

КИНЕТИКА ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ ВОДЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2000 г. В.А. Шапошник, О.В. Григорчук

Воронежский государственный университет

Предложены новые методы феноменологической и микроскопической кинетики электродиализа с ионоселективными мембранами. Феноменологическое описание процесса основано на аналитических и численных решениях системы уравнений стационарной конвективной диффузии и гидродинамики, позволяющие рассчитать концентрационные поля электромембранной системы. Микроскопический подход основан на представлении о диссоциации ионогенных групп ионообменника и определяющей роли разрыва водородной и ионной связи гидратированных противоионов и фиксированных ионов в механизме транспорта ионов в ионных мембранах. Предложен двухстадийный метод получения ультрачистой воды.

Электродиализ представляет собой комбинированный метод, в котором сочетаются электролиз и диализ. Впервые электродиализ был применен в 1890 году для очистки сахарных растворов от минеральных солей. Катионы кальция и магния мигрировали из анодной секции в катодную через пергаментную мембрану и сахарный раствор в анодной секции становился свободным от катионов, придающих воде жесткость. Дальнейший прогресс метода был связан с установлением избирательности мембран по отношению к катионам (катионселективные) или анионам (анионселективные) и открытию принципа чередования анионселективных и катионселективных мембран. Сразу после того, как в 1950 году были синтезированы высокоселективные мембраны из катионообменников (катионообменные) и анионообменников (анионообменные), электродиализ с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами был применён для разделения смеси ионов, очистки растворов неэлектролитов и опреснения воды [2].

Своего первого крупного успеха электродиализ с ионообменными мембранами добился при решении проблемы опреснения шахтных вод в Южно-Африканской республике [2]. В 1959 году была начата работа опреснительной установки производительностью 11000 м³/сутки, которая позволяла из жесткой воды с содержанием 4 г/л получать питьевую воду с содержанием 0.5 г/л и обеспечивать потребности в воде шахтерского города в штате Гедулд. С тех пор электродиализ утвердился как самый экономный и экологически целесообразный метод опреснения подзем-

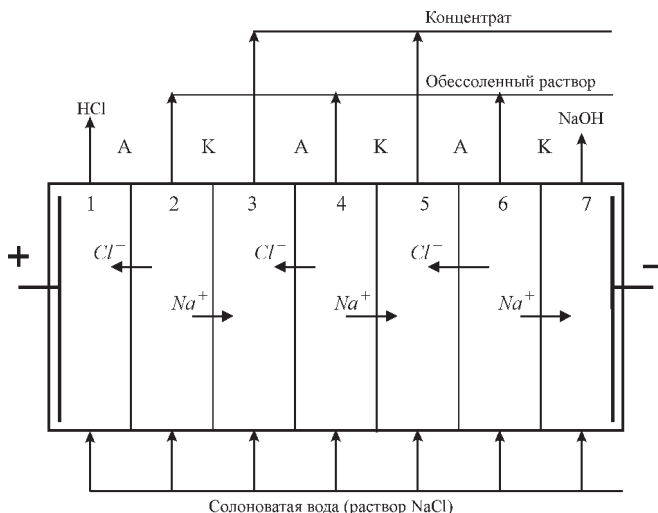
ных солоноватых вод, которые имеются даже в пустынных или полупустынных регионах. На фундаменте решения этой глобальной проблемы, обусловленной дефицитом пресной воды, развивались другие приложения электродиализа. В настоящей статье будут рассмотрены вопросы макроскопической и микроскопической кинетики электродиализа, новые варианты электродиализа для получения глубокообессоленной воды для нужд электронной промышленности и получения особо чистых веществ.

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Электродиализатор обычно представляет собой прямоугольный параллелепипед, изготовленный из электроизоляционного полимерного материала и разделенный на секции чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами, как это показано на рис. 1. Анод аппарата изготавливается из платинированного титана, поэтому для экономии дорогостоящего материала и снижения габаритов промышленных установок серийные электродиализаторы содержат сотни и даже тысячи секций, построенных по единому матричному образцу из чередующихся анионообменных и катионообменных мембран. Для иллюстрации принципа работы таких установок достаточно проанализировать функции семисекционного аппарата.

Из каждой четной секции электродиализатора, называемой секцией деионизации (обессоливания) (2,4,6), катионы мигрируют к катоду при наложении

Рис. 1. Схема электродиализатора с чередующимися анионообменными (А) и катионообменными мембранами (К). 1-7 – номера секций.



на систему градиента электрического потенциала и переносятся постоянным электрическим током через катионообменные мембраны в нечетные секции (3,5). Дальнейшая электромиграция катионов к катоду ограничена малопроницаемыми для них анионообменными мембранами. Анионы из растворов секций деионизации (2,4,6) мигрируют по направлению к аноду через анионообменные мембраны, однако на пути к аноду их миграцию ограничивают малопроницаемые для анионов катионообменные мембраны и они накапливаются также, как и катионы, в нечетных секциях, которые называют секциями концентрирования (рассолевыми). При подборе оптимальных параметров процесса растворы равных концентраций, поступающие во все секции почти удваивают концентрацию в секциях концентрирования (3,5), а концентрация вытекающего раствора из секций деионизации близка к нулю.

Проведённые нами лазерно-интерферометрические исследования показали, что сущностью процесса является образование на межфазных границах ионоселективных мембран и растворов диффузионных пограничных слоёв [3]. Причиной их образования являются различия электрических потоков в растворах - дипольных проводников второго рода - и ионообменных мембранах - униполярных проводниках второго рода. Для компенсации разности электрических потоков через границу раствора и мембраны, имеющих разные числа переноса, возникает диффузионный поток, который является основной причиной изменения концентраций в системе. Вследствие этого, на межфазной границе мембраны и раствора имеем граничное условие

$$\frac{\partial C_i}{\partial X} = (-1)^k (\bar{t}_i - t_i) I(Y), \quad (1)$$

где C_i - безразмерная концентрация, представляющая собой отношение локальной концентрации в данной точке концентрационного поля c_i и c_0 - начальной концентрации, равной подаваемой в электродиализатор во все секции, X - безразмерная координата по направлению протекания постоянного электрического тока, равная отношению размерной координаты x и величины межмембранного расстояния l ; \bar{t}_i, t_i - числа переноса

ионов в мембране и растворе, $I = \frac{il}{FDc_0}$ - безразмерная плотность тока, в которой i - размерная плотность тока, l - межмембранное расстояние в секции электродиализатора, F - число Фарадея, D_i - коэффициент диффузии электролита, $Y = y/l$ - безразмерная координата по направлению подачи раствора.

Нестационарное плоское концентрационное поле на границах мембран и раствора описывается дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + U \frac{\partial C_i}{\partial X} + V \frac{\partial C_i}{\partial Y} = \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2} \right) \quad (2)$$

где τ - безразмерное время процесса, $U = u/\bar{v}$ - безразмерная скорость раствора по координате y , нормированная на среднюю скорость подачи раствора \bar{v} , $V = v/\bar{v}$ - безразмерная скорость раствора по координате x , $Pe = v\bar{v}/D$ - число Пекле, характеризующее отношение конвективного и диффузионного потоков.

Если электродиализ проводится без разделителей межмембранного пространства, то при ламинарном гидродинамическом режиме имеется параболическое распределение скоростей

$$V(X) = 6X(1-X). \quad (3)$$

После установления стационарного состояния

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = 0 \quad (4)$$

и оценки порядка отдельных членов

$$V \frac{\partial C_i}{\partial Y} \gg U \frac{\partial C_i}{\partial X}; \quad \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2} \gg \frac{\partial^2 C_i}{\partial Y^2} \quad (5)$$

уравнение стационарной конвективной диффузии получает вид

$$6X(1-X) \frac{\partial C_i}{\partial Y^*} = \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2}, \quad (6)$$

где $Y^* = y/Pe \cdot \bar{v}$ - безразмерная координата. Граничное условие на входе в секции задаёт экспериментатор

$$C(X,0) = 1. \quad (7)$$

Аналогично формулируется краевая задача для секции обессоливания, которой присваиваются индексы C' . К каждой краевой задаче добавляется граничные условия для поверхности мембрана-раствор (1), а затем две краевые задачи связываются выражением для безразмерной разности электрических потенциалов

$$\Delta\Phi = \frac{1}{z_+} \ln \frac{C'(0, Y^*)}{C(1, Y^*)} + \frac{1}{z_-} \ln \frac{C(0, Y^*)}{C'(1, Y^*)} + \left(\frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-} \right) \ln \frac{C(1, Y^*) C'(1, Y^*)}{C(0, Y^*) C'(0, Y^*)} + t_+ t_- \left(\frac{1}{z_+} - \frac{1}{z_-} \right) I(Y^*) \left[\bar{R} + \int_0^1 \frac{dX}{C(X, Y^*)} + \int_0^1 \frac{dX}{C'(X, Y^*)} \right], \quad (8)$$

где $\Phi = \phi F / RT$ – безразмерный электрический потенциал, ϕ – размерный электрический потенциал, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура,

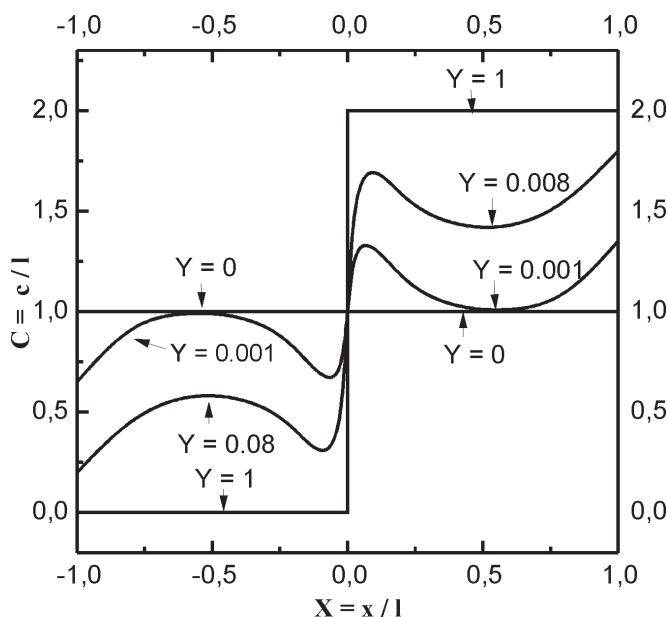
$$\bar{R} = \left(\frac{d_a}{k_a} + \frac{d_c}{k_c} \right) \frac{k_o}{l}, \quad (9)$$

где d_a и d_c – толщины анионообменной и катионообменной мембран, k_a и k_c – удельные электропроводности анионообменной и катионообменной мембран, $k_o = (z_+ D_+ - z_- D_-) F^2 c_o / RT$ – электрическая проводимость раствора на входе в секции, z_+ и z_- – числа зарядов катионов и анионов. Полученная краевая задача отличается от поставленной и решенной Сонином и Пробстеном [4] учетом реальных чисел переноса в растворе и мембране, а от краевой задачи, решенной Заболоцким В.И., Никоненко В.В., Гнусиным Н.П. и Уртенным М.Х. [5] учетом сопряжения процессов в растворах секций обессоливания и концентрирования, возможностью использования в качестве аргумента плотности тока, задаваемой постоянной при традиционном для электродиализа гальваностатическом режиме, а также возможностью получить аналитическое решение.

Аналитическое решение поставленной краевой задачи было найдено интегральным методом [6]. Полученная при решении зависимость графически представлена на рис. 2, показывающем плоское концентрационное поле в растворах электродиализатора.

На входе в секции обессоливания и концентрирования $Y^* = 0$ нет изменений концентрации подаваемого раствора. При значении координаты по направлению подачи раствора $Y^* = 0.001$ концентрационные изменения ограничены только диффузионными

Рис. 2. Концентрационные профили в растворах секции обессоливания (слева) и секции концентрирования (справа) для разных значений безразмерной координаты Y .



пограничными слоями, а ядро потока сохраняет начальное условие. При дальнейшем росте расстояния от входа в аппарат ($Y^* = 0.8$) происходит особенно важный процесс перекрытия диффузионных пограничных слоёв и снижения концентрации в ядре потока. В достаточно длинной секции электродиализатора при подборе оптимальных параметров процесса достигается практически полное обессоливание и из четных секций аппарата вытекает раствор с концентрацией близкой к нулю. Математическое моделирование с помощью полученного решения позволяет найти параметры процесса, при которых минимизируется свободный объём в аппарате за счет перекрытия диффузионных пограничных слоев. Численные эксперименты с виртуальными показали определяющую роль селективности мембран при электродиализе и относительно малый вклад электросопротивления мембран в энергетические затраты.

Если межмембранное расстояние заполняется инертным или ионопроводящим материалом, который предотвращает слипание мембран и способствует турбулизации потоков, то уравнение (2) решается совместно с дифференциальными уравнениями переноса импульса (Навье-Стокса)

$$\begin{cases} U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} = - \frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right) \\ U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} = - \frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right) \end{cases} \quad (10)$$

где $Re = v \cdot l / \nu^*$ - число Рейнольдса (ν^* - кинематическая вязкость), $P = p / \rho^* \cdot \bar{v}$ - безразмерное давление, p - давление, ρ^* - плотность раствора. Система уравнений включает также уравнение непрерывности

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0. \quad (11)$$

Для решения уравнений Навье-Стокса в качестве условий однозначности используются условия прилипания

$$U = V = 0. \quad (12)$$

Краевая задача, включающая уравнения стационарной диффузии, Навье-Стокса, непрерывности и условия однозначности для ионопроводящих турбулизаторов была численно решена методом контрольного объёма [7,8]. Принципиальный результат математического моделирования массопереноса при электродиализе с незаполненным межмембранным расстоянием (гладкие каналы) [6], экспериментального моделирования электродиализа с инертными турбулизаторами [9] и с электропроводящими турбулизаторами из ионообменников [7,8] представлен в виде критериальных соотношений: обобщенных переменных

$$Sh = A_1 Re^{0.33} \text{ (гладкие каналы)}, \quad (13)$$

$$Sh = A_2 Re^{0.48} \text{ (инертные турбулизаторы)}, \quad (14)$$

$$Sh = A_3 Re^{0.64} \text{ (ионопроводящие турбулизаторы)}, \quad (15)$$

где Sh - числа Шервуда, характеризующие интенсивность массопереноса.

$$Sh(Y) = \text{grad } C_x = (c_0 - c_s) l / c_0 \delta, \quad (16)$$

δ - толщина диффузионного пограничного слоя Нернста. Полученные соотношения показывают большую интенсивность массопереноса при электродиализе с заполнением межмембранного пространства ионопроводящими турбулизаторами в сравнении с другими вариантами процесса.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО ТРАНСПОРТА

Существующие к настоящему времени микроскопические теории транспорта ионов в мембранах не позволяют даже приближенно прогнозировать кинетические характеристики. Николаев предложил для коэффициентов диффузии ионов в мембранах модель "квазикристалла" и применил уравнение для коэффициента диффузии, которое широко используется в теории конденсированного состояния [10]

$$D = \frac{l^2}{6(\tau_1 + \tau_2)}, \quad (17)$$

где D - коэффициент диффузии, l - величина скачка, равная расстоянию между фиксированными ионами,

τ_1 и τ_2 времена "оседлости" и блуждания. Николаев применил уравнение (17) для расчета времён "оседлости" и блуждания по экспериментальным величинам энергии активации и коэффициентов диффузии. В настоящем разделе мы обсудим возможность прогнозирования коэффициентов диффузии и выводимых из них других кинетических характеристик ионов в ионообменных мембранах. Если принять $\tau_1 \gg \tau_2$, то используя уравнение Больцмана для тепловой флуктуации p_i , получаем

$$p_i = \frac{n_i}{n_0} = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (18)$$

(n_i - число частиц с энергией E_a , n_0 - общее число частиц, k - постоянная Больцмана). Эргодическая гипотеза позволяет заменить среднее по ансамблю средним по времени

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{\tau_0}{\tau_i} \quad (19)$$

(τ_0 - время единичного колебания). В результате получаем для коэффициента диффузии

$$D = \frac{l^2}{6\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (20)$$

Расстояние между фиксированными ионами, в предположении об их равномерном распределении, рассчитывается по уравнению

$$l = \sqrt[3]{\frac{1}{N_a c}} \quad (21)$$

где N_a - число Авагадро, c - концентрация (моль / см^3). Для серийной катионообменной мембраны МК-40 расстояние между фиксированными ионами $l = 1.035 \cdot 10^{-7}$ см.

В нашей работе [11] была исследована структура ионогенной группы в сульфокислотной катионообменной мембране МК-40. Была рассчитана величина сдвига частот валентных колебаний S-O в сульфогруппе и O - H в молекулах воды для разных структурных моделей гидратированных и негидратированных ионогенных групп и противоионов. Экспериментальные сдвиги частот, найденные методом инфракрасной спектроскопии, согласуются с моделью, в которой расстояние между зарядами фиксированных ионов и противоионов натрия равно 8 \AA . На таком расстоянии вполне могут расположиться две молекулы воды, которые ослабляют электростатическое взаимодействие между фиксированным ионом и противоионом, что, собственно, делает возможным как

ионный обмен, так и электромембранный транспорт. В этом случае, потенциальный барьер, который необходимо преодолеть ионам для перехода в новое равновесное положение складывается из энергии разрыва водородной связи, образующейся между гидратными молекулами воды, и электростатической энергии разрыва ионной связи противоиона с фиксированным ионом.

Для оценки энергии разрыва водородной связи и времени единичного колебания будем исходить из предположения, что разрыв водородной связи происходит при возбуждении минимального энергетического уровня внутримолекулярных колебаний воды [12]. Им является переход с фундаментального уровня на первый энергетический уровень деформационных колебаний воды

$$E(0,0,0) \rightarrow E^*(0,1,0). \quad (22)$$

Энергию перехода рассчитываем по уравнению Планка

$$E = h c \omega_2, \quad (23)$$

где h - постоянная Планка, c - скорость света, ω_2 - волновое число деформационных колебаний молекул воды. Для димера воды ($\omega_2 = 1620 \text{ см}^{-1}$), полученная величина энергии $4.2 \cdot 10^{-13}$ эрг или 4.6 ккал/ моль. Время единичного колебания $\tau_0 = 2.03 \cdot 10^{-14}$ с.

Для перехода из одной потенциальной ямы в другую требуется не только разорвать водородную связь, но и преодолеть электростатическое притяжение ионов. Электростатическая работа может быть рассчитана по уравнению

$$E_{el} = \int_{r_+ + r_-}^{\infty} \frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon r^2} dr = \frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon (r_+ + r_-)} \quad (24)$$

Расстояние между фиксированным ионом и ионом натрия (рис.3) равно 8 \AA . Для диэлектрической проницаемости в ионообменниках Кузнецова получила соотношение [13]

$$\epsilon = 2 + 0.286(100 - y), \quad (25)$$

где y - процентное содержание кросс-агента (дивил-

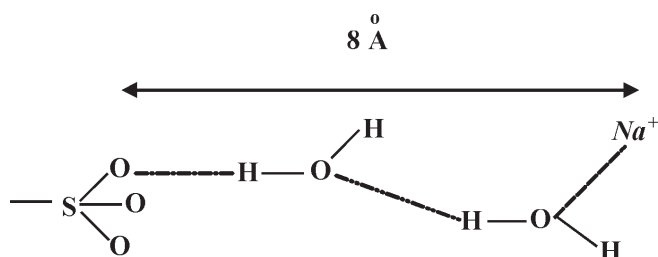


Рис. 3. Схема ионогенной группы ульфокатионообменной мембраны в натриевой форме

бензола) в полимере. Для катионообменной мембраны МК-40 $y = 8\%$ $\epsilon = 28.3$. Электростатическая работа отрыва ионов натрия от сульфогруппы, рассчитанная по (24), имеет величину $1.02 \cdot 10^{-13}$ эрг. Общая величина потенциального барьера, который необходимо преодолеть для элементарного транспортного акта при электромиграции ионов натрия в катионообменной мембране МК-40 будет суммой энергии разрыва водородной связи $4.21 \cdot 10^{-13}$ эрг и электростатической работы отрыва ионов натрия от сульфогруппы $1.02 \cdot 10^{-13}$ эрг, статистическая температура при стандартных условиях $E = kt$ составляет $4.11 \cdot 10^{-14}$ эрг. Расчет коэффициентов диффузии по уравнению (20) даёт значение

$$D = \frac{(1.035 \cdot 10^{-7})^2}{6 \cdot 2.03 \cdot 10^{-14}} \exp\left(-\frac{5.23}{0.411}\right) = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$$

Данный результат качественно согласуется с полученным нами ранее кондуктометрически измеренным значением $3.264 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [14]. Путь, предложенный в данной работе, нам представляется вполне приемлемым для прогнозирования других коэффициентов диффузии и вычисляемых из них подвижностей ионов, молярных электропроводностей и коэффициентов трения.

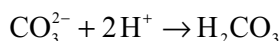
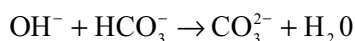
НОВЫЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОГО ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ

Получение ультрачистой воды является одной из наиболее актуальных проблем химии и химической технологии в связи с её важной ролью в электронной промышленности и для получения веществ особой чистоты. Показано, что информационная ёмкость интегральных схем обратно пропорциональна концентрации примесей в воде, используемой для отмывки электронных приборов на всех стадиях производства. Прогресс электронной техники способствовал превращению производства ультрачистой воды в крупномасштабную технологию, в которой экономические и экологические промахи становятся совершенно недопустимыми. Первый из известных методов получения ультрачистой воды - многократная вакуумная дистилляция - оказался экономически нецелесообразным в связи с большими затратами электроэнергии. В настоящее время для производства ультрачистой воды используют более экономичный ионный обмен. Однако, анализ работы ионообменных установок показал, что ионообменная технология представляет собой "экологический бумеранг", так как масса веществ сбрасываемых при регенерации ионообменных установок в

сточные воды на порядок больше, чем масса веществ, извлекаемых из природных вод [15].

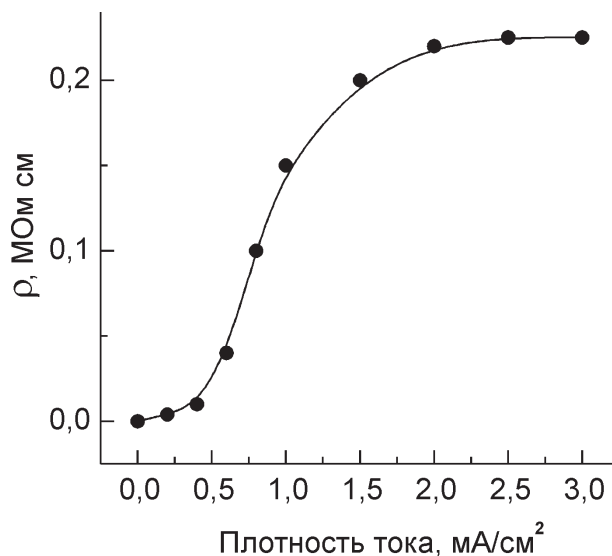
Задача получения ультрачистой воды включает полную очистку природной воды от органических примесей сорбцией их активированным углем или макропористыми анионообменниками и глубокое обессоливание (деминерализацию) для очистки от неорганических примесей и органических электролитов. Наиболее экологически и экономически целесообразно проблема глубокого обессоливания решается мембранными методами. Существует несколько различных вариантов мембранного обессоливания. Одним из них является электродиализ с заполнением межмембранного пространства ионопроводящими турбулизаторами. В качестве ионопроводящих турбулизаторов могут быть эффективно применены гранулированные ионообменники. Применение электродиализа на начальной стадии деминерализации затрудняет осадкообразование в секциях концентрирования в связи с генерацией гидроксильных ионов при концентрационной поляризации анионообменных мембран, которое приводит к выпадению карбоната кальция и гидроксида магния на анионообменной мембране. Для предотвращения осадкообразования на первой ступени применяют электродиализ с биполярными мембранами, который позволяет получить щелочь для предварительного осаждения карбоната кальция и гидроксида магния, а также кислоту для химической регенерации катионообменника, применяемого для ионообменной сорбции катионов кальция, магния и других многозарядных ионов, образующих малорастворимые соединения [16].

В настоящей работе для глубокой очистки природной маломинерализованной гидрокарбонатной воды предложена двухступенчатая схема. На первой ступени используется электродиализ с однорядным заполнением межмембранного пространства аппарата гранулированными катионообменниками или анионообменниками, полярности которых подобраны так, что гидроксильные ионы, образующиеся на границе анионообменной гранулы и катионообменной мембраны, последовательно связываются в молекулы воды, а карбонатные ионы в угольную кислоту



Протекание этих реакций препятствует осадкообразованию и обеспечивает непрерывность процесса. Это даёт возможность получить на первой ступени воду с удельным электросопротивлением 0.2 МОм·см, равным удельному электросопротивлению дистиллированной воды (рис.4).

Рис. 4. Зависимость удельного электросопротивления обессоленной воды на первой ступени электродиализа от плотности тока при однорядном заполнении межмембранного пространства гранулированными катионообменниками и анионообменниками



На второй ступени для получения предельно обессоленной воды используется электродиализ с засыпкой межмембранного пространства секций обессоливания смешанным слоем гранулированных катионо- и анионообменников [17].

Рис. 5 показывает, что для глубокого обессоливания достаточно малых плотностей тока, а увеличение плотностей тока приводит к уменьшению величины удельного электросопротивления воды. Причиной снижения

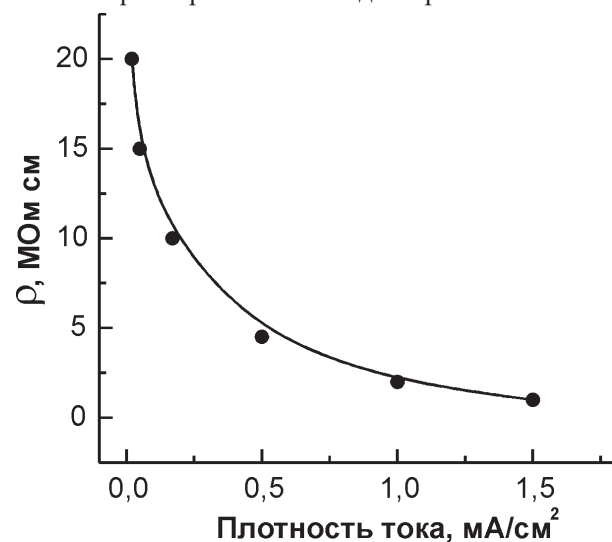


Рис. 5. Зависимость величины удельного электросопротивления деминерализованной воды от плотности тока на второй ступени глубокого обессоливания при электродиализе с ионообменными мембранами МК-40, МА-41 и межмембранной засыпкой секций смешанным слоем анионообменников АВ-17 и КУ-2 (линейная скорость подачи исходной воды 0.02 см/с)

электросопротивления является не увеличение концентрации примесей, а несимметричный перенос через мембраны водородных и гидроксильных ионов, приводящий к закислению или защелачиванию деминерализованной воды. В отличие от первой ступени концентрации водородных и гидроксильных ионов сравнимы с концентрацией ионных примесей в воде и различные потоки водородных и гидроксильных ионов изменяют величину рН и удельное электросопротивление воды.

Роль гранулированных ионообменников состоит в том, что на их гетерополярных границах с ионообменными мембранами (гранулы анионообменников-катионообменные мембраны, гранулы катионообменников-анионообменные мембраны) происходит необратимая диссоциация воды, при которой генерируются водородные и гидроксильные ионы, участвующие в непрерывной электрохимической регенерации ионообменников и возникает сопряженный транспорт с ионами минеральных примесей воды. Менее очевидна роль эквиполярных контактов (контакты гранул катионообменников, контакты гранул анионообменников, контакты катионообменной мембраны и катионообменной гранулы, анионообменной мембраны и анионообменной гранулы), у которых вследствие малой площади контакта в капиллярных щелях превышает предельная диффузионная плотность тока и возникающие дополнительные потоки водородных и гидроксильных ионов вместе с образованными на гетерополярных контактах участвуют в электрохимической регенерации ионообменной заправки и сопряженном транспорте с ионами примесей. Роль сопряженного транспорта состоит в том, что более подвижные водородные и гидроксильные ионы обмениваются импульсами с ионами примесей и увеличивают их потоки. Роль электрохимической регенерации определяется тем, что водородные и гидроксильные ионы замещают ионы примесей в гранулах и мембранах, после чего они становятся способными к новым реакциям ионного обмена гранул с обессоливаемой водой.

Отличительной особенностью предлагаемого двухступенчатого метода состоит в его безреагентности. Масса примесей, извлекаемых из природных вод, равна массе примесей поступающих в сточные воды. Оценка экологичности данного метода даёт самые низкие коэффициенты загрязнения окружающей среды в сравнении с известными. Это позволяет прогнозировать его успешное развитие. В то же время следует обратить внимание на высокую наукоёмкость мембранной технологии, необходимость иметь квалифицированные кадры для производства. В свя-

зи с этим особую роль играют методы математического моделирования, позволяющие выбирать оптимальные параметры процесса, обучать специалистов и автоматизировать производство.

Выражаю благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований, поддержавших исследование по этой теме с 1995 года по настоящее время (шифры грантов 95-03-09613 и 98-03-32194).

ЛИТЕРАТУРА

1. Shaposhnik V.A., Kesore K. // J. Membrane Science. 1977. V. 136. P. 35-39.
2. Деминерализация метод электродиализа. М.: Госатомиздат. 1963. 351 с.
3. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Praslow D.B. // J. Membrane Science. 1995. V. 101. P. 23-30.
4. Sonin A., Probst P. A // Desalination. 1968. V. 5. № 3. P. 293-329.
5. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 3. С. 298 - 302.
6. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I. // J. Membrane Science. 1997. V. 133. P. 27-37.
7. Григорчук О.В., Коржов Е.Н., Шапошник В.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 8. С. 885-890.
8. Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Korzhev E.N., Vasil'eva V.I., Klimov V.Ya. // J. Membrane Science. 1998. V. 139. P. 85-96.
9. Isaacson M.S., Sonin A.A. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dep. V.15. № 2. P. 313-321.
10. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 231 с.
11. Бутырская Е.В., Шапошник В.А., Тимошенко Ю. К. // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 12. С. 1079-1082.
12. Шапошник В.А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5. С. 638-643.
13. Кузнецова Е.М. // Журнал физической химии. 1971. Т. 45. № 12. С. 3124-3128.
14. Шапошник В.А., Дробышева И.В. // Электрохимия. 1979. Т. 15. № 8. С. 1201-1203.
15. Шапошник В.А., Мазо А.А., Фрелих П. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2469-2483.
16. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Istoshin A.G. // Desalination. 1996. V. 108. P. 179-181.
17. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарёва А.К., Дробышева И.В., Исаев Н.И. // Журнал прикладной химии. 1973. Т. 46. № 12. С. 2659-2663.