембранный аппарат плоскокамерного типа / С. И. Лазарев, О. А. Ковалева, К. В. Шестаков, С. В. Ковалев, А. А. Насонов, **А. А. Левин**, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Тамбовский гос. техн. ун-т. – № 2016144891 ; заявл. 15.11.2016 ; опубл. 18.07.2017, Бюл. № 20.

27. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020613300. Расчет технологических и конструктивных параметров электрохимического мембранного аппарата плоскокамерного типа / С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, Д. Н. Коновалов, **А. А. Левин**, В. А. Сажнев. – 12.03.2020.

28. Пат. 2718037 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/18. В 01 D 63/06. Электробаромембранный аппарат трубчатого типа / С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, П. А. Хохлов, **А. А. Левин**, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский гос. техн. ун-т». – № 2019141456 ; заявл. 13.12.7.2019 ; опубл. 31.03.2020, Бюл. № 10.

29. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020665007. Методика расчета массы электробаромембранного аппарата трубчатого вида для очистки промышленных растворов машиностроительных и химических производств / С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, **А. А. Левин**, В. Ю. Рьжкин. – 20.11.2020.

30. Пат. 2744408 Российская Федерация, МПК В 01 D 61/42. В 01 D 61/14. Электробаромембранный аппарат трубчатого типа / С. И. Лазарев, С. В. Ковалев, П. А. Хохлов, **А. А. Левин**, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский гос. техн. ун-т». – № 2020122477 ; заявл. 07.07.2020 ; опубл. 09.03.2021, Бюл. № 7.

*Автор выражает благодарность сотрудникам НОЦа в области безотходных и малоотходных технологий, а также преподавателям кафедры МИГ, профессору О. А. Абонисимову и доцентам К. В. Шестакову и И. В. Хорохориной.*

---

---

Подписано в печать 23.06.2021.  
Формат 60 × 84 / 16. 0,93 усл. печ. л.  
Тираж 100 экз. Заказ № 22

Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, к. 14.  
Телефон (4752) 63-81-08.  
E-mail: izdatelstvo@tstu.ru

Отпечатано в типографии ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
392008, г. Тамбов, ул. Мичуринская, д. 112А  
Телефон (4752) 63-07-46.  
E-mail: tipo\_tstu68@mail.ru