

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

На правах рукопису

Криворучко Антоніна Петрівна

**ЕЛЕКТРОМЕМБРАННА ОЧИСТКА ЖОРСТКИХ  
МАЛОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД**

02.00.11 - колоїдна хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

*Київ 1996*



Дисертація є рукописом.

Робота виконана у відділі мембранних методів розділення сумішей і у відділі радіохімії та екології Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України.

Наукові керівники:

- доктор технічних наук,  
старший науковий співробітник  
Пономарьов М. І.

- доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
Корніловч В. Ю.

Офіційні опоненти:

- доктор хімічних наук, професор  
Брик М. Т.

- доктор технічних наук, професор  
Купчик М. П.

Провідна організація

- Львівський державний університет,  
м. Львів

Захист відбудеться "6" березня 1996 р. о 12<sup>00</sup> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д01.55.01 при Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України за адресою:

252680, м. Київ - 142, просп. Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інституту.

Автореферат розісланий "5" лютого 1996 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, професор

*В. Шретинник*

Третинник В. Ю.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

### Актуальність роботи

При знесоленні електродіалізом проблема осадоутворення ускладнюється для маломінералізованих вод з відносно високим вмістом кальцію. Відносне збільшення переносу іонів кальцію в концентрат суттєво збільшує загрозу відкладання на мембранах осаду сульфату кальцію. В цей же час конкуруючий трансмембранний перенос при густинах струму близьких до граничних та їх перевищуючих практично невизначений. Це разом з обмеженістю інформації про розчинність сульфату кальцію (затримка його кристалізації) в багатоконпонентних розчинах не дозволяє прогнозувати зміну солемісту концентрату та імовірність відкладання малорозчинних сполук. Окрім цього, при електродіалізі маломінералізованих природних вод зростає загроза забруднення мембран гумусом та колоїдними частинками, які, як правило, присутні у воді. Це суттєво обмежує сфери використання електродіалізу, призводить до ускладнення технології водопідготовки, збільшення капітальних затрат на спорудження установок та високої собівартості води.

Можливість використання мембранної техніки при вирішенні виробничих задач часто обмежується економічними міркуваннями. При знесоленні води серйозні проблеми можуть виникати на стадії попередньої її підготовки, а також при вирішенні питання утилізації виділених солей. Так, найбільш суттєвим недоліком сучасних опріснювальних установок є утворення великої кількості розсолу, утилізація якого повинна бути обов'язковою умовою демінералізації води в континентальних умовах.

Затрати, пов'язані з переробкою розсолу на товарну продукцію, тим менші, чим вищий його солеміст. Однак, отримання концентрованого розсолу, як правило, вимагає ретельної попередньої підготовки води, що запобігає осадоутворенню в опріснювальних установках малорозчинних сполук. Так, при переробці шахтних вод перед опрісненням проводиться реагентне ном'якшення води з наступним її допом'якшенням на іонообмінних фільтрах. Подібна технологія вимагає завою реактивів чи додаткового обладнання для виробництва лугу, соди і кислоти, що суттєво ускладнює демінералізацію води.

*Мета роботи.*

Кінцева мета даної роботи полягала у вивченні закономірностей електромасопереносу в процесі електродіалізу жорстких маломінералізованих вод та розробці заходів, які запобігають забрудненню мембран при електродіалізі.

*Наукова новизна.*

Досліджено закономірності електромасопереносу в мембранних системах при електродіалізі маломінералізованих вод. Отримані кількісні співвідношення, при допомозі яких можна описати трансмембранний перенос з багатоконпонентних розчинів.

Вивчено електродіаліз гуматів та колоїдів в мембранних системах з почерговим розміщенням інертних поруватих діафрагм і катіонообмінних мембран. Запропоновано кількісні співвідношення для визначення величин  $\zeta$ -потенціалу колоїдних часток та електроміграційної рухливості гумусу.

Визначено індукційний період кристалізації сульфату кальцію в перенасичених багатоконпонентних розчинів різного складу та запропоновано емпіричні рівняння, при допомозі яких можна розраховувати величину індукційного періоду залежно від концентрації фонових солей.

*Практична цінність роботи.*

Показано, що в мембранних системах з поруватими діафрагмами електродіаліз розчинів, які містять гумати і домішки в колоїдному стані, можна використати як спеціальний прийом очистки маломінералізованих вод.

Показано, що модифікування катіонообмінних мембран шляхом електроосадження на їх поверхні малорозчинних сполук при електродіалізі маломінералізованих вод може призвести до зниження виходу за струмом сольових іонів, суттєвій зміні рН розчинів через роботу мембран в заграничному режимі.

Запропоновано режим імпульсного електродіалізу. При роботі установки в цьому режимі можна знесолувати жорсткі маломінералізовані води з одночасним отриманням концентрованого розсолу.

За результатами роботи підготовлені та передані замовнику

вихідні дані на проектування дослідно-промислової установки для очистки хромвісних вод лінії нанесення гальванопокриттів.

Робота виконувалась в рамках планів науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії і хімії води ім.А.В.Думанського НАН України: завдання 05.03 Н і 02.21 Т загальносоюзних науково-технічних програм 0.10.12 "Мембранна технологія" та 0.85.02 "Створити та освоїти прогресивні системи водного господарства промисловості та населених місць, які запобігають забрудненню водних об'єктів".

#### *Декларація особистого внеску.*

Постановка задачі проводилась за безпосередньою участю автора. Проведення експериментів, аналіз та інтерпретація результатів виконані автором особисто.

#### *Апробація роботи.*

Матеріали дисертаційної роботи доповідались на I Республіканській конференції "Мембрани і мембранна технологія" (м.Київ, 1987 р.), на 4 Всесоюзній конференції "Мембранно-сорбційні процеси та їх використання в народному господарстві" (м.Ватумі, 1988 р.), на 12 та 13 Республіканських конференціях "Хімія та технологія води" (м.Київ, 1990, 1991 рр.), на 6 Всесоюзній конференції молодих вчених та спеціалістів по фізичній хімії "Хімія-90" (м.Москва, 1990 р.), на 7 Всесоюзній конференції "Використання іонообмінних матеріалів в промисловості та аналітичній хімії" (м.Воронеж, 1991 р.), на 5 Всесоюзній конференції по мембранних методах розділення сумішей (м.Владимир, 1991 р.), на 3 Українській конференції з мембран та мембранної технології (м.Ворзель, 1995 р.).

#### *Публікації:*

За матеріалами дисертації опубліковано 13 робіт, отримано 1 патент на винахід, подано до друку 1 статтю.

#### *Структура та об'єм роботи:*

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, головних висновків, списку використаних джерел та додатку. Робота викладена на 136 сторінках машинописного тексту, включаючи список літерату-

ри із 196 найменувань, 33 малюнки і 9 таблиць. В додаток включений акт про використання результатів дисертаційної роботи для проектування промислової установки очистки хромвісних вод.

*На захист вносяться наступні головні положення дисертаційної роботи:*

1. Закономірності масопереносу в електромембранних системах з почерговим розміщенням іонообмінних мембран та поруватих діафрагм. Метод вимірювання  $\zeta$ -потенціалу колоїдних частинок в електромембранній комірці. Електромембранна попередня очистка води від гумусу та інших домішок в колоїдному стані.

2. Закономірності масопереносу сольових іонів та мікродомішок при занесенні маломінералізованих вод. Прогнозування складу концентрату з наступним використанням інформації для попередження утворення на мембранах осаду сульфату кальцію при очистці виробничих стічних вод.

3. Розробка технічних прийомів, які запобігають утворенню на мембранах сульфату кальцію і підвищують надійність роботи електродіалізованої установки.

4. Розробка конкретних технологічних рішень в галузі занесення маломінералізованих вод.

*Зміст роботи.*

У вступі викладені причини, які визначили вибір мети роботи та шляхи її досягнення.

#### **Розділ 1. ДЕМІНЕРАЛІЗАЦІЯ ЖОРСТКИХ ВОД ТА ПРОБЛЕМИ**

**ОСАДОУТВОРЕННЯ НА МЕМБРАНАХ** з оглядом публікацій з тематики дисертації.

З проведеного аналізу публікацій в галузі електродіалізованої демінералізації жорстких вод випливає, що проблематичною залишається реалізація стадії попередньої очистки води від домішок в колоїдному стані і гумусу. Фільтрування на різних типах загрузок не дозволяє вилучити домішки в колоїдному стані. Заряджені колоїдні частинки в процесі електродіалізу відкладаються на поверхні мембран, збільшуючи падіння напруги на мембранному пакеті, знижуючи граничну густину струму та підвищуючи вірогідність відкладання на мембранах солей жорсткості через локальну зміну рН.

В належній мірі не вирішена проблема отруєння мембран гумусом. Найбільш радикальний шлях її подолання - попередня окислювальна деструкція гумусу. Однак, ця операція порівняно дорога.

Подальшої розробки потребує питання попередження відкладання на мембранах гіпсу. Попереднє пом'якшення води іонним обміном забезпечує надійну роботу електродіалізних апаратів. Однак, введення стадії іонообмінного пом'якшення суттєво ускладнює та подорожує процес водоочистки. Крім цього, якщо електродіалізом вода повинна опріснюватись для питних цілей, глибоке її пом'якшення недоцільне, оскільки потрібне її наступне кондиціонування шляхом мінералізації солями кальцію.

Намагання знайти гранично допустиму концентрацію кальцію, при якій відсутнє осадоутворення, практично малодоцільні. Їх можна реалізувати тільки за умови ретельного дотримання режиму електродіалізу для даного типу електродіалізатора та конкретного складу води. Небезпека відкладання сульфату кальцію збільшується для жорстких маломінералізованих вод, при електродіалізі яких порівняно велике співвідношення трансмембранних потоків кальцію та інших осадоутворюючих іонів.

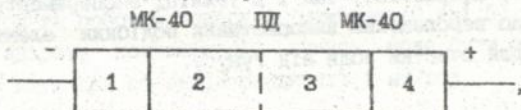
Недостатньо вивчені закономірності електродіалізу маломінералізованих вод перш за все в плані використання зарядселективних мембран.

Враховуючи різноманітність та взаємозв'язок невирішених питань, в дисертаційній роботі поставлена багатопланова задача, направлена на вдосконалення технології електродіалізу одного з найбільш складних об'єктів - жорстких сульфатвмісних маломінералізованих вод.

## Розділ 2. ЕЛЕКТРОМЕМБРАННА ПЕРЕДПІДГОТОВКА ВОДИ

Розглянуто масоперенос гумусу та компонентів в колоїдному стані в електромембранній комірці з почергово розміщеними іонообмінними мембранами та поруватими електрохімічно неактивними діафрагмами.

Електрохімічна комірка, зібрана за схемою

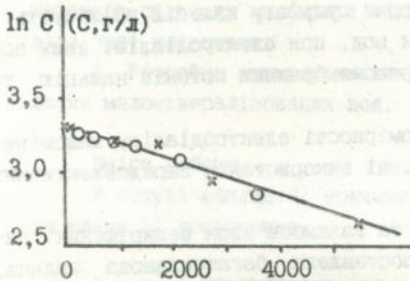


була використана для вимірювання  $\zeta$ -потенціалу типових колоїдів.

Електродні камери (1,4) відділені від двох центральних іонообмінними мембранами МК-40. Дві центральні камери розділяли синтетичною тканиною (ПД).

Суть вимірювання  $\zeta$ -потенціалу зводиться до наступного. Досліджуваний розчин заливається в центральні камери. На електроди накладається напруга таким чином, щоб колоїдні частинки переносились через порувату діафрагму із однієї камери (очистки) в сусідню камеру (концентрування). При незмінних умовах електрофоретичного транспорту визначення концентрації часток в камері очистки  $C$  через заданий проміжок часу  $\tau$  дозволяє знайти їх  $\zeta$ -потенціал в розчині з питомою електропровідністю  $\kappa$ .

Експериментально отримані величини дають пряму в координатах  $\ln C - \tau \kappa$ , як при незмінній силі струму і різному часі обробки дисперсії, так і при фіксованому часі осадження та різній величині сили струму (мал.1).



Мал.1. Залежність концентрації дисперсії аеросилу в камері очистки від часу обробки  $\tau$  при  $E = 7$  В/см (x) та напруженості електричного поля при незмінному часі обробки 300 с (o).

При використанні розподілу Стюдента в інтервалі рН 3,7-5,0 величина  $\zeta$ -потенціалу, розрахована із кута нахилу прямої з імовірністю 0,95 складає  $(28,6 \pm 2,9)$  мВ, що близько до визначеної методом мікроелектрофорезу 24,4 мВ.

Очевидно, що в порівнянні із загальноприйнятими методами вимірювань  $\zeta$ -потенціалу, розглянутий спосіб простий як в апаратурному оформленні, так і в техніці експерименту.

Вивчено перспективи використання подібних електромембранних пристроїв для очистки води від гумусу.

Виходячи з умови:

$$\ln C = \ln C_0 - (U_{\text{еф}}/V) \tau \quad (1)$$

і використавши формулу Смолюховського:

$$U_{\text{еф}} = \epsilon \zeta E / 4 \Pi \eta \quad (2)$$

можна розрахувати величину  $\zeta$ -потенціалу.

При використанні розподілу Стюдента в інтервалі рН 3,7-5,0 величина  $\zeta$ -потенціалу, розрахована із кута нахилу прямої з імовірністю 0,95 складає  $(28,6 \pm 2,9)$  мВ, що близько до визначеної методом мікроелектрофорезу 24,4 мВ.

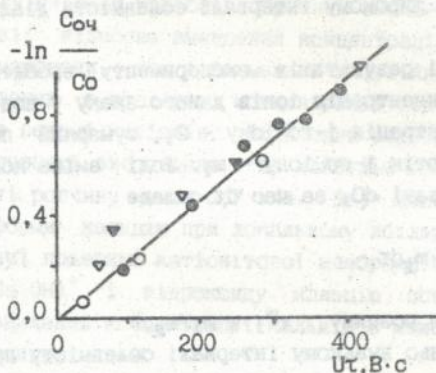
Очевидно, що в порівнянні із загальноприйнятими методами вимірювань  $\zeta$ -потенціалу, розглянутий спосіб простий як в апаратурному оформленні, так і в техніці експерименту.

Вивчено перспективи використання подібних електромембранних пристроїв для очистки води від гумусу.

Показано, що процес очистки води обмежується величиною міграційного потоку гумусу через порувату діафрагму. В цьому випадку поточна на момент часу  $\tau$  концентрація гумусу  $C$  в камері очистки може бути розрахована з наступного рівняння:

$$\ln C_{0ч} = \ln C_0 - (u/L) E \tau, \quad (3)$$

де  $C_{0ч} = C_0$  при  $\tau_0$ ,  $L$  - товщина прямокутної камери (відстань від мембрани до поруватої діафрагми),  $u$  - електроміграційна рухливість гумусу,  $E$  - напруженість електричного поля (мал.2).



Мал.2. Залежність концентрації гумусу від добутку величини напруги на мембранному апараті ( $U$ ) і часу обробки ( $\tau$ ) при однаковому часі обробки 300 с ( $\circ$ ) та від тривалості обробки при напругі 40 В ( $\circ$ ), 60 В ( $\blacktriangledown$ ), 80 В ( $\blacktriangledown$ ).

Використовуючи (3), можна отримати інформацію про електроміграційну рухливість гумусу. Її величина склала  $(2,43 \pm 0,48) \cdot 10^{-4}$   $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  при рН 6,4.

Встановлено, що оптимальним діапазоном рН, що забезпечує повне видалення гумусу, є 3,5-7,0.

Зменшення переносу гумусу при рН < 3,5 пов'язане із зниженням ступеня дисоціації карбоксильних груп, котрі входять до складу гумусу. При рН > 7, навпаки, на швидкість видалення гумусу впливає перерозподіл падіння напруги на камергах 1 - 4, зумовлений збільшенням електропро-

відності розчину в центральній камері за рахунок піддування.

Отримані результати свідчать про те, що при опрісненні порівняно маломінералізованих вод перспективною є електромембранна очистка її від гумусу. Наприклад, при напруженості електричного поля 2,5 В/см та робочій поверхні мембран  $(0,4 \times 1,5) \text{ м}^2$  для 200-камерного апарату концентрація гумусу може бути знижена з 5,6 мг/л до 0,5 мг/л при об'ємній швидкості 1  $\text{м}^3/\text{год}$ .

### Розділ 3. ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕЛЕКТРОМАСОПЕРЕНОСУ ПРИ ЗНЕСОЛЕННІ МАЛОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Ефекти, пов'язані з осадженням на мембранах малорозчинних сполук, найбільш яскраво проявляються при знесоленні порівняно жорстких маломінералізованих вод. В цьому випадку відносно високими є числа переносу іонів жорсткості та збільшується імовірність осадоутворення. При дослідженні процесів опріснення води електродіалізом, як правило, обмежуються зниженням солемісту діалізату до 1 г/л, хоча в деяких випадках для досягнення гранично допустимої концентрації того чи іншого компонента необхідна більш глибока демінералізація води. В зв'язку з цим нами розглянуто процес демінералізації природних вод з одночасним отриманням концентрованого розсолу в більш широкому інтервалі солемісту діалізату - до 0,2 г/л.

При математичній обробці результатів експерименту зроблено припущення, що загальна концентрація іонів даного знака у воді, що знесолюється -  $C_{\Sigma}$ , концентрація j-го іону -  $C_j$ , сумарний потік через мембрану -  $m_{\Sigma}$  і потік j-го іону -  $m_j$ . Тоді зміна концентрації компонента в діалізаті  $dC_j$  за час  $dt$  складе

$$dC_j = - (1/V) \gamma_j^m m_{\Sigma} dt, \quad (4)$$

де  $V$  - об'єм знесоленого розчину,  $\gamma_j^m = m_j/m_{\Sigma}$ .

Припустимо, що в достатньо вузькому інтервалі солемісту при незмінній швидкості потоку та густині струму

$$\gamma_j^m = K_j \gamma_j^c, \quad (5)$$

де  $\gamma_j^c = C_j/C_{\Sigma}$  і  $K_j = \text{const.}$  З урахуванням (5):

$$dC_j / C_j = - (K_j m_{\Sigma} / C_{\Sigma} V) dt. \quad (6)$$

Якщо за час  $\tau$  сумарний перенос через мембрану сольових іонів залишається незмінним, то

$$C_{\Sigma} = C_{\Sigma}^0 - (m_{\Sigma} \tau / V), \quad (7)$$

де  $C_{\Sigma}^0$  - загальна концентрація іонів даного знака при  $\tau = 0$ . Підс-

тавляючи отримане значення  $C$  в (6), знаходимо

$$C_j = C_j^0 (1 - \pi_x \tau / C_x^0 v)^{K_j} \quad (8)$$

При знесолюванні розчину до загального солемісту 0,7 г/л, розраховані за рівнянням (8) значення  $C_j^p$  в межах максимальної відносної помилки визначення 19 % співпадають з даними аналізу компонентного складу діалізату  $C_j^d$ . Більш глибока демінералізація розчину при незмінній густині струму пов'язана із зменшенням величини потоків іонів хлору та кальцію відносно до загального потоку аніонів чи катіонів. Причини зменшення потоку іонів хлору очевидні: відносне зменшення концентрації іонів хлору як біля поверхні мембрани, так і за межами дифузійного шару. В той же час збільшення в діалізаті концентрації іонів кальцію не збільшує їх долю в потоці катіонів. Відносний перенос іонів кальцію знижується в процесі знесолення і це найбільш помітно при загальному солемісті розчину менше 0,7 г/л. Це, напевно, викликане зміною іонної форми кальцію при локальному збільшенні рН розчину біля приймаючої поверхні катіонітової мембрани. Утворення однозарядних іонів  $Ca(OH)^+$  і гідроксиду кальцію повинне призводити до відносного зниження концентрації кальцію в мембрані та його переносу в концентрат.

Як метод запобігання осадоутворення було розглянуто використання при знесоленні маломінералізованої води модифікованих мембран. Показано, що введення в розчин макроіонів  $R^{2+}$  поліелектроліту повинне приводити до зниження граничної густини струму та падіння напруги в дифузійному шарі. Зниження граничної густини струму сприяє збільшенню заряду іону  $R^{2+}$  і відносне збільшення його концентрації. В той же час експериментально встановлено, що введення в розчин поліелектроліту знижує падіння напруги в при-мембранному шарі розчину лише при відносно високих концентраціях сольового фону в діалізаті дограничних густин струму. При знесоленні маломінералізованих вод збільшення вибіркової проникності мембрани за рахунок електроосадження поліелектроліту може призвести до суттєвого збільшення затрат електроенергії на знесолення води. В зв'язку з цим вирішення питання про доцільність модифікування мембран залежить від співвідношення затрат на попередню підготовку води, знесолення та наступну переробку роасолу.

#### Розділ 4. ІМПУЛЬСНИЙ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗ

У вирішенні задач попередження осадоутворення на мембранах найбільш складним є попередження відкладання на мембранах сульфату кальцію. При демінералізації жорстких сульфатвмісних вод з одночасним отриманням концентрованого розсолу радикальним методом попередження осадоутворення на мембранах є попереднє глибоке пом'якшення знесолованої води. Однак, це суттєво ускладнює технологію демінералізації води та робить її непридатною для установок з невеликою продуктивністю.

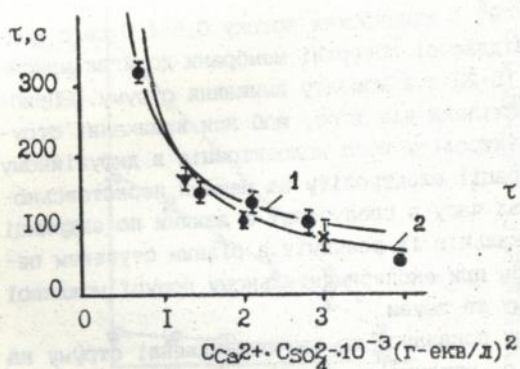
В роботі використана здатність сульфату кальцію утворювати перенасичені розчини. Передбачалось, що при імпульсній подачі струму осадоутворення на мембрані попереджується в тому випадку, коли тривалість перебування в апараті перенасиченого розчину сульфату кальцію не перевищує часу початку його кристалізації (індукційного періоду). В цілому, технологія демінералізації води з одночасним отриманням концентрованого розсолу може бути реалізована при умові, що перенасичення розсолу знімається поза електродіалізатором, наприклад, направленою кристалізацією. Тривалість подачі струму повинна вибиратись виходячи із часу затримки кристалізації сульфату кальцію з перенасиченого розсолу біля поверхні мембрани (чи в її порах). Цей період буде залежати від складу розчину, часу появи та зняття локального перенасичення розчину в дифузійному шарі і виводу перенасиченого розчину з апарату, економічними міркуваннями, поскільки при вимкненому струмі установка працює вхолосту.

Індукційний період визначали як час, що пройшов з моменту зливання розчинів, утворюючих потрібну багатокомпонентну систему, до появи перших кристалів на межі скло-розчин-повітря. Момент утворення кристалів фіксували під мікроскопом МБС-9 (x 100).

Встановлено, що для розчинів, які містять однакову кількість  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{C}_{\text{Ca}^{2+}}$ ) і  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{C}_{\text{SO}_4^{2-}}$ ), залежність між індукційним періодом та концентрацією в розчині  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{SO}_4^{2-}$  можна описати рівнянням:

$$\tau = 6,64 (\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \text{C}_{\text{SO}_4^{2-}})^{-0,8}. \quad (9)$$

Рівняння задовільно описує залежність  $\tau = f(\text{C}_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \text{C}_{\text{SO}_4^{2-}})$  в діапазоні величин добутку концентрації  $(7-30) \times 10^{-3}$  (г-екв/л)<sup>2</sup> (мал.3).



Мал.3. Залежність величини індукційного періоду  $\tau$  від добутку концентрацій іонів  $Ca^{2+}$  ( $C_{Ca^{2+}}$ ) і  $SO_4^{2-}$  ( $C_{SO_4^{2-}}$ ). При  $C_{Ca^{2+}} = C_{SO_4^{2-}}$  (●), для розчинів, які містять солі в кількості, г-екв/л: 0,2 -  $CaCl_2$ , 0,1  $Na_2SO_4$  (♦); 0,15  $CaCl_2$ , 0,1  $Na_2SO_4$  (▼); 0,2  $CaCl_2$ , 0,15  $Na_2SO_4$  (×). Крива 1 відповідає рівнянню (9), 2 - (10).

розглянутих умов може бути описана рівнянням

$$\tau = 6,64(C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}})^{-0,8} + 238 I_{NaCl}^{3,5}, \quad (11)$$

де  $I_{NaCl}$  - іонна сила розчину, зумовлена введенням хлориду натрію. Суттєве збільшення  $\tau$  відмічається в розчинах, які містять  $MgCl_2 \gg 0,1$  М. В умовах експерименту в інтервалі концентрацій  $0,1$  М  $< C_{MgCl_2} < 0,4$  М залежність затримки кристалізації від іонної сили розчину, зумовленої присутністю хлориду магнію  $I_{MgCl_2}$ , задовільно описується рівнянням

$$\tau = 6,64(C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}})^{-0,8} + 1097 I_{MgCl_2}^{1,2}. \quad (12)$$

Отримані дані дозволили оцінити величину часу накладання електричного поля на мембранний пакет електродіалізатора та використати її для опріснення води практично перенасиченої сульфатом кальцію.

Виконані інтерференційні дослідження структури дифузійного шару в 0,05-0,1 М розчинах сульфату натрію показали, що при

з урахуванням зміни величини співвідношення концентрацій  $Ca^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$  більш підходить вираз

$$\tau = 2,72(C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}}) \quad (10)$$

Додаткове введення в систему  $CaCl_2 - Na_2SO_4$  фонові солі суттєво змінює значення  $\tau$ . При збільшенні в розчині концентрації хлориду натрію до 0,5М значення  $\tau$  проходять через мінімум. В інтервалі  $0,7$  М  $< C_{NaCl} < 1,7$  М затримка кристалізації сульфату кальцію безперервно збільшується з ростом концентрації  $NaCl$  і для

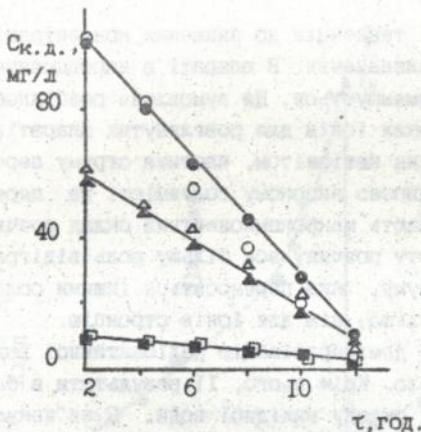
густині струму 10-40 мА/см<sup>2</sup> і швидкостях потоку 0,5-4,0 см/с концентрація розчину біля віддаючої поверхні мембрани досягає максимального значення через 15-20 с з моменту вмикання струму. Приблизно такий же час необхідний для того, щоб при вимиканні струму за рахунок дифузії електроліту його концентрація в дифузійному шарі була рівною концентрації електроліту за межами нернстовського шару. Вказаний інтервал часу в сполученні з даними по затримці кристалізації сульфату кальцію із розчинів з різним ступенем перенасичення був орієнтиром при експериментальному пошуці можливої тривалості імпульсу струму та паузи.

В лабораторних умовах показано, що при проходженні струму на протязі 75 с та паузі 15 с, можливе знесолення води, яка насичена сульфатом кальцію, а одночасним отриманням гранично концентрованого розсолу. Правильність вибраного режиму імпульсного електродіалізу підтверджена випробуванням промислового електродіалізатора ЗДУ-400 в м.Вердянську при опрісненні води річки Верда.

#### **Розділ 5. ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ МАЛОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ЖОРСТКИХ ВОД**

Розглянуто два варіанти електродіалізу, які представляють інтерес з прикладної точки зору: очистка хромієвих промивних вод та дезактивація водопровідної води. Важливість реалізації вказаних процесів при умові концентрування забруднюючих компонентів в обмеженому об'ємі розчину очевидна.

З даних, наведених на мал.4, випливає, що масопотік кожного виду іонів при електродіалізі хромієвого розчину зберігається постійним в широкому інтервалі концентрацій. В цьому ж інтервалі концентрацій залишається постійним і загальний потік катіонів  $m_x$ , оскільки  $m_x = m_j$ . Таким чином, вираз (7) повинен бути справедливим в широкому діапазоні концентрацій. Справедливість умови  $\gamma_j^m = k_j \gamma_j^c$  підтверджують дані розрахунку за рівнянням (8). В якості величини  $m_x$  використовували суму потоків іонів натрію, кальцію, хрому (VI).  $C_x$  - сумарна концентрація іонів в діалізаті на момент часу 2 год для розчину, приготованого на дистильованій воді та 5 год - для розчину, приготованого на водопровідній воді. Для цього ж часу розраховували величину  $k_j$ . Як виходить з мал.4, розраховані значення та експериментально знайдені практично співпадають.



Мал. 4. Зміна концентрації іонів  $\text{Na}^+$  (●, ○),  $\text{Ca}^{2+}$  (■, □) і  $\text{Sr}^{Y1}$  (▲, △) в процесі демінералізації хромвмісного розчину при густині струму  $5 \text{ мА/см}^2$ . Розчин приготований на дистильованій воді. Світлі позначки - експеримент, темні - розрахунок.

(КУ-2-8, Н-форма) в камері знесолювання.

Для випадку електродіалізу без заповнення камери катіонітом спостерігається практично повна очистка води від іонів стронцію за 5 годин роботи установки. Інша картина спостерігається при знесоленні води в камері з катіонітом. В умовах експерименту без наповнювача практично весь стронцій із знесолюваного розчину потрапляє в концентрат. Масоперенос порівняно інтенсивний і пропорційний зменшенню загального солемісту. Введення іонообмінного наповнювача приводить до суттєвого зниження виходу за струмом стронцію. При цьому швидкість видалення стронцію із води в камері без катіоніту значно перевищує таку в камері з іонітом. Розбаланс між потоками стронцію із діалізату в концентрат зумовлений відносним збільшенням концентрації стронцію в іоніті. Квазірівноважний стан досягається лише до 5-ї години експерименту. Звертає на себе увагу різний характер зміни концентрації стронцію в діалізаті для двох типів апаратів. У відсутності іонообмінного наповню-

ступінь концентрування сполук хрому практично обмежена межею розчинності сульфату кальцію і може бути розрахована за запропонованою нами методикою.

В розвиток досліджень масопереносу при електродіалізі маломінералізованих вод нами розглянуто перспективи використання електродіалізу для дезактивації води із загальним рівнем солемісту, який відповідає київській водопровідній воді.

З цієї метою була проведена серія експериментів по видаленню іонів стабільного стронцію (вміст до  $1 \times 10^{-3} \text{ М}$ ) в апараті без і з іонообмінним наповнювачем

лача спостерігається стійка тенденція до зниження концентрації стронцію до межі кількісного визначення. В апараті з наповнювачем швидкість видалення стронцію зменшується. Це зумовлене розбіжностями в електроміграційних потоках іонів для розглянутих апаратів. При заповненні камери знесолення катіонітом, частина струму переноситься через іоніт. При відносно високому солемісті це переважно потік іонів, які визначають макрокомпонентний склад розчину. По мірі зменшення солемісту розчину все більшу роль відіграє перенос іонів водню. Доля струму, яка переноситься іншими сольовими іонами і іонами водню більша, ніж для іонів стронцію.

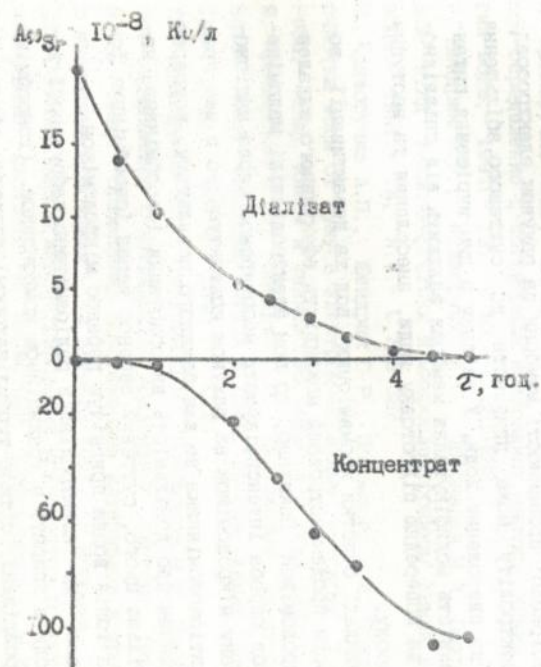
Публікацій, які описують демінералізацію радіоактивної води електродіалізом, порівняно мало. Крім цього, її результати в багатьох випадках залежать від складу вихідної води. В зв'язку з цим, спробовано за допомогою електродіалізу занесити київську водопровідну воду з добавкою активних  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$  (відповідно  $2 \times 10^{-7}$  Ки/л і  $1 \times 10^{-7}$  Ки/л). Враховуючи результати попереднього експерименту, дезактивацію води вели в апараті без наповнювача. Електродіаліз забезпечує дезактивацію води до санітарних норм ( $< 1 \times 10^{-10}$  Ки/л) (мал.5 і 6). Радіоактивність концентрату свідчить про те, що значна частина радіоактивних компонентів затримується мембраною. Це може бути пов'язане як зі аміною форми мембрани в процесі електродіалізу, так і з електроосадженням на поверхні мембрани радіоактивних компонентів, раніше сорбованими колоїдами, котрі завжди присутні у водопровідній воді. Звертає на себе увагу різниця в зафіксованні переносу в концентрат стронцію і цезію. Цезій, напевно, більш рухливий в мембрані, ніж стронцій і його масопотік в концентрат наростає швидше.

### ГОЛОВНІ ВИСНОВКИ

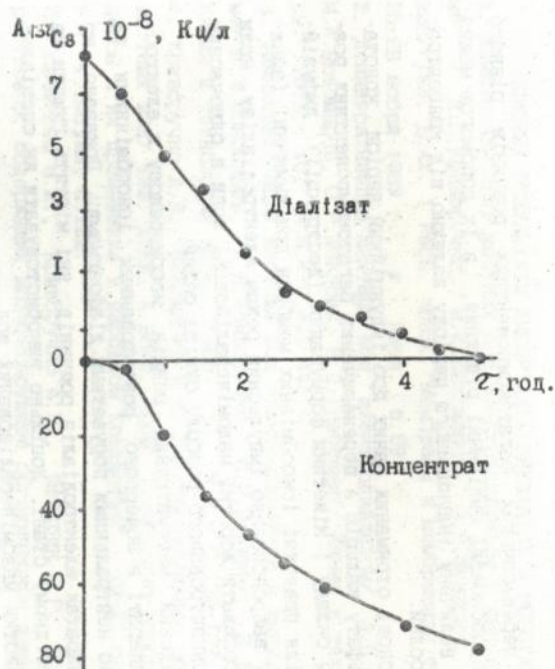
1. Вивчені закономірності конкуруючого переносу іонів при електродіалізі маломінералізованих сульфатвмісних вод. Отримані кількісні співвідношення, при допомозі яких можна описати трансмембранний перенос із багатокомпонентних розчинів в процесі їх демінералізації.

2. Запропонований електромембранний метод визначення рухливості органічних макроіонів та  $\zeta$ -потенціалу часток полідисперсних колоїдних систем.

3. Визначений індукційний період кристалізації сульфату



Мал.5. Зміна активності водопровідної води в процесі електродіалізу, зумовленої введенням в неї радіоактивного  $^{90}\text{Sr}$ .



Мал.6. Зміна активності водопровідної води в процесі електродіалізу, зумовленої введенням в неї радіоактивного  $^{137}\text{Cs}$ .

кальцію з перенасичених багатокомпонентних розчинів різного складу та запропоновані емпіричні рівняння, з їх допомогою можна розрахувати величину індукційного періоду залежно від концентрації фонових солей.

4. На основі отриманих даних про індукційний період кристалізації сульфату кальцію з перенасичених багатокомпонентних розчинів різного складу і кінетики формування (деструкції) дифузійного шару біля поверхні іонообмінних мембран при вмиканні (вимиканні) струму запропоновано імпульсний режим електродіалізу, коли можливо знесолувати жорсткі маломінералізовані води з одночасним отриманням концентрованого розсолу суміші солей.

5. Проведений математичний аналіз масопереносу в електро-мембранному апараті з по чергово розташованими іонообмінними та електрохімічно нейтральними поруватими діафрагмами. Показано, що в подібних апаратах електродіаліз розчинів, які містять гумати та домішки в колоїдному стані, доцільно використовувати як спеціальний прийом очистки маломінералізованих вод.

6. Показано, що при знесоленні маломінералізованих вод збільшення вибіркової проникності мембран за рахунок електроосадження поліелектроліту може призвести до суттєвого збільшення енергозатрат на знесолення води. У зв'язку з цим вирішення питання про доцільність модифікування мембран залежить від співвідношення затрат на попередню підготовку води, знесолення та наступну переробку розсолу.

7. На прикладі очистки хромвмісних вод та дезактивації водопровідної води продемонстрована можливість ефективного видалення з води мікродомішок. Показано, що при електродіалізі маломінералізованих вод спроба інтенсифікувати масоперенос через катіонообмінну мембрану мікродомішок за рахунок контактування з нею гранульованого катіонообмінника не дає бажаного результату, всупереч існуючим уявленням про доцільність використання іонообмінних наповнювачів. Більше цього, суттєвий перенос через іонообмінник фонових солей та іонів водню пригнічує перенос мікродомішок.

8. Показано, що електродіаліз радіоактивно забрудненої водопровідної води в апараті з традиційною компоновкою (іонообмінні мембранні розділені сіткою-турбулізатором) дозволяє ефективно очищати воду від радіоактивних стронцію та цезію до санітарних норм ( $< 1 \times 10^{-10}$  Ки/л).

**ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ЗИКЛАДЕНІ В РОБОТАХ:**

1. Деминерализация жестких вод электродиализом в импульсном режиме / А.П.Криворучко, М.И.Пономарев, О.Р.Шендрик, В.Д.Гребенюк//Тез. докл. 1 Респ. конф. "Мембраны и мембранная технология", 25-28 ноября 1987 г., г. Киев, с.59.
2. Деминерализация шахтных вод электродиализом/ А.П.Криворучко, М.И.Пономарев, О.Р.Шендрик, В.Д.Гребенюк// Химия и технология воды.- 1988.- 10, N 5.- С.441-444.
3. Деминерализация жестких вод электродиализом в импульсном режиме/ М.И.Пономарев, А.П.Криворучко, О.Р.Шендрик, В.Д.Гребенюк// Химия и технология воды.- 1988.- 10, N 2.- С.135-137.
4. Криворучко А.П., Пономарев М.И. Электродиализное обессоливание шахтных вод/ Тез. докл. 4 Всес. конф. "Мембранно-сорбционные процессы и их применение в народном хозяйстве", 19-21 октября 1988 г., г.Батуми, С.122.
5. Пономарев М.И., Криворучко А.П., Шендрик О.Р. Электродиализ растворов, содержащих модифицирующее органическое вещество/ Химия и технология воды.- 1989.- 11, N 6.- С.497-500.
6. Криворучко А.П., Шендрик О.Р., Пономарев М.И. Электромембранное определение  $\zeta$ -потенциала коллоидных частиц/ Химия и технология воды.- 1991.- 13, N 10.- С.881-882.
7. Шендрик О.Р., Криворучко А.П., Пономарев М.И. Подготовка воды для нужд теплоснабжения и микроэлектроники/ Химия и технология воды.- 1991.- 13, N 4.- С.325-337.
8. Криворучко А.П., Шендрик О.Р., Пономарев М.И. Предварительная очистка воды от гумуса электромембранным методом/ Тез. докл. 13 Респ. конф. "Химия и технология воды", 4-6 июня 1991, г. Киев, С.7.
9. Криворучко А.П., Шендрик О.Р. Импульсный электродиализ/ 6 Всес. конф. молодых ученых и спец. по физ. химии "Физхимия-90", Тез. докл., М.- 3.- 1990 г.- С.29.
10. Криворучко А.П., Шендрик О.Р., Пономарев М.И. Электромембранное определение  $\zeta$ -потенциала коллоидных систем/ Тез. докл. 7 Всес. конф. "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии", 1-4 октября 1991, г.Воронеж, С.185.
11. Очистка воды и концентрирование компонентов водных растворов в мембранных системах с пористыми диафрагмами/ М.И.Пономарев, О.Р.Шендрик, И.В.Иваненко, А.П.Криворучко// Тез. докл. 5 Всес. конф. по мембранным методам разделения смесей

23-27 декабря

ІНБ ім. В. Стефаніши  
АН України

1991 г., г.Владимир, С 77.

12. Оценка возможности использования метода электромембранного разделения для предварительной очистки воды от гумуса/ А.П.Криворучко, О.Р.Шендрик, М.И.Пономарев, Г.М.Попович// Химия и технология воды.- 1992.- 14, N 5.- С.390-392.

13. Пат. N 17 Україна, С 02 F 1/46, В 01 D 61/00. Спосіб очистки води/ М.І.Пономарьов, О.Р.Шендрик, А.П.Криворучко, С.В.Дроздович // Опубл. 30.04.93, Бюл. N1.

14. Деактивация маломинерализованной радиоактивно загрязненной воды методом электродиализа/ А.П.Криворучко, М.И.Пономарев, В.Ю.Корнилович, А.Н.Масько// Подана в печать.

#### SUMMARY

Krivoruchko A.P. Electromembrane purification of low mineralized hard waters.

Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences by speciality 02.00.11 - colloid chemistry, Institute of colloid chemistry and water chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, 1996.

Processes of transmembrane transfer during desalination of low mineralized hard waters were investigated. These results were used for the prevention of calcium sulphate precipitation on the membranes.

The induction period of crystallization of calcium sulphate from solutions of different compositions was determined. The empirical relations for determination of these induction periods in accordance with the concentration of background salt were suggested.

As a measure for prevention of scale formation on the membranes the electrodialysis in the pulse mode and also modification of membranes were proposed.

Perspectives of electromembrane water purification from humus and colloid substances were considered. It was shown the possibility of using of electromembrane apparatuses for water purification from humus. Methods for determination of  $\zeta$ -potential of colloid particles and electromigration mobility of macroions in membrane unit were suggested. In this unit ion-exchange membranes are divided by porous electrochemical inactive

diaphragm. It was shown that electromembrane method can be used for removal of microadditions from low mineralized solutions.

#### АННОТАЦІЯ

Криворучко А.П. Електроємбранна очистка жетких маломінералізованих вод.

Дисертація на соискание ученої степені кандидата хімічних наук по спеціальності 02.00.11 - колоїдна хімія. Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України, Київ, 1996.

Ізучені закономірності трансємбранного переносу при обессоліванні жетких маломінералізованих вод з метою прогнозування складу концентрату з наступним використанням інформації для попередження утворення осаду сульфату кальцію на ємбранах.

Визначено величину індукційного періоду кристалізацій сульфату кальцію з різного складу суміші солей, запропоновано напівемпіричні співвідношення, що дозволяють визначити цю величину в залежності від концентрації доданої фонові соли. Як заходи, що попереджують осадкоутворення сульфату кальцію, запропоновано режим імпульсного електродіалізу і модифікацію ємбран.

Розглянуто перспективи електроємбранної очистки води від гумусу і примісей в колоїдному стані. Показано можливість використання електроємбранних апаратів для очистки води від гумусу. Запропоновано методику вимірювання  $\zeta$ -потенціалу колоїдних частинок і електроїмігаційної подвижності макроіонів в ємбранній установці, де іонообмінні ємбрани розділені пористою електрохімічно неактивною діафрагмою. Показано, що електроємбранний метод успішно можна використовувати для видалення мікропрімісей із маломінералізованих розчинів.

Ключові слова: електродіаліз, осадкоутворення на ємбранах, індукційний період кристалізації, колоїди, гумус,  $\zeta$ -потенціал.



452737

АТ "УкрНГІ"

Зам. 18

Тир. 100 прим. 1996 р.

AB 33.927

**AB 33.927**