

Дзязько Ю. С, Атаманюк В. Ю., Беляков В. М.,
Стефаник М. В., Каздобін К. О.

ПЕРЕНОС ІОНІВ КРІЗЬ НЕОРГАНІЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МЕМБРАНИ

Показано можливість використання неорганічних композиційних мембран, які містять іонообмінний компонент – гідратований оксид цирконію(IV), введений у керамічну матрицю для електродіалізного знесолення слабоконцентрованих розчинів, що містять іони Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- та SO_4^{2-} . Теоретично оцінено величини граничних струмів як для катіонів, так і для аніонів. У випадках, коли струм не досягав граничних величин, ступінь знесолення оцінювався за зміною питомої електропровідності розчину. Визначено, що вихід за струмом для процесу електродіалізного знесолення за цих умов становить 68–70 %.

Ключові слова: керамічна мембрана, електродеіонізація, електродіаліз, знесолення.

Вступ

Україна належить до країн із обмеженими запасами питної води. Вона має один із найнижчих показників у Європі щодо забезпечення прісною водою у розрахунку на душу населення. У країні з кожним роком збільшуються обсяги не тільки забруднених, а й солоних та солонуватих підземних і поверхневих вод. У зв'язку з цим поліпшення якості питних вод є життєво важливою потребою для України.

В останні десятиліття значну увагу почали приділяти мембранним методам очистки та опріснення природних і морських вод. Чільне місце в покращенні якості питної води поряд зі зворотним осмосом, нанофільтруванням та мембранною дистиляцією посідає електродіаліз [1–4]. Електродіалізне опріснення найбільш ефективне при вмісті солей у воді 1–10 г/л. Для електродіалізу використовуються, як правило, іонообмінні мембрани на основі органічних полімерів. На жаль, у процесі очищення на поверхні таких мембран концентруються малорозчинні речовини органічного походження, а також колонії мікроорганізмів [5–6]. Це призводить до зниження ефективності процесу електродіалізного очищення та до підвищення його енергоємності. Розв'язанню цієї проблеми могла б сприяти заміна органічних мембран на неорганічні. Результати, наведені у роботі [7], свідчать про перспективність використання композиційних керамічних мембран, які містять катіонообмінну складову (гідрофосфат цирконію) для електродіалізного вилучення катіонів із розбавлених розчинів. Деякі неорганічні іонообмінники, зокрема гідратовані

оксиди металів IV групи, залежно від рН середовища, здатні обмінювати іони як за кислотним, так і за основним механізмом [8, 9].

Метою цього дослідження є оцінка можливості використання керамічних композиційних мембран, які містять іонообмінну складову (гідратований оксид металу IV групи) для електродіалізного знесолення солонуватих вод.

1. Матеріали та методи дослідження

Мембрани являли собою інертну керамічну матрицю, до складу якої входили Al_2O_3 (70%) та ZrO_2 (30%). Діаметр пор матриці становив 0,19 мкм, а питома поверхня 4,5–5 м²/г. Мембрани товщиною 1 мм мали планарну форму.

Матрицю поетапно заповнювали гідратованим оксидом цирконію (IV) (ГДЦ) з використанням золь-гель методу шляхом безпосереднього осадження іонообмінної складової в об'ємі матриці. Мембрану просочували золем ГДЦ, витримували у парах NH_3 , промивали деіонізованою водою та висушували при 423 К. Для більш повного заповнення пор матриці іонообмінну складову вводили багаторазово (7 разів).

Експериментальна установка, детальний опис якої наведено у [10, 11], складалася з трикамерної електродіалізної комірки, трьох незалежних контурів, по яких подавали розчини, джерела струму і вимірювальних пристроїв. У бічних відділеннях комірки були розташовані платинові електроди, катодний і анодний простори, відокремлені від центрального керамічними мембранами, що містять 7 шарів сорбційно активного компонента – гідратованого оксиду цирконію

(IV) (ГДЦ). Ефективна площа мембран і електродів становила 16 см² (4 см × 4 см), відстань між мембранами – 1 см.

Вихідний розчин, що містив 1,8 моль/м³ Na₂SO₄, 5,9 моль/м³ NaCl, 3,9 моль/м³ CaCl₂, 3 моль/м³ MgCl₂ (електропровідність розчину становила 2,5 мОм см⁻¹, а рН 6,5), у проточному режимі подавали в центральне відділення комірки (камеру знесолення) зі швидкістю (*u*) 5·10⁻⁸, 1·10⁻⁷, 1,5·10⁻⁷ і 2·10⁻⁷ м³с⁻¹ за допомогою перистальтичного насоса НП-1М. Електропровідність розчину на виході з комірки контролювали за допомогою кондуктометра НІ 9932, рН реєстрували рН-метром ЕВ-40. Крізь електродні відділення (камери концентрування) циркулював розчин Н₂SO₄ (аноліт) з концентрацією 5 моль/м³ і розчин, початковий склад якого відповідав складу розчину, що очищається, (католіт). Циркуляцію здійснювали за допомогою перистальтичного насоса Zalimp PP 2-15. Об'єм розчинів у кожному відділенні становив 200 см³.

Експерименти проводили в гальваностатичному режимі при щільності струму 6,2–31,2 Ам⁻² із використанням джерела живлення ППТ 65-49. Напругу контролювали вольтметром Щ-1312, величину струму – амперметром Щ-4311. Тривалість кожного експерименту за певної швидкості потоку та струмі становила 8 год.

З католіту періодично відбирали проби та аналізували їх на вміст катіонів за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра РУЕ UNICAM SP 9 (Ca²⁺, Mg²⁺) та полуменевого фотометра ПФМ-У4,2 (Na⁺).

2. Перенос іонів в електродіалізній системі

Розглянемо детальніше перенос катіонів *Kt* в електродіалізній системі. Потік іонів крізь ідеально селективну катіонообмінну мембрану *N_{Ktm}* зумовлюється міграцією в об'ємі розчину і дифузиею крізь примембранний шар розчину з боку камери знесолення [12]:

$$Q = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot u \tau \sum z_{Kt} C_{Kt} \cdot \frac{F}{S_{it}}, \quad (1)$$

де *N_{Kt,p}*^{мігр.} та *N_{Kt,p}*^{диф.} – міграційна і дифузійна складові потоку, індекси «м» і «р» відповідно мембрана і розчин. Рівняння матеріального балансу (1) можна представити у вигляді:

$$\frac{i_{Kt,m}}{z_{Kt} F} = \frac{i_{Kt,p}}{z_{Kt} F} + k_{kt} (C_{Kt,p} - C_{Kt,p}^0), \quad (2)$$

де *i* – щільність струму; *t_{Kt,m}*, *t_{Kt,p}* – числа переносу іонів крізь мембрану і розчин відповідно; *z_{Kt}* – заряд іонів; *F* – константа Фарадея; *C_{Kt,p}* і *C_{Kt,p}⁰* – концентрація іонів в об'ємі та у примембранному шарі розчину з боку камери знесолення відповідно; *k_{Kt}* – коефіцієнт масопереносу катіонів

Kt, що визначаються як $\frac{D_{Kt}}{\delta}$, де *D_{Kt}* – коефіцієнт дифузії катіонів у розчині; *δ* – товщина шару розчину біля поверхні мембрани.

Дифузійний і міграційний потоки пов'язані між собою співвідношенням:

$$N_{Kt,p}^{\text{диф.}} = \frac{|z_{Kt}|}{|z_{An}|} N_{Kt,p}^{\text{мігр.}}. \quad (3)$$

З рівняння (2) випливає, що збільшення щільності струму приводить до підвищення інтенсивності переносу іонів крізь мембрану. У той же час щільність струму *i* обмежена граничним значенням *i_{гр,Kt}*, що відповідає значенню *C_{Kt,p}⁰* = 0. Якщо надлишок стороннього електроліту незначний, то величина щільності граничного струму визначається як дифузиею, так і міграцією [13]:

$$i_{гр,Kt} = z_{Kt} \left(1 + \frac{|z_{Kt}|}{|z_{An}|} \right) F k_{kt} C_{Kt,p}. \quad (4)$$

За наявності в розчині більш, ніж 10-кратного надлишку стороннього електроліту (у мольному співвідношенні), рівняння (4) спрощується до:

$$i_{гр,Kt} = z_{Kt} F k_{kt} C_{Kt,p}. \quad (5)$$

Слід підкреслити, що граничний струм переносу крізь мембрану є адитивною величиною і включає величини *i_{гр}* для всіх катіонів. Закономірності, викладені вище, справедливі також і для аніонів.

Коефіцієнт масопереносу у випадку ламінарного потоку вздовж плоских паралельних мембран (вважається, що поверхня мембран ідеально гладка) можна визначити з кореляційного рівняння [14]:

$$Sh = 1,85 (Re Sc d L^{-1})^{0,33}, \quad (6)$$

де *Sh*, *Re*, *Sc* – безрозмірні параметри Шервуда, Рейнольдса і Шмідта відповідно; *d* – відстань між мембранами; *L* – висота робочого простору мембран. З огляду на те, що

$$Sh = \frac{k_{Cr} d}{D_{Cr,s}}, Re = \frac{du}{\nu} \text{ та } Sc = \frac{\nu}{D_{Cr,s}},$$

можна розрахувати граничний струм, зумовлений переносом іонів крізь мембрану.

3. Результати

Залежності напруги (*E*) від щільності струму наведено на рис. 1. Кожне значення *E* відповідає напрузі, зареєстрованій через 30 хв після початку кожного експерименту. Для швидкості потоку розчину крізь середню камеру 5·10⁻⁸ м³с⁻¹ вольт-амперна крива характеризується S-подібною формою: напруга повільно зростає в інтервалі 6,2–9,4 Ам⁻² та різко збільшується при *i* > 9,4 Ам⁻². В інтервалі 12,5–28,1 Ам⁻² залежність *E* – *i* стає лінійною, але при подальшому збільшенні струму помітна тенденція до відхилення

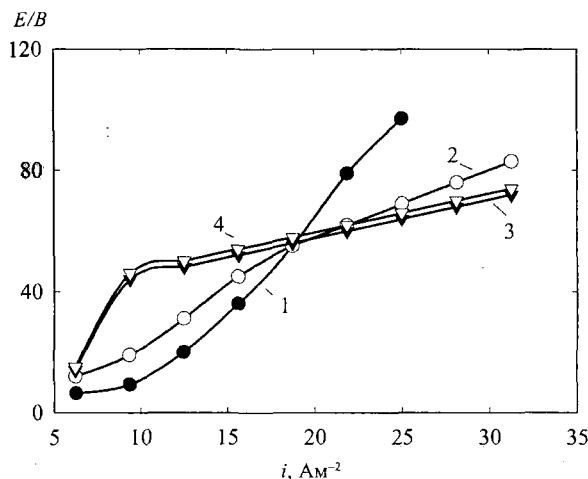


Рис. 1. Вольт-амперні криві для електродіалітичної системи при швидкостях потоку розчину крізь середнє відділення $5 \cdot 10^{-8}$ (1); $1 \cdot 10^{-7}$ (2); $1,5 \cdot 10^{-7}$ (3); $2 \cdot 10^{-7}$ (4) $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$

від прямої пропорційності. Для швидкості потоку $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$ на кривій $E - i$ може бути виділено 4 ділянки: повільне ($6,2-9,4 \text{ Ам}^{-2}$) та різке ($9,4-15,6 \text{ Ам}^{-2}$) зростання напруги, подальше зменшення кута нахилу кривої до осі абсцис ($15,6-18,7 \text{ Ам}^{-2}$) та лінійна область при $i > 18,7 \text{ Ам}^{-2}$. Для швидкостей потоку $1,5 \cdot 10^{-7}$ та $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$ напруга різко збільшується ($6,2-9,4 \text{ Ам}^{-2}$), у подальшому швидкість зростання напруги зменшується ($9,4-12,5 \text{ Ам}^{-2}$), і криві $E - i$ лінеаризуються ($i > 12,5 \text{ Ам}^{-2}$).

У процесі електродіалізу простежувалася тенденція до зменшення напруги за всіх значень струму, що, безперечно, було зумовлено збільшенням концентрації розчинів у електродних відділеннях унаслідок переносу іонів крізь мембрани та генерування H^+ та OH^- іонів на електродах.

Характер вольт-амперних кривих, наведених на рис. 1, безперечно, пов'язаний зі зміною кислотності середовища, а саме, розчину у центральному відділенні. На рис. 2 представлено залеж-

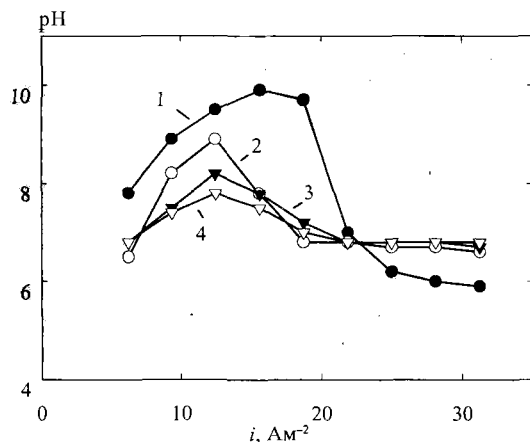


Рис. 2. Залежність рН діалізату від шільності струму при швидкостях потоку розчину крізь середнє відділення $5 \cdot 10^{-8}$ (1); $1 \cdot 10^{-7}$ (2); $1,5 \cdot 10^{-7}$ (3); $2 \cdot 10^{-7}$ (4) $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$

ності рН діалізату від шільності струму (всі значення рН зареєстровані за 30 хв після початку кожного експерименту). Слід зазначити, що на всіх кривих для залежностей рН – i спостерігаються максимуми. Так, для швидкості потоку розчину крізь середню камеру $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$ рН зростає зі збільшенням струму ($6,2-15,6 \text{ Ам}^{-2}$); поступово ($15,6-18,7 \text{ Ам}^{-2}$), різко ($18,7-25,1 \text{ Ам}^{-2}$) та знову поступово ($i > 25,1 \text{ Ам}^{-2}$) знижується зі збільшенням струму. Для більш високих швидкостей потоку рН діалізату сягає граничної межі при $12,5 \text{ Ам}^{-2}$, різко зменшується ($12,5-21,8 \text{ Ам}^{-2}$) та стабілізується з деякою тенденцією до зменшення ($i > 21,8 \text{ Ам}^{-2}$). Слід зазначити, що впродовж експериментів величини рН діалізату практично не змінювалися.

Залежності електропровідності (κ) діалізату від струму наведено на рис. 3 (всі значення κ зареєстровані за 30 хв після початку кожного експерименту, величина κ_0 відповідає електропровідності вихідного розчину). У всіх випадках електропровідність діалізату підвищувалася зі збільшенням струму і залишалася сталою упродовж кожного експерименту.

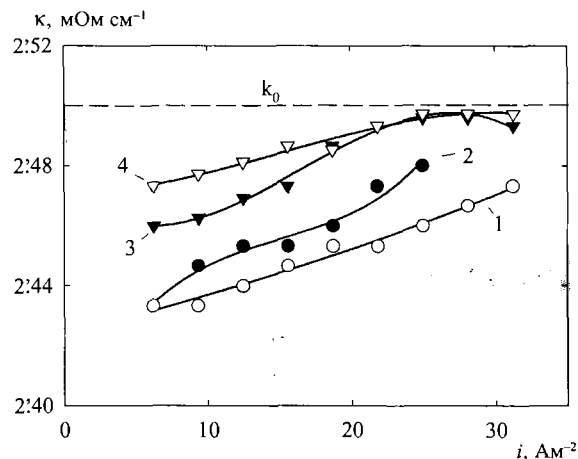


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності діалізату від шільності струму при швидкостях потоку розчину крізь середнє відділення $5 \cdot 10^{-8}$ (1); $1 \cdot 10^{-7}$ (2); $1,5 \cdot 10^{-7}$ (3); $2 \cdot 10^{-7}$ (4) $\text{м}^3 \text{с}^{-1}$

Як було встановлено, при швидкості потоку $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$ та шільності струму $6,25 \text{ Ам}^{-2}$ швидкості переносу іонів досягають приблизно $1,67 \cdot 10^{-8}$ (Na^+), $8,33 \cdot 10^{-9}$ (Ca^{2+}) та $7,18 \cdot 10^{-9}$ (Mg^{2+}) моль с^{-1} . Водночас при $25,1 \text{ Ам}^{-2}$ ці величини сягають $4,12 \cdot 10^{-9}$ та $2,65 \cdot 10^{-9}$ моль с^{-1} для іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} відповідно, тоді як швидкість переносу Na^+ дещо підвищується ($1,8 \cdot 10^{-8}$ моль с^{-1}).

4. Обговорення результатів

Передусім розрахуємо граничний струм, зумовлений переносом кожного йону, беручи до уваги, що відстань між мембранами становить 1 см, а висота робочого простору – 4 см.

Таблиця 1. Розрахунок граничного струму переносу іонів крізь мембрану

Іон	C, моль·м ⁻³	ω , мс ⁻¹ (u (м ³ с ⁻¹))	D , м ² с ⁻¹	Re	Sc	Sh	k , мс ⁻¹	i_{zp} , Ам ⁻²
Na ⁺	9,5	$1,25 \cdot 10^{-4}$ ($5,0 \cdot 10^{-8}$)	$1,62 \cdot 10^{-9}$	1,39	555	10,50	$1,71 \cdot 10^{-6}$	2,35÷3,13
		$2,50 \cdot 10^{-4}$ ($1,0 \cdot 10^{-7}$)	$1,62 \cdot 10^{-9}$	2,78	555	13,20	$2,14 \cdot 10^{-6}$	2,94÷3,92
		$3,75 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-7}$)	$1,62 \cdot 10^{-9}$	4,17	555	15,09	$2,44 \cdot 10^{-6}$	3,35÷4,47
		$5,00 \cdot 10^{-4}$ ($2,0 \cdot 10^{-7}$)	$1,62 \cdot 10^{-9}$	5,57	555	16,60	$2,69 \cdot 10^{-6}$	3,70÷4,93
Ca ²⁺	3,9	$1,25 \cdot 10^{-4}$ ($5,0 \cdot 10^{-8}$)	$7,20 \cdot 10^{-10}$	1,39	1248	13,72	$9,88 \cdot 10^{-7}$	0,74
		$2,50 \cdot 10^{-4}$ ($1,0 \cdot 10^{-7}$)	$7,20 \cdot 10^{-10}$	2,78	1248	17,25	$1,24 \cdot 10^{-6}$	0,94
		$3,75 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-7}$)	$7,20 \cdot 10^{-10}$	4,17	1248	19,71	$1,42 \cdot 10^{-6}$	1,07
		$5,00 \cdot 10^{-4}$ ($2,0 \cdot 10^{-7}$)	$7,20 \cdot 10^{-10}$	5,57	1248	21,68	$1,56 \cdot 10^{-6}$	1,17
Mg ²⁺	3,0	$1,25 \cdot 10^{-4}$ ($5,0 \cdot 10^{-8}$)	$7,90 \cdot 10^{-10}$	1,39	1137	13,30	$1,05 \cdot 10^{-6}$	0,61
		$2,50 \cdot 10^{-4}$ ($1,0 \cdot 10^{-7}$)	$7,90 \cdot 10^{-10}$	2,78	1137	16,72	$1,32 \cdot 10^{-6}$	0,76
		$3,75 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-7}$)	$7,90 \cdot 10^{-10}$	4,17	1137	19,14	$1,51 \cdot 10^{-6}$	0,85
		$5,00 \cdot 10^{-4}$ ($2,0 \cdot 10^{-7}$)	$7,90 \cdot 10^{-10}$	5,57	1137	21,04	$1,68 \cdot 10^{-6}$	0,97
Cl ⁻	19,7	$1,25 \cdot 10^{-4}$ ($5,0 \cdot 10^{-8}$)	$2,03 \cdot 10^{-9}$	1,39	441	9,73	$1,98 \cdot 10^{-6}$	5,64÷7,53
		$2,50 \cdot 10^{-4}$ ($1,0 \cdot 10^{-7}$)	$2,03 \cdot 10^{-9}$	2,78	441	12,24	$2,48 \cdot 10^{-6}$	7,08÷9,43
		$3,75 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-7}$)	$2,03 \cdot 10^{-9}$	4,17	441	13,99	$2,84 \cdot 10^{-6}$	8,08÷10,78
		$5,00 \cdot 10^{-4}$ ($2,0 \cdot 10^{-7}$)	$2,03 \cdot 10^{-9}$	5,57	441	15,38	$3,12 \cdot 10^{-6}$	8,90÷11,87
SO ₄ ²⁻	1,8	$1,25 \cdot 10^{-4}$ ($5,0 \cdot 10^{-8}$)	$1,05 \cdot 10^{-9}$	1,39	870	12,18	$1,28 \cdot 10^{-6}$	0,44
		$2,50 \cdot 10^{-4}$ ($1,0 \cdot 10^{-7}$)	$1,05 \cdot 10^{-9}$	2,78	870	15,31	$1,61 \cdot 10^{-6}$	0,56
		$3,75 \cdot 10^{-4}$ ($1,5 \cdot 10^{-7}$)	$1,05 \cdot 10^{-9}$	4,17	870	17,50	$1,84 \cdot 10^{-6}$	0,64
		$5,00 \cdot 10^{-4}$ ($2,0 \cdot 10^{-7}$)	$1,05 \cdot 10^{-9}$	5,57	870	19,25	$2,02 \cdot 10^{-6}$	0,70

Зважаючи на співвідношення концентрацій іонів, для Na⁺ та Cl⁻ обчислення проводили за формулою (4). Оскільки у розчині містилися як одно-, так і двозарядні катіони та аніони, розраховували нижню та верхню межі граничного струму. У випадку Ca²⁺, Mg²⁺ та SO₄²⁻ обчислення проводили за рівнянням (5). При розрахунках використовували значення коефіцієнтів дифузії йонів у розчині, наведені у [15]. Отримані результати наводяться у табл. 1.

Сумарний граничний струм, зумовлений переносом катіонів у катодне відділення, становить 3,5÷4,48; 4,64÷5,62; 5,27÷6,39; 5,84÷7,07 А/м²

при швидкостях потоку $5 \cdot 10^{-8}$; $1 \cdot 10^{-7}$; $1,5 \cdot 10^{-7}$; $2 \cdot 10^{-7}$ м³с⁻¹ відповідно. Граничний струм аніонів при цих швидкостях потоку досягає 6,08÷7,97; 7,64÷9,99; 8,64÷11,42; 9,60÷12,57 Ам⁻². Як видно, $i_{zp,Kl} < i_{zp,An}$. Слід зазначити, що вказані величини не враховують струм, зумовлений ОН⁻ або Н⁺ іонами, внаслідок того, що при невисоких струмах вміст цих іонів у діалізаті незначний.

Розглянемо докладніше процес електродіалізу. При $i < i_{zp,Kl}$ і $i < i_{zp,An}$ катіони та аніони надходять у катодну й анодну камери в еквівалентних співвідношеннях (рис. 4 а). Відповідно на катоді і аноді генеруються еквівалентні кількості

ОН⁻ і Н⁺ аніонів. При цьому кислотність розчину, що очищається, залишається без змін. Таким чином, сталість рН діалізату може слугувати критерієм, який свідчить про те, що граничний струм у системі не досягається. Нейтральність розчину, що подається в центральну камеру, і кислий аноліт забезпечують позитивний заряд поверхні мембрани, яка розділяє анодне і центральне відділення і відповідно аніонну проникність мембрани. Аналогічно, нейтральний діалізат і лужний католіт сприяють формуванню негативного заряду мембрани з катодної камери і відповідно катіонообмінних властивостей мембрани.

При швидкості потоку $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$ та більше рН діалізату залишається практично без змін за умови, що щільність струму становить $6,25 \text{ Ам}^{-2}$. Ця величина є трохи вищою від граничного струму катіонів, оціненого теоретично. Цей факт може бути зумовлений шорсткістю поверхні мембран, а отже, деякою інтенсифікацією масопереносу. Підтвердженням того, що величина струму $6,25 \text{ Ам}^{-2}$ не перевищує граничну межу, є деяке збільшення швидкості переносу йонів Na⁺ при подальшому збільшенні струму.

Зважаючи на те, що за цих умов зміна кислотності розчину не відбувається, вихід за струмом для катіонів (Q_{Kl}) можемо обчислити за зміною питомої електропровідності розчину:

$$Q = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot u \tau \sum z_{Kl} C_{Kl} \cdot \frac{F}{S \tau}, \quad (7)$$

де u – об'ємна швидкість розчину; τ – час; S – площа мембрани. У рівнянні (7) перший член відповідає ступеню очищення розчину, другий – об'єму діалізату, третій – сумарній еквівалентній концентрації йонів у розчині, а четвертий – теоретично розрахованій кількості перенесених йонів. Вихід за струмом для аніонів розраховується аналогічно.

Величини Q_{Kl} , розраховані з рівняння (7), становлять 68–70 % для швидкості потоку розчину $1 \cdot 10^{-7}$ – $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3 \text{с}^{-1}$ та струму, величина якого не перевищує граничного значення ($6,25 \text{ Ам}^{-2}$). Слід зазначити, що 100 % вихід за струмом при $i < i_{tr}$ у випадку гетерогенних органічних мембран, як правило, також не досягається внаслідок поляризації мембрани [16].

У випадку, коли струм перевищує $i_{tr, Kl}$ у розчині, що очищається, існує надлишок катіонів. Електронейтральність діалізату забезпечується за рахунок гідроксил-іонів, що утворюються на поверхні мембрани внаслідок дисоціації води – діалізат стає більш лужним (рис. 4 б). При цьому

мембрана з боку катоду зберігає катіонообмінну функцію. У той же час поверхня мембрани, що поділяє анодну і центральну камери, заряджається позитивно з боку аноду і негативно – з боку камери знесолення, що утруднює проникнення аніонів в аноліт. Наслідком цього є різке зростання напруги. При $i > i_{tr, Kl}$ відбувається часткове осадження іонів кальцію та магнію у вигляді малорозчинних сполук на поверхні мембрани, яка розділяє катодну та центральну камери з боку останньої. Підтвердженням цього припущення є зниження швидкостей переносу іонів кальцію та магнію при високих значеннях щільності струму.

При досягненні граничного струму аніонів починається дисоціація води на мембрані, що розділяє анодний і центральний простори; на поверхні мембрани з боку центральної камери генеруються іони Н⁺: рН діалізату знижується до нейтральної величини. Мембрана з боку аноду набуває позитивного заряду. Кут нахилу кривої $E - i$ зменшується, що свідчить про зменшення опору електродіалізної системи.

При високих щільностях струму, вочевидь, відбувається проникнення кислоти, яка утворюється в аноліті, до центральної камери (рис. 4 в). Підтвердженням цього є поступове підвищення електропровідності діалізату зі зростанням струму. Крім того, діалізат при високих щільностях струму злегка підкислюється, хоча з огляду на те, що $i_{tr, Kl} < i_{tr, An}$, слід було б чекати на зростання лужної реакції. Таким чином, іони Н⁺, які потрапляють із анодної камери до центральної внаслідок витоку кислоти, частково нейтралізуються йонами гідроксилу, які генеруються на мембрані, що розділяє центральну та катодну камери. Водночас аніони кислоти компенсуються надлишком катіонів металів у діалізаті.

Висновки

Показано можливість використання неорганічних композиційних мембран, які містять іонообмінний компонент – гідратований оксид цирконію (IV), введений у керамічну матрицю для електродіалізного знесолення слабokonцентрованих розчинів, що містять іони Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ та SO₄²⁻. Теоретично оцінено величини граничних струмів як для катіонів, так і аніонів. У випадках, коли струм не досягав граничних величин, ступінь знесолення оцінювався за зміною питомої електропровідності розчину. Визначено вихід по струму для процесу електродіалізного знесолення, що становить 68–70 %.

3. Брик М. Т. Енциклопедія мембран. К.: Вид. дім «Києво Могилянська академія», 2005. Т. 1, 656 с.
4. Дзязько Ю. С., Аппаманюк В. Ю. Метод електродейонізації та його застосування для очищення природних та стічних вод від йонів важких металів // Наукові записки НАУКМА. Сер. «Хімічні науки і технології». 2004. Т. 28. С. 50-62.
5. Lee H. J., Moon S. H., Tsai S. P. Effects of pulsed electric fields on membrane fouling in electrodialysis of NaCl solution containing humate // Sep. Pur. Techn., 2002. V. 27. № 2. P. 89-95.
6. Lindstrand V., Jonsson A. S., Sundstrom G. Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage // Desalination. V. 1340. № 1. P. 73-84.
7. Linkov V. T., Belyakov V. N. Novel ceramic membranes for electrodialysis // Sep. Pur. Techn., 2001, V. 25. № 1. P. 57-63.
8. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966. 188 с.
9. Сухарев Ю. И. Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. М.: Энергоатомиздат. 1987. 120 с.
10. Дзязько Ю. С., Рождественская Л. М., Пальчик А. В. Извлечение ионов Ni (II) из разбавленных растворов комбинированным методом ионного обмена и электродиализа // Ж. прикл. хим. 2005. Т. 78. № 3. С. 418-424.
11. Dzyazko Yu. S., Belyakov V. N. Purification of a Diluted Nickel Solution Containing Nickel by a Process Combining Ion Exchange and Electrodialysis // Desalination. 2004. V. 162. P. 179-189.
12. Walsh F. A First Course in Electrochemical Engineering, London, UK.: Alresford Press, 1993. 381 p.
13. Феттмер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
14. Ciborowski J. Podstawy Inzynierii Chemicznej. Warszawa: Naukovo Techniczne Wydawnictwa, 1965. 525 p.
15. Балавадзе Э. М., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И. Концентрационная поляризация в процессе электродиализа и поляризационные характеристики ион селективных мембран // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1031-1041.
16. Parsons R. Handbook of electrochemical constants. London.: Butterworth Scientific Publications, 1959. 192 p.

*Yu. Dzyazko, V. Atamanyuk, V. Belyakov,
N. Stefanyak, K. Kazdobin*

ION TRANSPORT THROUGH INORGANIC COMPOSITE MEMBRANES

A possibility to use inorganic composite membranes, which contain ion exchange component (hydrated zirconium dioxide) inserted into ceramic matrix, for electrodialysis desalination of weakly concentrated solutions containing Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- and SO_4^{2-} ions has been shown. Limiting current values have been estimated theoretically both for cations and anions. In the cases, when the current does not reach limiting values, a desalination degree was estimated based on a change of specific electric conductivity of the solution. Under these conditions a current efficiency for the electrodialysis desalination process was found to reach 68-70 %.