

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім.А.В.ДУМАНСЬКОГО

на правах рукопису

РАДЧЕНКО ЮРІЙ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 621. 359. 7

**ЕЛЕКТРОМЕМБРАННІ ПРОЦЕСИ В УМОВАХ
МІНІМАЛЬНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ПОЛЯРИЗАЦІЇ
МЕМБРАН**

02. 00. 11 - Колоїдна хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Наукові керівники:

доктор технічних наук,
ПОНОМАРЬОВ М.І.
доктор хімічних наук, проф.,
ГРЕБЕНЮК В.Д.

Київ - 1995

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00778463 (Z)

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано у відділі мембранних методів розділення сумішей Інституту колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського Національної Академії Наук України

Наукові керівники :

1. доктор технічних наук М.І.Пономарьов
2. доктор хімічних наук, професор В.Д.Гребенюк

Офіційні опоненти :

1. доктор хімічних наук, О.Л.Алексєєв
2. доктор технічних наук, професор М.П.Купчик

Провідна організація :
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України

Захист дисертації відбудеться 8 лютого 1995 р. о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01 55. 01 Інституту колоїдної хімії та хімії води НАН України за адресою : 252142, Київ, бул. Вернадського, 42

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту

Автореферат розіслано 6 січня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
доктор хімічних наук
професор

В.Ю.Третинник

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. У багатьох відомих технологічних процесах мембранного розділення (за винятком концентрування та електроосадження на поляризованих мембранах) концентраційна поляризація грає негативну роль. При електродіалізі концентраційна поляризація зменшує вихід за струмом цільових компонентів, збільшує витрати електроенергії на трансмембранне перенесення, викликає осадотворення на мембранах та їх "отруєння". У баромембранних процесах концентраційна поляризація зменшує селективність мембран, викликає осадотворення на їх поверхні. Це, у свою чергу, збільшує гідравлічний опір мембранного модуля. В решті решт стає необхідною її регенерація або заміна.

Мета роботи. Мета даної дисертаційної роботи полягає у розробці методів розділення компонентів водних розчинів, при яких виключається негативний вплив концентраційної поляризації або ж він зводиться до мінімуму.

Для цього було необхідно:

1. Вивчити характер функціонування та розробити конструкції електромембранних пристроїв, які забезпечують розділення компонентів водних розчинів при мінімальній концентраційній поляризації та ймовірності осадотворення на поверхні іонітових мембран.
2. Вивчити особливості масопереносу у мембранних системах, що включають поєднання "іонообмінних та" нейтральних" мембран, які використовуються для баромембранного розділення.
3. Оцінити перспективу використання таких пристроїв для розділення та концентрування компонентів водно-мінеральних розчинів.

Наукова новизна. Вперше був вивчений електроосмотичний перенос води на широкому спектрі ультра- та мікрофільтраційних мембран, що промислово випускаються, різної хімічної природи (з ацетату целюлози, діацетату целюлози, регенованої целюлози, полісульфону, поліаміду, полісульфонаміду, поліакрилонітрилу, полівінілхлориду, сополімеру вінілденфториду й тетрафторетилену); було показано, що характер перенесення води залежить від гідрофільності вищезазначених мембран і не залежить від вологості, як це має місце у іонообмінних мембранах.

Показано, що при контакті ультрафільтраційних мембран з гранульованим іонітом електроосмотичний потік через мембрану різко зростає, якщо активний шар мембрани знаходиться з приймаючого боку іоніту.

Вперше було експериментально підтверджено існування електроосмосу другого роду, що був раніше передбачений теоретично і про реальність існування якого судили за вторинними проявами.

На прикладі полісульфонамідної мембрани УПМ-50 була вивчена залежність електроосмотичного потоку від іонної сили та природи розчину, щільності струму, визначена селективність мембрани УПМ-50 у розчинах хлориду натрію. Показано, що у контакті з гранульованим катіонітом селективність цієї мембрани наближається до селективності катіонообмінної мембрани (до 95%).

Вивчено гідравлічну проникність мембрани УПМ-50; показано, що при накладенні зовнішнього постійного електричного поля (ЗПЕП) та незмінній щільності струму гідропроникність залежить від йонної сили розчину, що контактує з мембраною.

Запропоновані методи знесолення води, що зводять до мінімуму концентраційну поляризацію за рахунок розташування йонообмінних мембран паралельно напрямку ЗПЕП та застосування уніполярного йонообмінного наповнювача при його одночасній регенерації за рахунок йонів H^+ та OH^- , які генеруються біполярною мембраною.

Практичне значення. Розроблено конструкцію, виготовлені пристрої та оптимізовані умови їх експлуатації для отримання знесоленої води з вихідної водопроводної та глибокознесоленої з вихідної дистильованої. Ці пристрої можуть бути покладені за основу апаратів, які б промислово випускалися. Енерговитрати на отримання знесоленої води на порядок менші від витрат при дистильційному отриманні знесоленої води, що дуже важливо в умовах енергетичної кризи, яку переживає зараз економіка України.

Запропоновано методику вивчення електроосмосу на окремих гранулах іоніта, у ЗПЕП.

Запропоновано спосіб розділення та концентрування компонентів водних розчинів у мембранних системах, що включають поєднання йоно-

обмінних та ультрафільтраційних мембран. Показано що у випадку, коли речовини мають близьку молекулярну масу або протилежний знак заряду, електроосмотичний спосіб розділення та концентрування компонентів розчинів органічних речовин досить успішно може розв'язувати задачі, які не можна розв'язати методом ультрафільтрації та зворотнього осмосу.

Робота виконувалась у рамках науково-дослідницьких робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України згідно завдання 04.04.И "Створити та освоїти виробництво електромембранних апаратів та установок для опріснення води" по загальносоюзній програмі 0.10.13 "Мембранна технологія" від 1986 р., згідно постанови ДКНТ України № 12 від 04.05.92р. (№ держ. реєстрації UA 01009413), рішенню бюро Відділення хімії та хімічної технології НАН України від 28.10.88 р., протокол № 12 (№ держ. реєстрації 01890005238) та від 27.11.90 р., протокол № 7 (№ держ. реєстрації 0192U031787), рішенню Вченої ради Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України від 26.02.92 р., протокол №3 (№ держ. реєстрації UA 01004455 P).

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на VI Всесоюзній конференції "Використання йонообмінних матеріалів у промисловості та аналітичній хімії" (м. Воронеж, 1986 р.), на X та XII науковій конференції Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України (м. Київ, 1987 та 1989 рр.), на 4-й Всесоюзній конференції "Мембрано-сорбційні процеси та їх застосування у народному господарстві" (м.Батумі, 1988р.), на 1-й Всесоюзній школі-симпозіумі молодих вчених та спеціалістів (м. Юрмала, 1989 р.), на VII Всесоюзній конференції "Використання йонообмінних матеріалів у промисловості та аналітичній хімії" (м. Воронеж, 1991 р.), на II-му Міжнародному конгресі з хімічної технології, устаткування та автоматики (м.Прага, Чехія, 1993), 2-му Міжнародному конгресі "Технологія мембранних процесів" (Іль Чокіо, Італія, 1994).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей, тези 6 доповідей, отримано патент України.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, основних висновків, переліку літературних джерел, що

цитуються (199 найменування) та додатку. Роботу викладено на 159 сторінках друкованого тексту, вона включає 41 малюнок та 16 таблиць. В додаток включено акт випробовування технології очищення рідких кристалів з використанням апарату для отримання глибокознесоленої води на Київському заводі "РІАГ".

Декларація особистої участі

Дисертантом розглянуто та проаналізовано дані наукової літератури щодо тематики роботи; вивчено відомі та розроблено особисті теоретичні та практичні підходи для її виконання; одержано та інтерпретовано експериментальний матеріал дисертації.

На згадку вносяться:

1. Результати вимірювання та інтерпретація електроосмотичного перенесення води на широкому спектрі ультра- и мікрофільтраційних полімерних мембран, які виробляє промисловість.
2. Експериментальне підтвердження існування електроосмосу другого роду.
3. Результати досліджень електроосмотичної та гідравлічної проникності ультрафільтраційної мембрани УПМ-50 в різних умовах при впливі зовнішнього постійного електричного поля.
4. Конструкція, результати випробовувань та оптимізація режимів експлуатації електроіонітних апаратів в умовах мінімальної концентраційної поляризації.
5. Електроосмотичний спосіб розділення та концентрування компонентів водних розчинів у мембранних системах, що включають поєднання іонообмінних та ультрафільтраційних мембран.

ЗМІСТ РОБОТИ

Концентраційна поляризація мембран та проблема запобігання їх забруднення у процесах мембранного розділення

В огляді літератури дається характеристика явищу концентраційної поляризації на іонообмінних мембранах при накладенні ЗПЕП, а також процеси, які супроводжують його, особливо при перевищенні граничної щільності струму: зміна рН, відкладення малорозчинних солей на поверх-

ні мембрани, збільшення витрат електроенергії. Дається докладне викладення методів зниження концентраційної поляризації та зменшення її наслідків: покращення гідравлічного режиму, використання йонообмінних наповнювачів, реверс струму, попередня підготовка води і т. інш. Аналогічно розглядається проблема концентраційної поляризації та методи її запобігання на незаряджених (ультрафільтраційних та зворотньоосмотичних) мембранах.

Робиться висновок, що проблеми концентраційної поляризації та забруднення мембран були і залишаються центральними при експлуатації мембранної техніки. Використані далеко не всі можливості зниження концентраційної поляризації при електродіалізі за рахунок більш раціонального розміщення йонообмінних матеріалів.

Порівняно мало досліджено закономірності роботи електродіалітичних пристроїв, де замість аніонообмінної мембрани використовується "нейтральна" (порувата діафрагма). Публікацій в цій області небагато й в них не розглядаються процеси в таких системах комплексно, як правило обмежуючись лише визначенням залежності потік - концентрація. Практично не розглядаються процеси масопереносу при накладенні ЗПЕП на "нейтральні" діафрагми, котрі, як правило, опиняються "зарядженими" або за рахунок адсорбції компонентів розчину з йоногенними групами, або ж за рахунок йоногенних груп, що присутні у самому матеріалі мембрани. На основі аналізу літератури окреслено коло задач, які вирішуються у дисертаційній роботі.

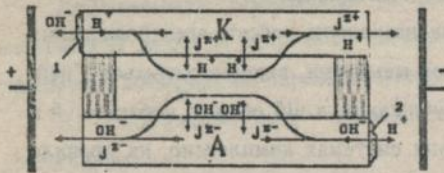
Електромембранне знесолювання води в умовах мінімальної концентраційної поляризації.

Знесолювання води у апаратах з напрямком електричного поля паралельно площині мембран. Ефекти забруднення домішками, які завжди присутні у воді, підсилюються із зростанням напруженості електричного поля. У цьому зв'язку викликає інтерес розробка конструкцій електронітичних апаратів, що знесолюють воду при мінімально можливій напруженості електричного поля. В цьому розділі розглянуто два варіанти компонування електромембранних апаратів з використанням "традиційних"

матеріалів - йонообмінних мембран та гранульованого іоніту. Один з них являє собою мембранний пакет зібраний з йонообмінних мембран МК-40 та МА-40, які чергуються. Міжмембранна відстань 0,5 мм задавалася сіткою. По краях мембрани розташовані резинові укладки. Апарат включає три камери - знесолювання, катодну з катодом із нержавіючої сталі та анодну з титановим анодом, що вкритий діоксидом марганцю.

Торець мембран контактує з аніонообмінним та катіонообмінним матеріалом в такий спосіб, що при накладенні зовнішнього електричного поля на межах, утворених антиполярними іонітами, відбувається генерація H^+ та OH^- -йонів (мал.1).

Були випробувані різні варіанти конструкційного оформлення торцю



1 - аніонообмінний та 2 - катіонообмінний матеріал; К - катіонообмінна та А - аніонообмінна мембрани; j_{H^+} та j_{OH^-} - йонні потоки відповідно катіонів та аніонів.

Мал.1

мембранного пакету. В першому варіанті біполярна межа утворена електроосадженням на торець мембранного пакету катіоніту КУ-2-8 та аніоніту ЕДЭ-10П відповідно. Розмір диспергованих частинок іоніту складав 5-50 мкм.

У другому варіанті біполярна межа утворювалася при контакті йонообмінної мембрани та антиполярного йонообмінного волокна. Третій варіант відрізняється від другого тим, що мембранний пакет був доповнений резиновими вкладишами, які ізолювали біполярні контакти от розчину, що знесолюється.

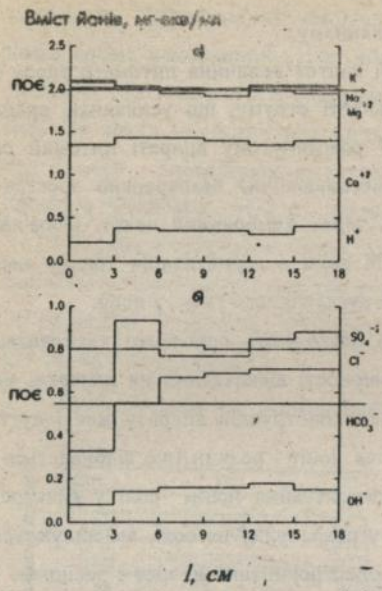
Частина іонів j_{H^+} , j_{OH^-} вилучається з води за рахунок обміну на йони H^+ и OH^- , що містяться у мембранах, і далі переноситься у електродні камери (перший механізм). Друга частина електромігрує з розчину у мембрану, а потім - у електродні камери (другий механізм). Еквівалентна кількість іонів H^+ та OH^- має перенестися із мембрани в розчин. При деінералізації 0,001 М розчину NaCl 74 % солі вилучається по першому

механізму та 26 % - по другому механізму.

В апаратах із змішаним шаром іонітів величина питомого опору води екстремально залежить від щільності струму, що ускладнює експлуатацію електроіонітних апаратів. У розглянутому апараті питомий опір води (в циркуляційному режимі знесолювання) безперервно зростає із збільшенням струму, що проходить через мембранний пакет. Обов'язковою умовою глибокої демінералізації води є герметизація тракту знесолювання, що виключає проникнення вуглекислого газу у воду.

Розглянуті варіанти апаратів дозволяють спростити експлуатацію апарату за рахунок зниження ймовірності відкладення на поверхні мембран забруднень. В той же час така конструкція апарату має і суттєві недоліки: мала поверхня розділу фаз іоніт - розчин (що відбивається на кінетиці йонного обміну), "зайве" перенесення йонів солі у електродні камери і низький вихід за струмом у розрахунку на солі, які вилучються з води. Альтернативним рішенням є електроіонітний апарат з засипкою катіонітом та аніонітом, які регенеруються потоком H^+ та OH^- йонів, що утворюються на біполярній мембрані. При цьому потік води послідовно проходить засипку катіоніту, а потім аніоніту. Використання гранульованих іонітів значно покращує умови йонного обміну.

У запропонованому методі розміщення йонообмінних матеріалів виключаються біполярні контакти йонообмінних матеріалів (за виключенням, власно, біполярної мембрани). Тим самим зводяться до мінімуму поляризаційні ефекти та пов'язані з ними процеси осадоутворення. Наявність безперервного струмопровідного ланцюга з однотипних йонообмінних матеріалів, які частково знаходяться в H^+ или OH^- - формі, (мал.2) дозволяє вести знесолювання при відносно низкій напруженості поля у камерах з гранульованим іонітом - 10-20 В/см. В умовах експерименту при знесолюванні водопровідної води катіоніт переважно знаходиться у кальцієвій та магнієвій формах, (мал.2,а) але близько 20% повної обмінної ємкості (ПОЄ) припадає на долю йону H^+ , за рахунок якого і здійснюється йонний обмін. У об'ємі аніоніту також близько 15% смоли знаходиться у OH^- - формі. Але істотні зміни протийонного складу аніоніту пов'язані із зміною рН розчину (мал.2,б). Збільшення рН розчину веде до зміщення



Компонентний склад катіоніту (а) та аніоніту (б) у апараті з біполярною мембраною

Мал. 2

вугільнокислотної рівноваги в бік утворення HCO_3^- та збільшення його частки у шарах аніоніту, що розташовані у напрямку потоку розчину. Глибоке помякшення води у камері з катіонітом (до $0,1 \text{ мг-екв/дм}^3$) з одночасним її підкисленням йонами H^+ , які генеруються, дозволяє запобігти відкладенню солей жорсткості з аніонообмінного боку біполярної мембрани.

В умовах експериментів витрати електроенергії на знесолювання водопровідної води до питомого опору $\rho = 20 - 40 \text{ кОм-см}$ не перевищували 40 кВт-год/м^3 . Витрата електроенергії на збільшення питомого опору дистильованої води у діапазоні $1 - 3 \text{ МОм-см}$ складає $0,2 \text{ кВт-год/м}^3$.

Істотна залежність витрат електроенергії на знесолювання води від режиму експлуатації апарату вимагала пошуку режимів роботи електродіалізатору, що забезпечували б отримання води з максимальним питомим опором при мінімальних енерговитратах.

В експерименті, що був спланованим за методом Бокса-Уілсона, враховували залежність питомого опору діалізату від чотирьох незалежних факторів: щільності струму, швидкості потоку, жорсткості вихідної води та співвідношення об'ємів катіоніт : аніоніт відповідно x_1, x_2, x_3 та x_4 . Кожний з них мав два фіксовані чисельних значення - рівні - з мінімальним та максимальним значенням фактору.

Для щільності струму (x_1) вони склали відповідно 1 і 10 мА/см^2 ; для швидкості потоку (x_2) $0,3$ і $0,7 \text{ см/с}$; для вихідної жорсткості (x_3) - $0,1$ і $3,5 \text{ мг-екв/дм}^3$; для співвідношення кількості камер з катіонітом та аніонітом (x_4) $1:2$ та $2:1$; y - параметр оптимізації - питомий

електричний опір води.

Для фіксованих значень фактору x_3 отримані рівняння регресії, які адекватно описують експериментальні дані:

для дистильованої води

$$y = 5,06 - 0,78x_1 + 0,12x_2 + 0,06x_4 + 0,11x_1x_4, \quad (1)$$

для водопровідної -

$$y = 4,47 - 0,38x_1 + 0,26x_2 - 0,08x_1x_2 + 0,12x_2x_4 \quad (2)$$

Як випливає з рівнянь, питомий опір води найбільш суттєво залежить від щільності струму. В меншій мірі на нього впливає швидкість потоку та співвідношення об'ємів камер з катіонітом та аніонітом. Збільшення щільності струму знижує питомий опір води за рахунок зміни рН розчину. Ці зміни більш помітні у дистильованій воді з меншим сольовим тлом. Підвищенню питомого опору води сприяє збільшення швидкості потоку (x_2), оскільки при цьому покращується масообмін між іонітом та розчином. Співвідношення об'ємів катіоніту аніоніту (x_4) істотно лише при знесолюванні дистильованої води: із збільшенням долі катіоніту питомий опір діалізату зростає. При знесоленні водопровідної води лінійний коефіцієнт при x_4 незначущий й виявляється у змішаному ефекті з x_2 із знаком плюс.

Величина рН знесоленої водопровідної води також істотно залежить як від щільності струму, що використовується, так і від швидкості потоку води. При цьому вплив швидкості потоку у більшій мірі проявляється при співвідношенні катіоніт:аніоніт 2:1. Це, ймовірно, пов'язано з різницею у співвідношенні величин струмів, що проходять по паралельних каналах катіоніт - розчин та аніоніт - розчин. В останньому випадку перенесення OH^- -іонів з біполярної мембрани у розчин викликає його підлужування. Із збільшенням частки аніоніту, очевидно, збільшується роль обміну OH^- -іонів на сольові йони аніоніту (оскільки у стаціонарному режимі аніоніт головним чином знаходиться у сольовій формі). При демінералізації дистильованої води частка струму, що проходить через розчин, зменшується. При цьому аніоніт головним чином знаходиться в OH^- -формі і йонний обмін OH^- -йонів розчину на сольові йони аніоніту практично виключається. В цих умовах рН розчину не має залежати від

співвідношення аніоніт - катіоніт, що й підтверджується у експерименті.

Максимальне значення питомого опору $3,2 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ досягається при щільності струму $0,5 \text{ мА}/\text{см}^2$. Для водопровідної воді максимальний питомий опір $800 \text{ кОм}\cdot\text{см}$ отримано у діапазоні щільностей струму $0,5 - 1,0 \text{ мА}/\text{см}^2$.

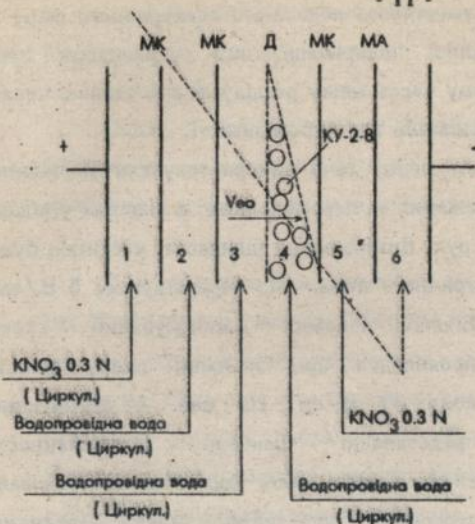
Апарат для отримання глибокознесоленої води був випробований на Київському хімічному заводі "РИАП".

Отримані результати свідчать про те, що конструкція апарату, яка розглядається, цілком працездатна. В той же час, у плані можливого забруднення йонообмінних матеріалів особливу турботу викликає використання гранульованого аніоніту та аніонітових мембран. До недоліків можна віднести відносну складність конструкції апарату, істотне некорисне перенесення іонів H^+ , OH^- у камери концентрування.

У цьому зв'язку був розглянутий інший варіант конструкції електроіонітного апарату, в якому аніонообмінний матеріал не використовувався, а гранульований іоніт у камері знесолювання мав зменшити напруженість електричного поля та знизити концентраційну поляризацію на межі розділу фаз розчин - аніоніт.

Для вивчення закономірностей знесолювання водопровідної води у апараті такого типу була використана комірка, в якій аніонообмінна мембрана була замінена на порувату діафрагму (мал. 3). В якості поруватої діафрагми використовували полісульфонамідну ультрафільтраційну мембрану УПМ-50 та полівінілхлоридну мікрофільтраційну мембрану ПВХ-0.1. При перебігу постійного електричного струму щільністю $4,5 \text{ мА}/\text{см}^2$ у камері 4 відбувалося знесолення водопровідної води.

Найкращий результат знесолення був отриманий при використанні мембрани УПМ-50 у сполученні з катіонітом (видалено 96% солей жорсткості). У той же час без катіоніту жорсткість понижувалася лише на 81%. Аналогічно, при використанні мікрофільтраційної мембрани результати знесолювання у присутності катіоніту кращі, ніж у його відсутність (87% та 40% відповідно).



Мал.3

Позитивним був той факт, що значення рН у камері знесолювання та концентрування незначно відрізнялися від вихідного значення, що говорить про відсутність яких-небудь значних поляризаційних явищ на мембранах. Найменші відхилення були при використанні мембрани УПМ-50 з катіонітом, а найбільші значення питомого опору були, крім того, обумовлені найбільшою

ступінню знесолення.

Найбільш визначним у цій серії експериментів виявилось інтенсивне перенесення води з камери концентрування у камеру знесолення, причому воно спостерігалось у всіх випадках використання поруватої діафрагми. Цей електроосмос істотно зростав при заповнюванні камери знесолення катіонітом. При введенні у камеру знесолення катіоніту електроосмотичне перенесення води через УПМ-50 зростав з 9 до 15 $\text{дм}^3/\text{год}\cdot\text{м}^2$, а через ПВХ-0.1 - з 4 до 17 $\text{дм}^3/\text{год}\cdot\text{м}^2$. У цьому зв'язку викликав інтерес аналіз цього явища як у теоретичному, так і у прикладному плані. Перш за все була зроблена спроба зв'язати збільшення електроосмотичного потоку з можливим виникненням електроосмосу другого роду.

Електроосмос другого роду.

Передбачений теоретично електроосмос другого роду довгий час не був винайдений експериментально. Як доказ існування цього ефекту розглядалось винайдення суміжного процесу - електрофорезу другого роду (Духін С.С.).

Електроосмос другого роду мав бути результатом виникнення об'ємного заряду за межами звичайного подвійного електричного шару в умовах сильної концентраційної поляризації, яка супроводжує проходження надграничного струму через межу розділу фаз із зміною числа переносу електромігруючих йонів або типу проводимості.

Для вивчення електроосмотичної течії використовували звичайний метод - мікроскопічне спостереження за переміщенням завішених у рідині частинок, які втягаються у її рух. Вимірювання швидкості частинок було можливим при значенні електричного поля, що перевищувало 5 В/см.

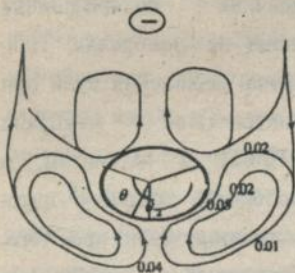


Схема електроосмотичних потоків навколо гранули катіоніту при напруженості електричного поля 10 В/см. Цифри біля кривих - швидкість потоку, см/с

Мал. 4

Більш яскраво досліджуваний ефект проявлявся при значенні напруженості поля 39 В/см. На мал. 4 схематично представлені вектори напруженості електричного поля, що були розраховані стосовно до умов малих величин електропровідності рідини у порівнянні з електропровідністю гранули іоніту, що дозволяє вважати останню приблизно ізопотенційною. Це значило, що тангенціальна складова поблизу поверхні гранули багато менше нормальної. Стрілками показаний напрямок руху негативно заряджених частинок катіоніту вздовж ліній напруженості електричного поля.

Якби рух частинок визначався тільки електрофорезом, пересуваючись вздовж ліній напруженості електричного поля, частинки б мали формувати осад на частині поверхні гранули, що відповідає умові $\Theta > \Theta_2$ (при $\Theta < \Theta_2$ критична направляюча швидкості електрофорезу спрямована до поверхні гранули, при $\Theta > \Theta_2$ - від неї). З цієї причини при $\Theta < \Theta_2$ не тільки мав бути відсутній електрофоретичний осад, але й вздовж ліній електричного поля на значній відстані від поверхні гранули іоніту частинок теж не мало бути. Частички разом із рідиною рухаються по замкнених траєкторіях, дві з яких схематично показана на мал. 4.

Отримані результати свідчать про те, що у місцях контакту гранули іоніту з ультрафільтраційною мембраною за рахунок електроосмосу другого роду можливе локальне зниження тиску, яке має збільшувати потік води через мембрану.

Однак, у той же час, не можна було виключити й таку причину збільшення електроосмосу, як розташування ультрафільтраційної мембрани у зоні знесоленого розчину.

Перспективи використання мембранних систем з поруватими діафрагмами для розділення компонентів водних розчинів.

Електроосмотичне перенесення через ультра- та мікрофільтраційні мембрани. Величину електроосмосу визначали по швидкості переміщення розчину у скляних трубках, що були з'єднані гнучкими шлангами з камерами електрохімічної комірки. Комірка для вимірювання електроосмотичного потоку складалась з 4-х камер. Дві електродні камери відділялися від двох середніх мембранами МК-40. Дві середні були розділені мембраною, яка вивчалася. При цьому активний шар завжди був направлений до катоду. Коли вимірювання електроосмосу проводилися у присутності катіонообмінної смоли, останню розміщували у середній камері з боку катоду між катіонообмінною та мембраною, що вивчалася.

Високі значення електроосмотичного потоку спостерігаються при накладені постійної електричної напруги на ультрафільтраційні мембрани, що були виготовлені з помірно гідрофільних полімерів. Причому під цим терміном розуміли їх реальні електрокінетичні властивості, а не тільки ті що витікають з їх хімічного складу. Так, наприклад, мембрана УПМ-50 та УПМ-20 створена на основі полісульфонамідів, який не мав мати заряду. Однак у реальних умовах синтезу сополімеру сульфону та амідів приймають участь молекули діхлорангідриду, які підлягаючи гідролізу, перетворюються на карбоксильні групи, що надають негативний заряд поверхні пори. Це ж саме стосується й поліамідних мембран (ПА-10, ПА-20 та ПА-50). У поліакрилонітрильних мембранах (ПАН-10), наявність негативного заряду пов'язана з додаванням етаканової кислоти (2-4%).

Аналіз отриманих результатів свідчить про те, що висока швид-

кість електроосмотичного потоку може бути пов'язана з рядом факторів:

1. Наявністю розвиненої поруватої поверхні помірно гідрофільних мембран. Для цих мембран характерні два ендотермічні переходи на ендограмах, знятих методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) поблизу 269.5 К та 271.5 К, що відповідає двом станам води, що замерзає, і яка знаходиться у порах з радіусом $r=100 \text{ \AA}$ та $r=200 \text{ \AA}$. В той же час, на ендотермах ДСК гідрофільних та гідрофобних мембран є лише по одному ендотермічному переходу коло 270 К, тобто капілярно сконденсована вода знаходиться у більш вузькому поровому просторі з $r=100 \text{ \AA}$.

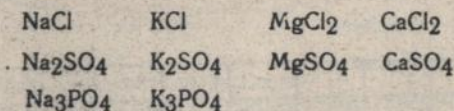
2. Присутністю малополярних активних груп, які не істотно збільшують щільність та в'язкість води поблизу стінок пор, що сприяє полегшеному перенесенню води через пори мембрани.

3. Певним поєднанням типу полімеру та розміру пор. Так аналіз даних для ряду мембран ПА-10 · ПА-20 · ПА-50 з радіусом пор відповідно 100 \AA , 100 й 200 \AA та більше 200 \AA показує, що для даного полімеру існує певна оптимальна поруватість, яка забезпечує максимальний електроосмотичний потік. У даному випадку це пори з радіусом $r=100$ та 200 \AA . Таким чином, на підставі отриманих даних можна зробити висновок, що максимальний електроосмотичний потік буде спостерігатися при накладенні постійного електричного поля на помірно гідрофільні (гідрофобні) мембрани, що мають з одного боку максимально розвинену поверхню пор, яка має заряд, але при цьому структурування у порі мінімальне. У подальших дослідженнях нами була вибрана полісульфонамідна ультрафільтраційна мембрана УПМ-50, яка у присутності катіоніту КУ-2-8 мала максимальні значення електроосмотичного потоку.

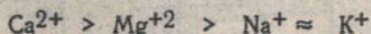
Вивчення електроосмосу через мембрану УПМ-50 у розчинах хлориду натрію. Вивчення електроосмосу в залежності від різних параметрів розчину проводилося на полісульфонамідній мембрані УПМ-50, як на такій, що мала найвищий й найстабільніший електроосмотичний потік серед вивчених мембран. Вибір розчину хлориду натрію у багатьох експериментах був обумовлений частою його присутністю у розчинах різних органічних речовин, що підлягають концентруванню: лікарських препаратів, бактеріальних середовищ, органічних фарбників і т. ін. У

діапазоні йонної сили розчину $I=0-0.1$ М та щільності електричного струму $I=0.25-5.0$ мА/см² величина швидкості електроосмотичного потоку V збільшується із зменшенням йонної сили та з ростом щільності електричного струму. Незалежно від щільності струму при йонній силі $I=0.1$ М (концентрація наближена до фізіологічного розчину) електроосмос незначний, але суттєво зростає із зменшенням йонної сили.

У плані дослідження закономірностей електроосмосу через мембрану у розчинах різного складу електроосмотичний потік вимірявся у розчинах таких солей:



Електроосмотичний потік у значній мірі залежить від йонного складу розчину. При незмінній йонній силі розчину величина електроосмотичного потоку зменшувалась у ряду катіонів із загальним аніоном Cl⁻



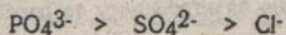
У ряду катіонів із загальним аніоном SO₄²⁻ ряд має вид



Характерною особливістю є переміщення катіону Mg²⁺ із другого місця у ряду хлоридів на останнє у ряду сульфатів. Це може бути пов'язаним із сильним структуроутворенням води у розчині сульфату магнію.

У ортрфосфатів величина електроосмотичного потоку зменшується від ортофосфату калія до ортофосфату натрію.

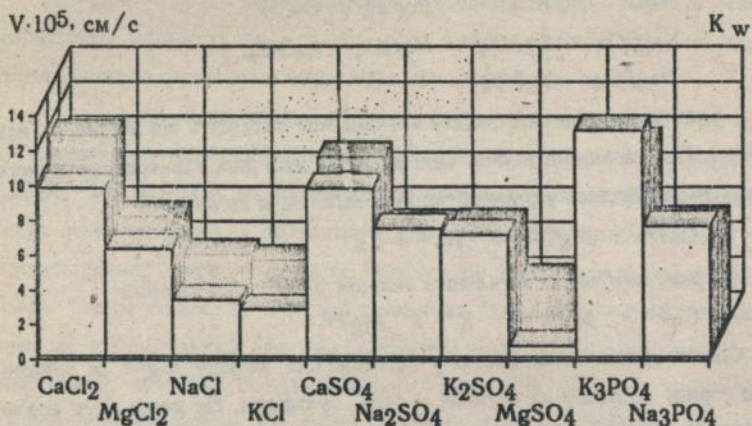
Для розчинів солей із загальним катіоном Na⁺ та K⁺ електроосмос понижуюється у ряду аніонів



Було розглянуто вплив різних факторів на величину електроосмотичного потоку: розраховані величини ζ -потенціалу поверхні пори з урахуванням поверхневої електропровідності, літературні дані по числам гідратації йонів, розраховане співвідношення кількості замерзаючої та зв'язаної води K_w . У ряду катіонів із загальним аніоном Cl⁻ значення електроосмотичного потоку корелює як із величиною дзета-потенціалу пори мем-

брани, так і з величиною K_w при різних значеннях щільності струму.

У ряду катіонів із загальним аніоном SO_4^{2-} и PO_4^{3-} спостерігається пряма кореляція тільки з величиною K_w . Переміщення ж катіону Mg^{2+} із другого місця у ряду із загальним аніоном хлору на останнє місце у ряду сульфатів, як вже згадувалось, пов'язано із значним структуроутворенням у порі мембрани. Воно понижує рухомість прилеглих до поверхні молекул води, що кінець кінцем призводить до зменшення електроосмотичного потоку.



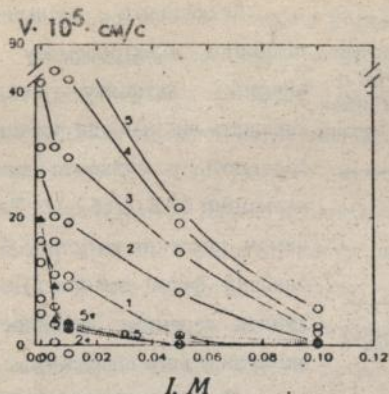
Зміна електроосмотичного потоку V (біла діаграма) та співвідношення замерзаючої та зв'язаної води у γ орах K_w (темна) у мембрані УПМ-50 у розчинах різних електролітів з йонною силою $I = 0.01 \text{ M}$ (щільність струму 4 mA/cm^2)

Мал. 5

Кореляцію між величиною електроосмосу та параметром K_w видно на мал. 5, де подана залежність K_w від складу розчину для мембрани, яка працювала при щільності струму 3 mA/cm^2 . Таким чином, електроосмотичний потік в значній мірі визначається присутніми у розчині аніонами та катіонами.

Введення у контакт з ультрафільтраційною мембраною УПМ-50 гранульованого іоніту призводить до часткового збільшення електроосмосу.

Максимальний електроосмотичний потік спостерігається у дисти-



Залежність швидкості електроосмотичного потоку V через мембрану УПМ-50 від йонної сили при різних щільностях струму (цифри біля кривих) у розчині хлориду натрію при наявності катіоніту КУ-2-8 (суцільна) та без нього (пунктирна)

Мал. 6

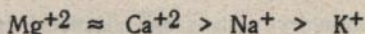
теми. Навпаки, падіння напруги збільшується з-за збільшення електроопору ультрафільтраційної мембрани, точніше знесоложеного розчину у її порах.

Вивчено вплив катіонного та аніонного складу розчинів на величину електроосмотичного потоку через мембрану УПМ-50 у присутності катіоніту КУ-2-8. Виміри електроосмосу у присутності катіоніту виконано у розчинах тих же солей, й у тих же умовах, що й при його відсутності.

У ряду розчинів солей із загальним аніоном хлору ряд катіонів в залежності від величини електроосмосу стає таким



У ряду катіонів із загальним аніоном SO_4^{2-} теж відбувається зміна порядку на



У ряду катіонів із загальним аніоном PO_4^{3-} величина електроосмосу у ортофосфату натрія стає вище ніж у ортофосфата калію.

льованій воді ($I=0$) (мал.6). Найбільший ефект досягається при збільшенні щільності струму та солемісту розчину до йонної сили 0.05, тобто в тих умовах, коли є відчутний ефект знесоловвання у зоні ультрафільтру.

Утворення зони знесоложеного розчину у порах ультрафільтраційної мембрани підтверджується вимірюванням падіння напруги у мембранній системі. Внесення у камеру електрохімічної комірки гранульованого іоніту у нашому випадку не призводить до традиційного зменшення напруги за рахунок більш високої електропровідності двофазної системи.

Табл. 1

Коефіцієнти збільшення електроосмотичного потоку через мембрану УПМ-50 в присутності катионіту КУ-2.8 у розчинах різних електролітів (I - йонна сила розчину, i - щільність струму, мА/см²)

| Загальний аніон | Пара метр | Катіони | | | | |
|-------------------------------|-----------|---------|------------------------|-----------------|--|------|
| | | I, М | i, мА/с м ² | Na ⁺ | K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ | |
| Cl ⁻ | 0.01 | 4.0 | 12.9 | 8.87 | 3.71 | 2.31 |
| | 0.01 | 3.0 | 9.16 | 9.11 | 2.41 | 1.65 |
| | 0.005 | 4.0 | 5.92 | 6.11 | 2.49 | 4.19 |
| | 0.005 | 3.0 | 4.70 | 5.28 | 2.24 | 4.19 |
| SO ²⁻ ₄ | 0.01 | 4.0 | 3.85 | 2.35 | 55.8 | 3.37 |
| | 0.01 | 3.0 | 3.44 | 2.28 | 55.5 | 3.37 |
| | 0.005 | 4.0 | 5.08 | 2.61 | 43.0 | 2.55 |
| | 0.005 | 3.0 | 6.68 | 1.97 | 57.6 | 4.63 |
| PO ³⁻ ₄ | 0.01 | 4.0 | 6.17 | 1.98 | | |
| | 0.01 | 3.0 | 5.37 | 1.54 | | |
| | 0.005 | 4.0 | 5.07 | 1.54 | | |
| | 0.005 | 3.0 | 4.09 | 1.33 | | |

Коефіцієнти збільшення величини електроосмосу при внесенні катионіту сильно залежать від природи розчину й досягають у сульфата магнію величини 57.6 (таб. 1). Таким чином, внесення катионіту у відповідній формі значною мірою змінює характер залежностей, які були у його відсутність.

Найбільш ймовірною причиною збільшення електроосмотичного потоку у мембрані УПМ-50 є збільшення значення електрокінетичного потенціалу внаслідок зниження концентрації розчину у порі. При цьому в умовах зниження концентрації також відбуваються зміни у характері структуроутворення водних кластерів у порі за рахунок утворення шару знесо-

леного розчину.

Селективність мембрани УПМ-50 при електродіалізі. Висновок про суттєву роль знесолення розчину у порах ультрафільтраційної мембрани і, відповідно, зміну структури подвійного електричного шару стінок пор підтверджується залежністю її електроселективності від концентрації контактуючого розчину. У 0,05 М розчині хлориду натрію мембрана практично неселективна.

При цій концентрації електроліту у діапазоні щільності струму 2,5-20,0 мА/см² вихід по струму йонів хлору, й відповідно селективність мембрани практично не міняється. Це обумовлено відносно малою зміною поверхневої концентрації електроліту, навіть при використанні

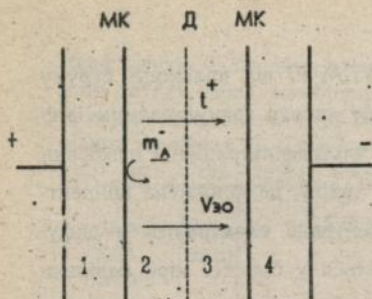
максимальної щільності струму 20 мА/см².

Залежність селективності мембрани УПМ-50 від щільності струму спостерігається при заповненні камери з боку катоду гранульованим іонітом КУ-2-8. У цьому випадку активний шар ультрафільтраційної мембрани опиняється у зоні дифузійного шару гранул іоніту, де понижена концентрація електроліту. Ефект пониження концентрації електроліту у дифузійному шарі біля поверхні іоніту проявляється у більшій мірі, оскільки число переносу катіонів у катіоніті суттєво перевищує їх число переносу у УПМ-50. Одночасно заповнення камер по обидва боки від мембрани гранульованими іонами КУ-2-8 та АВ-17 відповідно забезпечує подальше зниження концентрації електроліту у поверхні ультрафільтраційної мембрани. При цьому селективність УПМ-50 зростає і в певних умовах ($C_{\text{NaCl}}=0.01 \text{ M}$, $i = 20 \text{ мА/см}^2$) до значення селективності катіонообмінних мембран (95%).

Вплив зовнішнього електричного поля на гідравлічну проникливість мембрани УПМ-50. З метою оцінки впливу ЗПЕП на структуру полімеру мембрани нами досліджено його вплив на гідропроникливість. Показано, що при дії ЗПЕП на мембрану відбувається її зниження. При незмінній щільності струму ($i=4 \text{ мА/см}^2$) ефект зниження гідравлічної проникливості V_h максимальний при обробці її у дистильованій воді і зменшується у розчині хлориду натрію по мірі збільшення його концентрації.

Цей ефект зменшення гідравлічної проникливості мембрани, скоріш за все, пов'язаний із розігрівом розчину та усадкою мембрани. Розігрів та усадка зростають по мірі зниження електропровідності розчину. Зміни максимальні у дистильованій воді. Подальше використання того ж зразка мембрани у розчинах хлориду натрію, обробленого спочатку у дистильованій воді, вже не призводить до зміни її гідропроникливості.

Затримка та розділення компонентів водних розчинів за допомогою поруватих діафрагм. Мембранні апарати, які поряд з іонообмінними мають також ультра- та мікрофільтраційні мембрани, дозволяють розширити діапазон використання мембранної техніки. Перш за все це стосується реалізації процесів електроосмотичного концентрування та розділення



Умовна схема комірки з поруватою діафрагмою для розділення та концентрування розчинів органічних речовин; МК-катионообмінна мембрана, Д - порувата діафрагма.

Мал.7

компонентів розчину з близькою молекулярною масою, але які відрізняються наявністю (знаком) заряду.

У апараті, що схематично показаний на мал.7, можна розділяти компоненти розчину з близькою молекулярною масою, що не вдається при звичайній організації баромембранного процесу. Однак обов'язковою умовою реалізації процесу має бути різниця у знаку заряду компонентів, які розділяються, або відсутність заряду у одного з них.

Суміш компонентів подається до камери 2 (мал.7). При накладенні ЗПЕП позитивно заряджений компонент електромігрує та переноситься електроосмотичним потоком (з відповідним протийоном) у камеру 3:

У випадку електронейтрального компоненту масоперенос відбувається за рахунок електроосмотичного потоку та дифузії. Негативно заряджений компонент разом із протийоном концентрується у камері 2.

Електроембранний апарат працював у двох режимах:

I - розчин, що очищувався, одночасно подався до камери очистки 3 та концентрування 2.

II - розчин, що очищувався, подавався до камери концентрування 2, а до камери очистки 3 - дистильовану воду.

Введення йонообмінних матеріалів до камери очистки дозволяє збільшити ступінь очистки розчину з 20 до 52-60% при експлуатації апарату по схемі I. При цьому ступінь концентрування розчину збільшується у 2,4-2,6 рази.

При використанні схеми II ступінь очистки розчину зростає з 80% до 96-99% при одночасному збільшенні ступеню концентрування у 4.8-6.7 рази.

Основні висновки

1. При дослідження закономірностей електромасопереносу у мембранних системах з йонообмінними та ультрафільтраційними мембранами, що чергуються, вивчено закономірності електроосмотичного переносу води на широкому спектрі ультра- та мікрофільтраційних мембран. Показано, що найбільші значення електроосмотичного потоку досягаються на помірно гідрофільних (гідрофобних) мембранах. Це пов'язується з оптимальним співвідношенням рухомості та структурування води у мембрані.

2. Знайдено аномально високі значення електроосмотичного потоку крізь ультрафільтраційну мембрану при дослідженні закономірностей електромасопереносу у електроіонітному апараті з йонообмінними та ультрафільтраційними мембранами, що чергуються. Було показано, що головна причина цього явища лежить у розповсюдженні зони знесоленого розчину у область розміщення ультрафільтраційної мембрани.

3. Вперше експериментально підтверджено існування електроосмосу другого роду.

4. Детально досліджено закономірності електромасопереносу через мембрану УПМ-50, отримано залежності електроосмотичного потоку від йонної сили розчину, щільності струму, дзета-потенціалу та співвідношення води, що замерзає та зв'язаної у порах мембрани. Показано, що контакт мембрани з катіоном значно (до 95%) збільшує селективність мембрани по катіонам. Вивчено гідравлічну проникливість мембрани УПМ-50 без та при накладенні ЗПЕП. Показано, що проходження електричного струму через мембрану змінює її гідравлічну проникливість.

5. Було запропоновано та випробовано метод знесолювання води, що поєднує йонообмінну сорбцію з електромембранним видаленням сорбованих йонів. Катіоніт та аніоніт при цьому знаходиться в частково відрегенованому стані за рахунок безперервної генерації H^+ і OH^- йонів на біполярній мембрані. Було отримано рівняння регресії, що враховують вплив щільності струму, швидкості потоку, співвідношення об'ємів аніоніту та катіоніту та вихідної жорсткості води на величину питомого опору знесоленої води.

6. Було запропоновано та випробовувало ряд принципово нових

електромембранних апаратів, що забезпечують демінералізацію води в умовах мінімальної концентраційної поляризації.

7. Було запропоновано та запатентовано в Україні метод електрохімічного концентрування органічних речовин різної природи.

Основні результати дисертації викладено у роботах :

1. Радченко Ю.М., Пономарев М.И. Электроионитное обессоливание воды в условиях непрерывной регенерации ионита // Тез. докл. 6-й Всесоюзной научной конференции "Применение ионитов в промышленности и аналитической химии". - Воронеж, 1986. - с.42.
2. Радченко Ю.М., Пономарев М.И., Гребенюк В.Д. Обессоливание воды в аппаратах с направлением электрического поля параллельно плоскости мембран // Химия и технология воды. - 1988. 10, №1. С.50-53.
3. Радченко Ю.М., Пономарев М.И. Обессоливание маломинерализованных вод в электромембранном аппарате с непрерывной регенерацией ионитов // Тез. докл. на 4-й Всесоюзной конференции "Мембрано-сорбционные процессы и их применение в народном хозяйстве" - г.Батуми, 1988г.- с.88-89.
4. Радченко Ю.М., Пономарев М.И., Гребенюк В.Д. Деминерализация воды в электроионитном аппарате с непрерывной регенерацией ионитов // Химия и технология воды. - 1989. - 11, № 8. С.745-748.
5. Радченко Ю.М., Пономарев М.И., Гребенюк В.Д. Оптимизация процесса обессоливания в аппарате с непрерывной регенерацией ионообменных материалов // Химия и технология воды. - 1990. 12, №1. - С.381-384.
6. Радченко Ю.М., Пономарев М.И., Гребенюк В.Д. Оптимизация процесса обессоливания маломинерализованных вод в электроионитном аппарате // Тез. докл. 1-й Всесоюзной школе-симпозиуме молодых ученых и специалистов. - г.Юрмала. - Рига. - 1989г.- с.45.
7. Духін С.С., Пономарьов М.І., Радченко Ю.М., Шендрік О.Р. Электроосмос другого рода // Доповіді АН УРСР, Сер. Б, Геол., хім. та біол. науки. - 1989. - №12. - С.29-35.
8. Радченко Ю.М., Пономарев М.И., Шендрік О.Р. Электрохимические

- свойства ультрафильтрационных мембран // Тез. докл. 7-й Всесоюзной научной конференции "Применение ионитов в промышленности и аналитической химии". - г. Воронеж, 1986г.- С.186.
9. Радченко Ю.М., Пономарев М.И., Шендрик О.Р. Селективность мембраны УПМ-50 при электродиализе // Химия и технология воды. - 1992. - 14, №7. - С.525-528.
 10. Патент № 841 (Україна), МПК⁵ В 01 D 13/02. Спосіб очистки водних розчинів від органічних домішок / М.И.Пономарьов, Ю.М. Радченко, О.Р.Шендрик та ін.
 11. Ponomarev M.I., Radchenko Y.M., Atamanenko I.D., Shendrik O.R. Electromass transfer, structure and water state in the ultrafiltration membrane UPM-50 in external electric field // Thes. of 11th International Congress of Engineering, Chemical Equipment Design and Automation. - Praha. - 1993.- P. 74.
 12. Ponomarev M.I., Radchenko Y.M., Shendrik O.R., Atamanenko I.D. Electromembrane separation and concentration on ultrafiltration membrane // Thes. of 2nd Int. Congr. "Environmental Management with Membranes" 24-28 April 1994, - Il Ciocco, Italy - Oxford.- 1994

Радченко Юрий Михайлович

Электромембранные процессы в условиях минимальной концентрационной поляризации мембран

На соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности - 02.00.11 - коллоидная химия

Киевский институт коллоидной химии и химии воды НАН Украины, 1994

Защищаются 12 научных работ, содержащих результаты экспериментов и их интерпретацию, описание конструкций электромембранных устройств, способов обессоливания и концентрирования водных растворов.

Установлено, что при контакте ультрафильтрационной мембраны с гранулированным ионитом через нее возникает сильный электроосмотический поток; экспериментально подтверждено существование электроосмоса

второго рода; изучены свойства полисульфонполиамидной мембраны УПМ-50 в постоянном электрическом поле; предложены методы обессоливания воды, сводящие к минимуму концентрационную поляризацию за счет расположения ионообменных мембран параллельно направлению электрического поля и применения униполярного ионообменного материала при его одновременной регенерации биполярной мембраной

Электромембранный, электроосмос, обессоливание, концентрование

Radchenko Yuriy Michaylovich

Electromembrane processes in conditions of minimal concentration polarization of membranes

Seek for of Ph. D degree (colloidal chemistry)

Kiev's institute colloidal and water chemistry Ukrainian National Academy of Science, 1994

12 scientific works are defending, which contain results of measurements and its interpretation, description of construction of electromembrane apparatus and methods of concentration and demineralization of water solution.

It was discovered that at contact of ultrafiltration membrane with the grains of ion exchanger arise large electroosmotic flow. It is confirm the existing of electroosmosis-two. It was investigate properties of polysulfonamide ultrafiltration membrane UPM-50 in presence of direct electric field. It is suggested methods of desalination of water which decrease the concentration polarization due to disposition of ion exchange membrane parallel to electric current and using unipolar ion exchange material during its regeneration by the bipolar membrane.

Electromembrane, electroosmosis, desalination, concentration, separation.



AT. „УКРНИ“ ЗНАК. 190 ТИР. 100 СЕР. 1994г.

456562

AB 31.727

AB 31.727