

Министерство образования и науки Российской Федерации

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Москва 2013

Ильина С.И.

Электромембранные процессы: учебное пособие./ С.И. Ильина – М. РХТУ им. Менделеева, 2013. – 57с.

Рассмотрены основные электромембранные процессы. Приведен расчет потребляемой электроэнергии в данных процессах. Дан обзор мембран для электромембранных процессов, рассмотрены способы их получения. Приведены примеры применения электромембранных процессов в промышленности.

Предназначается для студентов, аспирантов и инженеров-технологов широкого круга специальностей, интересы которых связаны с мембранной технологией.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Адрес Университета: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Электромембранные процессы

Введение

1. ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ

1.1 ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

1.2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВОДНЫХ СРЕД И ИХ ПРИМЕСЕЙ 8

1.3 МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ВОД

1.3.1 Диализ

1.3.2 Баромембранные процессы

1.3.3 Испарение через мембрану (первапорация)

2. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

2.1 ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ЭМП

2.1.1 Электродиализ

2.1.2 Электродиализ с биполярными мембранами

2.1.3 Мембранный электролиз

2.1.4 Электродеионизация

2.2 КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ДРУГИХ ЭМП

2.2.1 Электросорбция

2.2.2 Электрогравитация (электроосаждение)

2.2.3 Транспортное обеднение

2.2.4 Непрерывный ионный обмен

2.2.5 Реакция обмена

2.2.6 Электрофорез

2.3 РАСЧЕТ ПОТРЕБЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ

3. МЕМБРАНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭМП

3.1 ТРЕБОВАНИЯ К ИОНООБМЕННЫМ МЕМБРАНАМ

3.2 КЛАССИФИКАЦИЯ МЕМБРАН ДЛЯ ЭМП

3.3 СРАВНЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ БАРОМЕМБРАННЫХ И ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

3.4 СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МЕМБРАН ДЛЯ ЭМП

3.4.1 Материалы (полимеры) для мембран

3.4.2 Гетерогенные ионообменные мембраны

3.4.3 Гомогенные ионообменные мембраны

3.4.4 Биполярные мембраны

3.5 ЭТАПЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА

4 ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЭМП

4.1 ТРЕБОВАНИЯ К ПИТАЮЩЕМУ ПОТОКУ

4.2 ГИДРАВЛИЧЕСКИЕ СХЕМЫ РЕАЛИЗАЦИИ ЭМП

4.3 КОНСТРУКЦИИ АППАРАТОВ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭМП

4.3.1 Общие требования

4.3.2 Аппараты с модулями типа фильтр-пресс

4.3.3 Аппараты с рулонными модулями

4.3.4 Аппараты с трубчатыми элементами

4.4 ХИМИЧЕСКАЯ МОЙКА АППАРАТОВ

4.5 ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ НА МЕМБРАНАХ

5 ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЭМП

5.1 КЛАССИФИКАЦИЯ ЭМП

5.2 ОБЕССОЛИВАНИЕ ВОДЫ

5.3 ПРИМЕНЕНИЕ В МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

5.4 ОЧИСТКА ГАЛЬВАНОСТОКОВ
5.5 ОБРАБОТКА РАДИОАКТИВНЫХ СТОКОВ
5.6 СИСТЕМЫ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА
ВЫВОДЫ
Список литературы и использованных источников

Введение

Электромембранные процессы активно изучались в СССР в 60-80-е гг. прошлого века. В 90-е гг. исследования в России в этом направлении практически не проводились, в то время как за рубежом такого рода исследования не прекращались ни на минуту.

Современное высшее образование, получаемое на кафедре мембранных технологий, требует восполнить имеющийся пробел в изучении электромембранных процессов. Необходимо отметить, что единого источника (пособия), в котором бы освещались все основные аспекты данного направления мембранных процессов разделения, нет ни за рубежом, ни в России.

Целью дипломной работы является составление (разработка) электронного учебного пособия по электромембранным процессам, охватывающего следующие темы:

историю развития;

отличие от других мембранных процессов;

описание мембран, применяемых в электромембранных процессах;

конструкции аппаратов и основные технологические схемы осуществления процессов;

примеры промышленного применения.

Разработанное учебное пособие будет полезным сотрудникам химической промышленности, студентам, аспирантам и преподавателям химических ВУЗов.

1.1 Историческая справка

Первое упоминание об идее электродиализа относится к 1890 г., когда кубинцы Е. Майгрот и Дж. Сабатес получили патент Германии на очистку сахарных растворов от солей [1]. По мере развития электрохимии различными исследовательскими группами электродиализ применялся для разделения или синтеза веществ, но только в исследовательских целях [2].

1932 г. – начало исследования электродиализа в России. И.И. Жуков, Б.П. Никольский, О.Н. Григоров и А.В. Маркович в Санкт-Петербургском государственном университете применили электродиализ с трубчатыми керамическими мембранами для обессоливания воды р. Невы. Им удалось получить обессоленную воду с удельным сопротивлением 1 Мом×см при затратах электроэнергии 6 кВт×ч/м³ [1].

1934 г. – Н.И. Гаврилов и В.Е. Балабуха-Попцова в Московском государственном университете предложили метод очистки аминокислот от дикетопиперазина электродиализом.

1935 г. – Л.Т. Соловьев применил электродиализ для разделения смеси аминокислот и продуктов частичного гидролиза белка на три группы.

1936 г. – И.П. Макаров электродиализом выделил алкалоид из растительного сырья.

1940 г. – К. Майером и В.Страуссом был предложен пакет из чередующихся катионообменных и анионообменных мембран. Эта дата считается началом развития промышленного электродиализа [3].

1948 г. – Е. Хейманом и А. Дж. О'Доннелом была предложена идея электрорегенерации ионитов, впоследствии реализованная в технологии электродеионизации [4].

1954 г. – О.Н. Григоров с сотрудниками получили гетерогенные ионообменные мембраны прессованием измельченных ионообменных смол с порошком полиэтилена [1]. В 1955-1958 гг. В.С. Титов, А.Б. Пашков и К.М. Салдадзе усовершенствовали этот метод и организовали в г. Щекино Московской области цех по производству гетерогенных катионообменных и анионообменных мембран [5].

1952-1955 гг. – появились первые электродиализные установки, имеющие практическое значение для опреснения воды [6].

1959 г. – была пущена крупная опреснительная станция в г. Велком (ЮАР) проектной производительностью 11 000 м³/сут [7]. В 1951-1960 гг. мощность установок дистилляционного опреснения во всем мире составляла 17 000 м³/сут, электродиализных - 400 м³/сут; установки вымораживания и обратного осмоса не использовали [6].

1960 г. – А. Лоеб и С. Сурираджан открыли обратноосмотический процесс опреснения океанской воды, вскоре реализованный в промышленном масштабе [8]. Этот год можно считать началом заката электродиализа, поскольку дешевизна и простота конструкции аппаратов обратного осмоса предопределили предпочтения промышленности на последующие тридцать лет. Но исследования электродиализа не останавливались.

1961-1968 гг. – в лаборатории ионообменных смол Института химических наук АН Казахстана начались исследования электродиализного обессоливания, Алма-Атинский электромеханический завод освоил производство электродиализных опреснительных установок ЭДМ-300 производительностью 25–50 м³/сутки [9]; была задействована установка станции Моинты производительностью 200 м³/сутки [10]. С 1961 года в Японии начала осуществляться программа полного отказа от традиционных методов получения соли на прибрежных участках путем испарения морской воды и завоза соли из-за рубежа [6]. Ее стали получать электродиализом. В данном случае страной двигала необходимость в восполнении недостатка пищевой соли. Подобный успех метода в масштабах такой высокотехнологичной страны, как Япония, и исследования в других странах мира привели к новому всплеску интереса к электродиализу, который продолжается до настоящего времени.

1965 г. – Н.П. Гнусин и В.Д. Гребенюк впервые создали лабораторную установку для получения глубокообессоленной воды на основе трехсекционного электродиализатора с засыпкой средней секции смешанным слоем ионообменников [11]. Установка работала в

циркуляционном режиме и позволяла получать воду с удельным электросопротивлением 22,4 МОм×см. Аппараты данного типа получили развитие в Кубанском госуниверситете и в созданном позже при нем центре “Мембранная технология”.

В конце 1970-х – начале 1980-х гг. в микроэлектронной промышленности были разработаны и внедрены комплексные установки по получению деионизованной воды производительностью 1, 2 и 10 м³/ч [12,13]. В 1968 г. В.А. Шапошник с сотрудниками создали установку УФЭ-250, позволявшую получать глубокообессоленную воду методом многосекционного проточного электродиализа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами производительностью 250 л/ч [14]. Секции обессоливания электродиализатора также заполняли смешанным слоем ионообменников. В 1980 г. в Воронежском государственном университете была создана установка для электродиализного получения глубокообессоленной воды производительностью 2 м³/ч.

С 1990 года электродиализ вновь начал доминировать в Европе в качестве технологии обессоливания слабоминерализованных вод (это частично связано с тем, что глубокое изучение процесса обратного осмоса выявило существенные недостатки: селективный транспорт воды и задержка солей возможны только в условиях тщательной подготовки раствора, выход концентрата в принципе не может быть снижен менее чем до 20 %) [15]. Но это не относится к заводам по обессоливанию океанской воды, где доля электродиализа еще очень мала [16].

В странах Среднего Востока и Северной Африки суммарно слабосоленая и морская вода опресняется обратным осмосом (60 %) и электродиализом (14,2 %). В остальных случаях используются другие технологии [17].

1970-е гг. – компанией «Ionics» реализован принцип реверсного электродиализа, позволяющего осуществлять самоочистку мембран и аппаратов [6].

1981 г. – промышленно реализован процесс диффузного диализа, разработка которого началась еще в начале XX века, а чуть позже – электродеионизации [18].

Применение ассиметричного электродиализа, позволяющего исключить независимый контур промывки приэлектродных камер, позволило существенно снизить стоимость, что важно для бытовых приборов. Эта идея была применена компанией «Эйкос». Ряд новшеств, в том числе возможность использования композитных электродов при плотности тока до порога эмиссии, был революционным для данной технологии [6].

1.2 Характеристика водных сред и их примесей

Водные среды отличаются друг от друга по многим показателям. Наиболее важные представлены в нижеследующей классификации [6].

По солесодержанию природные воды делятся на:

- пресные (< 1 г/л);
- солоноватые (< 1-10 г/л);
- соленые(> 10 г/л).

По степени минерализации пресные воды в свою очередь делятся на:

- маломинерализованные ($< 0,2$ г/л);
- средней минерализации (0,2-0,5 г/л);
- повышенной минерализации (0,5-1,0 г/л).

По содержанию соответствующих анионов воды делятся на классы:

- гидрокарбонатные (преобладает анион HCO_3^-);
- сульфатные;
- хлоридные.

По преобладающему катиону делятся на группы воды, классифицированные по анионам:

- кальциевая (преобладает катион Ca^{2+});
- магниевая;
- натриевая.

По значению общей жесткости, Ж_0 , мг-экв/л:

- малой жесткости ($\text{Ж}_0 < 1,5$);
- средней ($\text{Ж}_0 = 1,5-3,0$);
- повышенной ($\text{Ж}_0 = 3-6$);
- высокой ($\text{Ж}_0 = 6-12$);
- очень высокой ($\text{Ж}_0 > 12$).

По степени дисперсности примеси природных вод подразделяют на:

- истинно растворенные (ионно- или молекулярнодисперсные) – распределенные в воде в виде отдельных ионов, молекулы коллоидно-дисперсные с размером частиц от 1 до 100 нм;
- грубодисперсные – с размером частиц более 100 нм.

По химическому составу примеси природных вод можно разделить на 2 типа: минеральные и органические.

К минеральным примесям относятся растворенные в воде содержащиеся в атмосфере газы N_2 , O_2 , CO_2 , образующиеся в результате окислительных и биохимических процессов NH_3 , CH_4 , H_2S , а также газы, вносимые сточными водами; различные соли, кислоты, основания, в значительной степени находящиеся в диссоциированной форме, то есть в виде образующих их катионов и анионов.

К органическим примесям относят гумусовые вещества, вымываемые из почв и торфяников, а также органические вещества различных типов, поступающие в воду совместно с сельскохозяйственными стоками и другими типами недостаточно очищенных стоков.

По степени загрязненности органическими веществами природные воды можно разделить на 4 группы, характеризующиеся определенной окисляемостью (мг О/л):

- малая – 5;
- средняя – 5-10;
- повышенная – 10-20;
- сильная – > 20.

Особенно богаты органическими веществами поверхностные воды болотного типа, а подземные воды бедны органическими веществами.

1.4 Мембранные методы переработки вод

Мембранные методы разделения веществ можно классифицировать по движущей силе процесса. Перенос веществ через мембраны происходит под действием разности концентраций, разности электрических потенциалов по обе стороны мембраны и разности давлений. Метод мембранного разделения, использующий в качестве движущей силы процесса разность концентраций вещества на границах мембраны, называют диализом, а, метод, использующий разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны, – электродиализом. Перепад давления по обе стороны мембраны лежит в основе баромембранных методов разделения. В свою очередь, мембраны для баромембранных процессов имеют определенный размер пор. Это позволяет разбить группу баромембранных процессов на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос (в этом ряду размер пор убывает) [19].

1.3.1 Диализ

Диализ (от греч. – отделение) основан на диффузионном транспорте веществ через мембраны. Разделяемые при диффузии компоненты движутся от больших концентраций в исходной секции к меньшим концентрациям в приемной секции. Если диффузионный поток одного из компонентов значительно отличается от потоков других компонентов, то его легко выделить из их смеси. Процесс диализа изображен на Рис. 1.1.

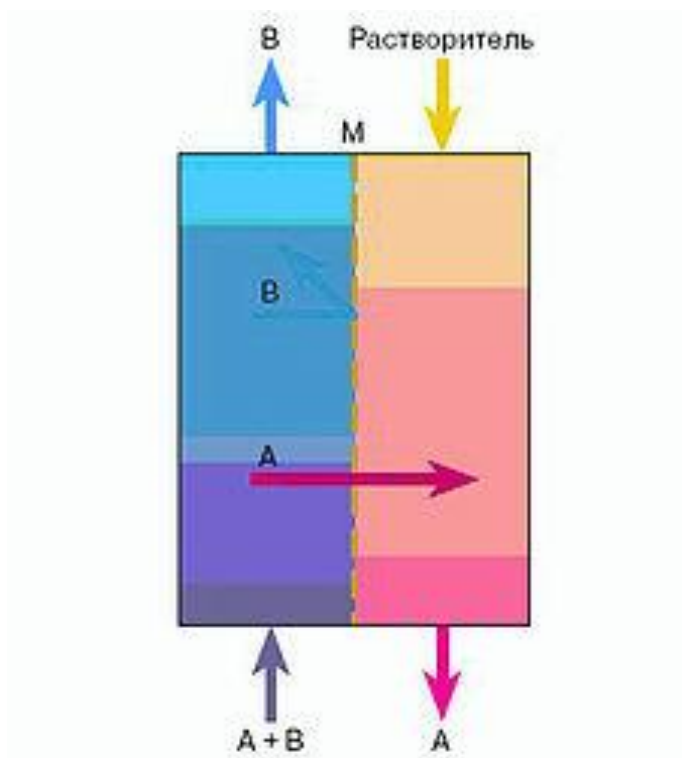


Рис. 1.1. Схема аппарата для мембранного разделения методом диализа (А и В – компоненты, М – мембрана).

В настоящее время диализ широко применяют для введения в организм лекарственных веществ. Обычный способ применения лекарств в виде инъекций или таблеток не дает эффективных результатов, потому что сразу после приема концентрация оказывается выше необходимой для лечения, затем быстро уменьшается и вновь не оказывает необходимого воздействия. Однако если лекарственный препарат поместить в капсулу из селективной мембраны, то поток вещества, выходящего из нее наружу, будет длительное время оставаться постоянной величиной, лежащей в интервале эффективных для лечения концентраций. Помимо этого применения мембранных капсул получает распространение их использование для равномерного введения удобрений в почву.

Очень распространенным является использование мембран в качестве искусственной почки. Этот метод называют гемодиализом (от греч. – кровь). В аппаратах искусственной почки через медно-аммиачный целлофан (купрофан) удаляются токсины и продукты обмена. Для многих заболеваний почек даже эпизодическое применение гемодиализа является последней надеждой.

Молекулярная диффузия – медленный процесс, и для ее ускорения природа создала много дополнительных механизмов. Один из самых эффективных – процесс облегченной диффузии. При облегченной диффузии переносимое вещество вступает в реакцию с другим веществом – переносчиком, образует с ним комплекс, который имеет более высокий коэффициент диффузии. Особенность переносчика заключается в том, что он не покидает мембрану вместе с переносимым компонентом, а остается в ней и вновь используется для нового транспортного акта. Например, гемоглобин является переносчиком кислорода и увеличивает скорость диффузии в 80 раз

Диализ электролитов имеет свои особенности в связи с переносом заряженных частиц – ионов. Например, если катионы имеют более высокую подвижность, чем анионы, то они опережают их при диффузии. Стремление более подвижных катионов уйти от менее подвижных анионов (или наоборот) приводит к незначительному разделению в пространстве зарядов, создающему разность электрических потенциалов, называемую диффузионным потенциалом. Диффузионный потенциал препятствует дальнейшему разделению ионов, и они диффундируют вместе. Диализ применяют для удаления кислот или оснований из сточных вод.

Поскольку молекулярная диффузия электролита – медленный процесс, то для ее ускорения была использована взаимодиффузия катионов в катионообменной или анионов в анионообменной мембранах. Например, для ускорения транспорта катионов из раствора через мембрану в приемную секцию помещают раствор электролита с общим анионом, но с катионом, который не влиял бы на качество очистки раствора в исходной секции. Например, для умягчения воды можно в приемную секцию поместить раствор хлорида натрия. Противоположно направленные потоки катионов кальция и натрия через катионообменную мембрану не тормозятся потоками анионов, которые остаются при взаимодиффузии на месте. Мембранный метод, использующий взаимодиффузию, был назван доннановским диализом в честь Доннана, исследовавшего особенности равновесия на границах селективной мембраны и раствора. Доннановский диализ находит применение для удаления из разбавленных сточных и производственных растворов изотопов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ртути, свинца, цинка, меди, серебра, никеля, кадмия, хрома.

1.3.2 Баромембранные процессы

Размер задерживаемых частиц определяется структурой мембраны, то есть размером ее пор. Баромембранные процессы можно классифицировать по размерам задерживаемых частиц на следующие типы (см. Рис. 1.2):

- микрофльтрационные мембраны,
- ультрафльтрационные мембраны,
- нанофльтрационные мембраны,
- обратноосмотические мембраны.

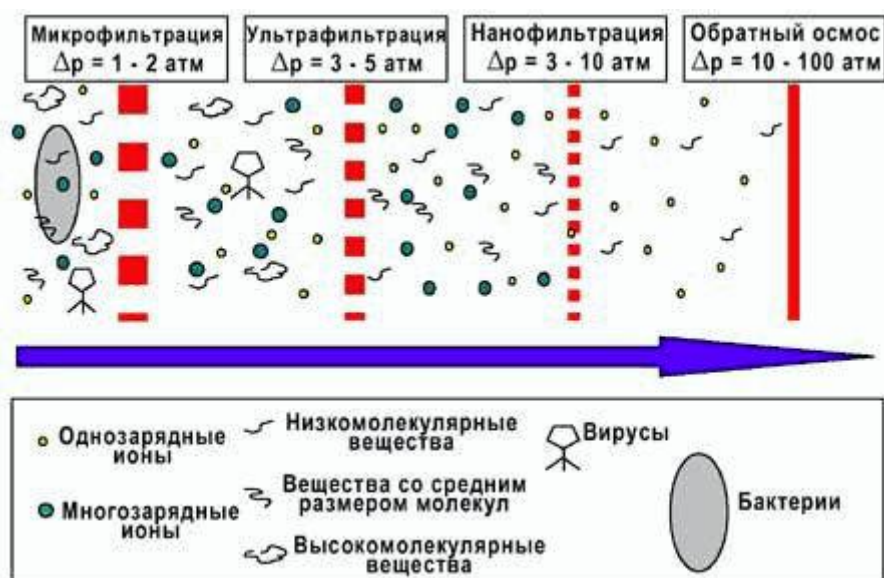


Рис. 1.2. Классификация баромембранных процессов по удаляемым примесям.

При переходе от микрофильтрации к обратному осмосу размер пор мембраны уменьшается и, следовательно, уменьшается минимальный размер задерживаемых частиц. При этом, чем меньше размер пор мембраны, тем большее сопротивление она оказывает потоку, и тем большее давление требуется обеспечить для процесса фильтрации [20].

Микрофильтрационные мембраны с размером пор 0,1 – 1,0 мкм задерживают мелкие взвеси и коллоидные частицы, определяемые как мутность. Как правило, они используются, когда есть необходимость в грубой очистке воды, или для предварительной подготовки воды перед более глубокой очисткой. Главными областями применения микрофильтрации являются получение стерильной воды, осветление и стабилизация вин. Если в левую секцию аппарата, показанного на Рис. 1.1, подавать под давлением исходный раствор, то истинные растворы будут свободно переноситься в правую секцию, на выходе из которой их можно собирать для использования. Дисперсные частицы, для которых мембрана непроницаема, будут с раствором вытекать из левой секции аппарата. Мембранные методы не только экологически и экономически эффективны, но и позволяют сохранить первоначальный аромат продукта. В пивоварении замена пастеризации микрофильтрацией позволяет сохранить вкус и аромат свежего пива.

Наиболее эффективным способом приготовления мембран для микрофильтрации является бомбардировка поликарбонатных пленок ионами ^{129}Xe , полученными на циклотроне, с последующим травлением треков на поверхности мембраны щелочью и отмывкой. Изготовленные таким образом мембраны называют ядерными, или трековыми. Они в значительно большей степени, чем другие мембраны, обладают равенством радиусов пор (изопористостью).

Ультрафильтрационные мембраны с размером пор от 0,01 до 0,1 мкм удаляют крупные органические молекулы (молекулярный вес больше 10 000), коллоидные частицы, бактерии и вирусы, не задерживая при этом растворенные соли. Такие мембраны применяются в промышленности и в быту и обеспечивают стабильно высокое качество очистки от вышеперечисленных примесей, не изменяя при этом минеральный состав воды. Для проведения ультрафильтрации необходимо избыточное давление от 2 до 10 атм. Ультрафильтрация позволяет отделять коллоидные растворы и растворы высокомолекулярных соединений, для которых мембрана непроницаема, от электролитов, концентрировать фруктовые соки, кофе, белки из молочной сыворотки, яичный белок. Ультрафильтрация позволяет сразу после дойки сконцентрировать молоко до сливок и в концентрированном виде перевозить, экономя транспортные затраты. Особо важным применением ультрафильтрации является выделение альбумина и других белков из кровяной плазмы. В самых тяжелых случаях, когда неизвестна группа крови больного и медлить нельзя, инъекция альбумина спасает человека от смерти. Установки для ультрафильтрации способны отделить от растворов не только бактерии, но и вирусы. Воду, пропущенную через ультрафильтры, можно пить даже тогда, когда исходная вода биологически заражена.

Нанофильтрационные мембраны характеризуются размером пор от 0,001 до 0,01 мкм. Они задерживают органические соединения с молекулярной массой выше 300 и пропускают 15-90 % солей в зависимости от структуры мембраны. Для нанофильтрации требуется давление от 8 до 13 атм. Нанофильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих финишной очистке воды ионным обменом или электродиализом с заполнением межмембранного пространства гранулированными ионообменниками.

Обратноосмотические мембраны содержат самые узкие поры и потому являются самыми селективными. Они задерживают все бактерии и вирусы, большую часть растворенных солей и органических веществ (в том числе железо и гумусовые соединения, придающие воде цветность, и патогенные вещества). В среднем обратноосмотические мембраны задерживают 97-99 % всех растворенных веществ. Такие мембраны используются во многих отраслях промышленности, где есть необходимость в получении воды высокого

качества (розлив воды, производство алкогольных и безалкогольных напитков, пищевая промышленность, фармацевтика, электронная промышленность и т. д.). Обратноосмотические мембраны широко применяются в быту – системы обратного осмоса позволяют получить чистейшую воду, удовлетворяющую СанПиН "Питьевая вода" и европейским стандартам качества для питьевого водопользования, а также всем требованиям для использования в бытовой технике, системе отопления и сантехнике.

Использование двухступенчатого обратного осмоса (вода дважды пропускается через обратноосмотические мембраны) позволяет получить дистиллированную и деминерализованную воду. Такие системы являются экономически выгодной альтернативой дистилляторам-испарителям и используются на многих производствах (гальваника, электроника и т. д.)

Одной из глобальных научных, технических, социальных и даже политических проблем человечества является дефицит пресной воды, которая составляет только 1% всего запаса воды на земном шаре. Многие эксперты ставят ее на первое место среди проблем, с которыми встретится человек третьего тысячелетия. Обратный осмос является в настоящее время самым рентабельным методом опреснения морских и океанских вод. Уже сейчас, кроме некоторых арабских стран, где имеется дешевая электроэнергия и используется дистилляция, обратный осмос доминирует при опреснении морских вод, так же как электродиализ с ионообменными мембранами преобладает при опреснении подземных солоноватых вод, расположенных внутри континентов. В качестве мембран для обратного осмоса используют кроме ацетилцеллюлозных полиамидные, полисульфоновые, полиимидные мембраны. Из мембран для компактности делают рулоны, формируют из них полые волокна, что существенно увеличивает удельную производительность мембранных установок.

1.3.3 Испарение через мембрану (первапорация)

Метод первапорации основан на испарении жидкости через мембрану. Если рассматривать простейший аппарат для мембранного разделения (см. Рис. 1.1), то в левую секцию подают исходную смесь жидкостей для разделения, а в правой либо создают вакуум, либо продувают ее инертным газом. Впервые в 1906 году Каленберг применил каучуковую мембрану для разделения смеси углеводородов и спиртов. Первапорация нашла применение для концентрирования молока, кофейного экстракта, латекса, разделения углеводородов в процессах нефтепереработки для выделения фракций с разными октановыми числами, а также для дегидратации этанола. В будущем первапорация может заменить процесс ректификации, однако в настоящее время она ее дополняет в тех случаях, когда образуются азеотропные смеси, кипящие при одной температуре, и разделение ректификацией становится невозможным. Мембранные методы разделения газов и первапорация протекают как необратимые процессы при совместном действии нескольких сил, вызывающих массоперенос – разности давлений, концентраций и температур по обе стороны мембраны.

2. Общее описание электромембранных процессов

Электромембранные процессы (ЭМП) принадлежат к процессам жидкофазного разделения. За счет собственных межионных взаимодействий может возникать движущая сила ионного разделения, намного превышающая ту же величину, обусловленную одним только концентрационным градиентом. Поэтому возможно перекачивание ионов из разбавленного раствора в раствор с повышенной концентрацией. Однако такое разделение всегда ограничивается принципом Доннановского равновесия, причем выделение ионов, превышающее равновесную концентрацию, невозможно. Более того, возникающий ионный поток обычно слишком мал для его промышленного использования.

Эти ограничения можно преодолеть под действием внешнего электрического потенциала. Применяя достаточный набор мембран и соответствующий высокий электрический потенциал, можно удалить из раствора даже следы ионов, концентрации которых лежат вне Доннановского равновесия. Ионный поток в этом случае обусловлен главным образом

электрическим переносом. Поэтому под действием электрического тока через мембрану можно достичь, в определенных пределах, довольно высоких потоков. Следовательно, толщина мембраны в этом случае не так существенна, как при проведении других процессов [21].

Существует несколько основных ЭМП, которые могут охватить широкий спектр задач, связанных с очисткой, выделением, получением, разделением различных веществ. Есть и такие процессы, которые предназначены для решения определенной производственной задачи, но каждый из них можно отнести к какому-либо основному процессу.

Процессы в своей массе могут отличаться применяемым мембранным набором, использованием вынужденной или свободной конвекции, а также в использовании диалитического или осмотического потока раствора через мембрану.

2.1.1 Электродиализ

Электродиализ – это процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля, приложенного к мембране. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации.

Наложение электрического поля приводит к трудностям, связанным с реакциями на электродах, то есть с образованием щелочи около катода и кислоты у анода. В присутствии хлоридов на аноде образуется также хлор (см. Рис. 2.1). В связи с этим должны быть предприняты специальные меры для удаления из аппарата жидкости, содержащей эти вещества. В некоторых случаях растворы из электродных камер могут вновь возвращаться в процесс (с контролем pH или без него).

Большинство ранних исследований в области электродиализа проводилось с трехкамерными ячейками с применением неселективных мембран. При этом обессоленный раствор получался в средней камере. В то же время этот раствор приобретал кислую реакцию из-за накапливания H^+ ионов. Это являлось главным недостатком такой системы. Долгое время не верили, что эту трудность можно разрешить при помощи ионитовых мембран. Поэтому до начала 1950 г. не было промышленного производства этих мембран. Кроме образования кислоты в камере обессоливания, процесс в трехкамерной ванне с применением неселективных мембран характеризуется низким выходом по току (n), который равен отношению числа грамм-эквивалентов удаленных солей к количеству прошедшего электричества, выраженному в фарадеях (сообщалось о значении $n=0,2$).

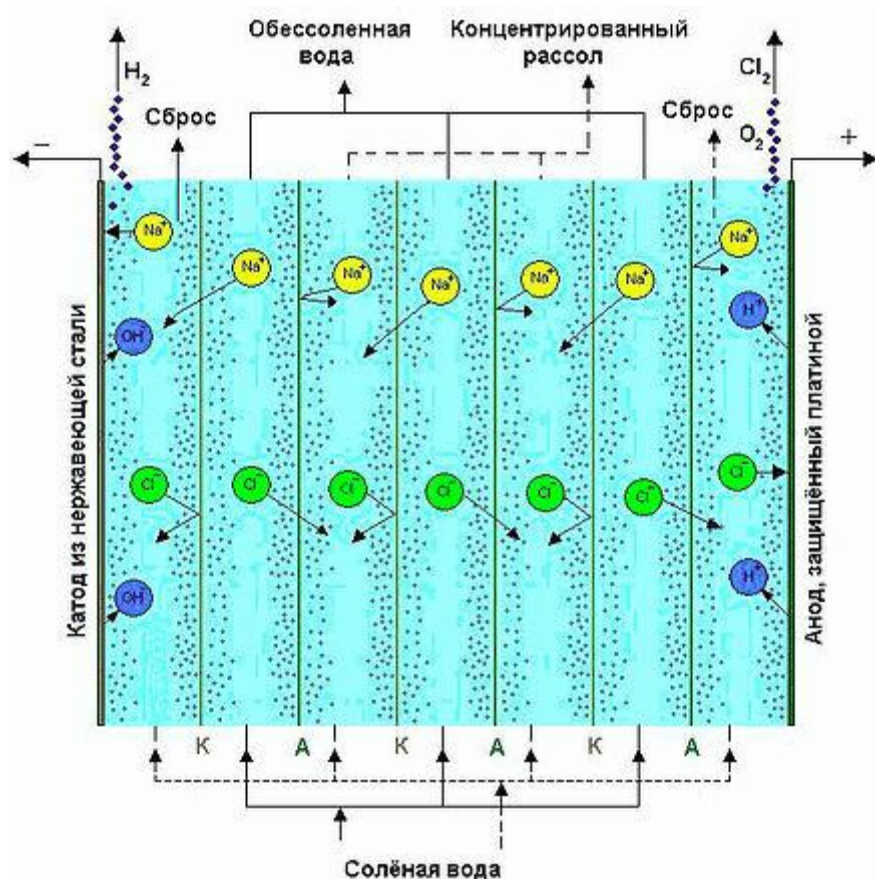


Рис. 2.1. Процесс электродиализа.

Главное преимущество процесса электродиализа с ионитовыми мембранами заключается в том, что все ионы, удаленные из камер обессоливания, или диализата, не должны обязательно выделяться на электродах, а могут собираться в камеры концентрирования, которые граничат со следующими камерами обессоливания. Эта идея лежит в основе многокамерного электродиализатора, предложенного Мейером и Штраусом в 1940 г. Число камер, которые можно поместить между электродами в многокамерной ячейке, ограничено только инженерными соображениями, такими, например, как максимально достижимое падение напряжения через ячейку, размеры аппаратов, прочность системы и гидродинамические факторы, связанные с равномерным распределением жидкости по всем камерам и по поверхностям мембран. [7].

В аппарате применяются два вида мембран: мембраны, селективно проницаемые для катионов – катионитовые (катионообменные) мембраны, и мембраны, селективно проницаемые для анионов – анионитовые (анионообменные) мембраны. Они заключены между двумя электродами. При достаточно высоком внешнем электрическом потенциале электрический ток переносит катионы из исходного раствора в поток концентрата через катионообменную мембрану, находящуюся со стороны катода. Анионы движутся в противоположном направлении и переносятся в поток концентрата через анионообменную мембрану. С другой стороны, катионы в потоке концентрата задерживаются анионообменной мембраной со стороны катода, а анионы – катионообменной мембраной с противоположной стороны.

Таким образом, исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита посредством двух потоков концентрата, омывающих мембранную ячейку с исходным раствором, причем перешедшие через мембраны ионы остаются в концентрате. [21].

Реверсивный электродиализ (ЭДР) – тот же самый процесс, с изменением полярности постоянного тока через определенные периоды времени. В этом случае потоки обессоленной воды и концентрата меняются местами. Это обеспечивает самоочищение мембран от засоряющих их частиц, повышает удаление солей из исходной воды до 90-95% .

2.1.2 Электродиализ с биполярными мембранами

Основные процессы электролиза с биполярными мембранами схематично изображены на Рис. 2.2. Предположим, что анионообменная и катионообменная мембраны расположены как показано на Рис. 2.2А. Под действием электрического поля ионы электролита удаляются из пространства между двумя мембранами как в полости обессоливания при электродиализе. Когда все ионы соли удалены, единственными ионами, которые могут переносить электрический ток, являются протоны и гидроксил ионы, которые присутствуют в деионизированной воде с концентрацией около 10⁻⁷ моль/л

(Рис. 2.2В). Электропроводность деионизированной воды очень мала и чтобы уменьшить высокое электрическое сопротивление слоя между ионообменными мембранами необходимо эти мембраны расположить очень близко друг к другу, тем самым образуя биполярную мембрану, как показано на Рис. 2.2С. Протоны и гидроксил ионы вытесняются из биполярной мембраны под действием приложенного электрического поля. Количество удаленных из соединительного слоя биполярной мембраны ионов гидроксила и протонов восстанавливается равновесной диссоциации воды. Удаленная таким образом вода из соединительного слоя восполняется диффундирующей через ионселективные слои в соединительный слой водой из раствора. Таким образом диссоциация воды протекает в разы быстрее, чем можно было бы ожидать из простой равновесной диссоциации воды [22].

Желательными процессами при электродиализе являются транспорт анионов через анионообменную мембрану, катионов – через катионообменную мембрану и получение протонов и гидроксил ионов в соединительном слое биполярной мембраны. Гидроксил ионы и протоны направляются к положительно заряженному аноду и к отрицательно заряженному катоду соответственно. В идеальном случае они остаются в соседних с биполярной мембраной камерах, образуя в них щелочь и кислоту. Концентрированная кислота и щелочь, а так же разбавленный соленый раствор собираются и выводятся из модуля.

Таким образом, биполярная мембрана оказывается в контакте с концентрированной кислотой со стороны катионообменной мембраны и с концентрированной щелочью со стороны анионообменной мембраны. По своей природе мембраны содержат коионы, которые приводят к не желаемым потокам ионов, имеющих тот же заряд что и мембрана. Это снижает эффективность процесса и приводит к загрязнению продукта, что ограничивает применение электродиализа с биполярными мембранами [23].

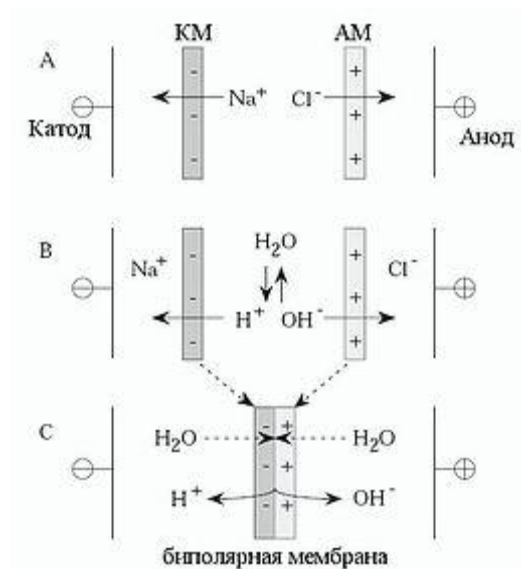


Рис. 2.2. Принцип работы биполярной мембраны. АМ – анионообменная мембрана, КМ – катионообменная мембрана.

Применение биполярного электролиза (БЭД) для получения высокочистых концентрированных растворов кислот и щелочей как конечного коммерческого продукта – производство сравнительно дорогое: для этого требуются либо высококачественные, но дорогие биполярные мембраны японского или американского производства, либо повышенные энергозатраты при использовании более дешевых российских мембран. Более перспективным представляется применение БЭД в технологических схемах, где его использование позволяет организовать ряд последовательных превращений и циркуляцию ценных веществ или воды без их потери в процессе производства.

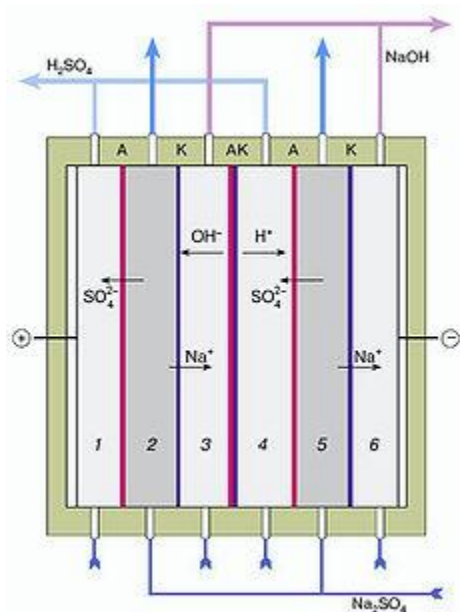


Рис. 2.3. Производство серной кислоты и гидроксида натрия методом электролиза с биполярными мембранами. АК - биполярная мембрана, А – анионообменные, К – катионообменные мембраны: 1–6 – номера секций.

Эффект в данном случае достигается за счет получения и последующего использования кислот и щелочей с примесью соответствующих солей (иногда существенной) или сдвига рН циркулирующего в процессе раствора. При таком подходе БЭД может быть использован для получения аминокислот из их солей, синтеза аминокислот и их выделения из их солей, очистки воздушных (газовых) смесей от примесей кислых и основных газов с их одновременным концентрированием (санитарная очистка газов), для получения малорастворимых кислот или щелочей (оснований) из растворов их солей [2].

2.1.3 Мембранный электролиз

Электролиз – это промышленный метод получения хлора и щелочи (гидроксида натрия) из водного раствора поваренной соли. На данный момент применяются три процесса электролиза: процесс с асбестовой диафрагмой, мембранный и ртутный (см. Рис. 2.4). В первом случае пористая диафрагма разделяет ячейку, которая содержит рассол в анодной и катодной части. При пропускании тока через рассол, ионы хлора и натрия направляются к электродам. Газообразный хлор образуется на аноде, в то время как ионы натрия взаимодействуют с водой, образуя щелочь. При этом в растворе щелочи остается некоторое количество соли, которое можно удалить в последующих стадиях.

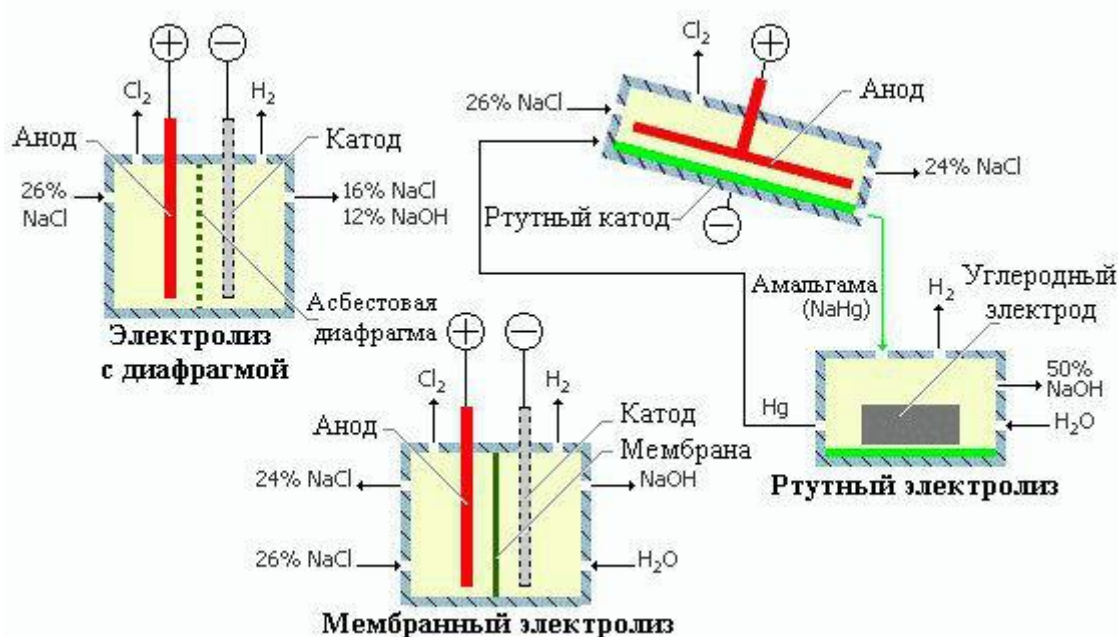


Рис. 2.4. Схемы основных методов хлорно-щелочного электролиза [24].

В ртутном процессе ртуть, текущая по дну ячейки, служит катодом. Когда электрический ток проходит через рассол, хлор образуется на аноде, а натрий растворяется в ртути, образуя амальгаму. Далее амальгама попадает в емкость разделения, где она распадается на натрий и ртуть. Натрий реагирует с водой в емкости, образуя чистейшую щелочь, в то время как ртуть возвращается в электролизную ячейку. В мембранном процессе анодная и катодная части разделены мембраной. Рассол прокачивается через анодную часть, при этом только ионы натрия могут пройти сквозь мембрану в катодную часть, которая

содержит чистую воду. Благодаря этому получаемая щелочь содержит мало соли. Возможно прокачивание рассола через обе части ячейки. Тогда ионы натрия будут проходить через мембрану в направлении катода, образуя в катодной части щелочь, а ионы хлора – в направлении анода, образуя в анодной части газообразный хлор. Такая схема проще, поскольку не требует подачи чистой воды. Из трех рассмотренных процессов предпочтительнее использовать мембранный, поскольку в дополнение к уже описанным достоинствам этого процесса мембранный электролиз потребляет меньше электроэнергии в пересчете на тонну произведенного хлора [25].

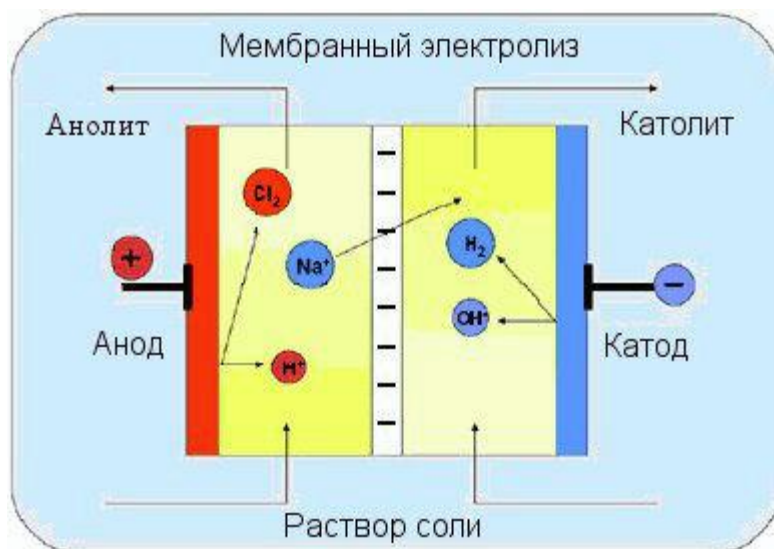


Рис. 2.5. Процесс мембранного

электролиза.

Мембранный электролиз для получения хлора и щелочи был освоен в 1975 году японской фирмой “Асахи кемикл”. В настоящее время производительность этой технологии в мире достигла 1300 тыс. т в год по гидроксиду натрия. [26]

2.4.1 Электродеионизация

До 1950 г. единственным способом получения ультрачистой воды была дистилляция – относительно простой непрерывный процесс, не требующий применения химреагентов. Однако, в последующие годы технологические требования к качеству очищенной воды в таких производствах, как фармацевтика, микроэлектроника, теплоэнергетика, химическая технология существенно возросли и возможности дистилляции уже не могли их обеспечить. Кроме того, дистилляция весьма энергоемкий процесс с высокой себестоимостью очищенной воды. Разработка в этот период синтетических ионообменных смол привела к созданию высокопроизводительных ионообменных технологий, которые доминируют до настоящего времени.

Технология ионного обмена со смешанным слоем ионита позволяет создать крупнотоннажное производство ультрачистой воды по качеству приближающееся к теоретическому пределу 18,3 Мом/см с более низкой себестоимостью, чем при дистилляционном методе. Одним из недостатков ионообменной технологии является применение концентрированных кислот и щелочей для регенерации ионитов. Так, непрерывное производство 20 м³/час 18 Мом/см воды, при значении общей концентрации растворенных веществ исходной воды 250 мг/л ежедневно потребляет от 2 до 3 тонн HCl и NaOH. [27].

Замену ионному обмену в производстве высокоомной воды многие исследователи видят в электродиализе с насадкой из ионообменных смол, или электродеионизации. Это направление электродиализа сравнительно высоко развито в России. Традиционный электродиализ, использующий инертные сепараторы-турбулизаторы, имеет естественные ограничения применимости в области разбавленных растворов. Принято считать, что область его рационального применения ограничивается получением растворов с солесодержанием 200–300 мг/л (4–6 мг-экв/л) [2].

Введение ионообменного наполнителя в камеры обессоливания позволяет значительно расширить область эффективного применения электродиализа. При наличии слоя ионитов в камере повышается выход по току как катионов, так и анионов электролита независимо от типа используемой насадки, то есть понижается сопротивление системы, увеличивается предельная плотность тока и возрастает полезный перенос ионов [6].

Технология электродеионизации разрабатывалась большим числом исследователей во многих странах. Первые публикации об удалении радиоактивных ионов из воды методом электродеионизации относятся к началу 1955 г., а в 2002 г. уже более 2000 систем производительностью до 600 м³/час находятся в промышленной эксплуатации. Современная технология электродеионизации позволяет получать ультрачистую воду с удельным сопротивлением до 18,2 Мом/см в непрерывном режиме с максимально возможной конверсией и минимально возможным расходом химреагентов. Основное технологическое отличие заключается в том, что в процессе электродеионизации ионообменные смолы регенерируются в непрерывном режиме электрохимически, посредством постоянного электрического тока, в то время как при ионном обмене регенерация выполняется периодически с использованием химреагентов [27].

Электродеионизация (ЭДИ) – это процесс непрерывной деминерализации воды с использованием ионообменных смол, ионселективных мембран и постоянного электрического поля. Основной движущей силой процесса ЭДИ является разность потенциалов постоянного электрического поля по обе стороны мембранного канала, заполненного ионообменной смолой. Именно разность потенциалов обеспечивает перенос растворенных ионов из потока воды через ионселективные мембраны и непрерывную регенерацию ионита.

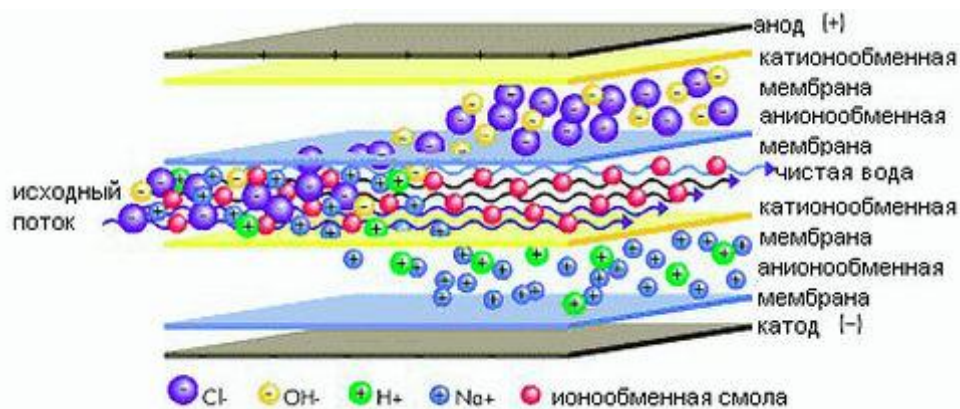


Рис. 2.6. Принцип электродеионизации [28].

Непрерывная ЭДИ состоит из трех процессов:

- ионный обмен, при котором растворенные в исходной воде ионы, проходя через слои ионообменных смол, адсорбируются на зернах катионита и анионита, в соответствии с условиями термодинамического равновесия и массопереноса;
- непрерывный отвод ионов через слои ионита и ионселективные мембраны в зону концентрата;

- непрерывная регенерация ионита ионами водорода и гидроксила, полученными в результате электролиза молекул воды под воздействием постоянного тока. Это главные процессы в технологии ЭДИ, они являются непрерывными и должны продолжаться, даже если в исходной воде отсутствуют растворенные ионы.

На Рис. 2.7 приведена схема организации процесса ЭДИ. Проточные каналы заполняются смешанными слоями катионита и анионита, на которых происходят обменные электрохимические реакции. ЭДИ модуль содержит три типа проточных каналов: деминерализации (D – каналы), концентрата (C – каналы) и электролита (E – каналы). Исходная вода поступает в D – каналы со слоями ионита, который сорбирует растворенные ионы в обмен на ионы гидроксила и водорода, перемещая их к соответствующим по заряду мембранам. Прошедшие через мембрану ионы попадают в канал C и выносятся потоком концентрата.

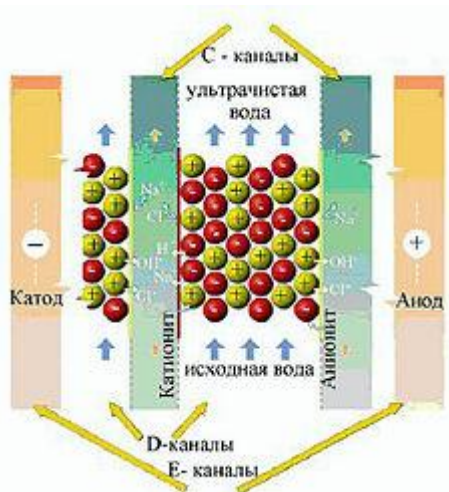


Рис. 2.7. Схема организации ЭДИ процесса. Основными параметрами регулирования ионных трансмембранных потоков являются: величина электрического потенциала, скорость потока в

D – канале и соотношение потоков в D и C – каналах, которое не должно допускать слишком высокого солесодержания в концентрате (концентрационной поляризации) и, как следствие, образования кристаллических осадков на поверхности мембран. Один D – канал, одна катионная мембрана, один C – канал и одна анионная мембрана вместе образуют ЭДИ ячейку. Сборка ЭДИ модуля делается кратной числу параллельно работающих ЭДИ ячеек. Электроды совместно с последней мембраной образуют E – канал. Проходя через E – каналы, поток концентрата обогащается трансмембранным ионным потоком от замыкающей мембраны. В катодный E – канал попадает также небольшое количество газообразного водорода, образующегося в результате восстановления протонов на катоде: $2H^+ + 2e^- = H_2$. В анодный E – канал попадает небольшое количество газообразного кислорода и хлора, образующихся в результате окисления гидроксил и хлорид ионов: $OH^- = 4e^- + 2H_2O + O_2$; $2Cl^- = 2e^- + Cl_2$. Поток из E – каналов отводится в дренаж, чтобы предотвратить хлорную и кислородную деструкцию мембран.

Эффективность работы ЭДИ модуля определяется двумя рабочими режимами: скоростью переноса ионов в поперечном сечении слоя и непрерывной электрорегенерацией ионита. Смещение от оптимума этих режимов может привести к образованию солевого осадка на поверхности зерен ионита. Скорость ионного массопереноса лимитируется диффузией противоионов из потока воды к поверхности зерен ионита и коионов от ионита в ядро потока воды. Влияние диффузионных процессов можно уменьшить, снизив силу тока. Оптимизация процесса ЭДИ направлена на создание условий, при которых активная

поверхность зерен ионита, т.е. поверхность, омываемая потоком воды и образующая токопроводящую цепочку от зерен ионита к мембранам, будет максимальной. Конструктивно это достигается ограничением толщины D – канала. Непрерывная электрорегенерация ионита осуществляется ионами водорода и гидроксила, образующимися в процессе электролиза молекул воды. Высокая подвижность ионов водорода и гидроксила, их ориентированность в постоянном электрическом поле, а также значительная разность их pH обеспечивают им свободный доступ к зернам ионита, регенерируя их поверхность от адсорбированных ионов и обеспечивая их перенос к соответствующим ионоселективным мембранам.

Условия интенсификации режима электрорегенерации:

1. Интенсификация процесса гидролиза молекул воды. Сочетание ионитов и мембран должно быть подобрано таким образом, чтобы поддерживалась высокая скорость гидролиза молекул воды в слое ионита, которая определяется толщиной слоя ионита и поверхностными свойствами ионита и мембран.
2. Увеличение электропроводности в C – каналах, путем размещения в них слоя ионита и дозированием раствора сильного электролита.
3. Повышение химстойкости мембран в широком диапазоне pH , снижение их водопроницаемости, чтобы поддерживать высокую конверсию, увеличение их селективности по отношению к слабодиссоциирующим веществам.

Эти условия важны для потоков, содержащих как сильные электролиты, так и слабодиссоциирующие ионы.

Требования к качеству исходной воды определяются условиями осадкообразования в C – каналах, при этом лимитируется содержание взвешенных частиц, величина жесткости и общего органического углерода. Идеальной подготовкой в данном случае является система обратного осмоса. Технологическая схема обратный осмос – ЭДИ намного проще схемы обратный осмос – ионный обмен [27]. Системы обратный осмос/ЭДИ считаются одними из самых перспективных в мире для получения воды со стабильным удельным сопротивлением не менее $10 \text{ Мом} \cdot \text{см}$. К тому же, такие системы гораздо безопаснее в плане защиты окружающей среды, чем ионный обмен [6].

2.2.1 Электросорбция

Этот процесс похож на электродиализ, но не является непрерывным. Набор мембран для этого процесса состоит из ряда сплюснутых мембранных мешков, причем одна сторона мешка проявляет катионо-, а другая – анионообменные свойства (см. Рис. 2.8). При подаче электрического тока катионы, содержащиеся в исходной воде, омывающей мешок, переходят в него через сторону, проявляющую катионообменные свойства, а анионы – через другую сторону. Раствор, находящийся с внешней стороны мешков, обедняется солями, а раствор внутри мешков концентрируется. Сконцентрированный раствор может быть затем удален из мембранных мешков путем изменения направления приложенного постоянного тока на противоположное. Здесь не требуется ни прокладок, ни коллекторов для растворов [21].

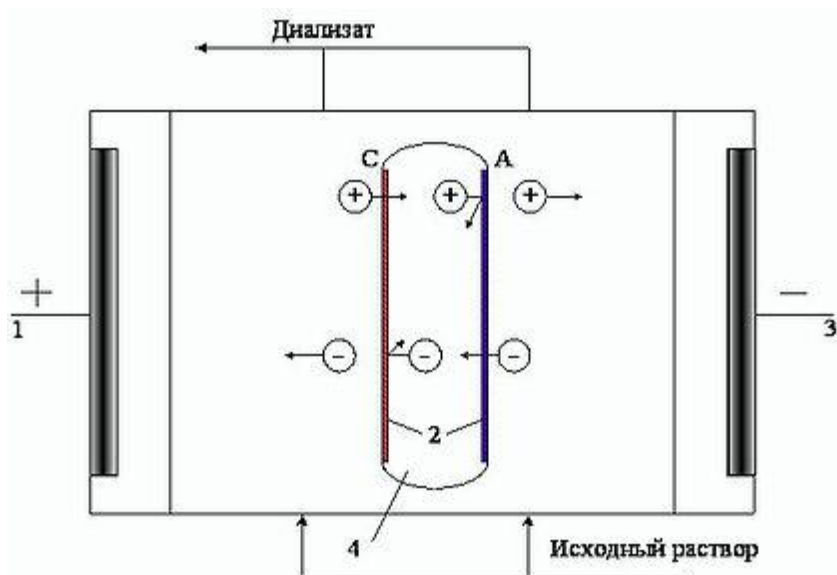


Рис. 2.8. Схема процесса электросорбции:
 С — катионообменная мембрана; А — анионитовая мембрана; 1 — анод;
 2 — повторяющийся элемент; 3 — катод; 4 — мембранный мешок.

2.2.2 Электрогравитация (электроосаждение)

Когда набор состоит только из катионообменных мембран, то анионы в одной секции, например, секции 1, задерживаются мембраной с ее анодной стороны. Но катион соседней секции с анодной стороны мембраны, то есть секции 2, будет переноситься под действием электричества в секцию 1. Поэтому общая ионная концентрация увеличивается вблизи раздела фаз мембрана – раствор с анодной стороны мембраны секции 1.

Так как плотность раствора с анодной стороны выше, чем с катодной стороны, в каждой секции благодаря действию сил тяжести раствор будет медленно циркулировать. Раствор в верхней части секции, таким образом, деминерализуется, а в нижней — концентрируется, при этом исходный раствор обычно медленно вводится в середину секции.

Так как плотность раствора с анодной стороны выше, чем с катодной стороны, в каждой секции благодаря действию сил тяжести раствор будет медленно циркулировать. Раствор в верхней части секции деминерализуется, а в нижней — концентрируется, при этом исходный раствор обычно медленно вводится в середину секции; на Рис. 2.9 поток направлен перпендикулярно плану схемы.

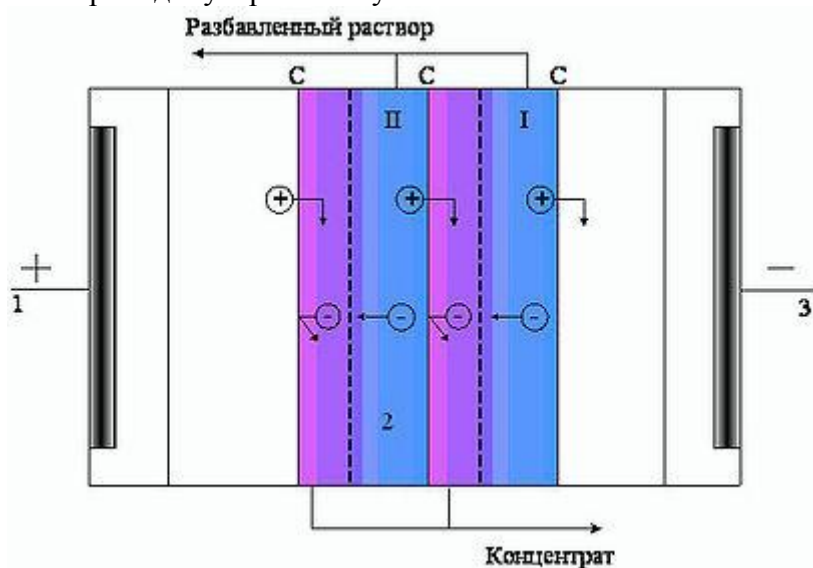


Рис. 2.9. Устройство ячейки для электрогравитации:
С – катионообменная мембрана; 1 – анод;
2 – повторяющийся элемент; 3 – катод.

По сравнению с другими электромембранными процессами электроосаждение выгодно отличается простотой конструкции, легкостью эксплуатации и низкими затратами энергии. Однако этот процесс неконкурентоспособен по сравнению с другими методами обессоливания из-за малой скорости разделения [21].

2.2.3 Транспортное обеднение

Анионообменные мембраны обычно менее химически стабильны по сравнению с катионообменными мембранами. Содержащиеся в исходном растворе высокомолекулярные анионы обычно адсорбируются на анионообменной мембране и таким образом дезактивируют ее поверхность. При достаточно высоком значении электрического тока ионная концентрация вблизи поверхности мембраны со стороны диализата значительно снижается. Снижение концентрации часто идет до такой степени, что величина pH вблизи поверхности мембраны изменяется под действием так называемого водного расщепления.

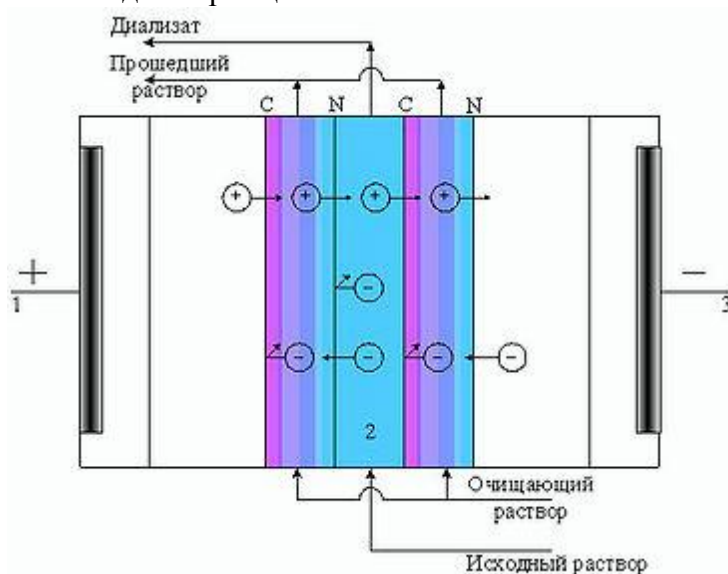


Рис. 2.10. Схема процесса транспортного обеднения:
С – катионообменная мембрана; N – нейтральная мембрана;
1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод.

В этом случае анионообменная мембрана, которая нестабильна при высоких значениях pH, быстрее разрушается, то есть срок ее работы уменьшается. Во избежание подобных явлений изучалась эффективность применения набора катионообменных мембран с нейтральными вместо анионообменных (Рис. 2.10). В таком сочетании концентрационная поляризация и адсорбция больших анионов могут быть минимальными. Таким образом, рабочие параметры, такие как электрический ток и скорости потоков, могут меняться в широких пределах. Однако степень деминерализации при данном электрическом токе здесь всегда меньше, чем в обычном электродиализе.

Этот процесс часто называют транспортным обеднением, он особенно полезен при деминерализации молочной сыворотки. Здесь нежелательное расщепление протеинов из-за изменения pH может сводиться к минимуму, а протеины, имеющие большой электрический заряд, могут выделяться при использовании соответствующим образом подобранных нейтральных мембран [21].

2.2.4 Непрерывный ионный обмен

Для проведения этого процесса применяют набор мембран, который состоит только из катионо- или анионообменных мембран (см. Рис. 2.11). Например, нейтрализация цитрусового сока обычно сопровождается непрерывным замещением иона цитрата в

необработанном соке на гидроксильную группу из очищающего раствора с помощью набора из анионообменных мембран.

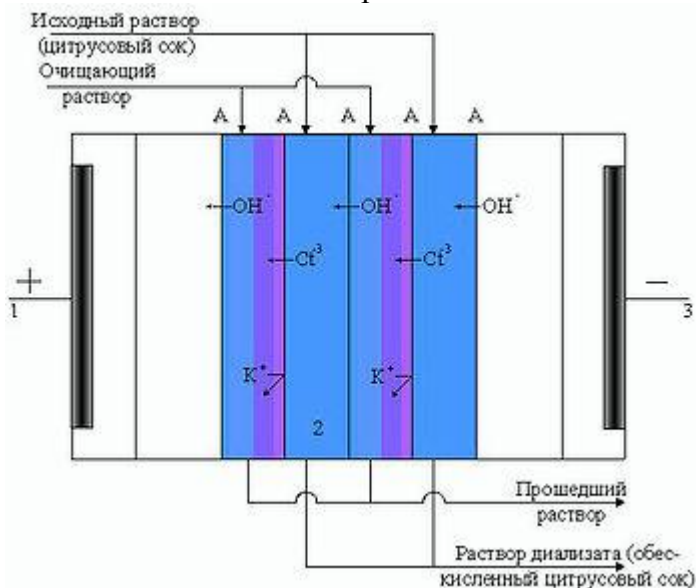


Рис. 2.11. Схема процесса непрерывного ионного обмена: А – анионитовая мембрана; Ct³ – цитрат-ион; 1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод.

2.2.5 Реакция обмена

Эта реакция является реакцией двойного разложения двух электролитов, например $\text{NaBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr} + \text{NaNO}_3$

Реакции этого типа можно непрерывно проводить в электродиализном аппарате, включающем в себя в определенной последовательности анионо- и катионообменные мембраны (см. Рис. 2.12). Ион брома, входящий в NaBr , под действием электричества переносится в поток желатиновой эмульсии через анионообменную мембрану. Ион серебра переносится в эмульсионный поток через катионообменную мембрану из соседней секции с AgNO_3 . Таким образом, фотографическая эмульсия AgBr , свободная от посторонних электролитов, в данном аппарате может получаться непрерывно. Электролит NaNO_3 образуется в отдельной секции. Схожим образом можно проводить и другие обменные реакции, такие как получение NaOH и CaCl_2 из NaCl и Ca(OH)_2 ; KNO_3 и NaCl из KCl и NaNO_3 и так далее [21].

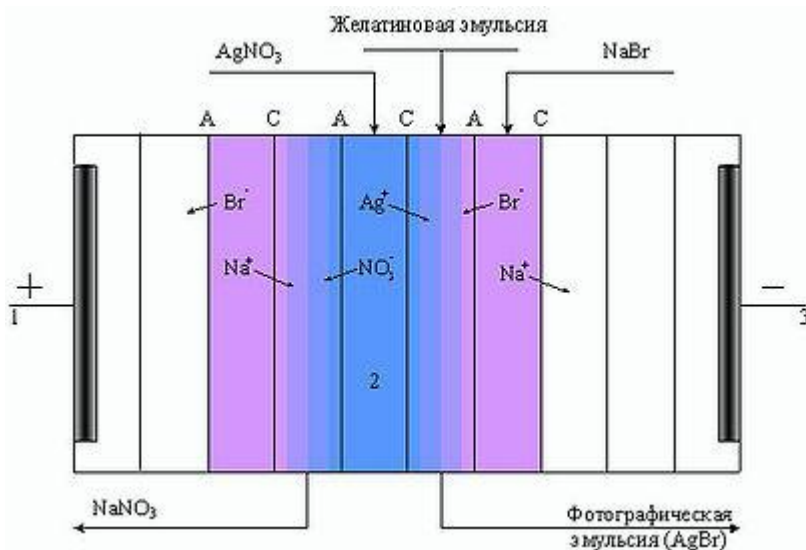


Рис. 2.12. Схема устройства для приготовления фотографической эмульсии на основе обменной реакции: С – катионообменная мембрана; А – анионитовая мембрана; 1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод.

2.2.6 Электрофорез

В биологических системах и сбросных водах большинство коллоидов при обычных условиях имеют отрицательный заряд. Такие коллоиды можно удалить или сконцентрировать. Электрофоретическая ячейка состоит из ряда мембран и фильтров. Через мембраны свободно проходят небольшие ионы под действием электрического тока, а большие коллоиды задерживаются. С другой стороны, большинство коллоидов и вода свободно проходят через фильтры. Когда в мембранном наборе используют достаточно высокий внешний электрический потенциал, то отрицательно заряженные коллоиды концентрируются в секции с анодной стороны фильтра.

При наложении внешнего давления на исходный поток растворитель – вода выдавливается через фильтр а противоположную секцию. В тоже время, небольшие анионы, которые могут присутствовать в секции с исходным раствором, переносятся через мембрану в секцию, обращенную к анодной ее стороне, а катион переносится через фильтр в секцию, к которой обращена катодная сторона фильтра (см. Рис. 2.13).

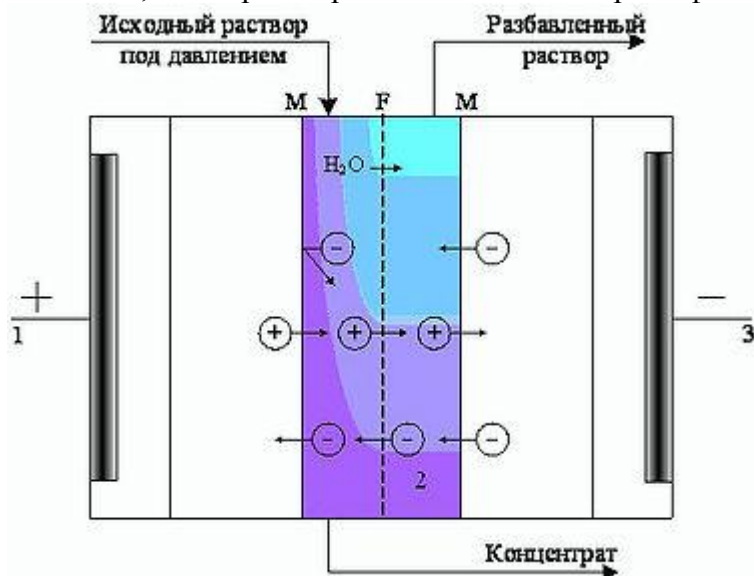


Рис. 2.13. Схема процесса с вынужденным электрофоретическим потоком: М – плотная мембрана; F – фильтр; 1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод.

Если бы из исходного потока надо было непрерывно удалять содержащиеся в нем небольшие ионы, то вместо нейтральных мембран было бы эффективнее применение ионообменных.

Катионообменные мембраны обладают такой высокой емкостью и настолько плотны, что практически полностью задерживают анионы, но их проницаемость по воде очень мала. Однако нейтральная мембрана высокопроницаема для воды, но не обладает достаточно большим солезадержанием. В этом наборе (см. Рис.2.14) внешний электрический потенциал заставляет соль оставаться в секции исходного раствора, а внешнее давление выдавливает воду через нейтральную мембрану в секцию, которая контактирует с ее анодной стороной.

Таким образом, этот мембранный процесс осуществляется под действием электричества и давления. Главные преимущества – это относительно небольшие затраты энергии и применение небольшого внешнего давления. Кроме того, нет необходимости нейтральные

мембраны делать такими же тонкими, как активный слой у обратноосмотических мембран [21].

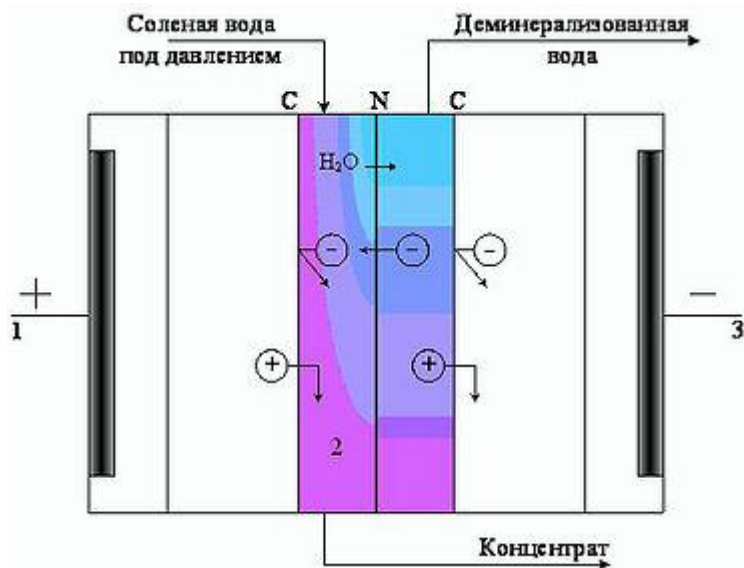


Рис. 2.14. Схема процесса обессоливания при вынужденном электрофорезе: С – катионообменная мембрана; N – нейтральная мембрана; 1 – анод; 2 – повторяющийся элемент; 3 – катод.

2.3 Расчет потребления электроэнергии

В общем случае расход электроэнергии на электродиализ выражается формулой:

$$W_{\text{полн}} = W_{\text{электродиал}} + W_{\text{нас}}, \quad (2.1)$$

где $W_{\text{электродиал}}$ – электроэнергия, расходуемая непосредственно на электродиализ; $W_{\text{нас}}$ – сумма электроэнергии, потребляемой насосами:

$$W_{\text{нас}} = W_{\text{пер}} + W_{\text{кам}}, \quad (2.2)$$

где $W_{\text{пер}}$ – энергия, потребляемая на перекачку растворов; $W_{\text{кам}}$ – энергия, расходуемая на промывку камер.

При осуществлении реального процесса в схемах может быть использовано несколько (иногда до 4) насосов только на перекачку воды, например, в циркуляционных схемах.

Таким образом, можно записать:

$$W_{\text{пер}} = W_{\text{прод}} + W_{\text{вспом}}, \quad (2.3)$$

где $W_{\text{прод}}$ – электроэнергия, затрачиваемая насосами на продавливание воды через аппараты; $W_{\text{вспом}}$ – электроэнергия, расходуемая на реализацию технологической схемы.

Электроэнергия вспомогательных насосов берется из справочников либо паспортных данных. Электроэнергия насосов продавливания зависит от конструктивных особенностей аппаратов, в частности, от конфигурации прокладок и их толщины.

Как правило, затраты электроэнергии на перекачку растворов ($W_{\text{пер}}$) невелики и редко превышают 1-1,5 кВт ч/м³ раствора.

Расход электроэнергии на промывку камер ($W_{\text{кам}}$) невелик и даже для аппаратов производительностью 15 м³/ч не превышает 0,4 кВт ч/м³.

Возможны конструкции, где промывка камер частично либо полностью осуществляется диализатом или рассолом. Так, например, в бытовых аппаратах компании «Эйкос» она производится рассолом, и электроэнергия на промывку вообще не расходуется.

Основной Расход электроэнергии ($W_{\text{электродиал}}$) приходится непосредственно на удаление солей и состоит, по меньшей мере, из двух составляющих:

$$W_{\text{электродиал}} = W_{\text{опресн}} + W_{\text{параз}}, \quad (2.4)$$

Энергия, затрачиваемая на электродиализ, складывается из полезной составляющей и паразитных потерь, которые возникают от утечек тока по другим путям, минуя мембраны,

а в основном, энергия теряется через тракт концентрирования рассола. В силу конструктивных особенностей электродиализных аппаратов их устранить невозможно. При этом минимальные потери электроэнергии достигают 7 %.

Основной расход энергии приходится на создание градиента концентрации ионов в камерах концентрирования и обессоливания.

Многолетняя практика конструирования и эксплуатации многокамерных электродиализных аппаратов позволила сформулировать два, может быть, отчасти парадоксальных правила [6]:

- при электродиализе работает только ток;
- напряжение на одну электродиализную ячейку примерно 1,5 В (по разным данным – от 1,3 до 2,5 В).

3 Мембраны, применяемые в ЭМП

Синтетические полимерные мембраны и мембранные процессы изучают более 100 лет. Однако только 40 лет назад, когда первые синтетические мембраны стали коммерческим материалом, появились возможности для реализации их технических приложений [26]. Сейчас можно выделить четыре основные области применения мембран:

- 1) процессы разделения веществ: микрофильтрация, ультрафильтрация, обратный осмос, газоразделение, первапорация, диализ и электродиализ;
- 2) контролируемые системы массопереноса для дозированного введения лекарств или внесения в почву удобрений и пестицидов;
- 3) мембранные реакторы: ферментативные (ферментные) и каталитические, биосенсорные устройства – и ткани искусственных органов;
- 4) мембраны в энергосберегающих и конверсионных системах: в топливных элементах и электролизерах.

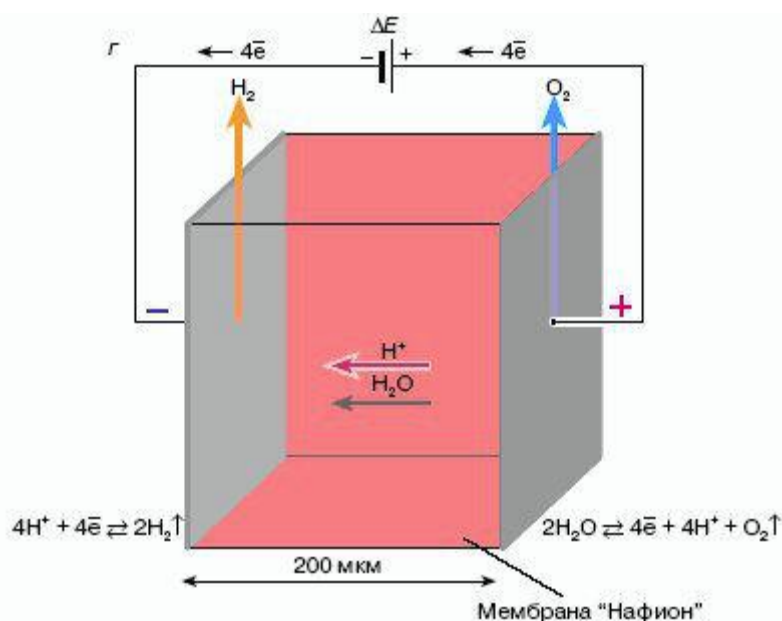
Даже это простое перечисление говорит о том, что типы мембран разнообразны, а научные проблемы в этих направлениях представляют широкий спектр от организации эффективной технологической схемы до тонких устройств, имитирующих функции биологических мембран.

В настоящее время известно несколько сот мембранных материалов, из них около 50 типов принадлежат к ионообменным мембранам. Два обстоятельства стимулировали промышленное применение заряженных синтетических мембран: открытие эффекта высокой электропроводности ионитов в набухом состоянии, которое было сделано Хейманом и О’Доннелом в 1948 году; использование разнополярных ионообменных мембран в электродиализном аппарате для обессоливания воды (работы Майера и Штраусса в Германии и Джуда и Мак-Рея в Америке, 1953 год). На Рис. 3.1 представлены принципиальные схемы использования мембран в процессах электромембранной технологии (электродиализ, мембранный электролиз) и в электрохимических устройствах типа топливных элементов. В любом из этих реакторов заряженные мембраны хорошо проводят электрический ток и обладают свойством избирательно пропускать ионы определенного знака. При всем многообразии практических приложений можно выделить два типа систем: электрохимические системы с мембранами, работающие во внешнем электрическом поле (Рис. 3.1, а-в); электрохимические системы с мембранами в условиях равновесия, являющиеся генераторами электрической разности потенциалов (Рис. 3.1, г). Широкие области использования мембран позволяют решить многие экологические проблемы, сделать более эффективными методы лечения и методы использования ресурсов.

На Рис. 3.2 схематически изображена катионообменная мембрана как фрагмент электромембранной системы. Ионитовые мембраны представляют собой полиэлектролиты, то есть хорошо набухающие пленки, несущие на полимерной матрице фиксированные положительные или отрицательные заряды. Высокая плотность этих зарядов внутри макромолекулы создает так называемый пространственный заряд, который компенсируется эквивалентным числом зарядов противоположного знака —

противоионами. Последние в окрестности пришитых, фиксированных зарядов создают ионную атмосферу и обеспечивают электронейтральность полимера. В мембране содержится также небольшое количество подвижных ионов, имеющих одинаковый знак заряда с фиксированными ионами, которые называются коионами. При контакте мембраны с разбавленным раствором электролита коионы практически полностью исключаются из фазы мембраны и не участвуют в переносе тока. Этот эффект называют “доннановским исключением” в честь пионерской работы выдающегося исследователя Ф.Дж. Доннана (1910 год), который предложил уравнение для термодинамического равновесия в системе мембрана/раствор электролита. Наложение на мембрану постоянного электрического поля вызывает направленное движение противоионов, или электромиграцию. Поэтому говорят, что набухшая в воде или растворе электролита идеальная мембрана является полиэлектролитом с униполярной проводимостью (в отличие от растворов электролитов, где ток переносят и катионы и анионы). Удельная электропроводность мембран сравнима с электропроводностью растворов электролитов. В сухом состоянии эти мембраны почти не проводят ток, и их относят к диэлектрикам. Сорбция воды или раствора электролита формирует специфическую рабочую структуру мембран. С физико-химической точки зрения набухание и электропроводность мембран – это следствия так называемого перколяционного эффекта (или эффекта протекания): достижение определенного, порогового значения влагосодержания в ходе гидратации заряженных групп вызывает скачкообразное возрастание проводимости, достигающее двух-трех порядков. Этот удивительный эффект превращает диэлектрик в проводник электрического тока или в твердый электролит.

Другое электрохимическое свойство электромембран – селективность, то есть избирательная проницаемость ионов определенного знака (в электрическом поле). Например, идеально селективная катионообменная мембрана должна пропускать на 100% только катионы (см. Рис. 3.2), но должна служить барьером для потока коионов (анионов). Соответственно анионообменная мембрана в идеальном случае на 100% проницаема для потока анионов. Вместе с ионами через мембрану переносится вода. Этот соперенос обеспечивает так называемую электроосмотическую проницаемость мембран. Таким образом, высокая электропроводность и идеальная селективность мембран – это их основные транспортные свойства, обеспечивающие высокую производительность электромембранного процесса разделения (см. Рис. 3.2).



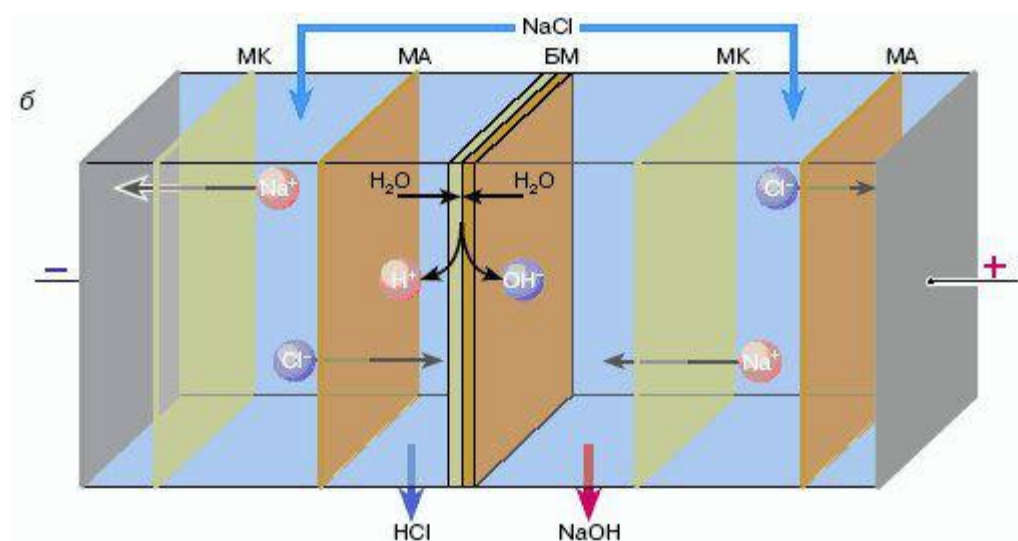
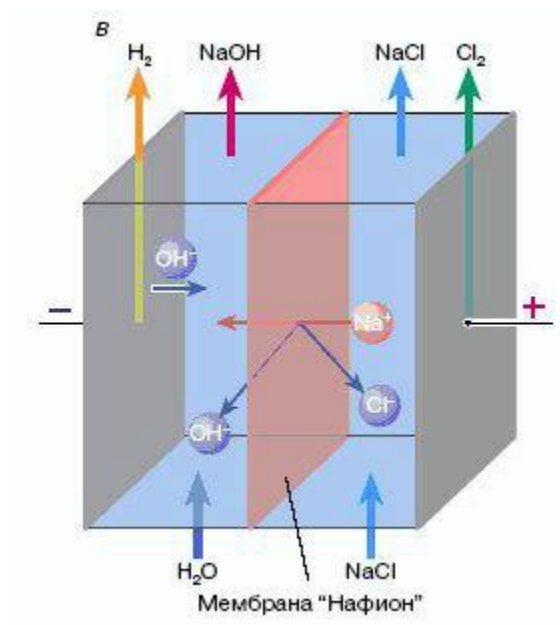


Рис. 3.1. Схематическое изображение различных процессов с участием ионообменных мембран: а – электродиализ – процесс деминерализации и концентрирования водных растворов; б – биполярный электродиализ для получения кислот и щелочей из солевых растворов; в – мембранный электролиз с перфторированной сульфокатионитовой мембраной для промышленного получения хлора и щелочи; г – ионоселективная мембрана как твердый электролит в топливных элементах

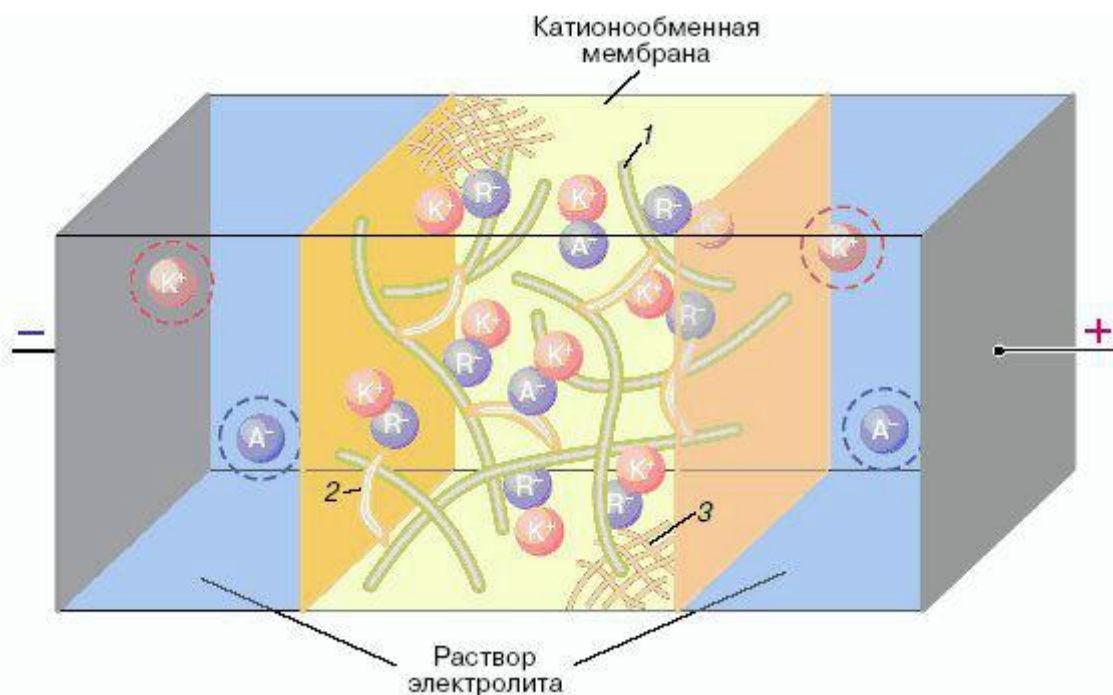


Рис. 3.2. Схематическое изображение фрагмента электромембранной системы: R – фиксированные ионы; K, A – противоионы и коионы в мембране и растворе электролита; 1 – цепи полимерной матрицы, образующие каркас; 2 – мостики полимерного кросс-агента, сшивающие основные полимерные цепи; 3 – включения инертного полимера, придающего композиции термическую и механическую прочность

3.1 Требования к ионообменным мембранам

Эффективность деминерализации раствора в камере обессоливания может значительно снижаться под влиянием ряда процессов. Влияние нежелательных процессов переноса может быть снижено подбором соответствующих мембран и методов работы для каждого отдельного случая процесса электродиализа.

Кроме химической устойчивости, механической прочности и стабильности размеров, мембраны должны обладать следующими качествами:

- Высокой ионной селективностью, то есть быть ничтожно проницаемыми по отношению к ионам того же знака, что и фиксированный ион мембраны. Селективность, выражаемая числом переноса противоиона в мембране, уменьшается с увеличением концентрации раствора, находящегося в контакте с мембраной.
- Высокой электрической проводимостью в наиболее разбавленных растворах, получающихся в процессе обессоливания. Этот фактор влияет на омическое сопротивление электродиализной ячейки.
- Ничтожной скоростью свободной диффузии электролита при разности концентраций, ожидаемой в процессе. Диффузия соли через мембрану действует в сторону, противоположную электролитическому переносу ионов, который является целью процесса, поэтому снижает эффективность. Свободная диффузия определяется разностью концентраций с двух сторон мембраны; когда эта разность увеличивается, скорость диффузии повышается. На величину диффузии влияет селективность мембран: чем выше селективность, тем меньше относительное увеличение диффузии для данной разности концентраций.

Низкой осмотической проницаемостью. Ионитовые мембраны проявляют аномальные осмотические свойства в системах электролита; наиболее простой эффект заключается в том, что в системе электролита они обладают ненормально высоким осмотическим потоком по сравнению с системой неэлектролита. Трудно создать промышленную мембрану, которая отвечала бы всем этим требованиям, и поэтому выбор типа мембран должен быть компромиссным. Условия должны быть выбраны в зависимости от свойств используемой мембраны [7].

3.2 Классификация мембран для ЭМП

Мембраны подразделяются по знаку заряда матрицы на катионитные и анионитные (см. Рис. 3.3), а по способу получения на гетерогенные и гомогенные.

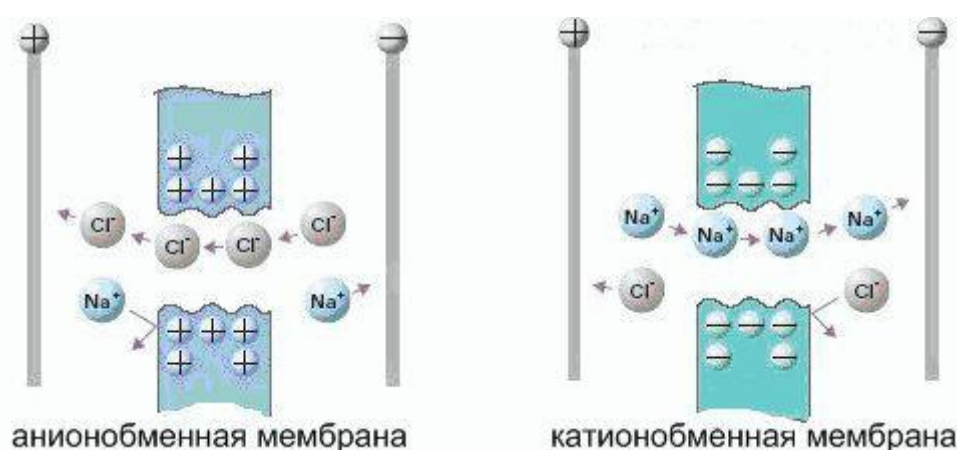


Рис. 3.3. Анионообменная и катионообменная мембрана.

Гетерогенные мембраны представляют собой тонкодисперсный ионит, распределенный в пленке инертного связующего материала.

Гомогенные мембраны получают в результате реакции поликонденсации или методом привитой полимеризации. Они характеризуются сплошной фазой ионита по всей пленке [29].

3.3 Сравнение мембран для баромембранных и электромембранных процессов

Мембраны для обратного осмоса изотропные (с однородной по толщине структурой) или анизотропные, тонкие, чрезвычайно чувствительные к пересыханию, реально сохраняют свои свойства от 6 месяцев до года.

Мембраны для электродиализа грубые, композитные, чрезвычайно прочные; после высыхания восстанавливают свои свойства, что крайне важно в странах с жарким климатом; легко регенерируются растворами кислот. Срок службы мембран на капроновой или лавсановой основе – до 8 лет, а перфторированных – до 20 лет [6].

3.4 Способы изготовления мембран для ЭМП

Основной тип ионообменных мембран, применяемых при электродиализе в России, – гетерогенные мембраны, производство которых было основано в г. Щекино Московской области. Для их получения гранулированные смолы кондиционируются, затем измельчаются при соударениях частиц друг о друга во встречных потоках, создаваемых сжатым воздухом.

Размельченные ионообменники смешиваются с порошком мелкодисперсного полиэтилена

и антиоксидантами. Для приготовления серийной катионообменной мембраны МК-40 составляется смесь из 65% сильнокислотного сульфокатионообменника, получаемого сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. Серийная анионообменная мембрана МА-40 на 55% состоит из полифункционального анионообменника, содержащего, кроме 20% четвертичных аммониевых оснований, вторичные и третичные амины. Серийная анионообменная мембрана МА-41 содержит 65% высокоосновного анионообменника, получаемого хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием триметиламином. Этот анионообменник имеет только один вид ионогенных групп – бензилтриметиламмоний. Приготовленные мелкодисперсные смеси вальцуются при 140 в листы. Листы ионообменника с композитным материалом (полиэтиленом) прессуются с армирующей тканью из нейлона или капрона при давлении 250–295 атм. и температуре 140 в листы размером 1350–450 [2].

Кроме крупных серий, изготавливаются по заказу изопористые МА-41И и макропористые МА-41П аналоги анионообменной мембраны МА-41, катионообменные мембраны МК-41, основанные на фосфорнокислотном катионообменнике, и биполярные мембраны марки МБ-1, получаемой прессованием МК-40 и МА-40, и марки МБ-2, получаемой прессованием МК-40 и МА-41. Лучшей биполярной мембраной, имеющей наименьшее электросопротивление при эксплуатации, является мембрана МБ-3, получаемая прессованием мембран МК-41 и МА-41. Опытное производство биполярных мембран с каталитической добавкой освоено в центре “Мембранная технология” при Кубанском госуниверситете (г. Краснодар).

Особенность гетерогенных мембран, получаемых по описанной технологии, заключается в высокой механической прочности и обратимости физико-химических свойств после вынужденного высыхания при эксплуатации.

3.4.1 Материалы (полимеры) для мембран

Успешное разделение ионов, например в электродиализе, определяется электротранспортными свойствами мембран [26]. Последние, в свою очередь, зависят от структурной организации синтетического полимера. Пути синтеза современных мембран часто идут по довольно сложным схемам, потому что макромолекулярная архитектура этих соединений должна представлять прочный полимерный каркас, несущий на себе крепко пришитые, заряженные группы (см. Рис. 3.1). Изготовить такой материал, который отвечал бы всем требованиям технологических приложений, нелегко, и можно сказать, что это не только научная задача, а большое искусство. Не случайно синтетики дают иногда ненаучные названия полученным полимерам, например “змея в клетке”, “черный кот”, “рыжий кот”, “сэндвич”. Молекулярный дизайн современных мембран отличается большим разнообразием, которое зависит не только от типа и природы заряженных фрагментов, но и от химической структуры несущей матрицы. Первые мембраны изготавливали из зернистых ионитов, так называемых ионообменных смол. Эра ионитов начинается с 1935 года, когда Адамс и Холмс в Англии провели первый синтез заряженных полимеров путем поликонденсации фенола и формальдегида: протоны фенольных оксигрупп были способны к реакции ионного обмена при контакте с концентрированным раствором щелочи. Однако эти иониты обладали малой концентрацией способных к обмену протонов. Более практичным оказался ионит, содержащий группу $-\text{SO}_3\text{H}$, введенную в формальдегидную матрицу путем сульфирования. Но только после открытия Г. Штаудингером в 1937 году сополимеризации стирола и дивинилбензола, позволившей получить трехмерную матрицу, к которой пришивались ионогенные группы разной природы, началось промышленное производство зернистых ионитов, на основе которых в 50-е годы были изготовлены первые ионитовые мембраны. В качестве фиксированных ионов для катионообменных мембран используют следующие группы: $-\text{SO}_3$, $-\text{COO}$, $-\text{PO}_3$, $-\text{HPO}_2$,

–AsO₃, –SeO₃. Заряд этих групп компенсируется положительными противоионами. В анионообменных мембранах могут быть привиты к матрице соответственно положительные фиксированные заряды: –NH₃, –RNH₂, –R₃N, –R₃P, –RS. Заряд этих групп компенсируется отрицательно заряженными противоионами. Природа фиксированных зарядов и противоионов существенно влияет на селективность и электрическую проводимость мембран. Большинство промышленных катионообменных мембран содержат сульфогруппы а анионообменных – группы четвертичных аммониевых оснований, например [–(CH₃)₃N⁺]. Электродиализные мембраны чаще всего изготавливают на основе ионообменных смол из полистирола, сшитого дивинилбензолом. Эти материалы представляют собой полимерные композиции гетерогенного типа, состоящие из размолотой в пудру смолы (60–65 вес. %) и инертных полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида и других добавок), и часто содержат армирующие волокна для придания листу мембраны механической прочности.

Стремление добиться более равномерного распределения зарядов и лучших электрохимических и разделительных свойств мембран привело к созданию гомогенных мембран, названных так главным образом по методу изготовления. В этих мембранах ионогенные группы вводятся непосредственно в пленку полимера, получаемого разными приемами. Простейший способ – сульфирование или аминирование полиэтиленовой пленки.

В последние годы ведется активный поиск новых типов полимерных матриц. В литературе есть информация о применении полисульфоновых полимеров (ПС), полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК), полиариленсульфамидных (ПАС) матриц для получения гомогенных мембран с катионообменными функциями. Другим способом совершенствования мембранных функций является модифицирование их поверхности для придания им зарядовой селективности и устойчивости к отравлению органическими компонентами в процессах электродиализа.

В 1962 году фирмой “Дюпон де Немур” в США впервые был получен патент на изготовление гомогенных сульфокатионитовых мембран “Нафион” на основе фторуглеродной матрицы. Уже в 70-е годы в хлорно-щелочном электролизе, важнейшем промышленном процессе, вместо асбестовых диафрагм стали применять перфторированные мембраны (см. Рис. 3.1, в).

Существенный прогресс в создании топливных элементов, локальных источников электрической энергии, был достигнут благодаря применению перфторированных мембран (“Нафион”, США, МФ-4СК, Россия) в качестве твердого электролита между электродами (см. Рис. 3.1, г).

3.4.2 Гетерогенные ионообменные мембраны

В гетерогенных мембранах отсутствует сплошная фаза ионообменного компонента; перенос ионов осуществляется через контакты между частицами ионита или через раствор, присутствующий между частицами, или обусловлен двумя этими факторами. Частицы ионообменной смолы в связующее вещество могут вводиться несколькими способами:

1. Сухое связующее вещество и ионообменный материал в порошковой форме смешиваются и спрессовываются в листы при определенных давлении и температуре.
2. Из частиц смолы при определенных давлении и температуре получают брикеты; промежутки между частицами смолы удаляются, затем в брикет вводится неполностью полимеризованное связующее в жидком виде, которое окончательно полимеризуется внутри брикета. Избыток связующего с поверхности удаляется шлифованием.
3. Связующее переводится в полужидкое пластическое состояние в подогреваемом смесительном барабане, куда затем добавляются частицы ионообменной смолы; после тщательного перемешивания смесь пропускается через валки.

4. Связующее переводится в полужидкое пластическое состояние добавлением пластификатора и замешиванием при определенной температуре, затем добавляются частицы ионообменной смолы, и после получения однородной смеси вся масса спрессовывается в виде листов; пластификатор впоследствии удаляется испарением.

5. Тонкоизмельченная ионообменная смола диспергируется в связующем, растворенном в легко испаряемом растворителе. Эта смесь отливается затем на армирующую ткань для получения мембраны. Содержание ионообменной смолы в получаемой мембране должно превышать 80%.

Независимо от выбранного метода получения мембраны ионообменный компонент уже в начале процесса находится в нерастворимом в воде состоянии. Связующее, однако, является термопластичным или находится в частично полимеризованном состоянии. Полная полимеризация происходит во время получения мембраны.

Частицы ионообменной смолы гетерогенных мембран, полученных по перечисленным методам, имеют сферическую или неправильную форму; последняя получается при тонком дроблении блочной смолы. Размер частиц ионита обычно не превышает 100 мкм. Чтобы получить мембраны с хорошей электропроводностью, необходимо иметь высокое содержание (более 65%) ионообменной смолы. Однако при увеличении концентрации смолы значительно ухудшается механическая устойчивость мембран. Так, при погружении гетерогенной мембраны в водный раствор частицы ионообменной смолы сильно разбухают. Поэтому распределение и концентрация ионита должны быть такими, чтобы мембраны не разрушались, не ломались и не коробились при набухании [7].

3.4.3 Гомогенные ионообменные мембраны

В гомогенной мембране ионообменный компонент образует сплошную фазу по всей структуре. Большинство гетерогенных мембран, которые обладают достаточной механической прочностью, обычно отличаются низкими электрохимическими параметрами. С другой стороны, мембраны, которые содержат достаточно крупные ионообменные частички, что значительно улучшает электрохимические свойства, проявляют низкую механическую прочность. Следовательно, гомогенные мембраны обычно более предпочтительны [21].

Гомогенные ионообменные мембраны могут быть приготовлены простой поликонденсацией мономеров, имеющих фиксированную ионную группу, на кислотостойкой и щелочестойкой пластине для отлива пленки. Неконденсированная или частично конденсированная смесь может быть нагрета между двумя стеклянными пластинками с образованием тонкой пленки. Например, для образования катионообменной мембраны проводят поликонденсацию фенолсульфоновой или салициловой кислоты с формальдегидом. Конденсация ароматического амина или алифатического полиамина с формальдегидом приводит к образованию анионообменной мембраны. Однако они часто слишком непрочны для промышленного применения, поэтому на практике используют усиленные мембраны.

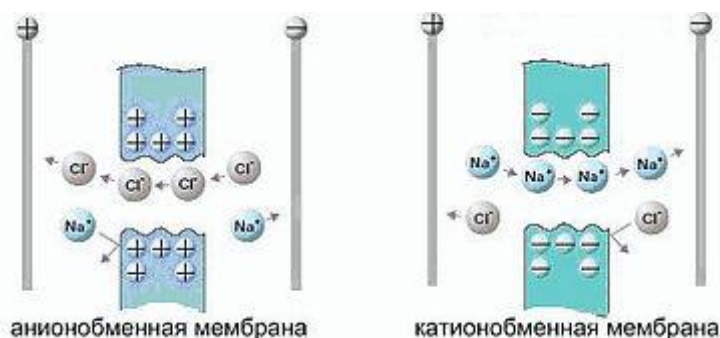
Гомогенная мембрана может быть приготовлена дополнительной полимеризацией неионных мономеров с поперечно сшивающим агентом и выдержкой в кислом растворе. Такие мембраны как правило проявляют большую химическую и термическую устойчивость, чем упомянутые выше конденсированные полимерные мембраны. Степень поперечной сшивки и размер пор контролировать значительно легче. Для этой цели в основном используется поперечношитая мембрана стирольного типа. Например, для придания сильных катионообменных свойств мембрану помещают в концентрированный раствор серной или хлорсульфоновой кислоты. Для анионообменной мембраны основная группа может быть введена в мембрану стирольного типа хлорметилированием с последующей обработкой аммонием или алкиламинами.

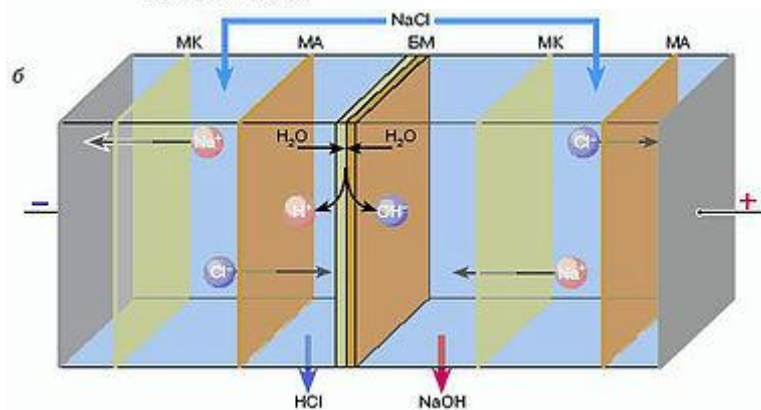
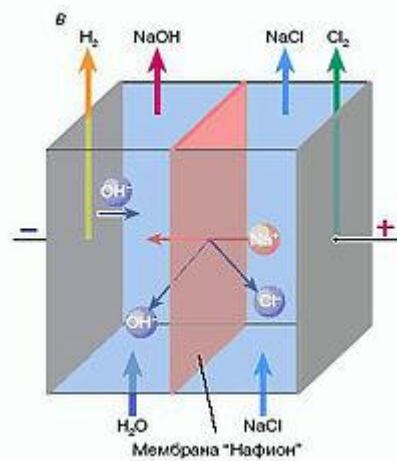
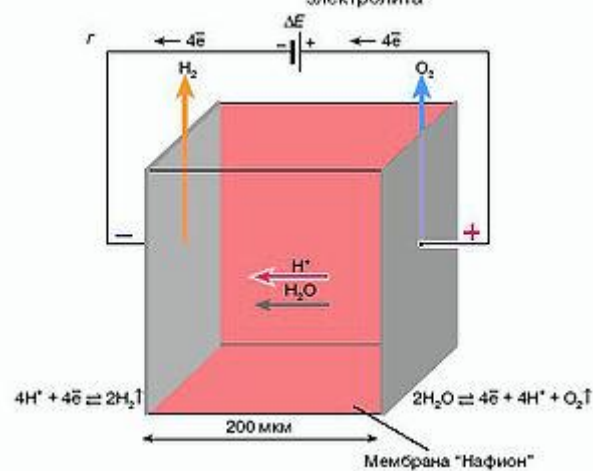
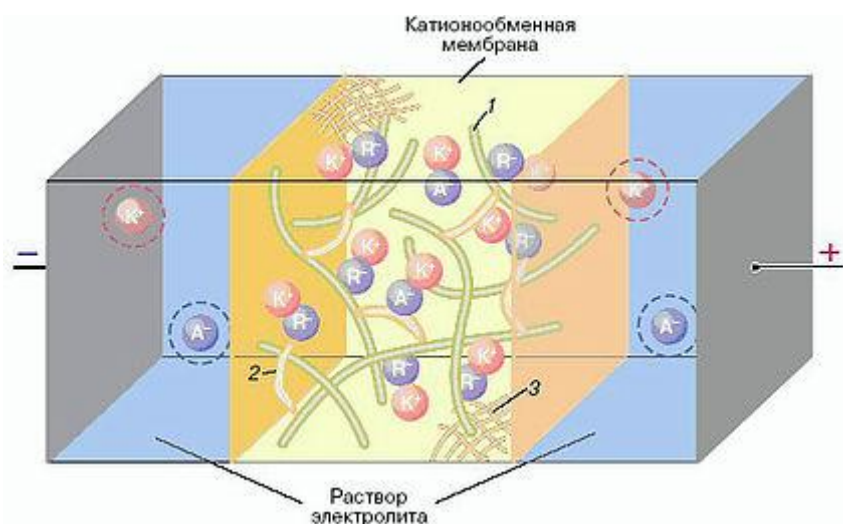
3.4.3 Гомогенные ионообменные мембраны

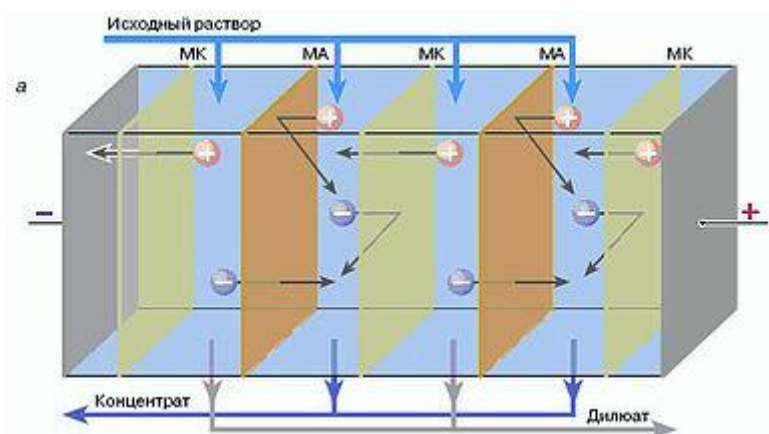
В гомогенной мембране ионообменный компонент образует сплошную фазу по всей структуре. Большинство гетерогенных мембран, которые обладают достаточной механической прочностью, обычно отличаются низкими электрохимическими параметрами. С другой стороны, мембраны, которые содержат достаточно крупные ионообменные частички, что значительно улучшает электрохимические свойства, проявляют низкую механическую прочность. Следовательно, гомогенные мембраны обычно более предпочтительны [21].

Гомогенные ионообменные мембраны могут быть приготовлены простой поликонденсацией мономеров, имеющих фиксированную ионную группу, на кислотостойкой и щелочестойкой пластине для отлива пленки. Неконденсированная или частично конденсированная смесь может быть нагрета между двумя стеклянными пластинками с образованием тонкой пленки. Например, для образования катионообменной мембраны проводят поликонденсацию фенолсульфоновой или салициловой кислоты с формальдегидом. Конденсация ароматического амина или алифатического полиамина с формальдегидом приводит к образованию анионообменной мембраны. Однако они часто слишком непрочны для промышленного применения, поэтому на практике используют усиленные мембраны.

Гомогенная мембрана может быть приготовлена дополнительной полимеризацией неионных мономеров с поперечно сшивающим агентом и выдержкой в кислом растворе. Такие мембраны как правило проявляют большую химическую и термическую устойчивость, чем упомянутые выше конденсированные полимерные мембраны. Степень поперечной сшивки и размер пор контролировать значительно легче. Для этой цели в основном используется поперечношитая мембрана стирольного типа. Например, для придания сильных катионообменных свойств мембрану помещают в концентрированный раствор серной или хлорсульфоновой кислоты. Для анионообменной мембраны основная группа может быть введена в мембрану стирольного типа хлорметилированием с последующей обработкой аммонием или алкиламинами.







3.4.3 Биполярные мембраны

Особый тип электромембранных материалов представляют собой биполярные мембраны, позволяющие реализовать важнейший процесс электрохимического получения кислот и щелочей из соответствующих солей (см. Рис. 3.1, б). Эти мембраны представляют собой бислойную систему, состоящую из совмещенных в один лист катионо- и анионообменных мембран. В электрическом поле такая мембрана способна генерировать разнонаправленные потоки ионов H^+ и OH^- за счет электролитического разложения воды на стыке слоев [26].

тип мембраны	способ	схема соединения
Многослойная	Свободное наслаивание	
Многослойная, перманентное скрепление	Прессование (горячее)	
	Склеивание	
Многослойная, последовательное формирование слоев	Литье	
Многослойная, формирование в одну стадию	Экструзия	
Однослойная биполярная мембрана	Модификация	

Рис. 3.4 Способы производства биполярных мембран [23].

Биполярные мембраны могут быть разделены на две группы: однослойные и многослойные (см. Рис. 3.4). Многослойные биполярные мембраны производятся простым сплющиванием (прессованием или склейкой с определенным раствором) двух стандартных ионообменных мембран друг с другом. Этот процесс изготовления часто применялся на заре технологии биполярных мембран. Однако эти мембраны в основном обладали высоким электрическим сопротивлением. Симонс разработал многослойную

биполярную мембрану с низким электрическим сопротивлением. Такая мембрана состоит из двух ионообменных мембран, обработанных нагретым щелочным раствором, содержащим ион тяжелого металла (например, Cr^{3+}). После обработки эти мембраны кладутся друг на друга для формирования биполярной мембраны. Мембрана, в основном обозначаемая как WSI биполярная мембрана, была реализована WSI Technologies Inc., США.

Однослойные биполярные мембраны могут быть получены различными способами. В одном методе используется нейтральная пленка. С обеих сторон в нее вводятся ионные группы, например, плазменной или химической обработкой специальными растворами. Другой метод заключается в том, что сначала получают один слой, а затем на него выливают раствор со вторым слоем. Примером коммерчески доступной однослойной биполярной мембраны может служить BP-1 – биполярная мембрана производства Tokuyama Soda Inc., Япония [22].

3.5 Этапы исследования мембранного материала

Задачи электромембранного материаловедения сосредоточены на изучении ионообменной мембраны как полимерного материала, обладающего определенным набором структурных и электротранспортных свойств. Кроме того, представляет интерес исследование электрохимического поведения мембраны как ключевого фрагмента электромембранного реактора. Эти аспекты включают четыре блока научной информации [26].

1. Изучение взаимосвязи между химическим строением и физической структурой ионообменной мембраны. Для этого привлекаются, как правило, структурночувствительные методы: ИК-спектроскопия, рентгено-структурный анализ, ЯМР-, ПМР-спектроскопии и их вариации, электросорбционные методы, основанные на изучении распределения воды в структуре мембраны и др. Результатом является создание структурного портрета мембраны.

2. Изучение комплекса электротранспортных свойств мембран. Эти данные получают в ходе тестирования образцов путем измерения электросопротивления, числа переноса ионов и воды, диффузионной и электроосмотической проницаемости, оценки параметров вольт-амперной характеристики образца. В результате проводится стандартизация материала мембраны в виде набора концентрационных зависимостей перечисленных характеристик, которые вводятся в компьютерную базу данных. Это позволяет создать своеобразную шкалу значений того или иного свойства для мембран разных структурных типов.

3. Для более компактного описания свойств мембранных материалов вводится система параметров, которые в неявном виде как бы управляют изнутри поведением мембраны в электрическом или концентрационном поле или при их совместном воздействии. Например, из концентрационных зависимостей электропроводности мембран можно найти параметры, характеризующие структуру проводящего полимера. Для понимания физического смысла структурных параметров необходимо создать модель среды набухшей мембраны, знать ее интерьер и пути потоков заряженных частиц и молекул растворителя через эту среду (см. Рис. 3.1). А это фундаментальная проблема науки о мембранах. Ее развитие связано с математическим моделированием мембранных свойств.

4. Изучение изменений структурных и электротранспортных свойств мембран после работы в условиях электромембранного процесса. Дegradaция мембран связана с одновременным воздействием электрического тока, колебаний температуры, отравления следовыми количествами тяжелых металлов или органических веществ и др. В задачу мембранного материаловедения входит не только подбор мембранных пар для аппарата, но и оценка подходящего режима работы мембран, продлевающего время их жизни.

4.1 Требования к питающему потоку

Требования к исходной воде, подаваемой на электродеионизацию [30]:

- содержание обменных анионов, не более 25 мг/л;
- pH, 5-9;
- кремний, не более 0,5 мг/л;
- свободный хлор, не более 0,05 мг/л;
- удельная электропроводность, не более 40 мкСм/см;
- жесткость, не более 0,5 мг/л CaCO₃;
- железо, не более 0,01 мг/л.

Требования к исходной воде, подаваемой на электродиализ:

- общая жесткость, не более 10 мг-экв/л;
- взвешенные вещества, не более 20 мг/л
- цветность, не более 20 градусов;
- марганец, не более 0,1 мг/л;
- перманганатная окисляемость, не более 5 мг/л;
- активный хлор, не более 0,3 мг/л;
- нефтепродукты, не более 0,1 мг/л;
- pH, 6,5 – 8,5;
- температура, + 50°C – 300°C.

Если исходная вода, подаваемая на электродиализ, не отвечает перечисленным требованиям, предусматривается ее соответствующая предварительная подготовка [31].

Ограничения при использовании систем электродиализа:

- Чувствительность к хлору. Системы электродиализа, как и обратноосмотические мембраны, очень чувствительны даже к незначительным концентрациям хлора. Поэтому перед подачей в систему электродиализа, вода должна проходить предварительную подготовку.

- Чувствительность к жесткости. Для большинства систем электродиализа уровень жесткости питающей воды не должен превышать 0,02 мг-экв/л.

- Неэффективны при больших концентрациях CO₂. Эффективность любых систем ионного обмена снижается при больших концентрациях CO₂ в питающей воде [32].

Область применения электродиализа для водоподготовки ограничивается солесодержанием 0.5-10 г/л, так как при меньших концентрациях падает проводимость раствора и уменьшается эффективность использования электроэнергии, а при больших процесс становится экономически невыгоден вследствие существенного роста энергозатрат, так как затраченная электроэнергия пропорциональна количеству удаляемых ионов. [29]

4.2 Гидравлические схемы реализации ЭМП

В диффузионных и экстракционных процессах для максимального переноса масс при небольшой разности концентраций двух потоков применяются хорошо известные противоточные системы. В электродиализных процессах такие системы непригодны, так как применение их приводит к большому перепаду давлений жидкости по обе стороны мембран. Такой перепад давлений нежелателен, так как он приводит к разрыву мембран. Кроме того, при перепаде давлений мембраны могут выгибаться, а это влечет за собой увеличение электросопротивлений камер и поляризации [7]. Для вертикальных электродиализаторов желательно применение параллельных потоков жидкости, направленных снизу вверх по аппарату, так как такая система обеспечивает удаление газов из ячеек.

Следует иметь в виду, что во всех случаях применения электродиализного процесса для деминерализации образуются концентрированные потоки электролита, удаление которых

является отдельной проблемой. В ряде производств она решается получением высококонцентрированного рассола в небольшом объеме.

Ниже описываются типичные гидравлические схемы, основанные на применении параллельных одинаково направленных потоков рассола и диализата.

Одноступенчатая деминерализация. Если деминерализацию жидкости до заданной концентрации можно осуществить за один проход обессоливаемого раствора через электродиализную установку, то такая деминерализация является одноступенчатой (Рис. 4.1). В основном такая система применяется при использовании аппаратов с длинным путем обессоливания или если есть возможность работать с большой плотностью тока и при одинаковых расходах двух потоков.

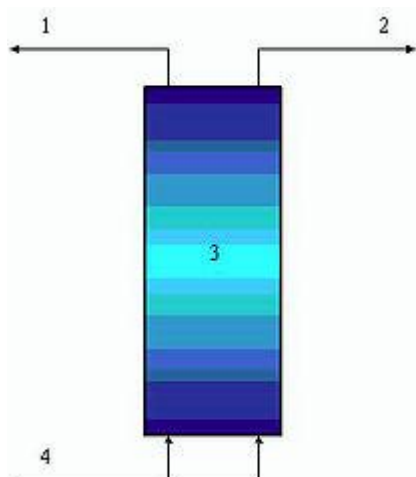


Рис. 4.1. Схема одноступенчатой деминерализации:

1 – рассол; 2 – диализат; 3 – установка; 4 – исходный раствор.

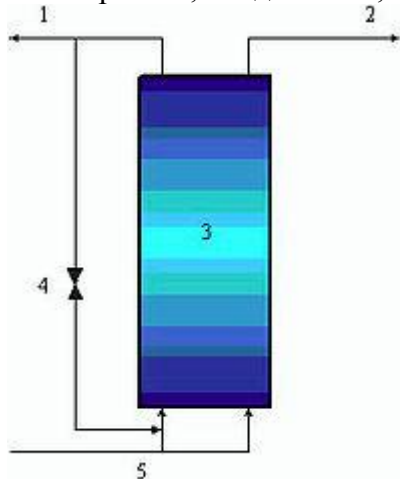


Рис. 4.2. Схема одноступенчатой деминерализации с возвратом рассола: 1 – рассол; 2 – диализат; 3 – установка; 4 – возврат рассола; 5 – исходный раствор.

Одноступенчатая деминерализация с возвратом (рециклом) рассола. При использовании этой схемы ранее упомянутые ограничения для одноступенчатой деминерализации касаются только диализата, а объем сбрасываемого рассола значительно уменьшается за счет его возврата (Рис. 4.2). Преимущество такой схемы заключается в том, что сопротивление мембранного пакета уменьшается за счет увеличения концентрации рассола.

Повторная деминерализация. При использовании принципа рециркуляции, схема которого показана на Рис. 4.3, глубокое обессоливание может быть достигнуто в аппаратах любого типа. Основной недостаток повторной деминерализации заключается в том, что при большом количестве рециркуляций средняя концентрация обессоливаемого потока

приближается к концентрации получаемого диализата и в результате происходят излишние омические потери.

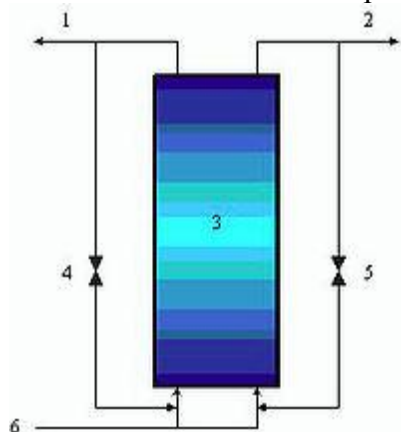


Рис. 4.3. Схема повторной деминерализации: 1 – рассол; 2 – диализат; 3 – установка; 4 – возврат рассола; 5 – возврат диализата; 6 – исходный раствор.

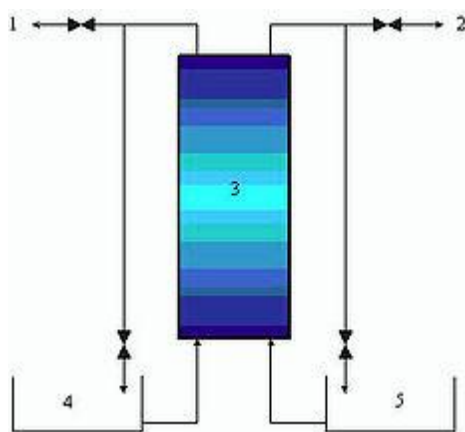


Рис. 4.4. Схема деминерализации с периодическим оборотом: 1 – рассол; 2 – диализат; 3 – установка; 4 – резервуар для рассола; 5 – резервуар для диализата

Деминерализация с периодическим оборотом. Схема деминерализации с периодическим оборотом (Рис. 4.4) может быть использована для любых целей обессоливания; особенно она применима в тех случаях, когда требуется большой эффект деминерализации, например при получении питьевой воды из морской (снижение концентрации солей с 34 до 0,5 г/л).

В этой схеме рассол и диализат циркулируют через установку и резервуары. При этом скорость циркуляции выбирают такой, чтобы достигалась деполяризация. Если на протяжении всего цикла обессоливания поддерживать на электродах постоянное напряжение, то деминерализация будет наиболее эффективной. По мере обессоливания сопротивление диализата увеличивается, а плотность тока уменьшается. Если эти изменения пропорциональны, то скорость деполяризации будет постоянной на протяжении всего цикла. Эти простые соотношения на практике не соблюдаются, потому что, например, сопротивление рассола с каждым циклом уменьшается, в то время как сопротивление мембран изменяется незначительно. Такой метод все же обеспечивает эффективное обессоливание, если на протяжении цикла скорости течения жидкости намного больше предельных.

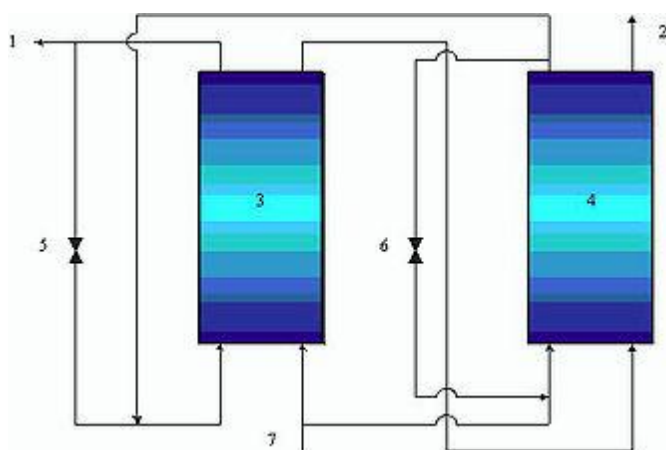


Рис. 4.5. Схема непрерывной полупротивоточной ступенчатой деминерализации: 1 – рассол; 2 – диализат; 3 – установка первой ступени; 4 – установка второй ступени; 5 – вторичный возврат рассола; 6 – первичный возврат рассола; 7 – исходный раствор.

На практике при работе по этому методу скорость жидкости должна быть на 50% больше минимальной критической скорости, необходимой в начале цикла.

Можно изменить схему деминерализации с периодическим оборотом, используя оборот только диализата при сохранении постоянной концентрации рассола путем сброса и пополнения его исходным раствором.

Непрерывная полупротивоточная ступенчатая деминерализация. На Рис. 4.5 показана схема непрерывной полупротивоточной ступенчатой деминерализации, которая удачно использовалась в аппаратах прокладочного типа. Такая схема применялась на четырехступенчатой полупроизводственной установке по обессоливанию воды золотых приисков в Оранжевой Республике. Обессоливаемый поток без рециркуляции проходил с первой ступени на четвертую. Рассольный поток поступал на четвертую ступень и с рециркуляцией на каждой ступени проходил с четвертой на первую ступень. Преимущество этой схемы заключается в том, что разность концентраций по обе стороны мембран на выходе установки поддерживается минимальной; разность тем меньше, чем меньше число ступеней. Рассол и диализат протекали противотоком через установку, но параллельными потоками на каждой ступени.

В общем, можно выбрать схему, приемлемую для каждого отдельного случая применения электродиализного процесса. Однако иногда схема работы определяется не только факторами, относящимися к процессу. Например, деминерализационная аппаратура для снабжения питьевой водой небольших поисковых групп, работающих в засушливых зонах, должна быть надежной, не требовать большого обслуживания и наблюдения. Этому можно достигнуть исключением насосного оборудования из деминерализационной аппаратуры. Единственной схемой, которая отвечает таким требованиям, является схема одноступенчатой деминерализации (Рис. 4.1). Тем не менее, если можно применить перекачку и подходящее хранение жидкостей, периодический оборот может использоваться в производстве питьевой воды.

4.3.1 Общие требования

Несмотря на разнообразие конструкций элементов, используемых в электромембранных установках, к ним есть набор общих требований, выполнение которых обеспечит долгую и эффективную эксплуатацию мембранной установки. К таким требованиям относятся:

- Герметичность конструкции.
- Надежность конструкции. При проектировании установки должны быть учтены предстоящие условия ее эксплуатации. Немало важным фактом является прочность и химическая устойчивость мембран, выбираемых для процесса. Имеет значение материал, из которого изготавливались электроды.

- Необходимо минимизировать количество застойных зон. Это особенно важно для пищевых производств, поскольку эти зоны труднодоступны для промывки и именно в них могут скапливаться и размножаться болезнетворные микроорганизмы.
- Должна быть предусмотрена возможность химической мойки аппарата и его обработки дезинфицирующим раствором, если это необходимо.
- Автоматизация процесса. Таким образом можно свести к минимуму человеческий фактор при работе установки.
- По возможности объем вспомогательных трубок должен быть минимальным. От этого могут зависеть эксплуатационные характеристики установки.

4.3.2 Аппараты с модулями типа фильтр-пресс

В настоящее время для обессоливания воды используются многокамерные плоскосторонние аппараты. Они представляют собой мембранный пакет, зажатый между пластинами, которые являются анодом и катодом, соответственно. Опресняемая вода поступает в четные камеры и параллельными потоками движется через них.

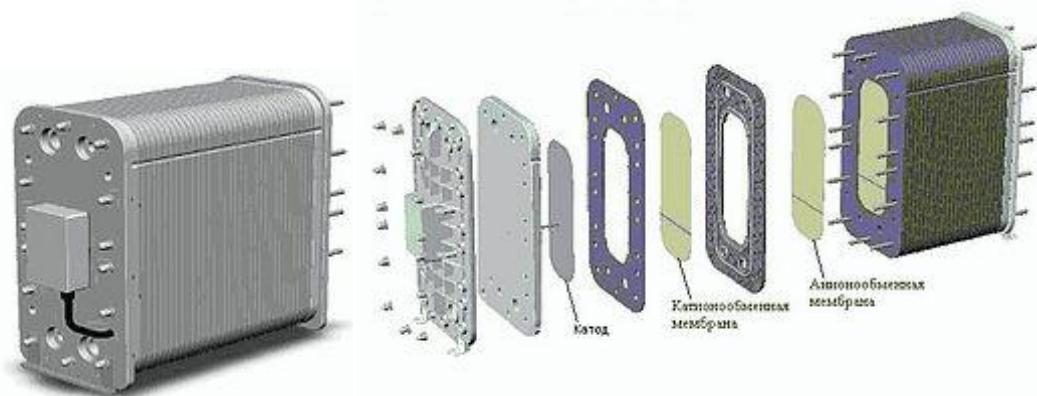


Рис. 4.6. Сборка электромембранного модуля фильтр-прессного типа.



Рис. 4.7. Внешний вид электромембранного модуля фильтр-прессного типа и установки, состоящей из модулей этого типа.

С другой стороны этих камер выводится опресненная вода. Через нечетные камеры циркулирует рассол извлеченных солей. У анода и катода происходит разрядка анионов и гидроксил-ионов, катионов и водородных ионов, соответственно, с образованием кислого анолита и щелочного католита [29].

4.3.3 Аппараты с рулонными модулями

Исходная вода поступает в модуль снизу и направляется вертикально в скрученные ячейки, известные как D – камеры. Поток пермеата течет вертикально через ионообменную смолу, расположенную между двумя ионообменными мембранами.

Концентрат поступает в модуль через центральную трубу снизу и попадает в ячейки для спирального течения, известные как С – камеры [33].

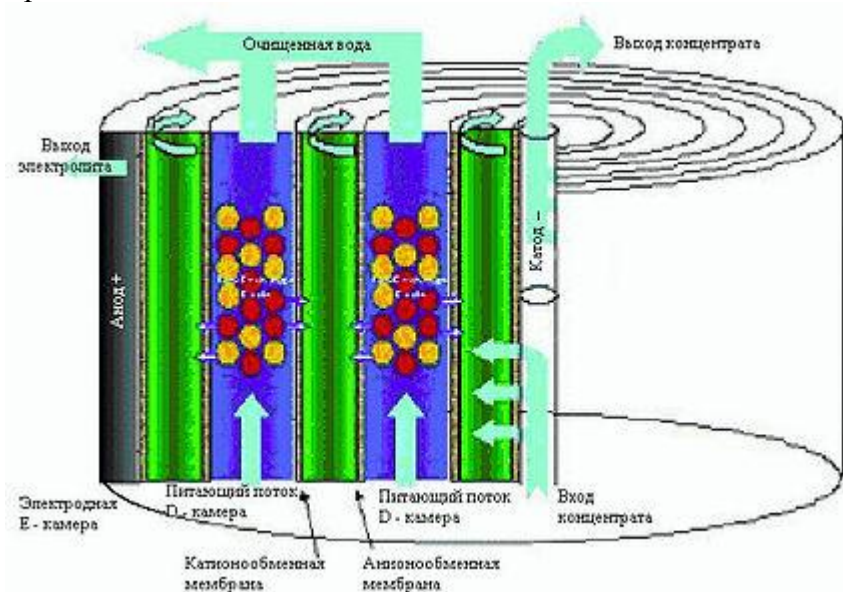


Рис. 4.8. Организация потоков внутри рулонного элемента.

Ионы солей, содержащихся в воде, присоединяются к ионообменной смоле. Постоянный ток пропускается через ячейки. Он расщепляет малое количество молекул воды на ионы H^+ и OH^- , которые непрерывно регенерируют ионообменную смолу. Таким образом, ионы соли, проникая через ионообменные мембраны под действием силы тока, оказываются в С – камерах, из которых они и удаляются через верхнюю часть центральной трубки потоком концентрата. В D – камерах на выходе получается деионизированная вода.

Поток, омывающий анод, выводится отдельно, как показано на Рис. 4.8. Внешний вид рулонного модуля представлен на Рис. 4.9.

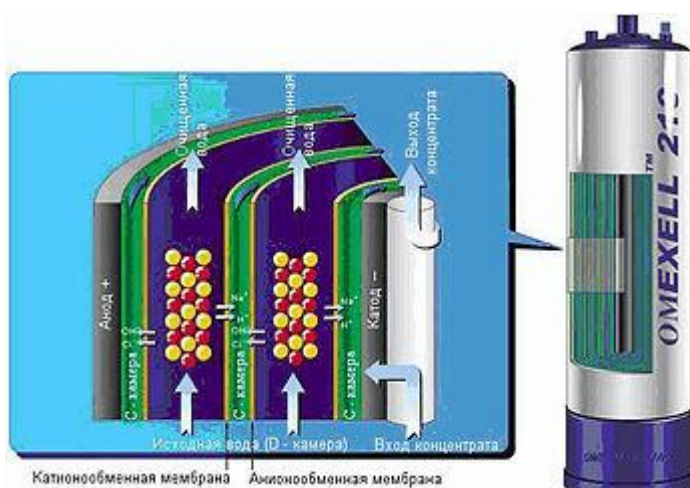


Рис. 4.9. Внешний вид и внутреннее строение рулонного модуля.

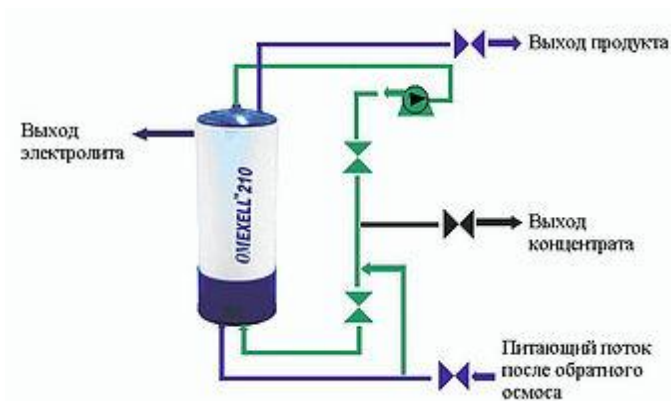


Рис. 4.10. Организация потоков при работе рулонного модуля.

4.3.4 Аппараты с трубчатыми элементами

Такие элементы используются в основном в процессах нанесения покрытия методом электроосаждения. Внешний вид такого элемента представлен на Рис. 4.11 [34].



Рис. 4.11. Внешний вид трубчатого электромембранного элемента.

Раствор электролита поступает в электрод через отверстие в крышке элемента. После того как этот раствор пройдет внутри электролита, он начинает подниматься от нижней крышки элемента, заполняя пространство между внешней стороной электрода и внутренней стороной ионообменной мембраны, как показано на рисунке.

Если выбрана анионообменная мембрана, свободные анионы из ванны, где происходит электроосаждение, направляются к аноду. После этого они проходят через анионообменную мембрану, попадают в раствор электролита, где соединяются с ионами H^+ , которые образуются на аноде, и выводятся через специальный носик вместе с раствором электролита.

Если выбрана катионообменная мембрана, то она препятствует проникновению анионов, устремившихся к аноду, в раствор электролита. При этом ионы H^+ переходят в ванну для электроосаждения и тем самым поддерживают там кислую среду.

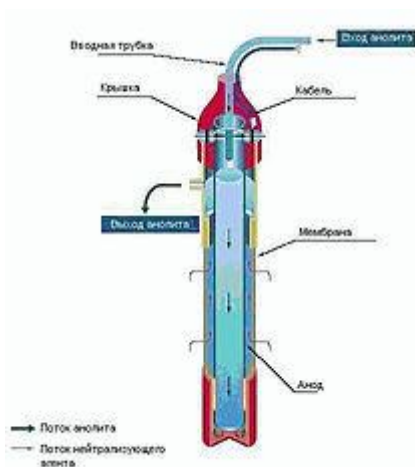


Рис. 4.12. Принцип работы трубчатого электромембранного элемента.

4.4 Химическая мойка аппаратов

Промывка электромембранных аппаратов может быть непрерывная и периодическая.

Непрерывная промывка.

Ионы OH^- , мигрирующие через анионитовую мембрану, образуют в тракте концентрирования у поверхности мембраны тонкую пленку (слой), концентрация гидроксил-ионов в котором всегда больше, чем в объеме камеры, поэтому вводимой кислоты должно быть достаточно, чтобы нейтрализовать именно близлежащий гидратный слой и тем самым предотвратить образование отложений на мембране. Из общих соображений очевидно, что при этом в рассольных трактах должна быть избыточная концентрация ионов водорода.

Избыток кислоты нежелателен, поэтому при ее дозировке руководствуются соображениями достаточности (рН и экономика).

На практике на расход кислоты в основном влияет буферность раствора, поэтому экспериментальные данные расхода кислот варьируют в довольно широких пределах.

Большинство компаний (в частности, «Ionics») использует соляную или серную кислоты (от 60 до 300 г/м³). Компания «Эйкос» применяла непрерывную подачу соляной кислоты до рН = 5,9; расход реагента – около 300 г/м³. Рассол частично рециркулировали, что позволило сократить расход кислоты примерно в 3 раза.

Подача кислоты в тракт концентрирования – наиболее действенный прием, но при этом велик расход кислоты, поэтому во многих странах мира ведутся работы, направленные на поиск альтернативных вариантов борьбы с отложениями.

Периодическая промывка.

Для обеспечения надежности работы электродиализных установок было предусмотрено их плановое техническое обслуживание. Это была промывка электродиализных аппаратов 8%-ным раствором соляной кислоты и 10%-ным раствором поваренной соли 1 раз в месяц. Продолжительность процесса – 2-3 ч. Все электродиализные аппараты еженедельно прозванивались с помощью ручного вольтметра – измерялось падение напряжения на «мембранную секцию» толщиной 25 мм. Увеличение падения напряжения свидетельствовало о местном повышении сопротивления (перегревания) вследствие накопления солевых отложений. Во избежание повреждения мембран выделяющимся теплом аппарат промывали внеочередно соляной кислотой. Ручная промывка одного аппарата обычно занимала 8-10 часов у двух рабочих. На прозвонку всех 12 электродиализаторов обычно тратилось 4 чел/ч [6].

При эксплуатации электродиализной установки на буровой компания «Эйкос» применила оригинальную схему промывки. Реверс полярности и электрического тока проводился каждые 4 часа. В промежутке (через 2 часа) электродиализаторы в течение 5-7 минут промывались 10%-ным раствором соляной кислоты. Аналогичный режим промывки был реализован компанией «Эйкос» на установке в Катаре.

Подобные схемы используют многие компании, поскольку очевидно, что это позволяет снизить расход кислоты. При большой жесткости и относительно высокой солености эта технология недостаточно эффективна.

Периодическая промывка, как правило, не в состоянии предотвратить образование отложений на анионитовых мембранах (по крайней мере, на стирол-дивинилбензольной основе). Без подобных промывок отложения образуются всегда – мембраны «устают». А высокая жесткость и наличие карбонатов приводят к тому, что отложения приобретают специфический характер, твердеют, растворимость их падает. Даже циркуляция в течение суток 5%-ного раствора соляной кислоты иногда не в состоянии полностью удалить осадок с мембран. В этом случае его механически счищают нейлоновыми (либо другими) щетками в растворе соляной кислоты. Подобный прием, как правило, не ухудшает качества мембран, однако он малоприятен и требует значительных трудозатрат. Для такой воды постоянная подача кислоты более эффективна.

4.5 Предотвращение образования отложений на мембранах

Существуют определенные требования, направленные на борьбу с отложениями на мембранах:

- конфигурация прокладок не должна иметь застойных зон;
- скорость потока воды в камерах не должна быть меньше определенной критической величины;
- необходимо использовать мембраны со специальными свойствами, у которых усилен «эффект отталкивания» отложений;
- необходимо использовать химические и физические воздействия, блокирующие рост отложений;
- потоки воды, поступающие в электродиализные аппараты, могут тем или иным способом подкисляться, что практически исключает возможность образования отложений.

5.1 Классификация ЭМП

ТАБЛИЦА 5.1. РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРУППЫ [6].

Очистка неэлектролитов и их растворов, суспензий, эмульсий	Очистка от солей растворов и водных смесей органических соединений и веществ: сывороток, аминокислот, витаминов, вакцин, крови, молока, сахара, патоки и полупродуктов их производства; соков, латексов, фотографических эмульсий, целлюлозной пульпы, черного щелока. Очистка от солей глицерина, органических кислот, мономеров, полупродуктов органического синтеза. Очистка молока от радиоактивных элементов.
Очистка вод и водных растворов электролитов	Обессоливание растворов электролитов. Деминерализация сточных вод (производств аммиачной селитры, гальванических, травильных, бытовых). Предварительная очистка воды для теплоэнергетических установок. Очистка радиоактивных сточных вод.
Концентрирование растворов	Концентрирование сточных вод, содержащих ценные компоненты, в частности, редкие и драгоценные металлы, для последующего их извлечения. Концентрирование растворов солей урана, например, тетрафторида урана; сбросных карбонат-сульфатных растворов, азотной кислоты. Концентрирование растворов электролитов перед выпаркой, радиоактивных вод, недизализируемых соединений, например, глюкозы, органических кислот с добавлением к ним соли.
Процессы обмена	Получение кислот и щелочей из солей, например, NaOH и муравьиной кислоты из формиата натрия; золя кремниевой кислоты из силиката натрия; бромистоводородной кислоты и аммиака из бромида аммония. Реакция двойного обмена типа $AB+CD \rightarrow AD+CB$, например, получение NaOH из NaCl и гидроксида кальция; приготовление фотографических эмульсий на основе AgBr; получение аминокaproновой кислоты из ее хлоргидрата; гидролиз солей в растворах полиэлектролитов. Регенерация кислоты из кислых травильных растворов. Корректировка pH растворов, в том числе водорастворимых лаков. Минерализация дистиллята.
Процессы фракционирования	Отделение многовалентных катионов от одновалентных. Разделение однозарядных катионов, например, K от Na. Разделение белковых гидролизатов на аминокислотные фракции. Разделение аминокислот. Изменение ионного состава жидкостей, например, увеличение отношения Ca:Na в молоке. Отделение амфотерных катионов от неамфотерных.

5.2 Обессоливание

воды

Использование электродиализа для получения пресной питьевой воды с общим солесодержанием 0,5–0,8 г/л из солоноватых вод с общим солесодержанием 3–10 г/л является достаточно традиционным приложением. Известно, что в этой области концентраций экономически более выгодно применение электродиализа, чем обратного осмоса, который становится более эффективным при солесодержании исходной воды > 10 г/л [2].

Схематично процесс обессоливания методом электродиализа представлен на Рис. 5.1.

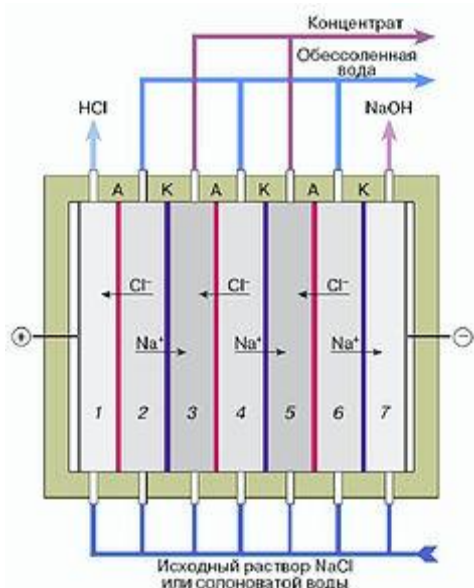


Рис. 5.1. Процесс обессоливания методом электродиализа с чередующимися катионообменными (К) и анионообменными (А) мембранами, 1-7 – номера секций.

При опреснении минерализованных вод в континентальных условиях проблема переработки природных вод должна решаться комплексно: необходимо заботиться также об утилизации получаемого рассола. Компания “Membrane Technologies” решает эту проблему, используя электродиализное концентрирование. Концентратор EDAC, выпускаемый “Membrane Technologies”, имеет производительность до 40 м³/сутки и позволяет концентрировать рассол до 150–180 г/л. В дальнейшем рассол можно упаривать на открытых испарительных площадках и получать твердую соль, затем отправлять ее на заводы по производству поваренной соли, извлекая попутно более ценные компоненты (Br⁻, I⁻, Li⁺), либо использовать рассол в качестве тампонажного раствора при ремонте нефтяных скважин. В любом случае с точки зрения экологии, и в особенности экологии засушливых регионов, электромембранная технология имеет огромное преимущество по сравнению с другими методами опреснения, поскольку вообще не использует химические реагенты и обеспечивает минимальный объем и максимальную концентрацию рассола, что облегчает его дальнейшую переработку.

Все производители электродиализаторов-опреснителей в России и в республиках бывшего СССР используют мембраны МК-40 и МА-40. Эти мембраны по некоторым своим характеристикам уступают ионообменным мембранам японского или американского производства. Прежде всего, это касается толщины мембран МК-40 и МА-40; относительно большая толщина (0,45–0,60 мм) приводит к увеличению габаритных размеров аппаратов и к перерасходу электроэнергии, что становится особенно заметным в области высоких концентраций обрабатываемых растворов. Однако с разбавлением раствора доля падения напряжения, приходящаяся на материал мембран, уменьшается. В то же время низкая цена этих мембран, их достаточно высокая селективность, высокая механическая прочность, нечувствительность к высыханию делают их вполне привлекательными при использовании в электродиализаторах для опреснения и глубокого обессоливания воды.

Одним из применений электродиализа в области опреснения является очистка шахтных вод. Как заявляют эксперты, качество воды, выбрасываемой шахтами, не отвечает установленным стандартам для технических и бытовых нужд. Эта вода содержит много различных минералов, вредных веществ и токсичных металлов, поэтому ее использование возможно только после глубокого и полного очищения.

Решение проблемы утилизации минеральных солей при комплексной переработке шахтных и коллекторно-дренажных почвенных вод предлагают В.Д. Гребенюк и его коллеги (Институт коллоидной химии и химии воды им. Думанского, Киев). Использование зарядселективных ионообменных мембран, предпочтительно пропускающих однозарядные катионы и анионы и задерживающих многозарядные ионы, позволяет удалить из обрабатываемой воды ионы, разрушающие структуру почвы (Na^+ , Cl^-), а ионы, укрепляющие ее структуру (Ca^{2+} , Mg^{2+}), оставить в диализате, который можно затем использовать для полива. Дополнительное преимущество зарядселективных мембран заключается в возможности упростить подготовку воды перед электродиализом, а также в повышении предельно допустимой концентрации рассола [2].

5.3 Применение в молочной промышленности

В настоящее время для предприятий молочной промышленности актуальными являются задачи полного и рационального использования молочной сыворотки. В странах, с высокоразвитой молочной промышленностью (США, Канада, страны Скандинавии, Нидерланды и др.) до 90% молочной сыворотки используется для производства продуктов питания и кормовых средств. Перспективным направлением промышленной переработки молочной сыворотки является получение сгущенных и сухих концентратов, обогащенных лактулозой за счет направленной трансформации (изомеризации) лактозы молочного сырья, что позволяет использовать концентраты в технологии продуктов функционального питания как ингредиенты с пребиотическими свойствами [35].

В странах с развитой молочной промышленностью все более широко применяется электродиализная обработка сыворотки [6]. Использование этого процесса в технологии молока дает возможность получить дополнительный источник углеводсодержащего сырья, при правильной переработке которого значительно повышается эффективность работы молокоперерабатывающих предприятий, организуется безотходное производство молочного сырья, а также расширяется ассортимент вырабатываемых продуктов. Можно выделить следующие основные направления переработки и использования деминерализованной молочной сыворотки на основе электродиализа: детское питание, молочнo-белковые концентраты, сиропы, напитки, лечебные и диетические продукты, мороженое и др.

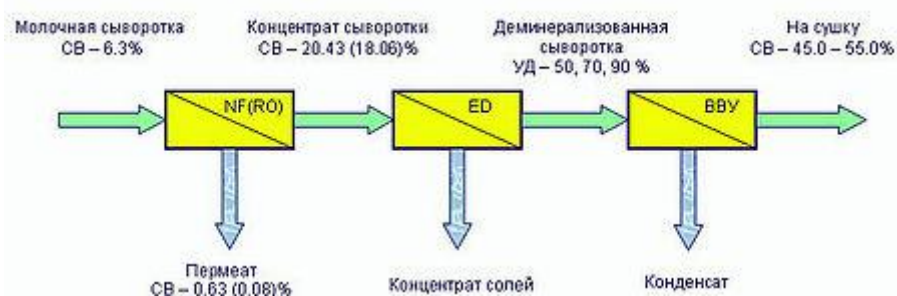


Рис. 5.2. Схема

производства деминерализованной молочной сыворотки: NF – нанофильтрация; RO – обратный осмос; ED – электродиализ; ВВУ – вакуум-выпарная установка.

В молочной сыворотке содержится большое количество минеральных веществ в виде макро- и микроэлементов. Для их удаления эффективно использование электродиализа. Основная задача электродиализной обработки заключается в ее деминерализации (см. Рис. 5.2). Удаление солей позволяет получить обессоленный раствор лактозы, переработка которого дает возможность вырабатывать молочный сахар повышенной чистоты, а также открывает новые возможности для переработки деминерализованного лактозного раствора. Следует также отметить, что незначительное содержание солей в сгущенном растворе лактозы способствует более быстрой ее кристаллизации и интенсифицирует производство молочного сахара.

Скорость снижения содержания ионов минеральных веществ в ходе обессоливания различна. Причина – ионная подвижность, которая зависит от степени диссоциации минеральных солей. Кроме того, часть солей находится в реализации молочной сыворотки в виде комплексов или в нерастворимой форме, что, естественно, сказывается на скорости деминерализации. В начале электродиализной обработки удаляются только однозарядные ионы, а ионы, имеющие более высокий заряд, удаляются только после 50%-ного уровня деминерализации.

Противоположная картина наблюдается в процессе удаления микроэлементов. По сообщению японских специалистов, массовая доля таких микроэлементов, как Fe, Cu, Zn, Mn, в процессе электродиализа меняется незначительно.

Из таблицы можно заключить, что в процессе электродиализной обработки не удаляются микроэлементы, поэтому их процентное содержание в сухом веществе обессоленной сыворотки не только не снижается, но даже увеличивается. Следовательно, эти металлы не восприимчивы к электродиализу. Предполагается, что они существуют в неионной форме и связаны с белковыми веществами. Вместе с тем, следует обратить внимание, что при электродиализе из сыворотки практически полностью удаляются ионы хлора. Следовательно, при ее деминерализации хорошо удаляются анионы неорганических кислот. Что же касается удаления органических кислот то, согласно данным по молочной кислоте, они выводятся со скоростью, промежуточной между таковой у одно- и двухзарядных неорганических анионов.

Массовые доли сывороточных белков, лактозы и витаминов в процессе электродиализа молочной сыворотки практически не подвержены каким-либо качественным и количественным изменениям. Потери белков в ходе этого процесса составляют всего 2-3 %, количество небелковых азотистых веществ снижается на 25 %, а содержание лактозы при уровне деминерализации 90 % уменьшается всего на 6 %. Снижение массовой доли небелковых азотистых веществ происходит за счет удаления диссоциированных ионов мочевины, содержащейся в исходной молочной сыворотке.

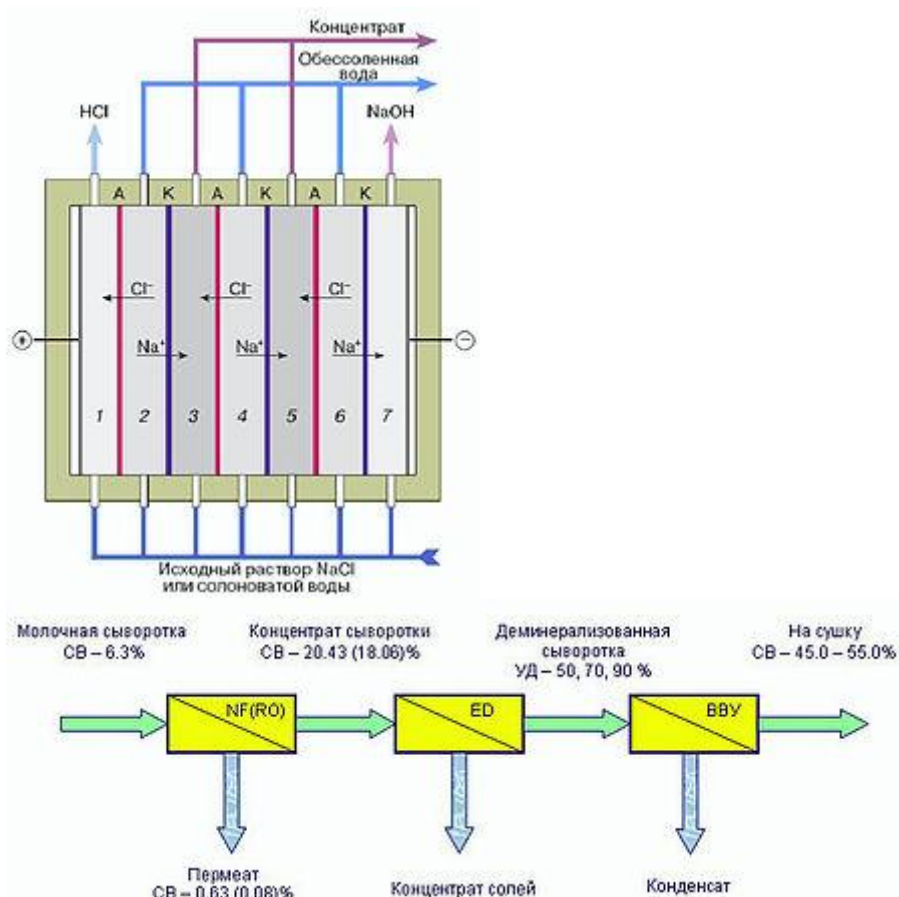
Уменьшение содержания в ней минеральных солей в процессе электродиализа, естественно, приводит к снижению ее титруемой кислотности. Для подсырной сыворотки при уровне деминерализации 58 и 90 % степень раскисления составляет 29 и 60 % соответственно, а для творожной сыворотки – при уровне деминерализации 50-33 %. Однако не последнюю роль в этом процессе играет удаление анионов неорганических и органических кислот.

Большое значение при определении путей переработки деминерализованной молочной сыворотки имеет неизменность величины pH в процессе электродиализной обработки. Исходя из этого, деминерализованную творожную сыворотку в связи с ее низкими значениями pH необходимо раскислять смешиванием с пищевым сырьем, имеющим нейтральную величину pH.

Сыворотка незрелого (сырого) сыра содержит кальций, фосфор и другие неорганические соли, которые нужно удалить, чтобы получить очищенную сыворотку для таких продуктов как мороженое, кексы, хлеб и детское питание. Помимо опреснения сыворотки электродиализ можно использовать для похожих процессов в снятом молоке для улучшения его качества.

Техникой электродиализа можно производить деминерализованную молочную сыворотку для детского питания. При прямоточном электродиализе обычно достигается 90%-ная деминерализация сыворотки. Исходная сыворотка концентрируется до 23-27% твердого вещества и осветляется перед электродиализом. После деминерализации ее дополнительно концентрируют и обезвоживают.

Стандартная сывороточная линия состоит из трех электродиализных аппаратов по 200 парных ячеек в каждом с общей эффективной площадью мембран 192 м². Производительность этой установки составляет 2000 т/год сывороточного порошка 90%-ной деминерализации.



5.4 Очистка гальваностокков

Сточные воды гальванического производства относятся к группе наиболее загрязненных производственных стоков и включают в себя разбавленные стоки (промывные воды) и концентрированные растворы (моющие, обезжиривающие, травильные, электролиты) [36]. Как правило, на большинстве предприятий слабозагрязненные и концентрированные сточные воды подлежат смешиванию и последующей совместной обработке. Реагентная обработка, как самый распространенный способ очистки стоков, предусматривающий последующий слив очищенной воды в канализацию, часто не позволяет очистить воду до требуемых показателей, особенно, по тяжелым металлам.

Единственным пока радикальным решением возникшей проблемы является разработка и широкое внедрение систем использования воды на предприятиях в замкнутом цикле с одновременным выведением из него технологических сред и ценных компонентов (в виде товарных продуктов и вторичного сырья). Приоритетным направлением становится создание локальных систем переработки отдельных потоков сточных вод.

Высокая степень загрязнения растворов, полученных в результате гальванотехнических производств, в частности, присутствие множества органических компонентов затрудняет использование обратного осмоса даже после ультрафильтрации. Электродиализ, бесспорно, является основным и наиболее перспективным методом для очистки подобных стоков [6].

Существует несколько вариантов обработки разбавленных промывных растворов. Классический вариант электродиализа можно использовать для концентрирования металлов. При этом концентрированный раствор обычно возвращается в основной цикл, а обессоленный – в цикл оборотного водоснабжения. Такая схема близка к идеалу. Однако рассол далеко не всегда удается завернуть в основной цикл. Он, как правило, слишком загрязнен, что неприемлемо из-за высоких требований к качеству электролитов, применяемых в гальванотехнике. Поэтому концентраты можно направлять на миниэлектролизер для выделения металлов.

В другом варианте металл можно осаждать в виде сульфидов или гидроксидов, а в случае шестивалентного хрома – в виде гидроксидов после их восстановления бисульфитом натрия. Цианидные и другие комплексные растворы перерабатываются стадийно после их обработки сильным окислителем.

Диализат почти всегда можно получить очень высокого качества, полностью удовлетворяющий требованиям; предъявляемым либо к сточной воде (чаще), либо к воде, используемой для промывки деталей (реже).

Возможны случаи, когда промывной раствор из-за высокой концентрации органических полиэлектролитов или комплексообразователей не может быть напрямую эффективно переработан электродиализом. В этом случае его необходимо облагораживать, например, введением сильного окислителя (озона) с последующей фильтрацией.

В Институте химии (ДВО РАН, г. Владивосток) разработаны 2 типа установок, которые позволяют возвращать в гальванопроцесс 92-99,5 % электролита, уносимого деталями из гальванической ванны в промывные воды. На лабораторной стадии подобные результаты вполне достижимы, однако на практике рекуперация металлов редко превышает 90-92 %, что тоже вполне приемлемо.

Применение электродиализа в гальванотехнике описано в сотнях статей, и нет металла, для извлечения которого не было бы разработано приемлемой технологии.

Р.Ю. Бек отмечает перспективность применения электродиализа не только для указанных процессов, но и для очистки промывных вод после кадмирования, цинкования, анодирования, лужения. Однако при расширении сфер приложения мембранного метода следует учитывать возможность «отравления» мембран в присутствии некоторых многозарядных катионов, их гидроксидов и других веществ, что требует постановки соответствующих исследований в каждом конкретном случае, а также разработки новых типов мембран. В последнее время использование электродиализа в гальванотехнике за рубежом расширяется.

Интересным является технология последующей доводки диализата до необходимых кондиций. Предлагается технология очистки промывных сточных вод со стадии каскадной противоточной промывки изделий после ванн травления, полирования, глянцеваания и т.п. путем последовательно осуществляемых процессов осветлительного и сорбционного фильтрования, электродиализного и обратноосмотического разделения. Очищенная вода после последних процессов направляется в чистую или последующую ванны каскадной промывки в качестве свежей воды. Концентрат из обратноосмотической установки подается на разделение в электродиализный аппарат, а концентрат из последнего после очистки от ионов железа методом селективного ионного обмена или концентрирования в выпарном аппарате возвращается в рабочую ванну. Дистиллят из выпарного аппарата возвращается в цикл промывки изделий.

На одной производственной линии предлагаемая технология обеспечивает годовую экономию до 10 тыс. м³ свежей воды, 120 т цинка, 24 т никеля и предотвращает образование до 800 т осадка, требующего обезвреживания и депонирования.

К настоящему времени использование электродиализа для переработки промывных стоков гальванических производств вышло из стадии лабораторных и опытно-промышленных испытаний. Все больше стран применяют этот метод, осознавая его поистине неограниченные возможности, как в сфере экологии, так и из экономических соображений, поскольку появляется возможность вернуть в процесс электролит (в особенности это относится к технологии серебрения и золочения).

Два качества электродиализа – низкая чувствительность к примесям и возможность концентрации промывных растворов до электролита превалируют над всеми другими соображениями. Высказанные опасения о высоком потреблении электроэнергии электродиализом оказались абсолютно беспочвенными. Эти же авторы подтвердили экономическую эффективность внедрения электродиализа в технологию очистки промывки вод гальванических производств.

Если в России использование электродиализа в гальванике делает только первые шаги, то в Японии он является обычным и распространенным процессом.

5.5 Обработка радиоактивных стоков

Широкое применение радиоактивных элементов в современной технике, несмотря на все меры, связанные с радиационной безопасностью, приводит к их попаданию в природную окружающую среду, что требует проведения мероприятий по очистке воды, воздуха, почв, дезактивации людей, техники, зданий и сооружений и т.д. Особенно эти задачи усложняются при массовом загрязнении воды радионуклидами широкого спектра в аварийных ситуациях [37].

Эффект очистки воды необходимо сравнивать с допустимыми и предельно допустимыми уровнями концентраций отдельных радионуклидов (Таблица 5.4) или их смесей (Таблица 5.5) в воде, а также предельно допустимыми концентрациями в питьевой воде элементов, которые могут быть внесены совместно с реагентами, используемыми для очистки (ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая»).

Таким образом, при выборе и обосновании методов очистки природных и сточных вод от радиоактивных загрязнений следует учитывать следующий основной принцип:

- очистка воды должна быть эффективной по всему спектру радионуклидов, особенно по высокотоксичным (α -излучатели, ^{131}I , ^{99}Mo , ^{103}Ru , $^{89,90}\text{Sr}$, $^{134,137}\text{Cs}$).

Только два мембранных метода теоретически, при сегодняшнем уровне развития техники, могут быть использованы – обратный осмос и электродиализ. Но при обработке больших объемов воды и необходимости значительной концентрации соли в растворе применение обратного осмоса вряд ли целесообразно.

Электродиализ является единственной системой, когда предподготовку воды можно свести к минимуму, например фильтрации через насыпную загрузку.

Особенности эксплуатационного режима может осуществляться в двух вариантах:

- с введением кислоты (HCl) в тракт концентрирования;
- без введения каких-либо реагентов (кислоты и ингибиторов).

Стендовые испытания показывают, что при небольшой солености воды (130-250 мг/л), введение реагентов не является обязательным.

Электродиализ с совмещенным реверсом гидравлических потоков и полярности может работать без промывки от полугода до года.

Снижение концентрации всех элементов, в том числе и радиоактивных изотопов, в 50-100 раз в очищенной воде сегодня не выглядит фантастикой.

Электродиализная установка обеспечивает деминерализацию воды, содержащей 887 мг/л солей, до конечного солесодержания 300 мг/л при производительности 208 л/ч. Однако для достижения степени очистки от радиоактивных изотопов до 99,9 % требуется довести минерализацию обрабатываемой воды до 1,5 мг/л, что вызывает снижение производительности до 26 л/ч.

Высокая степень очистки с возможностью получения концентрата, содержащего радиоактивные изотопы в ограниченном объеме (до 5%), делает электродиализ самой перспективной технологией для очистки данных типов вод. Радиоактивность, контролируемая как общая α -активность, во всех экспериментах была ниже ПДК (0,1 Бк/л). Степень очистки превысила 98%.

Уже сегодня экономически оправдана обработка питьевой воды, содержащей радиоактивные изотопы, для сел с населением до 10 000 человек. При этом объем концентрата, который будет подвергаться переработке или захоронению, не превысит нескольких кубометров в сутки.

5.6 Системы замкнутого цикла

Замкнутые системы жизнедеятельности являются атрибутом цивилизации. Полеты космических аппаратов на дальние расстояния невозможны без них.

Существуют две проблемы, где использование электродиализа дает революционный эффект:

- регенерация воды из урины и конденсата;
- очистка воздуха от углекислого газа.

Первые работы в этом направлении, по крайней мере, в России не предусматривали использования электродиализа [38]. Существующие в настоящее время системы регенерации воды из урины и конденсата атмосферной влаги основаны на дистилляции с последующей доочисткой дистиллята электроокислением и сорбцией на ионитах. Значительный расход электроэнергии в условиях жестких ограничений в энергообеспечении и большие потери воды (до 20%) делают дистилляцию малопригодной для организации жизнеобеспечения в длительных полетах. Сопоставления расхода реагентов и электроэнергии по уже разработанным схемам требовали поиска новых перспективных технологий.

Изучено разделение карбамида электродиализом [39]. В.И. Заболоцким [2] рассмотрены принципы технологии, включающей ферментативный гидролиз уреазы с последующим электродиализом.

Известно, что карбамид в присутствии фермента уреазы с высокой скоростью гидролизует по реакции $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$. Удаление ионизированных продуктов электродиализом не составляет принципиальных трудностей.

Нативная форма уреазы быстро инактивируется, в связи с чем ее можно использовать только однократно (для 5 л урины требуется около 1–2 г уреазы). После ферментативного гидролиза уреазы легко отделяется ультрафильтрацией.

Иммобилизованная форма позволяет использовать уреазу многократно. Смесь карбоната аммония и хлорида натрия подается на электродиализатор-концентратор, где соли удаляются с минимальными потерями воды.

Основное ограничение, сдерживающее реализацию биохимического электромембранного способа регенерации воды из урины, связано с недостаточной стабильностью и активностью иммобилизованной уреазы. Лучшие образцы иммобилизованного фермента теряли свою активность через 10 циклов. Однако стремительное развитие биохимии, наблюдаемое в последние годы, и, в частности, прогресс, достигнутый в технике иммобилизации ферментов, позволяет надеяться на создание длительно функционирующих ферментных разлагателей карбамида. К тому же, данная технология сложна в инженерном обеспечении.

Возможно, более перспективной является технология деструкции урины в электролизере с нерастворимыми электродами с последующей сорбцией и электродиализом. Конденсат перерабатывается по аналогичной технологии.

Значительный объем работ в этом направлении выполнен школой В.И. Заболоцкого [40, 41, 42, 43]. Конечный результат их исследований – система регенерации воздуха, в которой используются электродиализаторы с полимерным электролитом [2]. Анионит, заполняющий сорбционные камеры, должен иметь высокую сорбционную способность по CO_2 , электропроводность в гидроксильной и карбонатной форме и развитую удельную поверхность. Катионит, заполняющий камеры концентрирования, должен иметь высокую электропроводность в H^+ -форме. Его пористость решающего значения не имеет. Особенностью процесса газоочистки является использование реакции диссоциации воды для сорбции молекул углекислого газа и выделения его в концентрированном виде. Это энергоемкий процесс, который вносит существенный вклад в перенапряжение на мембранном пакете. Сущность протекающих в мембранном пакете процессов сорбции-десорбции и направление ионных потоков можно легко увидеть на приведенной схеме представленной на Рис. 5.3. Энергозатраты процесса составили около 5 кВт·ч/л CO_2 .

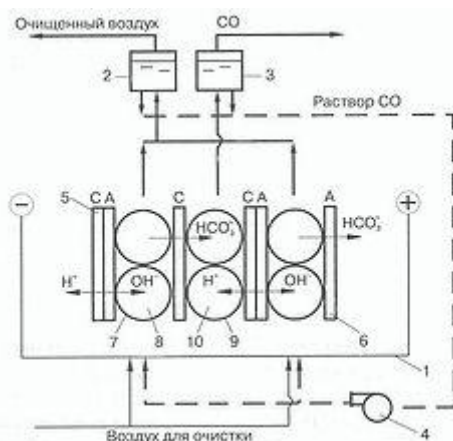


Рис. 5.3. Схема мембранного пакета электродиализного аппарата с одним слоем полимерного электролита в камерах сорбции 1 - электродиализный аппарат; 2 - емкость с раствором карбонатного буфера; 3 - разделительная емкость; 4 - насос; 5 - биполярная мембрана; 6 - анионообменная мембрана; 7 - поглощающие камеры; 8 - анионообменная насадка; 9 - камеры концентрирования; 10 - катионообменная насадка

Выводы

1. Собраны и систематизированы данные отечественных и зарубежных изданий по электромембранным процессам.
 2. Рассмотрены основы ЭМП, основные отличия от других мембранных процессов.
 3. Описаны основные типы применяемых в ЭМП мембран, методы их производства, способы анализа их свойств.
 4. Показаны основные конструкции аппаратов и технологические схемы для проведения ЭМП.
 5. Рассмотрены основные процессы практического применения ЭМП. Показана экономическая целесообразность применения таких процессов и преимущества перед традиционными технологиями.
- Созданное электронное учебное пособие позволяет максимально полно получать информацию о ЭМП в доступной форме.

Список литературы и использованных источников

- Shaposhnik V.A., Kessore K. An early history of electrodialysis with permselective membranes // J. Membr. Sci. – 1997. – v. 136. – p. 35–39.
- Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В. и др. Развитие электродиализа в России // РЖ Мембраны. – М., 1999, с.4-27.
- Mayer K.H., Strauss W // J. Helv. chim. Acta. - 1940, v. 23, p. 795-800.
- Neymann E., O'Donnel I.J. // J. Colloid Sci. - 1949, v. 4, p. 405-416.
- Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М.: ГХИ. – 356с.
- Пилат Б.В. Основы электродиализа. – М.: Аваллон, 2004. – 456с.
- Деминерализация методом электродиализа // Под ред. Дж. Вильсона. М.: Госатомиздат. - 1963. - 351с.
- Накагаки М. Физическая химия мембран. - М.: Мир, 1991. - 218с.
- Бесман В.Л., Виттих М.В., Шостак Ф.Т. и др. Опреснение солоноватых вод электродиализом в аппаратах лабиринтного типа // Опреснение соленых вод. – М., 1966.
- Шишлянников Л.А., Шостак Ф.Т., Ергожин Е.Е. Итоги эксплуатации опытно-промышленной опреснительной станции Моинты // Вест. АН КазССР. – 1972. – № 2. – с. 44–51.

Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д. Установка для получения воды высокой чистоты с автоматической регенерацией ионитов // Завод. лаб. – 1966. – т. 32, № 10. – с. 1290.

Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Электродиализ разбавленных растворов электролитов: некоторые теоретические и прикладные аспекты // Электрохимия. – 1996. – т. 32, № 2. – с. 246–254.

Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Istoshin A.G. Electrodialysis technology for deep demineralization of surface and ground water // Desalination. – 1996. – v. 108. – p. 179–181.

Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Исаев Н.И. Деминерализация воды электродиализом с применением межмембранной засыпки секций ионитами // Журн.прикл.химии. – 1973. – т. 46, № 12. – с. 2659–2663.

Wagnick Consulting 1990, IDA Worldwide Desalting Plants Inventory. – Report № 11, 1990.

Wagnick Consulting GmbH, 2000. - IDA Worldwide Desalting Plants Inventory. – Report № 16, December 31, 1999.

Abu Arabi M. Desalination Growth in the MENA Region. - Watermark. The News-letter of the Middle East Desalination Research Center, Issue 20, June 2003, p. 9, 10.

Deuschle A. Diffusion dialis - An Economical Technology Recovery of Acids from Pickling Processes // Проспекткомпании «Osmota».

В.А. Шапошник Мембранные методы разделения смесей веществ. Соросовский Образовательный Журнал. 1999. № 9. с 27-32.

Основы мембранной технологии, материалы ООО «ОсмоС».

С.-Т. Хванг, К. Каммермейер Мембранные процессы разделения. М., Химия, 1981. – 464 с.

J.J. Krol Monopolar and bipolar ion exchange membranes. Mass Transport Limitations. Enschede, The Netherlands, 1997.

F. G. Wilhelm Bipolar Membrane Electrodialysis. Ph.D. thesis University of Twente, Twente University Press. 2001.

Chloralkali_Electrolysis, MSN Encarta premium subscriber, Microsoft. 2007.

Хлорная отрасль стран Евросоюза (2005-2006 гг.), Базовая химия и нефтехимия. Newchemistry.ru, 2006.

Н.П. Березина Синтетические ионообменные мембраны. Соросовский образовательный журнал, том 6 , № 9 , 2000, с. 37-42

В.И. Федоренко Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации. Химико-фармацевтический журнал, том 37, №3, 2003, с. 49-52.

Holding B.V. Lenntech Water treatment & air purification. Материалы фирмы «Lenntech».

Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. М.: ДеЛи принт, 2004.- 301 с.

Рекламный проспект Amrutech Engineering Company, 2005 г.

Рекламный проспект с сайта компании ООО «Фирма ЭЙКОСЪ».

Деионизация воды. Электродиализ IONPURE. Рекламный проспект компании «НПЦ ПромВодОчистка».

OMEXELL spiral wound electrodeionization, Published in U.S.A., January 2007. Рекламный проспект.

EDCORE. Рекламный проспект компании ASTOM Corporation, 2004.

Лодыгин А.Д., Золоторева М.С., Пономарев В.А., Барсуков В.А., Поверин А.П. Актуальность применения электромембранной обработки молочной сыворотки в производстве бифидогенных концентратов. Материалы X региональной научно-технической конференции «Вузовская наука – Северо-Кавказскому региону». СевКавГТУ, 2006.

- Поворов А.А., Ерохина Л.В., Павлова В.Ф. Опыт использования комплексной мембранной технологии для очистки сточных вод и регенерации рабочих растворов линии никелирования. ЗАО «Мембраны», г. Владимир,
- Максин В.И., Стандартчук О.З. Некоторые аспекты очистки воды от радиоактивных элементов. – Химия и технология воды, 1993, т. 15, № 2, с. 129-145.
- Серебряков В.Н. Основы проектирования систем жизнеобеспечения экипажей космических летательных аппаратов. – М.: Машиностроение, 1983, 160 с.
- Березина Н.П., Кононенко Н.А., Ивина О.П. Влияние карбамида на транспортные свойства ионообменных мембран в растворах хлорида натрия // ЖПХ. – 1987, т.60, № 11, с. 2426-2429.
- Исследование электродиализного концентрирования углекислого газа из воздуха с использованием полимерного электролита и мембранной технологии переработки урины // Отчет о НИР/ Кубанский госуниверситет; Рук. В.И. Заболоцкий. – 24/302; №ГР 02860042612. Краснодар, 1985, с. 171.
- Разработка и исследование электродиализаторов для концентрирования электролитов и углекислого газа. Концентрирование урины // Отчет о НИР/ Кубанский госуниверситет; Рук. В.И. Заболоцкий. – 24/247; № ГР 80033041; Инв. № 0284005330. – Краснодар, 1983, с. 129.
- Березина Н.П., Кононенко Н.А., Ивина О.П., Витульская Н.В., Шамолина И.А. Исследование ферментативного разложения карбамида с помощью иммобилизованной уреазы // ЖПХ. – 1990, т. 63, № 2, с. 395-399.
- Заболоцкий В.И., Шурденко А.А., Гнусин Н.П. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании электролитов // Электрохимия. – 1988. т.24, № 6, с. 744-750.
- Каталог цен сети компьютерных салонов Цифра (<http://vcifre.ru/>).
- Методические указания по выполнению экономической части дипломного проекта (работы) для студентов всех химико-технологических специальностей РХТУ им. Д.И.Менделеева. Составители К.И.Бурмистров и др. – М., 1995.
- В.И. Федоренко Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации // Химико-фармацевтический журнал, Том 37 №3, 2003, с. 49-52.
- D. Beattie Using RO/CEDI to Meet USP 24 on Chloraminated Feed Water Ultrapure Water Expro 2001 Technical Program, Philadelphia, PA, April 2-4, 2001.
- Н.П. Тарасова, А.В. Малков, Т.В. Гусева. Выполнение раздела дипломной работы (проекта) «Охрана окружающей среды от промышленных загрязнений». – М.: РХТУ, 1997.
- "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы"(2.2.2/2.4.1340-03). ¾ М.: Госкомсанэпиднадзор России, 2003г;
- Строительные нормы и правила СНиП 23-05-95. «Естественное и искусственное освещение»;
- ГОСТ 12.1.005-88: Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;
- Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий СН 245-71;
- Сынзыныс Б. И., Ильин А. В. «Биологическая опасность и нормирование электромагнитных излучений персональных компьютеров». – М.: «Русполиграф», 1997.
- Методические указания по разделу «Охрана труда» в дипломных проектах и работах / Под ред. Г. В. Макарова. ¾М.: МХТИ, 1990.
- Правила устройства электроустановок. (ПУЭ-96) М., Энергоатомиздат, 1985.
- СНиП 2.01.02-85 Противопожарные нормы. М.: Стройиздат, 1987.
- СНиП 2.04.05-86 Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. М.: Стройиздат, 1987.
- СНиП 21-01-97 Пожарная безопасность зданий и сооружений. М.: Госстрой России, 1998.