



УДК 628.16

## Деионизация воды электродиализом с ионообменными мембранами, гранулами и сетками

Кастючик А.С., Шапошник В.А.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 12.01.2009 г

### Аннотация

Изложены результаты двухступенчатой деионизации маломинерализованной воды электродиализом с ионообменными мембранами. На первой ступени деионизации секции обессоливания были заполнены гранулами анионообменников, а секции концентрирования катионообменников. На второй ступени в секции обессоливания электродиализатора были помещены катионообменные сетки и гранулы анионообменников. В результате последовательной деионизации была получена вода с удельным электросопротивлением 3 МОм·см.

**Ключевые слова:** деионизация, электродиализ, ионообменные гранулы, ионопроводящие сетки, чистая вода

The article presents the results of the two-stage deionization of little mineralized water by electro dialysis with ion-exchange membranes. Dilution sections were filled with anion-exchange grains while concentration sections were filled with cation-exchange grains in the first stage of deionization. In the second stage of desalination process cation-exchange nets with anion-exchange grains were put between the membranes of dilution sections. Pure water with specific electrical resistance about 3 MΩ·cm was produced as a result of the two-stage deionization process.

**Key words:** Deionization, electro dialysis, ion-exchange grains, ion-conducting nets, pure water.

### Введение

Ахиллесовой пятой деионизации природной воды электродиализом с ионообменными мембранами является образование осадков малорастворимых электролитов, выпадающих преимущественно на поверхности анионообменной мембраны в растворах секций концентрирования. Известной причиной этого является преимущественная генерация гидроксильных ионов на межфазной границе анионообменных мембран и раствора при превышении предельной диффузионной плотности тока в сравнении с генерацией водородных ионов на границе катионообменных мембран и раствора. В связи с этим в раствор секции концентрирования попадает больший по величине поток гидроксильных ионов, который вызывает повышение рН в растворе секций и превышение произведения растворимости карбонатов и гидроксидов кальция и магния.

Эти трудности пытаются преодолеть изменением направления протекания постоянного электрического тока, которое приводит к инверсии функций секции

деионизации и концентрирования. При смене зарядов электродов секции концентрирования превращаются периодически в секции обессоливания, в которых возможно растворение малорастворимых электролитов [1]. При реверсивном электродиализе необходимо иметь не только анод, но и катод, изготовленный из материала, который не растворяется при протекании постоянного электрического тока.

Наиболее часто перед проведением деионизации воды проводится ионообменной извлечение из нее катионов кальция и магния с последующей химической регенерацией катионообменников раствором хлорида натрия. Так как катионы кальция и магния сорбируются катионообменниками сильнее, чем ионы натрия, то это приводит к увеличению массы реагентов в сточных водах в сравнении с массой извлеченных из воды катионов.

Целью настоящей работы является использование явления генерации водородных ионов на гетерополярных границах гранул ионообменников с целью предотвращения осадкообразования при электродиализе природной маломинерализованной воды.

### Методика эксперимента

Эксперименты были проведены в электродиализаторах, общий вид которых показан на рис.1. Анод аппарата был изготовлен из платины, катод из нержавеющей стали. Межэлектродное пространство было разделено на семь секций чередующимися анионообменными гетерогенными мембранами МА-41 и катионообменными мембранами МК-40 производства ОАО «Щекиноазот». Секции электродиализатора, работающего на первой степени были заполнены гранулированными анионообменниками АВ-17, помещенными в сетки из ионообменных композиций, содержащие 2/3 анионообменника и полиэтилена. В секции концентрирования были помещены гранулы катионообменника и катионообменная сетка.

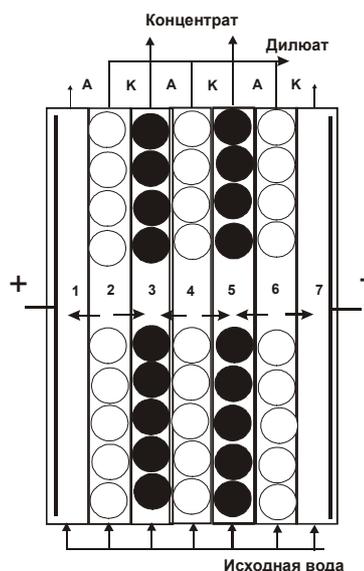


Рис. 1. Электродиализатор для обессоливания воды.

А- анионообменные, К – катионообменные мембраны. 1-7 – номера секций

Каждая секция аппарата имела размеры 120 x 1 x 0.1 см<sup>3</sup>. В электродиализаторе второй ступени секции обессоливания были заполнены катионообменными сетками, в гнездах которых были помещены гранулы анионообменника АВ-17. Скорость подачи воды в секции имела величину 2 см/с.

Аппараты включались в цепи постоянного тока с источником питания Б5 120/075. В вытекающей из секций обессоливания (дильюатных) воде измерялось удельное электросопротивление полуавтоматическим мостом Tesla ВМ-484 и рН иономером ЭВ-74 со стеклянным электродом.

### Первая ступень деионизации

Рассмотрим протекание тока в растворе секции деионизации, межмембранное расстояние которой заполнено гранулами анионообменника (рис. 2а). Наибольшее значение имеет гетерополярный контакт катионообменной мембраны и гранулы анионообменника. Его капиллярная щель подобна внутренней границе биполярной мембраны, являющейся генератором водородных и гидроксильных ионов. Гидроксильные ионы мигрируют к аноду и вступают в реакцию с сорбированными гранулой анионообменника гидрокарбонатными ионами



Протекание реакции (3) приводит к связыванию гидроксильных ионов, превращающих гидрокарбонат в карбонат. Особенно важна генерация водородных ионов, мигрирующих в секцию концентрирования, где при обычных условиях электродиализа выпадают осадки.

При заполнении секции концентрирования гранулой катионообменника (рис. 2б) водородные ионы поступают в нее через катионообменную мембрану и далее мигрируют через эквиполярный контакт к границе с анионообменной мембраной, где наиболее вероятно осадкообразование.

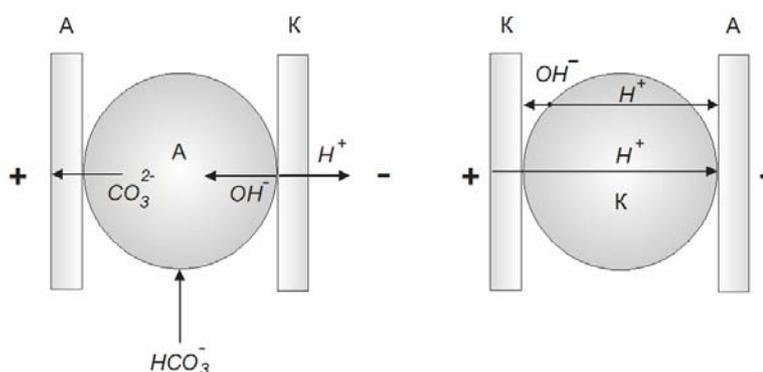


Рис. 2. Схема процессов, протекающих в секции обессоливания (а) и секции концентрирования (б). А – анионообменники в форме гранул или мембран, К – катионообменная мембрана

При реакции водородных ионов, векторно доставляемых в область гетерополярного контакта гранулы катионообменника и анионообменной мембраной, протекает реакция, которая приводит к связыванию карбонатных ионов в малодиссоциированную угольную кислоту, что резко понижает концентрацию осадкообразующих анионов карбоната



Как было показано в более ранней работе [3] гранула ионообменника во многом подобна в поле постоянного электрического тока мембранам. На ее экваторах образуются градиенты концентраций, но имеющие по разные стороны ориентации противоположные знаки, причем по мере приближения полярного угла к полюсам градиенты обращаются в нуль. На границах раствора с гранулой возникает предельный диффузионный ток, так же как и на границах раствора с мембраной, а при его превышении на межфазной поверхности гранул происходит необратимая диссоциация воды, которая становится дополнительным источником потока водородных ионов (рис. 2).

Рис. 3 показывает, что при таком заполнении секций удастся в секции концентрирования получить раствор с величиной рН, при которой не достигается произведение растворимости малорастворимых электролитов.

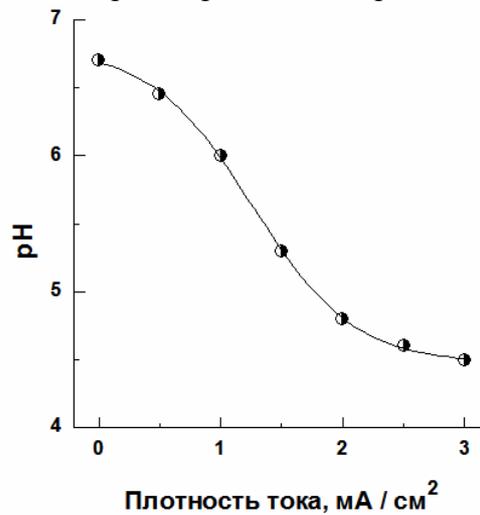


Рис. 3. Зависимость величины рН на выходе растворов из секций концентрирования от плотности тока при электролизе с заполнением межмембранного пространства гранулированными катионообменниками

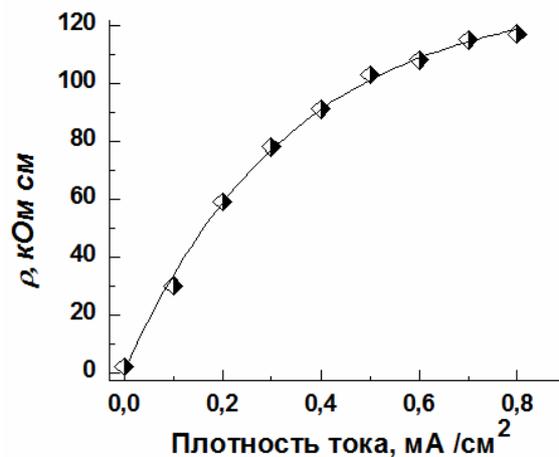


Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления обессоленной воды на первой ступени от плотности тока

При дальнейшем увеличении плотности тока на принимающей стороне анионообменной мембраны в секции концентрирования выпадал осадок. Можно сделать вывод, что на первой ступени деионизации можно без предварительного удаления кальция и магния можно получить воды по качеству близкую к дистилляту, однако энергозатраты при электродиализе много меньше, чем при дистилляции, так как при электродиализе удаляются ионные примеси к воде, а при дистилляции перегоняется основное вещество.

## Вторая ступень деионизации

Эксперименты были проведены при использовании в качестве исходной деионизованную воду, полученную электродиализом с монополярными спейсерами. Деионизация проводилась в электродиализаторе (рис.1). Первая серия экспериментов была проведена при заполнении секций обессоливания ионообменной сеткой, в которой были переплетены ленты из катионообменных и анионообменных композитов. Результаты деионизации при использовании ионообменных сеток показаны на рис. 5 (кривая 2). При плотности тока  $0.25 \text{ мА/см}^2$  было получено удельное электросопротивление выше  $2 \text{ Мом см}$ . При заполнении секций обессоливания катионообменными сетками, в щелях которых были помещены гранулы высокоосновного анионообменника АВ-17 (рис.5, кривая 1) уже при плотности тока  $0.1 \text{ мА/см}^2$  была получена деионизованная вода с удельным электросопротивлением  $3 \text{ МОм см}$ .

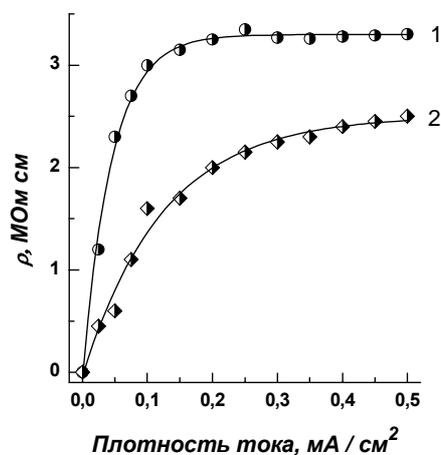


Рис. 5. Зависимость удельного электросопротивления деионизованной воды от плотности тока при электродиализе в заполнении секций деионизации катионообменными сетками и гранулами анионообменника (1) и смешанными катионообменными и анионообменными сетками (2)

При необходимости получения полностью деионизованной воды на третьей ступени должен использоваться электродиализ с засыпкой секций обессоливания смешанным слоем гранулированных катионообменников и анионообменников.

Обратим внимание на то, что наибольшая масса примесей поглощается на более ранних ступенях деионизации. В связи с наличием альтернативных методов оценки экологической целесообразности необходим количественный подход к проблеме. В. Эбелинг (1990) предложил в качестве показателя здоровой экологической системы принять соотношение  $\sigma \leq 0$ , в котором  $\sigma$  - произведение

удельного производства энтропии на абсолютную температуру. Так как любая экологическая система не обладает этим свойством, то следует признать в качестве критерия экологической целесообразности метода или технологии ту, которая соответствует условию  $\min \sigma$ . Величина удельного производства энтропии в теории Онсагера является билинейной функцией потоков и обобщенных термодинамических сил

$$\sigma(J, X) = \sum_{i=1}^f J_i X_i . \quad (3)$$

Для электродиализа можно ограничиться в первом приближении расчетом удельного производства энтропии, вызванного энергозатратами. Так как при пропускании постоянного электрического тока потоком является плотность тока  $i$ , а термодинамической силой, вызывающей поток является градиент электрического потенциала  $\varphi$ , то для одномерного процесса уравнение (6) получает вид

$$\sigma(J, X) = i (-\text{grad}_x \varphi) . \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что экологическая и экономическая целесообразность оценки методов совпадают, так как экологичность определяется энергозатратами. Таблица показывает расход электроэнергии на проведение деионизации на разных ступенях электродиализа. Парадокс глубокой очистки воды состоит в том, что при дистилляции выбросы в окружающую среду происходят не на месте использования аппарата, а при выработке электроэнергии. В связи с тем, что для дистилляции необходимо фазовое превращение воды в пар, то расходы электроэнергии особенно велики, что делает этот метод нецелесообразным как экономически, так и экологически. Обратный осмос для очистки воды в рулонных аппаратах не позволяет достичь высокого уровня. Более того, при обработке обратным осмосом маломинерализованной воды основной компонент (вода) должен пройти через мембрану. При электродиализе примеси переносятся через мембрану, поэтому все варианты этого метода более экономичны и экологичны.

#### Энергозатраты методов деионизации воды

Метод	$\rho. \text{кОм} \cdot \text{см}$		$\sigma, \text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{м}^{-3}$
	Исходная	Полученная	
Дистилляция	2	100	628.000
Обратный осмос	2	30	7.300
Первая ступень	2	110	1060
Вторая ступень деионизации	100	3000	49
Финишная ступень деионизации	1000	20.000	26

Среди вариантов электродиализа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами наименьшую экономичность и экологичность имеет наиболее распространенный на практике вариант с заполнением секций сетками из непроводящих полимерных сеток. Лучшие показатели имеет вариант с монополярными гранулами в межмембранном пространстве, который описан в главе 3. На второй и третьей ступенях электродиализа имеем меньшие концентрации исходного раствора, меньшие плотности тока и меньшие энергозатраты.

---

## Список литературы

1. Исаев Н.И., Шапошник В.А. Растворение малорастворимых электролитов электродиализом с ионообменными мембранами. В кн.: «Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука, 1968. - С. 256-261.

2. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. – 2008. - Т. 44, № 9 - С. 1155-1159.

3. В.А. Шапошник, М.Д. Малыхин, А.Р. Подобедов. Предельные диффузионные токи в системе раствор – гранула ионообменника // Химия и технология воды.- 1993.- Т. 15. № 2. - С. 104.

4. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Дробышева И.В., Исаев Н.И. Деминерализация воды электродиализом с применением межмембранной засыпки ионообменниками // Ж. прикл. химии. – 1973. – Т. 46. № 12. – С. 2659-2663.

---

**Кастючик Алексей Сергеевич** – аспирант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208932

**Шапошник Владимир Алексеевич** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, тел. (4732) 208932

**Kastuchik Alexey S.** – post graduate of analytical chemistry department, Voronezh State University, e-mail: [alexis@mail.ru](mailto:alexis@mail.ru)

**Shaposhnik Vladimir A.** - Dr.Sc., Professor of Analytical Chemistry Department, Voronezh State University, e-mail: [sh@sh.vrn.ru](mailto:sh@sh.vrn.ru)