

Абдрахимов В.З.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОМОГЕННЫХ ЗАРЯДОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН
В ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫХ АППАРАТАХ

V.Z. Abdrakhimov

USE OF HOMOGENEOUS CHARGE SELECTIVE MEMBRANE
IN ELECTRODIALYSIS STAFF

УДК: 502.55:621.57 (043)

В статье приведены способы получения зарядоселективных электромембран для опреснения соляноватых вод для целей орошения.

The article presents methods for selective electro-charge for the desalination of salt water for irrigation.

Для определения способа получения зарядоселективных электромембран были выполнены серии экспериментальных исследований /1-5/. При этом гомогенную катионообменную мембрану МК-100 подвергали химической модификации этилендиамином. Емкость модифицированной мембраны МК-100М по сульфогруппам составляла 1,8 мг-экв/г. Исследования по опреснению минерализованных вод проводили при циркуляции диализата через камеры обессоливания со средней линейной скоростью 1,5 см/с при плотности тока $i = (0,8+1) \text{ А/дм}^2$. При этих значениях плотности тока зарядселективная мембрана МК-100М имеет наиболее высокие значения выхода по току для ионов натрия.

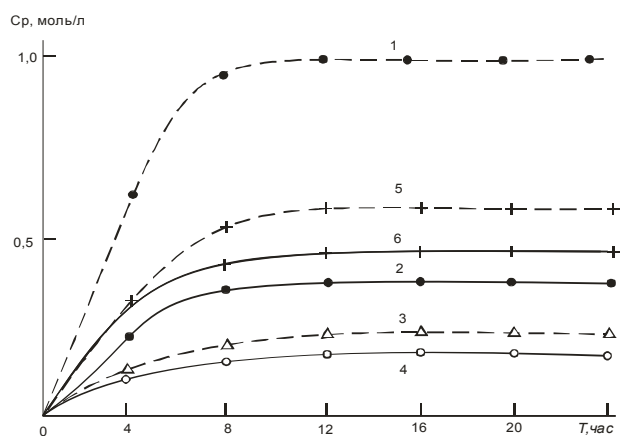


Рис. 1. Изменение концентрации в диализате ионов Na^+ (1,2) и Ca^{2+} (3,4) C_d в моль/л и изменение SAR (5,6) во времени t , при электродиализе имитата КДВ с применением мембран МК- 100 (1,2,5) и МК- 100М (2,4,6).

Применение необработанных мембран МК-100 не приводило к существенному снижению SAR (рис.1). Концентрат, получаемый при обессоливании имитата коллекторно-дренажных вод с применением МК-100М, содержит преимущественно ионы натрия, а в случае применения необработанной мембраны МК-100 концентрат обогащен хлоридом магния (рис.2). При этом общее солесодержание рассола, полученного с модифицированной мембраной, примерно в 2 раза превышает концентрацию рассола, полученного с немодифицированной мембраной МК-

100. Это объясняется снижением обратной диффузии электролита и осмотической проницаемости мембраны после ее модификации (рис. 3 и рис.4). С увеличением плотности тока коэффициенты разделения одно- и двухзарядных катионов несколько уменьшаются (рис.5). Это объясняется уменьшением концентрации избирательно переносимого противоиона в примембранном слое /10,17/.

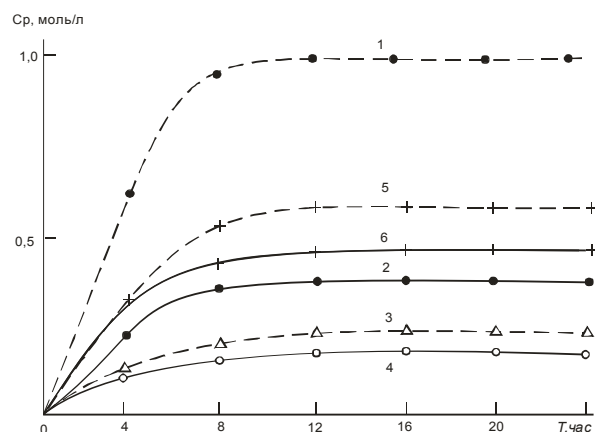


Рис. 2. Кинетика концентрирования ионов Na^+ (1,2) и Ca^{2+} (3,4), Mg^{2+} (5,6) при электродиализе имитата КДВ при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ с использованием мембран МК-100 (2,4,6) и МК- 100 (1,3,5).

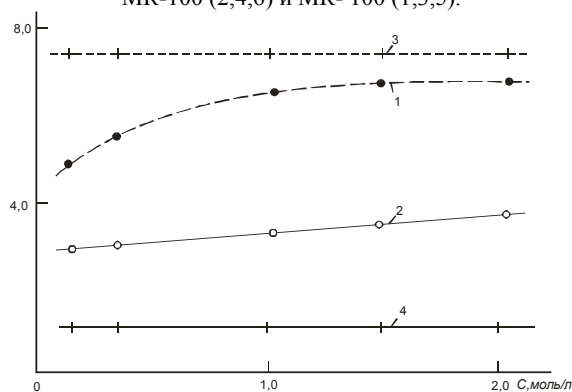


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости $\beta_{\text{диф}}$ мембран МК-100 (1,3) и МК 100М (2,4) от концентрации растворов хлоридов натрия (1,2) и кальция (3,4).

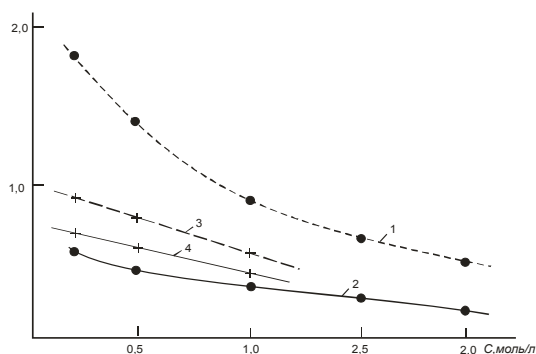


Рис. 4. Зависимость коэффициента осмотической проницаемости β_{H_2O} мембран МК-100 (1,3) и МК-100М (2,4) от концентрации растворов хлоридов натрия (1,2) и кальция (3,4).

При использовании стандартных мембран МК-40 и МК-100, а также модифицированной МК-100М для переработки электродиализом многокомпонентной системы, содержащей ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} + SO_4^{2-} , HCO_3^- , можно ожидать образование в рассольной камере осадков $CaSO_4$, $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$. Однако поскольку значение pH рассола не превышает 7 и концентрация гидрокарбоната в рассоле составляет 4 мг-экв/л, осадки $Mg(OH)_2$ и $MgCO_3$ не образуются. Наиболее вероятно осаждение при концентрировании сульфата кальция.

При концентрировании с замкнутой рассольной камерой (без циркуляции рассола) через 5-6 ч. ведения процесса опреснения имитата коллекторно-дренажных вод при плотности тока 0,6+2,0 А/дм² на мембранах в рассольной камере наблюдалось выделение осадка, который на 99% состоял из сульфата кальция. Максимальная концентрация рассола, достигаемая в аппарате до начала образования осадка (в течение $t=4$ ч при плотности тока 1 А/дм²) при использовании стандартных мембран МК-40 и МК-100 и модифицированной мембраны МК-100М, отличается незначительно и составляет от 66 до 80 г/л.

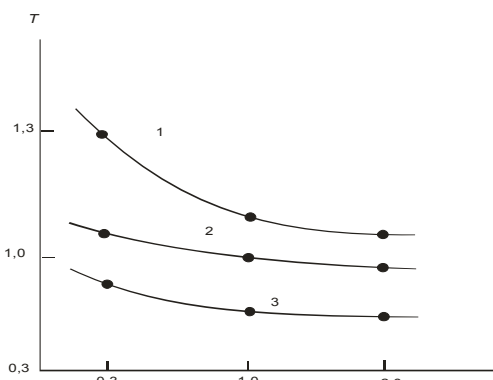


Рис. 5. Зависимость коэффициентов разделения T_{Ca}^{Na} (1,3) от плотности тока I , А/дм² при электродиализном концентрировании растворов смеси хлоридов натрия и кальция 1-0, 1М NaCl- 0,05 CaCl₂; 2- 0,05М NaCl- 0,025М CaCl₂; 3- смесь NaCl, CaCl, MgCl₂ содержит соответственно по 0,03, 0,005 и 0,015М.

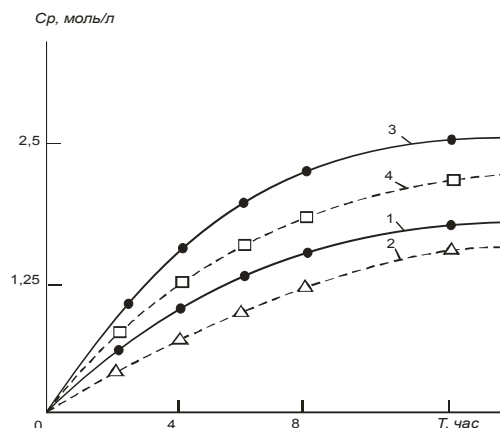


Рис. 6. Кинетика концентрирования ионов Cl^- и Na^+ при электродиализе имитата КДВ с использованием мембран МК-40 (1), МК-100 (2), МК-100М (3), МА-40 (4) при плотности тока, равной 0,3 А/дм².

Некоторое увеличение концентрации рассола при использовании модифицированной мембраны по сравнению со стандартными обусловлено более высоким выходом по току через эту мембрану, а также увеличением переноса ионов натрия. С увеличением продолжительности концентрирования перенос преимущественно ионов натрия через модифицированную мембрану растет, что видно на рис. 8. В то же время концентрация ионов магния в рассоле с использованием модифицированной мембраны в 2,0+2,5 раза ниже, чем с мембранами МК-40 и МК-100. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 7.

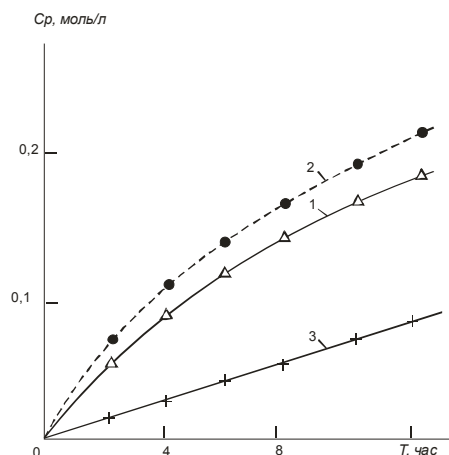


Рис. 7. Кинетика концентрирования Mg^{2+} при электродиализе имитата КДВ с использованием мембран МК-40 (1), МК-100 (2), МК-100М (3) при плотности тока равной 0,3 А/дм².

Благодаря склонности растворов сульфата кальция к образованию пересыщенных растворов на кинетических кривых концентрирования ионов кальция наблюдается максимум (рис. 8). Вследствие уменьшения потока ионов Ca^{2+} концентрация свободных сульфат-ионов в рассольной камере оказывается выше, чем при использовании мембран МК-40

и МК-100. Эти факты подтверждаются данными рис. 9.

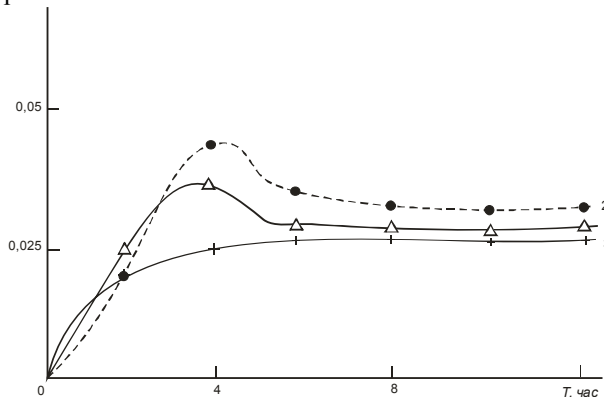


Рис. 8. Кинетика концентрирования иона Ca^{2+} при электродиализе имитата КДВ с использованием мембран МК-40 (1), МК-100 (2), МК-100М (3) и плотности тока $0,3 \text{ A/дм}^2$.

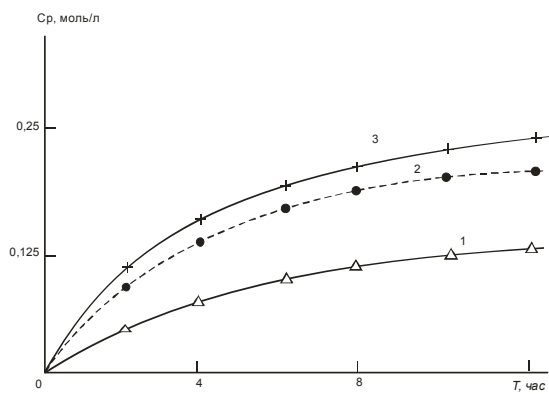


Рис. 9. Кинетика концентрирования иона SO_4^{2-} при электродиализе имитата КДВ с использованием мембран МК-40 (1), МК-100 (2), МК-100М (3) и плотности тока равной $0,3 \text{ A/дм}^2$.

При увеличении плотности тока на кинетических кривых концентрирования наблюдается увеличение равновесной концентрации иона Ca^{2+} (рис. 10). Это может быть связано с увеличением общей минерализации рассола при увеличении плотности тока (рис. 11).

При использовании циркуляции рассола через промежуточную емкость, наполненную насадкой из полиэтиленовой лески, на которой предварительно был сформирован осадок сульфата кальция, удалось достичь значительного повышения концентрации

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 Леб С. – 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. Вейсов Б.К., Гребенюк В.Д. Предельное концентрирование растворов $NaCl$ - $CaCl_2$ электродиализом // Химия и технология воды.-1985.-7, №2.-С.81-83.
6. Гребенюк В.Д., Жигинас Л.Х. и др. Электросодержание 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: д.т.н. Осмонов К.А.

рассола при отсутствии осадка на мембранах в рассольной камере. В этом случае концентрация рассола, полученного с модифицированной мембраной, более чем в 2 раза превышает концентрацию рассола, полученного со стандартными мембранами, достигая 200 г/л .

Таким образом, применяя модифицированные гомогенные катионитовые мембраны МК-100М и циркуляцию рассола с использованием затравки из кристаллов сульфата кальция, можно опреснять несмягченную жесткую воду, получая при этом высококонцентрированный рассол.

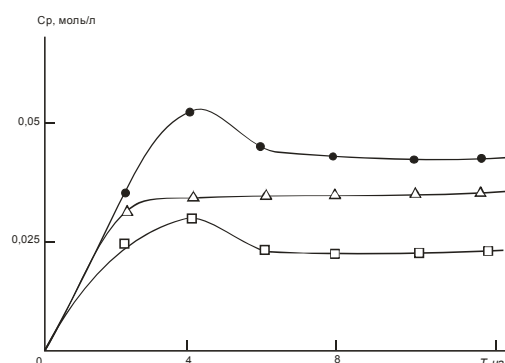


Рис. 10. Кинетика концентрирования иона Ca^{2+} с использованием мембран МК-110М при плотностях тока: 1 - $0,6 \text{ A/дм}^2$; 2 - $1,0 \text{ A/дм}^2$; 3 - $2,0 \text{ A/дм}^2$.

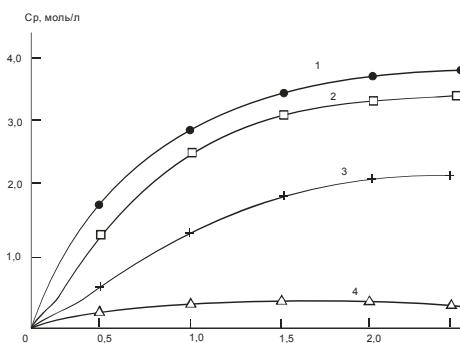


Рис. 11. Зависимость общей минерализации рассола (1) и концентрации ионов Na^+ (2), Cl^- (3) и SO_4^{2-} (4) в рассоле от плотности тока i , A/дм^2 при электродиализе имитата КДВ с применением мембраны МК-100М.