

Абдурасулов И.А., Абдрахимов В.З.

ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕМБРАН
К ОДНОЗАРЯДНЫМ ИОНАМ

I.A. Abdurasulov, V.Z. Abdrakhimov

DYNAMIC MODIFICATION OF MEMBRANE
BY SINGLE SHOT IONS

УДК: 502.55:628.54(043)

В статье рассматриваются технологии по переработке вод с целью получения пресной воды, одним из которых является динамическое модифицирование мембран к однозарядным ионам.

The article deals with the processing technology of water to produce fresh water, one of which is a dynamic modification of the membrane to-charge ions.

Для решения проблемы предотвращения минерализации окружающей среды необходима разработка технологии комплексной переработки вод с целью получения пресной воды и ценных минеральных веществ. В этом отношении наиболее перспективным представляется применение мембранных методов, в частности электродиализа. Однако вода, подаваемая для электродиализного опреснения, обычно требует предварительного умягчения /1-3/.

Степень умягчения исходной воды можно уменьшить, если применять ионитовые мембраны, избирательно проницаемые для однозарядных ионов. Применение таких мембран позволяет значительно понизить концентрацию ионов Ca^{2+} в рассоле и тем самым существенно упростить технологию комплексной переработки сбросных дренажных вод. Кроме того, в этом случае существенно снижается значение числа SAR, что позволяет обработанную воду отнести к разряду «удовлетворительной» или «хорошей» (SAR 2+4) при меньших затратах электроэнергии, чем при использовании стандартных мембран /4,5/.

Гетерогенные мембраны отечественного производства МК-40 при электродиализе с малыми плотностями электрического тока избирательно проницаемы к двухзарядным ионам. Об этом свидетельствует величина специфической селективности, которая представляет собой отношение выхода по току ионов Ca^{2+} и Na^{+} и их исходных малярных концентраций /6/. Известно, что изменить зарядовую селективность мембраны можно путем формирования на ее поверхности положительно заряженного слоя /7/. Было показано, что наиболее эффективное изменение зарядселективных свойств мембраны достигается при использовании сильно-основного положительно заряженного полиэлектролита ПЭ-1, в состав молекулы которого входит четвертичный азот.

В процессе электродиализа раствора, содержащего полиэлектролит ПЭ-1, происходят электромиграции поликатионов к поверхности катионитовой

мембраны, расположенной в электромембранной установке со стороны катода.

Слой полимера удерживается на поверхности мембраны за счет электростатического и поляризованного взаимодействия. При этом образующийся осадок полиэлектролита может находиться в иммобилизованном и текучем состоянии в зависимости от толщины покрытия. Об указанных свойствах осадка можно судить по изменению массовой концентрации полимера на выходе из электромембранного аппарата (рис.1). Снижение концентрации полиэлектролита на выходе в течение 15-90⁺ мин. с момента включения тока свидетельствует о формировании монослоя покрытия и уплотнении осадка. Дальнейшее увеличение количества поликатионов у поверхности мембраны сопровождается выносом полиэлектролита с потоком раствора. На молекулы полимера, транспортирующиеся к поверхности мембраны с иммобилизованным слоем, действуют противоположно направленные силы отталкивания между одноименно заряженными ионами.

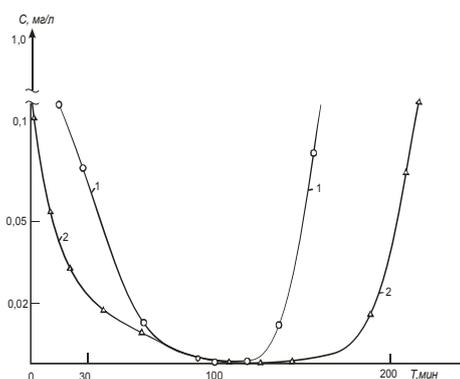


Рис. 1. Изменение концентрации полиэлектролита на выходе из установки при различных исходных концентрациях полиэлектролита, скорость потока $2 \cdot 10^{-3}$ см/с, плотность тока 1,5 мА/см².
1 – исходная концентрация ПЭ-1=0,1 мг/л;
2 – исходная концентрация ПЭ-1=1,0 мг/л

Осаждение полиэлектролита на мембране приводит к снижению предельной плотности электрического тока. Генерации ионов водорода и гидроксидов происходят на границе мембраны-полимера /8/. Этим, по-видимому, объясняется уменьшение толщины пленки ПЭ на мембране при увеличении плотности электрического тока, так как подщелачи-

вание раствора с принимающей стороны мембраны снижает напряженность электрического тока, в диффузионном слое снижает степень диссоциации ПЭ и тем самым ослабляет его электромиграционный поток к поверхности мембраны. На процесс формирования осадка полиэлектролита на мембране оказывает влияние его массовая концентрация в исходном растворе. Чем больше объемная доля дисперсных частиц, тем быстрее освобождается канал электрофильтрации от полимера под действием электрофореза и сокращается длительность образования неподвижного осадка. Непрерывное увеличение массовой концентрации раствора на выходе из аппарата свидетельствует о росте текучего осадка. Таким образом, косвенно можно судить о степени покрытия поверхности мембраны молекулами полиэлектролита /11/.

Более детальное изучение влияния степени покрытия мембраны модифицирующим слоем на изменение селективных свойств проведено на основе результатов раздельного исследования текучего и иммобилизованного осадка /9/. Время электроосаждения полиэлектролита соответствовало формированию иммобилизованного и текучего осадков. Поток дистиллированной воды текучую часть осадка удаляли в течение часа при включенном электрическом токе. Иммобилизованную электрическим полем часть осадка удаляли отключением электрического тока и промывкой камеры дистиллированной водой в течение 10-20 мин. Часть осадка, электростатически удерживающуюся на поверхности мембраны, удаляли реверсом тока с одновременной подачей дистиллированной воды в течение 20 с. Во всех случаях в промывной воде определяли содержание полиэлектролита (рис. 2).

Результаты изучения конкурирующей электродиффузии Na^+ и Ca^{2+} через модифицированную и чистую мембрану приведены в табл. 1. Процесс электродиализа раствора с молярной концентрацией $\text{NaCl} - 0,05$ моль/л, $\text{CaCl}_2 - 0,025$ моль/л проводили при плотности электрического тока $i=0,15$ А/дм², относительная погрешность изменений не превышала 2%, $P=0,95$.

Из данных табл. 1 видно, что электроосаждение полиэлектролита на поверхности мембраны МК-40 приводит к снижению ее специфической селективности с 1,3 до 0,21 и что специфическая селективность мембраны не зависит от присутствия на ее поверхности текучей иммобилизованной полем части осадка, она возрастает лишь после реверса электрического тока (до 0,45). Это свидетельствует о том, что часть полиэлектролита адсорбируется на поверхности мембраны необратимо.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что для изменения зарядовой селективности мембраны достаточно сформировать на поверхности мембраны относительно тонкий слой осадка полимера, не удаляющийся с поверхности при отключении электрического тока. Модификация катионообменной мембраны поли-

электролитом ПЭ-1 целесообразно проводить при плотности электрического тока $1,5$ мА/см² в течение 30-60 мин из раствора с молярной концентрацией электролита до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и полиэлектролита с массовой концентрацией 1 мг/л при скорости потока $0,1$ см/с. При проведении исследований погрешность измерений составляла 2%, $P=0,95$. В этом случае на мембране образуется устойчивое покрытие, позволяющее вести процесс электродиализа минерализованных жестких вод в условиях избирательной селективности однозарядным катионом.

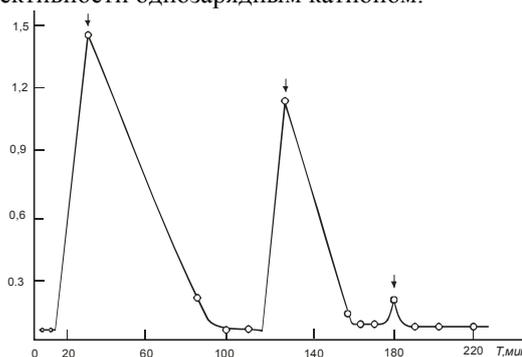


Рис. 2. Кинетика десорбции осадка полиэлектролита ПЭ-1 с массовой концентрацией в растворе 1 мг/л.

Устойчивость модифицирующего слоя на мембране МК-40 была испытана в процессе деминерализации натурной коллекторно-дренажной воды, характерной для республики с массовой концентрацией ионов $\text{Ca}^{2+} - 110$ мг/л, $\text{Mg}^{2+} - 57,6$ мг/л, $\text{Na}^+ - 149,5$ мг/л и массовой концентрацией солей $1,2$ г/л. Мембрану МК-40 модифицировали с одной стороны электроосаждением полиэлектролита ПЭ-1 при плотности электрического тока $1,5$ мА/см² из раствора с мольной концентрацией KNO_3 1 моль/л в течение одного часа АПИ скорости потока $0,1$ см/с. Затем раствор с полиэлектролитом подавали в камеру электродиализатора с другой стороны мембраны МК-40, и после реверса тока мембрана модифицировалась с этой стороны.

Таблица 1.

Выход по току Ca^{2+} и Na^+ и специфическая селективность катионообменной мембраны МК-40, модифицированной полиэлектролитом ПЭ-1 при плотности электрического тока $i=1,5$ мА/см², исходной массовой концентрации полиэлектролита $C_{\text{пэ}} = 1$ мг/л.

Осадок на мембране	ВТ _{Ca²⁺} , %	ВТ _{Na⁺} , %	P _{Na⁺} ^{Ca²⁺}
Без осадка	53	41	1,30
Полный осадок	15	70	0,21
Осадок, иммобилизованный электрическим полем	15	70	0,21
Осадок, иммобилизованный электрическими силами	15	70	0,21
Адсорбированная часть осадка после реверса электрического тока	28	60	0,45

Таблица 2.

Качественная оценка минерализованных вод по их пригодности для орошения /10/.

Балл	Качество воды	SAR	Сумма токсичных солей, г/л	Разбавление пресной водой, %
1	Очень хорошее	Менее 5	Менее 1	0
2	Хорошее	5-10	2	0
3	Удовлетворительное	10-15	4	40-50
4	Малоудовлетворительное	15-20	6	60-70
5	Неудовлетворительное	Более 20	Более 6	Более 70

Электродиализ КДВ проводили в течение 400 часов при плотности электрического тока 1 мА/см² с его реверсом один раз в сутки. Специфическая селективность мембраны МК-40 при электродиализе КДВ указанного выше состава была равна 0,45[±]0,01, а P_{Na}^{Ca} модифицированной мембраны МК-40М в тех же условиях - 0,14[±]0,01. За первые часы работы электродиализатора P_{Na}^{Ca} увеличилась до 0,2[±]0,01 и последующие 400 часов оставалась на уровне 0,2-0,38. Это свидетельствует об устойчивости модифицирующего слоя на мембране МК-40М и стабильности ее свойств в процессе электродиализа природных КДВ. Исходя из этого были проведены испытания электродиализной установки с рабочей площадью мембран в электро-диализаторе 50[±]0,05 см². Опресняли коллекторно- дренажную воду с SAR = II следующего ионного состава:

C_{Na^+} - 837,2 мл/л, $C_{Ca^{2+}}$ - 148 мл/л,

$C_{Mg^{2+}}$ - 171,6 мл/л, $C_{SO_4^{2-}}$ - 1540,1 мл/л,

C_{Cl^-} - 710,0 мл/л, $C_{HCO_3^-}$ - 402,6 мл/л.

Массовая концентрация солей по сухому остатку 4 г/л, рН_{КДВ} - 7,85.

В процессе электродиализа контролировали общее солесодержание по сухому остатку, рН КДВ и изменение массовой доли катионов в диализате. Массовую долю ионов Na⁺ определяли на пламенном анализаторе жидкости ПАЖ-1, ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ - трилонометрически. Все измерения были проведены с относительной погрешностью 2%, R=0,95. По результатам анализа рассчитывали изменение выходов по току катионов, специфической селективности и числа SAR во времени. За 12 часов работы электродиализатора массовая концентрация ионов Na⁺ в КДВ уменьшилась с 782 до 276 мг/л, ионов жесткости Ca²⁺ и Mg²⁺ - с 23 до 9 мг-экв/л, массовая концентрация солей снизилась с 4,0 до 1,1 г/л, число SAR - с 11,0 до 5,8, специфическая селективность изменилась незначительно - с 0,76 до 0,89 (для исходной мембраны МК-40 специфическая селективность составляла 1,7).

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что используя модифицированные мембраны МК-40М, путем электродиализа коллекторно-дренажную воду типа «удовлетворительная» можно перевести в разряд «хорошая», которая пригодна для полива (табл. 2).

Примечание. Степень минерализации воды следует определять по сумме токсичных солей, так как в плотном остатке наряду с массовыми анализами кремнезем, растворимые гумусовые вещества и другие воднорастворимые соединения. В большинстве случаев отношение суммы токсичных солей P_T к плотному остатку P равно: $K = P_T : P = 0,7$. Хотя на практике известны случаи, когда это отношение составляло 0,9-0,5.

Использование модифицированных мембран марки МК-40 позволяет уменьшить концентрации катионов, содержащихся в опресняемой воде до норм пригодной для орошения сельскохозяйственных культур.

Литература:

1. Гребенюк В.Д. Электродиализ.-Киев: Техника, 1976.-160с.
2. Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ., под ред. Р.Е. Лейси и С. Леб. - М.: Мир, 1976.-370с.
3. Van Wely J.W. Electrodialysis Reversal for surface and Waste Water desalination // Tech. Mitt. 1985.-V.78, N 12.- P.619-623.
4. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д. и др. Применение зарядселективных мембран для электродиализного опреснения минерализованных коллекторно-дренажных вод // Журн. прикл. химии.-1986.-59, №4. - С.912-915.
5. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д. и др. Электродиализное концентрирование имитата коллекторно-дренажных вод// Журн. прикл. химии.-1986.-59, №4.-С.916-918.
6. Гребенюк В.Д., Чеботарева Р.Д., Жигинас Л.Х. и др. Свойства и применение ионитовых мембран селективных к однозарядным противоионам // Химия и технология воды. -1987.-9, №5.- С. 395-405.
7. Жигинас Л.Х., Пономарев М.И., Гребенюк В.Д. и др. Избирательная проницаемость мембраны МК-40 с пленкой электроосажденного полиэлектролита // Электрохимия. - 1985.-21, вып. 10.-С.1687-1689.
8. Вербич С.В., Духин С.С., Гребенюк В.Д. и др. Мембранное электрофильтрование и кислородная генерация // Химия и технология воды.-1989.-11, №7.-С.594-598.

9. Духин С.С., Вербич С.В., Гребенюк В.Д. Формирование иммобилизованного и текучего осадков при мембранном электрофильтрации // Химия и технология воды. -1989.-11, №1.-С.48-54.
10. Рекомендации по использованию минерализованных вод для орошения кормовых культур Туркменской ССР. – Ашхабад, 1982.-43 с.
11. Гребенюк В.Д., Жигинас Л.Х. и др. Электро-содержание и десорбция полиэлектролита ПЭ-1 на мембране МК-40 и изменение ее зарядовой селективности // Химия и технология воды.-1990.-12, №11. – С.1024-1026.

Рецензент: к.т.н. Бейшекеев К.К.
