

- TVG and KVG Types Modernization], *Energotekhnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2010, (6), pp. 70–76. (Rus.)
13. Sigal I.Ya., Nizhnik S.S. Zmenshennya utvorenniya oksidiv azotu retsirkulyatsiyu produktiv zgoryannya, *Tsukor Ukraini*, 1994, (3), pp. 14–16. (Ukr.)
 14. Zeldovich Ya.B., Sadovnikov P.Ya., Frank-Kamenetskiy D.A. Okisleniye azota pri gorenii [Formation of Nitric Oxide Following Combustion], Moscow, Leningrad : Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR, 1947, 145 p. (Rus.)
 15. Liu F., Guo H., Smallwood G.J. The Chemical Effect of CO₂ Replacement in Air on the Burning Velocity of CH₄ and H₂ Premixed Flames, *Combustion and Flame*, 2003, 133, pp. 495–497.
 16. Gurevich N.A. The chemical effect of CO₂ addition on methane burning velocity by Zel'dovich theory, *Energotekhnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2011, (5), pp. 3–10. (Rus.)
 17. Sigal I.Ya., Smikhula A.V., Marasin O.V., Kouts V.P., Dombrowska E.P., Kolchev V.O., Kerna-zhytska E.S. [Experimental research of a biogas as a fuel for boilers], *Energotekhnologii i resursosberezhenie [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2013, (5), pp. 26–32. (Rus.)
 18. Sigal I.Ya., Kosinov O.I., Duboshiy O.M., Nizhnik S.S. Povysheniye effektivnosti metodov snizheniya obrazovaniya oksidov azota v topkakh kotlov, *Teplenergetika*, 1986, (7), pp. 6–9. (Rus.)

Received July 20, 2016

УДК 544.726:66.087.97:66.065.31:66.935.5

Мовчанюк О.М., канд. техн. наук, **Гомеля Н.Д.**, докт. техн. наук, проф.
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», Киев
 просп. Победы, 37, 03056 Киев, Украина, e-mail: movchaniukom@gmail.comet

Гетерогенные ионообменные целлюлозные мембраны для электродиализа

Разработан новый способ получения целлюлозных гетерогенных ионообменных мембран для электродиализа с целью обессоливания морских и солоноватых вод, а также для безреагентной переработки техногенных отходов в виде слабых растворов солей с одновременной регенерацией кислот и щелочей и с возвращением их в технологический процесс. Исследовано влияние композиции полученных мембран на их электро-транспортные характеристики. Произведен сравнительный анализ электропроводности и селективности мембран с серийными ионообменными мембранами МК-40 и МА-41. Показано, что изготовленные образцы мембран имеют достаточно высокую электропроводность, которая в некоторых случаях выше, чем у серийных мембран МК-40 и МА-41. Установлено, что селективность новых мембран не ниже, чем у серийных ионообменных мембран. Полученные мембраны близки по эффективности к серийным при опреснении раствора сульфата натрия. *Бібл. 8, рис. 6, табл. 3.*

Ключевые слова: мембрана, целлюлоза, катионит КУ-2-8, анионит АВ-17-8, электродиализ, раствор сульфата натрия, электропроводность, селективность по переносу противоионов.

В настоящее время в различных сферах широко используются такие мембранные процессы первого поколения, как электродиализ, ультра- и нанофильтрация, обратный осмос [1]. Электродиализ может использоваться для очистки воды от растворимых солей, концентрирования растворов солей, а также для электрохимической регенерации отработанных соляно- и сернокислых травильных растворов. Например, в некоторых производствах в качестве технологических растворов используют серную кислоту и гидроксид натрия. В результате образуются

отработанные растворы, содержащие сульфат натрия, которые считаются малотоксичными и сбрасываются в сточные воды.

Экологические проблемы, связанные с образованием и сбросом отработанных растворов, содержащих сульфат натрия, можно было бы решить с помощью переработки таких растворов электродиализом с получением в результате серной кислоты и гидроксида натрия такой чистоты и концентрации, которая позволяла бы вернуть их в технологический процесс [2].

Главное преимущество электродиализа с ионитовыми мембранами заключается в том, что все ионы, удаленные из камер обессоливания (диализата), не должны обязательно выделяться на электродах, а могут собираться в камеры концентрирования. Эта идея лежит в основе многокамерного электродиализатора. 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. Таким образом, исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита двумя потоками концентрата, омывающими мембранную ячейку с исходным раствором, причем перешедшие через мембраны ионы остаются в концентрате [3].

В гетерогенных мембранах, предназначенных для электродиализа, отсутствует сплошная фаза ионообменного компонента; перенос ионов осуществляется через контакты между частицами ионита, либо через раствор, присутствующий между частицами, либо обусловлен двумя этими факторами. Известны следующие способы введения частиц ионообменной смолы в связующее вещество [3]: 1) сухое связующее вещество и ионообменный материал в порошковой форме смешиваются и спрессовываются в листы при определенных значениях давления и температуры; 2) из частиц смолы при определенном давлении и температуре получают брикеты, затем в брикет вводится неполностью полимеризованное связующее в жидком виде, которое окончательно полимеризуется внутри брикета, а избыток связующего с поверхности удаляется шлифованием; 3) связующее переводится в полужидкое пластическое состояние в подогреваемом смесительном барабане, куда затем добавляются частицы ионообменной смолы, и после тщательного перемешивания смесь пропускается через валки; 4) связующее переводится в полужидкое пластическое состояние введением пластификатора и замешиванием при определенной температуре, затем добавляются частицы ионообменной смолы, и после получения однородной смеси вся масса спрессовывается в виде листов, а пластификатор впоследствии удаляется испарением; 5) тонкоизмельченная ионообменная смола диспергируется в связующем, растворенном в легко испаряемом растворителе, и эта смесь отливается затем на армирующую ткань для получения мембраны.

Независимо от выбранного метода получения мембраны ионообменный компонент уже в начале процесса находится в нерастворимом в воде состоянии, связующее 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. Электрическое сопротивление таких мембран является относительно большим, а их механическая прочность относительно мала, особенно при высоких степенях набухания. Анионообменные мембраны имеют положительно заряженные группы, присоединенные к полимеру. Такими группами могут быть четвертичные соли аммония. Катионообменные мембраны содержат отрицательно заряженные группы, прежде всего сульфато- или карбонильные. Например, в результате сополимеризации стирола и дивинилбензола возникает сшитый сополимер, в который можно ввести катионо- или анионообменные группы.

К ионообменным мембранам предъявляются два требования: высокая электропроводность и высокая проницаемость ионов. Электропроводность можно увеличить при увеличении концентрации заряженных групп, однако при этом полиэлектролит может обнаружить тенденцию к сильному набуханию. В связи с этим такие материалы должны быть сшитыми, причем сорбция ионов определяется и степенью сшивания, и плотностью заряда. Таким образом, в зависимости от мембранного материала коэффициенты диффузии ионов в мембранах могут варьироваться от 10^{-6} см²/с в случае сильно набухающих систем до 10^{-10} см²/с в сильно сшитых полимерах. Мембраны, предназначенные для электродиализа, должны обладать высокой селективностью, электропроводностью, механической прочностью, умеренной степенью набухания. Электрическое сопротивление на единицу поверхности мембран обычно составляет 2–10 Ом·см², плотность заряда — около 1–2 мэкв/г сухого полимера [4].

Эффективность работы ионообменной мембраны в электродиализе определяется ее электрическими свойствами, которые зависят от структурной организации синтетического полимера. Макромолекулярная архитектура мембран должна представлять прочный полимерный каркас, несущий на себе крепко пришитые заряженные группы. Изготовить такой материал нелегко.

Известна технология получения гетерогенных ионообменных мембран, которая основана на использовании мелкодисперсного катионита, полученного при сульфировании стирола и дивинилбензола (КУ-2-8), и мелкодисперсного анионита, полученного при аминировании хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (АВ-17-8), с формованием с использованием полиэтилена как композитного материала. Для этого гранулированные смолы кондиционируются, после чего измельчаются при столкновениях частиц во встречных потоках, создаваемых сжатым воздухом. Измельченные ионообменники смешиваются с порошком мелкодисперсного полиэтилена и с антиоксидантами.

Для приготовления серийной катионообменной мембраны МК-40 готовится смесь из 65 % сильнокислотного сульфокатионообменника, получаемого сульфированием стирола и дивинилбензола. Серийная анионообменная мембрана МА-41 на 65 % состоит из высокоосновного анионообменника, полученного хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием триметиламином. Этот анионообменник имеет только один вид ионогенных групп – бензилтриметиламмоний.

Листы ионообменника с композитным материалом (полиэтиленом) прессуются с армирующей тканью из нейлона или капрона при давлении 25,0–29,5 МПа и температуре 140 °С в листы размером 1350–450 мм и толщиной не менее 0,3 мм. Размер частиц ионита обычно не превышает 100 мкм. Чтобы получить мембраны с высокой электропроводностью, необходимо иметь высокое содержание (более 65 %) ионообменной смолы. Однако при увеличении содержания смолы значительно ухудшается механическая прочность мембран. В связи с этим распределение и концентрация ионита должны быть такими, чтобы мембраны не разрушались, не ломались и не коробились при набухании [3]. Особенность гетерогенных мембран, полученных по описанной технологии, заключается в высокой механической прочности и обратимости физико-химических свойств после вынужденного высыхания при эксплуатации. Недостатками этого способа являются сложность изготовления и регулирования толщины мембран, придание достаточно высокой гидрофобности мембранам, что ограничивает их электропроводность. Использование армирующих тканей еще больше усложняет технологию.

Статистический анализ степеней набухания мембран МК-40 и МА-41 по длине и ширине

листа для мембран разной толщины показал отсутствие между ними значимых различий. Принципиально отличаются величины степеней набухания по толщине и длине. У катионообменной мембраны это отличие было более чем в 3 раза. Анионообменная мембрана имеет степень набухания по толщине в 2 раза большую, чем по длине. Причиной различия набухания по толщине и длине является малая величина набухания армирующей ткани, которая удерживает мембрану. Набухание и по длине, и по толщине заканчивается за 20 мин [5].

В настоящей работе был применен новый способ изготовления гетерогенных ионообменных мембран, согласно которому полотно мембраны формируется в виде целлюлозного полотна в результате фильтрования на сетке формирующего устройства, из водной суспензии, содержащей целлюлозные волокна, катионит или анионит (в качестве добавок), а также связующую гидрофобизирующую смесь для удержания ионита [6]. Такой способ является более простым и надежным, дает возможность получить образцы различной толщины и заданной механической прочности, электропроводность которых обеспечивается мелкодисперсным катионитом или анионитом за счет переноса катионов или анионов.

Цель работы – получение и изучение комплекса электротранспортных свойств гетерогенных ионообменных целлюлозных мембран, а также сравнение их со свойствами серийных мембран МА-41 и МК-40.

Ионообменные мембраны получали при использовании целлюлозы со степенью помола 73 и 88° ШР, измельченного порошка катионита КУ-2-8, измельченного порошка анионита АВ-17-8, клея LPM-1,7/4, аммонийной соли и раствора глинозема $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Используемая аммонийная соль – вещество, способное соединяться с макромолекулами целлюлозы. Образцы мембран формовали на листоотливном аппарате по методике, приведенной в [6]. Некоторые образцы подвергали каландрированию. Композиция и характеристики мембран приведены в табл.1.

Электротранспортные свойства мембран определяли путем измерения электросопротивления, числа переноса ионов, оценки параметров вольтамперной характеристики. Анализ зависимости проводящих свойств мембран от различных факторов полезен не только как источник прямой информации, необходимой для практического применения мембран. Этот анализ позволяет также проверять структурно-ки-

Таблица 1. Композиция и свойства мембран

Шифр мембраны	Ионообменник	Целлюлоза : ионообменник, % (мас.)	Расход клея, % от абс. сух. волокна целлю- лозы	Масса 1 м ² , г	Толщина, мм	Плотность, г/см ³
K1	KУ-2-8	50 : 50	50	323	0,82	0,39
A2	AB-17-8	50 : 50	50	334	0,92	0,36
K3	KУ-2-8	50 : 50	50	356	0,78	0,46
K4	KУ-2-8	50 : 50	50	510	1,10	0,46
K5	KУ-2-8	50 : 50	50	373	0,79	0,47
A6	ЧАС	67 : 33	10	468	0,48	0,98
A7	ЧАС	67 : 33	10	424	0,54	0,79
A8	ЧАС	57 : 43	10	296	0,37	0,80
A9	ЧАС	77 : 23	10	369	0,42	0,88
МА-41	AB-17-8	–	–	–	0,48	–
МК-40	KУ-2-8	–	–	–	0,57	–

Примечание. ЧАС – четвертичная аммонийная соль.

нетические модели мембран и находить таким образом ответ на вопрос о причинах и механизме того или иного явления.

В работе определялась электропроводность мембран в поперечном направлении разностным методом. Для нахождения сопротивления мембраны (R_m) измерялось сопротивление ячейки (R_1) с мембраной, находящейся в равновесном растворе, сопротивление которого равно R_s , и сопротивление ячейки с этим же раствором, но без мембраны (R_2). Разность этих двух измерений дает сопротивление мембраны и позволяет исключить вклад переходных сопротивлений границ электрод – раствор (R_{e-s}) [7]:

$$R_1 = R_{e-s} + R_s + R_m;$$

$$R_2 = R_{e-s} + R_s;$$

$$R_1 - R_2 = R_m.$$

Селективность мембраны, понимаемая в широком смысле как способность избирательно пропускать через себя ионы определенного сорта, является важнейшей ее функцией, определяющей применение мембран в технологии. В работе определялась селективность по отношению к ионам определенного знака заряда (перенос противоионов). Количественно селективность связывается с числами переноса ионов через мембрану.

Определение величин потоков ионов через мембрану осуществляли по методу Гитторфа путем измерения изменения количества вещества (Δn) в замкнутой камере, разделяемой исследуемой мембраной, после пропускания известного количества электричества (q) [7]. При этом соблюдались условия отсутствия в мембране градиентов концентрации и давления. Уменьшить разность концентраций удавалось за счет применения замкнутых объемов раство-

ра по обеим сторонам мембраны двухкамерного электролизера.

Для определения электропроводности и селективности мембран и модельного раствора использовали двухкамерную ячейку, схема подключения которой приведена на рис.1.

Площадь анода, катода и мембраны составляла по 11 см², расстояние между электродами – 6 см. Объемы катодной и анодной камер – по 0,15 дм³. При определении электропроводности мембраны использовали раствор сульфата натрия концентрацией 20 г/дм³, которым заполнялись обе камеры; электроды выполнены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т. При этом определяли зависимость силы тока от напряжения. В установке использовали переменный ток. Напряжение устанавливали с помощью латерного трансформатора в диапазоне от 1 до 10 В с шагом 1 В, фиксируя при этом значение силы тока. Вначале определяли зависимость силы тока от напряжения в растворе без мембра-

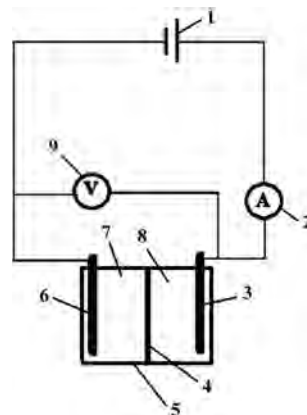


Рис.1. Схема установки с двухкамерным электролизером: 1 – источник тока; 2 – амперметр; 3 – катод; 4 – мембрана; 5 – двухкамерный электролизер; 6 – анод; 7 – анодная камера; 8 – катодная камера; 9 – вольтметр.

ны, затем в таких же условиях, но с использованием мембран. Кроме изготовленных мембран, для сравнения испытывали катионную мембрану МК-40 и анионную мембрану МА-41. Из полученных зависимостей рассчитывали среднее значение сопротивления электролита без мембраны и в присутствии мембраны. Мембраны использовали после предварительного набухания в дистиллированной воде в течение 1 сут (иногда 2 ч или 7 сут). Сопротивление мембраны рассчитывали как разность сопротивления системы с мембраной и без нее. Удельное сопротивление ρ (Ом·см) рассчитывали по формуле:

$$\rho = R \cdot S / L, \quad (1)$$

где R — сопротивление мембраны, рассчитанное как разница между средним сопротивлением электролита в измерительной ячейке, разделенной мембраной, и средним сопротивлением электролита без мембраны, Ом; S — площадь мембраны, $S = 11 \text{ см}^2$; L — толщина мембраны, см.

Удельная электропроводность мембраны κ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и селективность мембраны P рассчитывали по формулам:

$$\kappa = 1 / \rho; \quad (2)$$

$$P = (\bar{t}_g - t_g) / (1 - t_g), \quad (3)$$

где \bar{t}_g — число переноса противоположноимов в системе с мембраной; t_g — число переноса в системе без мембраны.

В данном случае при использовании катионообменных мембран (МК-40, К1, К3–К5) противоположноими в растворе сульфата натрия были катионы натрия. При испытании анионообменных мембран (МА-41, А2, А6–А8) противоположноими были сульфат-анионы. В системе без мембран числа переноса ионов натрия и сульфат-анионов были взяты из справочника. Числа переноса в системах с мембраной определяли методом Гитторфа [8]:

$$\bar{t}_g = Q_i / Q_T, \quad (4)$$

где Q_i — число эквивалентов перенесенных ионов через мембрану; Q_T — теоретически рассчитанное число эквивалентов перенесенных ионов:

$$Q_T = I \cdot t / F, \quad (5)$$

где F — постоянная Фарадея; I — сила тока, А; t — время электролиза, ч.

Определение чисел переноса также осуществляли в двухкамерной ячейке (см. рис.1), но

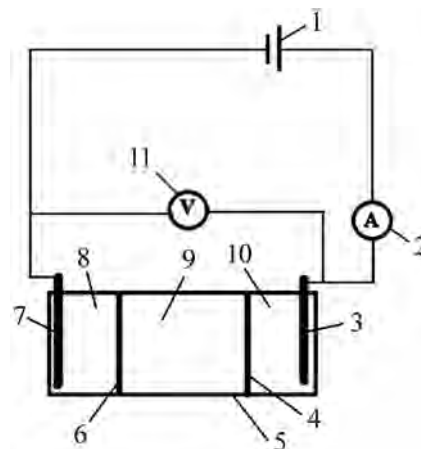


Рис.2. Схема установки с трехкамерным электролизером: 1 — источник тока; 2 — амперметр; 3 — катод; 4 — катионообменная мембрана; 5 — трехкамерный электролизер; 6 — анионообменная мембрана; 7 — анод; 8 — анодная камера; 9 — камера диализата; 10 — катодная камера; 11 — вольтметр.

при этом использовали титановый анод, покрытый оксидом рутения, и источник постоянного тока. Ток в системе изменяли от 0,1 до 0,5 А шагом 0,1 А, время электролиза — 10 мин при каждом значении силы тока. При этом контролировали изменения кислотности в анодной и щелочности в катодной области. Кислотность эквивалентна концентрации перенесенных через мембрану сульфат-анионов в случае анионообменной мембраны, щелочность эквивалентна концентрации перенесенных ионов натрия через катионообменную мембрану. Числа переноса ионов определяли как средние значения рассчитанных величин при каждой силе тока.

Для оценки эффективности полученных мембран по обессоливанию водных растворов использовали трехкамерную ячейку, разделенную катионообменной и анионообменной мембранами (рис.2). Катод — нержавеющая сталь, анод — титановая пластина, покрытая оксидом рутения. В центральной камере находился раствор Na_2SO_4 концентрацией 20 г/дм^3 , в катодной камере — $0,053 \text{ Н}$ раствор NaOH , в анодной — $0,041 \text{ Н}$ раствор H_2SO_4 . Объемы катодной и анодной камер — по 150 дм^3 , центральной камеры — 300 дм^3 . Электродиализ проводили при силе тока $0,5 \text{ А}$, контролируя щелочность в катодной и кислотность в анодной камере через каждые 30 мин в течение 3 ч. Кроме мембран МК-40 и МА-41, использовали мембраны К1 и А2 после набухания в течение 1 сут.

Анализ полученных результатов

Наиболее важными электрохимическими характеристиками ионообменных мембран являются электропроводность и селективность.

Именно они определяют эффективность процессов электролиза и уровень энергозатрат.

Электропроводность полученных мембран определяли в двухкамерной ячейке, заполненной раствором сульфата натрия концентрацией 20 г/дм^3 без мембраны и при разделении электролита на две части ионообменными мембранами. Для сравнения использовали серийные мембраны МК-40 и МА-41. Как видно из рис.3 и 4, зависимость силы тока от напряжения в диапазоне 1–10 В имеет почти линейный характер. Некоторые отклонения от линейной зависимости, возможно, обусловлены отсутствием термостатирования, хотя все мембраны исследованы при одинаковой температуре.

Из приведенных зависимостей определяли средние значения сопротивления растворов и растворов, разделенных мембранами. Сопротивления мембран определяли как разность между сопротивлением раствора, разделенного мембраной, и раствора без мембраны. Рассчитанные значения удельного сопротивления и электропроводности мембран приведены в табл.2. Из нее видно, что мембраны А2, К3, К4, К5, А6, А7 имеют электропроводность, близкую к электропроводности мембран МА-41 и МК-40. Мембраны К1, А8 и А9 имели электропроводность на порядок выше, чем упомянутые выше мем-

браны. Вероятно, это обусловлено тем, что при изготовлении мембран К1, А8 и А9 не использовали глинозем для нейтрализации щелочной среды, которая образуется при добавлении клея ЛРМ-1,7/4. При этом проклейка происходит менее эффективно, что обуславливает большую электропроводность мембран за счет более высокой гидрофильности.

Анионообменные мембраны А2, А6 и А7, полученные также без использования глинозема, имели электропроводность на уровне серийных мембран и мембран К3, К4, К5. Вероятно, в случае мембраны А2 электропроводность снизилась по сравнению с мембраной К1, за счет каландрирования, которое привело к уплотнению мембраны. Свойства анионообменных мембран А6 и А7 обусловлены включением в композицию катионированной целлюлозы. Вероятно, при расходе 50 % четвертичной аммонийной соли, которая использовалась для аминирования целлюлозы, получали достаточно плотные материалы с невысоким набуханием в воде. При этом мембрана А7, полученная с использованием целлюлозы со степенью помола 73° ШР , была более электропроводной за счет большей пористости. Увеличение расхода аммонийной соли до 75 % или снижение его до 30 % приводят к одинаковому результату: значительному

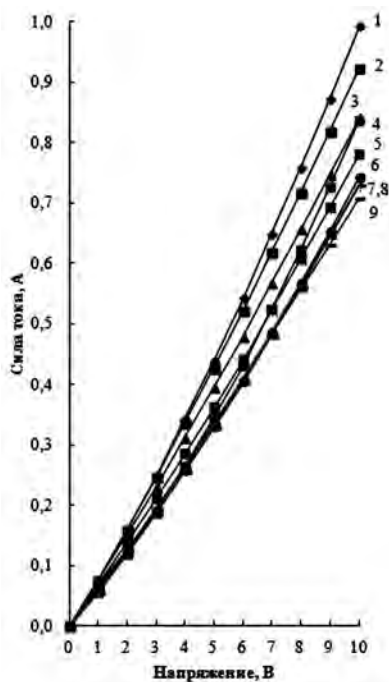


Рис.3. Зависимость силы тока от напряжения в растворе сульфата натрия без мембран и при их использовании в двухкамерном электролизере: 1 – без мембраны; 2, 3 – К1 и К3 (после набухания 2 ч); 4, 5 – МК-40 и К3 (после набухания 1 сут); 6 – К4 (после набухания 2 ч); 7 – К4 (после набухания 5 сут); 8, 9 – А2 и МА-41 (после набухания 1 сут).

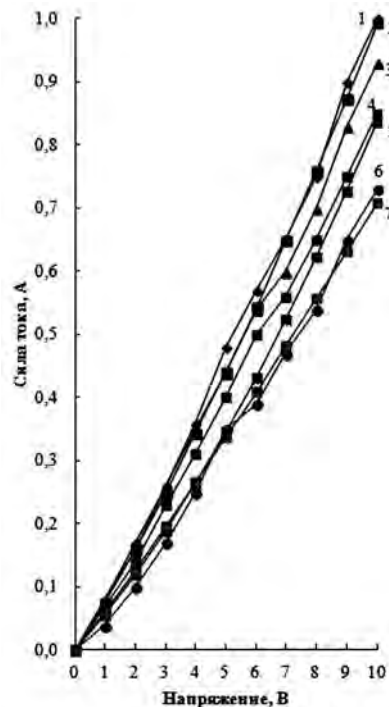


Рис.4. Зависимость силы тока от напряжения в растворе сульфата натрия без мембран и при их использовании в двухкамерном электролизере после набухания в течение 1 сут: 1 – А9; 2 – без мембраны; 3 – А8; 4 – А7; 5 – МК-40; 6 – А6; 7 – МА-41.

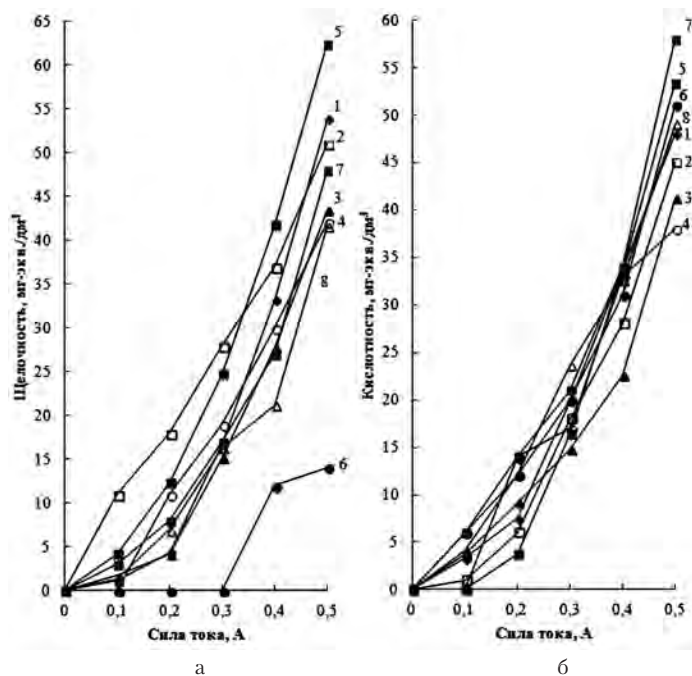


Рис.5. Зависимости щелочности в катодной области (а) и кислотности в анодной области (б) двухкамерного электролизера от силы тока при времени электролиза раствора сульфата натрия 10 мин, использовании катионообменных мембран МК-40 (1), К1 (2, 3), К3 (4, 5), К4 (6, 7), К5 (8) при предварительном набухании мембран в течение 2 ч (4, 6), 1 сут (1, 2, 5, 8), 7 сут (3, 7).

увеличению электропроводности мембраны, вероятно, за счет увеличения ее пористости при недостаточном катионировании целлюлозы или при избыточном катионировании, которое приводит к перезарядке волокна.

Интересные результаты получены при определении селективности полученных мембран. Проблема в том, что мембраны, полученные методом фильтрования из суспензии волокнистых материалов, имеют достаточно высокую пористость и могут пропускать воду или растворы солей. В этом случае они могут иметь высокую электропроводность при низкой селективности. Однако использование клея LPM-1,7/4 в композиции мембраны позволяет получить такую структуру материала, которая обеспечивает высокую электропроводность при высокой селективности, а также влагостойкости мембраны. Как видно из рис.5, 6 и табл.2, практически все полученные анионообменные мембраны (А2, А6–А9) имели большую селективность, чем серийная МА-41. Лучшей была мембрана А2, селективность которой

достигала 0,92. Среди мембран, полученных из катионированной целлюлозы, наибольшую селективность имела мембрана А7, которая к тому же имела достаточно высокую электропроводность.

Числа переноса и селективность мембран в данном случае определяли по изменению концентрации серной кислоты в анодной области или щелочи в катодной области и теоретически рассчитанных их количеств по данным, приведенным на рис.5 и 6 [8].

Из катионообменных мембран лучшей была трехслойная мембрана К4, которая имела лучшие показатели по сравнению с серийной мембраной МК-40 по электропроводности и по селективности. При этом лучшие показатели были получены при предварительном набухании мембраны в течение 1 сут. При замачивании в течение 2 ч из-за недостаточного набухания ее селективность была очень низкой. Выдерживание в воде в течение 7 сут не привело к улучшению результатов. Однослойная мембрана

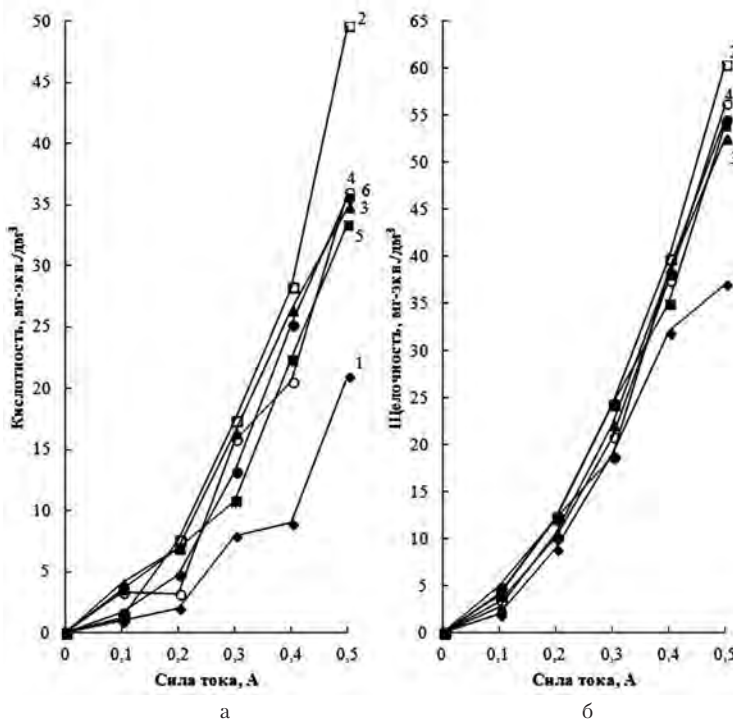


Рис.6. Зависимости кислотности в анодной области (а) и щелочности в катодной области (б) двухкамерного электролизера от силы тока при времени электролиза раствора сульфата натрия 10 мин, использовании анионообменных мембран МА-41 (1), А2 (2), А6 (3), А7 (4), А8 (5), А9 (6) при предварительном набухании в течение 1 сут.

Таблица 2. Электрохимические характеристики ионообменных мембран

Шифр мембраны	Удельное сопротивление ρ , Ом·см			Удельная электропроводность κ , $\times 10^4$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$			Число переноса противоионов τ_g			Селективность, Р		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
МА-41	–	449,2	–	–	22,3	–	–	0,83	–	–	0,52	–
МК-40	–	634,9	–	–	15,8	–	0,88	0,95	–	0,81	0,92	–
К1	–	44,1	31,8	–	221,8	314,0	0,87	0,70	–	0,79	0,51	–
А2	–	380,2	378,9	–	26,3	26,4	–	0,97	–	–	0,92	–
К3	116,9	182,2	–	59,9	54,9	–	0,68	–	–	0,48	–	–
К4	–	313,9	376,3	31,9	–	26,5	0,52	0,99	0,95	0,22	0,98	0,84
К5	–	310,6	–	–	32,2	–	–	0,73	–	–	0,56	–
А6	–	816,3	–	–	12,3	–	–	0,85	–	–	0,59	–
А7	–	171,6	–	–	58,3	–	–	0,90	–	–	0,73	–
А8	–	14,8	–	–	675,6	–	–	0,87	–	–	0,65	–
А9	–	14,9	–	–	671,1	–	–	0,88	–	–	0,68	–

Примечание. I, II, III – продолжительность набухания мембран 2 ч, 1 сут и 7 сут соответственно.

Таблица 3. Эффективность очистки воды от сульфата натрия ($c = 20$ г/дм 3) в трехкамерном электролизере при использовании пар мембран МК-40/МА-41 и К1/А2

Общее время, мин	Катодная камера			Анодная камера		
	Концентрация, мг-экв/дм 3	Количество перенесенного вещества, мг-экв	Выход по току, %	Концентрация, мг-экв/дм 3	Количество перенесенного вещества, мг-экв	Выход по току, %
Код пары мембран МК-40 / МА-41						
0	53,09	–/–	–	48	–/–	–
30	58,62	0,28/0,61	45,9	53	0,25/0,61	41,0
60	65,25	0,33/0,61	54,1	59	0,50/0,61	82,0
90	76,31	0,55/0,61	90,2	69	0,30/0,61	49,2
120	78,31	0,10/0,61	16,4	71	0,20/0,61	32,8
150	85,16	0,34/0,61	55,7	77	1,20/0,61	196,7
180	94,10	0,45/0,61	73,8	85	0,30/0,61	49,2
Итого	–	2,05/3,64	56,3	–	2,75/3,64	75,5
Код пары мембран К1 / А2						
0	57	–/–	–	56,4	–/–	–
30	134	11,55/9,33	123,8	95,12	5,80/9,33	62,2
60	182	7,20/9,33	77,2	144,87	7,46/9,33	79,9
90	214	4,80/9,33	51,4	186,9	6,30/9,33	67,5
120	227	1,95/9,33	20,9	232,26	6,80/9,33	72,9
Итого	–	25,5/37,32	68,3	–	26,38/37,32	70,7

Примечание. Для колонок 3 и 6 в числителе – фактическое, в знаменателе – теоретическое значение.

К1 имела высокую селективность после набухания в течение 2 ч.

Об эффективности работы полученных мембран при деминерализации водных солевых растворов можно судить по результатам, приведенным в табл.3. Из нее видно, что при использовании серийных мембран был достигнут выход по току по ионам натрия около 56 %, по сульфат-анионам – 76 %. В случае мембран К1 и А2 выход по току при переносе ионов натрия достигал 68 %, по сульфат-анионам – 71 %. Это свидетельствует о том, что мембраны, по-

лученные новым способом, близки по своим характеристикам к серийным мембранам.

Выводы

Разработан новый способ получения гетерогенных ионообменных мембран, основанный на обезвоживании разбавленной волокнистой суспензии методом фильтрации на сетке формирующего устройства. При этом волокнистая суспензия содержит целлюлозу, клей, ионообменный материал, раствор глинозема.

Показано, що все отримані по новому способу мембрани мають достатньо високу електропровідність, яка в деяких випадках вище, ніж у серійних іонообмінних мембран МК-40 і МА-41, що обумовлено високою гидрофильністю як іонообмінних матеріалів, так і основного матеріалу мембрани — целюлози.

Установлено, що деякі отримані мембрани мають селективність на рівні і вище серійних мембран. Ефективність нових мембран при опресненні розчину сульфату натрію близька до серійним мембранам.

Список літератури

1. Гончарук В.В., Мамченко А.В., Клименко Н.А. Перспективи розвитку фундаментальних і прикладних досліджень в області фізики, хімії і біології води. — Київ : Наук. думка, 2011. — 407 с.
2. Писарська Б., Дылевски Р. Аналіз умов отримання H_2SO_4 і $NaOH$ із розчинів сульфату натрію методом електродіалізу // Журн. приклад. хімії — 2005. — Т. 78, вип. 8. — С. 1311–1316.
3. Горячий Н.В. Электромембранные процессы : Учеб. пособие. — М. : Рос. хим.-технол. ун-т, 2007. — [Електронний ресурс]. — http://www.membrane.msk.ru/books/?id_b=14
4. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. — М. : Мир, 1999.
5. Козадерова О.А., Шапошник В.А., Резников А.А., Гаршина Т.И. Физико-химические характеристики опытной партии гетерогенных ионообменных мембран // Критические технологии. Мембраны. — 2008. — № 1. — С. 3–8.
6. Пат. на корис. модель 106565 Укр., МПК В 01 D 61/00, В 01 D 67/00. Спосіб отримання гетерогенних іонообмінних мембран / О.М.Мовчанюк, М.Д.Гомеля, А.В.Семенюк. — Опубл. 25.04.16, Бюл. № 8.
7. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. — М. : Наука, 1996. — 392 с.
8. Антропов М.И. Теоретична електрохімія. — Київ : Либідь, 1993. — 544 с.

Поступила в редакцію 20.07.16

Мовчанюк О.М., канд. техн. наук,
Гомеля М.Д., докт. техн. наук, проф.
 Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ
 просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: movchaniukom@gmail.com

Гетерогенні іонообмінні целюлозні мембрани для електродіалізу

Розроблено новий спосіб отримання целюлозних гетерогенних іонообмінних мембран для електродіалізу з метою знесолення морських та солонуватих вод, а також для безреагентного перероблення техногенних відходів у вигляді слабких розчинів солей з одночасною регенерацією кислот та лугів та з поверненням їх у технологічний процес. Досліджено вплив композиції отриманих мембран на їх електротранспортні характеристики. Зроблено порівняльний аналіз електропровідності та селективності мембран з серійними іонообмінними мембранами МК-40 та МА-41. Показано, що виготовлені зразки мембран мають досить високу електропровідність, яка в деяких випадках вище, ніж у серійних мембран МК-40 та МА-41. Встановлено, що селективність нових мембран не нижче, ніж у серійних іонообмінних мембран. Отримані мембрани близькі за ефективністю до серійних під час опреснення розчину сульфату натрію. *Бібл. 8, рис. 6, табл. 3.*

Ключові слова: мембрана, целюлоза, катіоніт КУ-2-8, аніоніт АВ-17-8, електродіаліз, розчин сульфату натрію, електропровідність, селективність по перенесенню протионів.

Movchaniuk O.M., Candidate of Technical Sciences,
Gomelya N.D., Doctor of Technical Sciences, Professor
National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute», Kiev
37, Peremohy Ave., 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: movchaniukom@gmail.com

Heterogeneous Ion-Exchange Cellulose Membranes for Electrodialysis

A new method of obtaining cellulose heterogeneous ion exchange membranes was designed for an electrodialysis with the purpose of desalting of salt and brackish waters, and also for the reagentless processing of technogenic waste as weak solutions of salts with the simultaneous regeneration of acids and lyes and returning them into technological process. Influence of composition of the obtained membranes on their electrotransport characteristics was investigated. A comparative analysis of the electrical conductivity and selectivity of membranes with serial ion exchange membranes MK-40 and MA-41 was produced. It was shown that membranes samples have sufficiently high conductivity, which in some cases is higher than at the serial membranes MK-40 and MA-41. It was found that the selectivity of the new membranes is not lower than at serial ion exchange membranes. Efficiency of obtained membranes is near to serial at desalination of solution of natrium sulfate. *Bibl. 8, Fig. 6, Tab. 3.*

Key words: membrane, cellulose, cationite KU-2-8, anionite AV-17-8, electrodialysis, solution of natrium sulfate, conductivity, selectivity on the transfer of counter.

References

1. Goncharuk V.V., Mamchenko A.V., Klimenko N.A. [Prospects for the development of basic and applied research in physics, chemistry and biology of water], Kiev : Naukova dumka, 2011, 407 p. (Rus.)
2. Pisarska B. Dylevski R. [Analysis of terms of receipt of H₂SO₄ and NaOH from solutions of sulfate of natrium the method of electrodialysis], *Zhurnal prikladnoj himii*, 2005, 78, Iss. 8, pp. 1311–1316. (Rus.)
3. Gorjachij N.V. [Electro-membrane processes], Moscow : Rossijskij himiko-tehnologicheskij universitet, 2007. — Access mode: http://www.membrane.msk.ru/books/?id_b=14. (Rus.)
4. Mulder M. [Introduction to membrane technology], Moscow : Mir, 1999, pp. 370–375. (Rus.)
5. Kozaderova O.A., Shaposhnik V.A., Reznikov A.A., Garshina T.I. [Physical and chemical descriptions of an experience party of heterogeneous ion-exchanging membranes], *Kriticheskie tehnologii. Membrany*, 2008, (1), pp. 3–8. (Rus.)
6. Patent Ukraïny na korysnu model' 106565, MPK B 01 D 61/00, B 01 D 67/00. Sposib otrymmannya geterogennyh ionoobminnyh membran, O.M.Movchanjuk, M.D.Gomelja, A.V.Semenjuk, u201511621; zajavl. 24.11.15. — Publ. 25.04.16, Bull. 8. (Ukr.)
7. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. [A transfer of ions in membranes], Moscow : Nauka, 1996, 392 p. (Rus.)
8. Antropov M.I. [Theoretical electrochemistry], Kiev : Lybid, 1993, 544 p. (Ukr.)

Received July 20, 2016