

*ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ, ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,  
ЭЛЕКТРО- И БАРОМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ*

*POLYMER CHEMISTRY, ION-EXCHANGE MATERIALS,  
ELECTRO- AND BAROMEMBRANE PROCESSES*

---

---

УДК 541.163.+547.554

*Е. Е. ЕРГОЖИН, Т. К. ЧАЛОВ, Т. В. КОВРИГИНА, Е. А. МЕЛЬНИКОВ*

**ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ КАК ОСНОВНОЙ ЭЛЕМЕНТ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан.  
E-mail: kovriginat@mail.ru

**Аннотация.** Разработаны эффективные методы синтеза новых интерполимерных ионообменных мембран в присутствии термопластичного линейного полимера поливинилхлорида с высокими физико-механическими и электрохимическими характеристиками. С целью нахождения оптимальных условий синтеза исследовали влияние соотношения исходных компонентов и их природы на некоторые электрохимические и физико-механические показатели образующихся мембран. На лабораторных электродиализных ячейках изучены их основные электрохимические характеристики. На основе синтезированных мембран разработана принципиальная технологическая схема очистки воды. В результате исследований разработан пилотный электродиализный аппарат для очистки сточных вод нефтехимического производства и описан принцип его действия. Синтезированные мембраны рекомендованы для опреснения минерализованных и очистки сточных вод методом электродиализа, что открывает новые возможности в решении проблем охраны окружающей среды.

**Ключевые слова:** ионообменные мембраны, статическая обменная емкость, числа переноса, удельное электросопротивление, армирование, электродиализ.

Среди широкого круга мембран, нашедших практическое применение, особое место занимают ионообменные. Их используют в установках для получения питьевой воды, очистки сточных вод промышленных предприятий, деминерализации технологической воды тепловых и атомных электростанций и других процессах. Важнейшей специфической характеристикой ионитовых мембран является их селективность при транспорте ионов в процессе электродиализа и величина удельной электропроводности, определяющая их технологическую ценность [1].

Опреснение минерализованных вод с помощью электродиализа с минимальной затратой электроэнергии является экономически более выгодным по сравнению с известными методами (дистилляция, замораживание и др.) даже при значительных концентрациях солей. Разработка рациональных и

экономичных конструкций многокамерных электродиализаторов большой производительности как в Казахстане, так и за рубежом, создала необходимые предпосылки для широкого использования этого метода деминерализации, роль которого, благодаря их безотходности, высокой эффективности и небольших энергетических затрат, неуклонно возрастает. При этом наиболее дорогим элементом являются сами мембраны [2, 3]. При ультрафильтрации и обратном осмосе их стоимость составляет примерно 30% от стоимости оборудования.

Целью данной работы является разработка методов получения новых ионообменных мембран и создание на их основе экологически чистых электромембранных технологий, обеспечивающих, в том числе, очистку промышленных стоков с целью обеспечения оборотного водоснабжения.

### **Экспериментальная часть**

Синтез интерполимерных мембран проводили в трехгорлом реакторе в присутствии полимерного связующего – поливинилхлорида (ПВХ) в общем растворителе. В реактор помещали диглицидилбензиламин (ДГБА) предварительно растворенный в диметилформамиде (ДМФА). Затем прикапывали полиэтиленимин (ПЭИ) в течение 15 мин. Смесь интенсивно перемешивали 3-6 ч при 70-80<sup>0</sup>С. Затем реакционную массу отливали на гладкую поверхность и сушили под УФ-светом [4, 5].

Удельную водопроницаемость, удельное электросопротивление и мембранный потенциал определяли на приборах, сконструированных в лаборатории ионообменных смол и мембран АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова» [6].

### **Результаты и их обсуждение**

Интерполимерные мембраны синтезированы на основе двух макромолекул, одна из которых является полиэлектролитом или приобретает ионообменные свойства в результате последующей химической модификации. Совмещение компонентов в интерполимерных мембранах предусматривает тесное переплетение макромолекул полиэлектролита и связующего полимера в общем растворителе. Формирование трехмерной полимерной структуры типа «змея в клетке» происходит после отлива реакционной массы на гладкую поверхность под УФ-излучением.

Растворение и совмещение активного и инертного полимеров в системе с одним растворителем является достаточно сложной задачей, так как необходимо учитывать не только растворимость, но и взаимную совместимость макромолекул различной природы. Кроме того, растворитель должен обладать значительной сольватирующей способностью, которая обеспечивает образование комплекса полимер-растворитель, устраняющего те химические свойства двух материалов, которые могли бы привести к несовместимости в несольватированной системе.

С целью исследования зависимости основных характеристик мембран от количества сетчатого полиэлектролита и инертного компонента в исходной системе соотношение ПВХ : ДГБА варьировали от 50:50 до 70:30 мас.% (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние соотношения исходных компонентов на свойства анионитовых мембран ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 1$  ч)

Соотношение		СОЕ по 0,1 н р-ру HCl, мг-экв/г	Удельное электро-сопротивление, Ом-см	Числа переноса в 0,1/0,5 н. р-ре NaCl	Удельная водо-проницаемость, $\text{см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$	Предел прочности на разрыв, $\text{кгс} / \text{см}^2$
ДГБА:ПЭИ (моль, %)	Ионит:ПВХ (мас., %)					
1 : 1	50 : 50	0,50	10000	0,75	–	–
1 : 3	60 : 40	1,54	1000	0,90	$2,1 \cdot 10^{-13}$	102
1 : 5	70 : 30	2,36	200	0,95	$2,6 \cdot 10^{-14}$	95

Видно, что во всех случаях увеличение концентрации активного компонента по отношению к ПВХ повышает величину обменной емкости и снижает электросопротивление, селективность и механическую прочность анионитовых мембран. Значения этих характеристик меняются в зависимости от природы аминов. Наилучшие результаты достигнуты при соотношении сетчатый полимер : инертный компонент, равном 10 : 30 мас.%.

С целью увеличения механической прочности мембран проводили их армирование различными тканями материалами. В качестве армирующей сетки были использованы капрон, лавсан и стеклоткань. В таблице 2 приведены основные характеристики армированных мембран.

Таблица 2 – Свойства армированных интерполимерных мембран

Мембраны армированные	Температура прессования, $^{\circ}\text{C}$	СОЕ <sub>HCl</sub> , мг-экв/г	$\rho$ , Ом-см	Прочность на разрыв, $\text{кг} / \text{см}^2$
До армирования	80	2,5	93	45
	100	2,7	117	47
	100	2,9	120	50
Капроном односторонне	100	2,7	187	106
Капроном двусторонне	100	2,0	257	158
Капроном, пропитанным раствором ПВХ односторонне	100	2,0	214	110
Стеклотканью односторонне	100	2,8	245	130
Стеклотканью двусторонне	100	1,9	296	165
Лавсаном односторонне	100	2,4	155	98
Лавсаном двусторонне	100	1,9	256	124

Адгезионные свойства ионитовых мембран по отношению к тканям зависит как от типа, так и от прозрачности и характера поверхности ткани. Установлено, что ионообменники обладают низкой адгезией и к легким

тканям. Гладкая поверхность нитей ухудшает их прочность сцепления с ионообменным компонентом. Лучшей адгезией обладают иониты к синтетическим волокнам капрону и лавсану, что обусловлено сходством в строении полимерных цепей, например, наличием функционального азота. При переходе ионитовых мембран от одной формы в другую подложка из стеклоткани отделяется от полимерной пленки, так как происходит заметное изменение ее объема (сжатие или расширение), а стеклоткань этим свойством не обладает.

Сравнение свойств одно- и двусторонне армированных мембран показало, что двустороннее армирование не только обеспечивает большую прочность, но и позволяет увеличить содержание ионообменного компонента в композиции мембраны за счет снижения содержания связующего. Электрохимические свойства у армированных мембран понижаются за счет уменьшения обменной емкости. Анионообменная емкость неармированных мембран 2,9 мг-экв/г, односторонне армированных – 2,7 и двусторонне армированных – 2,0 мг-экв/г, электросопротивление соответственно 120, 190, 260 Ом·см.

В ходе исследований нами разработана принципиальная технологическая схема очистки воды методом электродиализа (рисунок 1). Исходная вода насосом 1 подается на фильтр предварительной очистки 2, затем на электродиализатор-концентратор 3. После этого опресненная вода поступает на фильтр с активированным углем 4 для доочистки и придания воде улучшенных вкусовых качеств, а затем через стерилизатор 5 поступает в сборник очищенной воды [7-9].

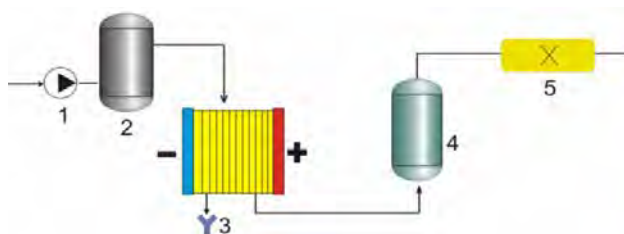


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема очистки и обессоливания воды:  
1 – насос, 2 – фильтр предварительной очистки, 3 – электродиализатор-концентратор,  
4 – фильтр с активированным углем, 5 – стерилизатор



Рисунок 2 – Пилотная электродиализная установка производительностью 50 л/ч и фотографии образцов синтезированных интерполимерных мембран

На рисунке 2 представлена пилотная электродиализная установка и фотографии синтезированных нами образцов ионообменных мембран [10-12].

Таким образом, нами получены новые интерполимерные анионообменные мембраны с достаточно высокой статической обменной емкостью и селективностью. Установлено, что проведение одно- и двухстороннего армирования мембран различными ткаными материалами позволяет увеличить их механическую прочность, что положительно влияет на срок их эксплуатации. Разработана принципиальная технологическая схема очистки воды и пилотный образец электродиализной установки производительностью 50 л/ч.

### Литература

- [1] Бодякина И.М., Котов В.В., Нетесова Г.А., Лукин А.Л., Селеменев В.Ф. Электродиализ пектинсодержащих растворов хлороводородной кислоты с ионообменными мембранами // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 328.
- [2] Новикова В.В., Чайка М.Ю., Кравченко Т.А. Электровосстановление молекулярного кислорода на нанокompозите сереброперфторированная ионообменная мембрана МФ-4СК – дисперсный углерод // Мембраны и мембранные технологии. – 2013. – Т. 3, № 2. – С. 121.
- [3] Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.А., Пурселли Ж., Ларше К. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 677.
- [4] Патент 23162 РК. Способ получения ионообменных мембран / Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Бегенова Б.Е., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х., Изатбеков Е.У.; опубл. 14.09.12, Бюл. 9.
- [5] Ergozhin E.E., Chalov T.K., Kovrigina T.V. Synthesis of nanostructured ion exchange membranes for electrochemical processes of water purification // Материалы Межд. конф. «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». – Краснодар – Туапсе, 2012. – С. 59-60.
- [6] Чалов Т.К. Высокопроницаемые полиэлектролиты и ионообменные мембраны на основе некоторых кислород- и азотсодержащих соединений. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. – Алматы, 2005. – 40 с.
- [7] Евразийский патент 005144. Межмембранная сетчатая прокладка электродиализатора (варианты) и способ ее изготовления (варианты) / Цхай А.А., Белоусов А.Ю., Шерстобитов В.С.; опубл. 30.12.04.
- [8] Цхай А.А., Каминский Ю.Н., Козлов А.А. Новая безреагентная технология получения сверхчистой воды // Журн. КИПиА в Казахстане. – 2006. – № 4(14). – С. 75.
- [9] Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Цхай А.А., Ковригина Т.В., Хакимболатова К.Х. Электродиализные опреснительные установки с применением интерполимерных мембран // Журнал «Вода: химия и экология». – 2011. – № 7. – С. 25-32.
- [10] Ковригина Т.В. Мембранные технологии очистки технологических конденсатов нефтехимических производств / Т.В. Ковригина, Е.Ю. Пряtko, Г.Т. Алькенова, Т.К. Чалов // VI Всероссийская Кургинская конференция «Полимеры-2014». – М., 2014. – С. 572.
- [11] Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Цхай А.А., Ковригина Т.В., Алькенова Г.Т. Очистка промышленных сточных и опреснение минерализованных вод методом электродиализа // Журн. Вода: Химия и экология. – 2015. – № 2. – С.59-64.
- [12] Ергожин Е.Е., Цхай А.А., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Алькенова Г.Т. Обеспечение оборотного водоснабжения нефтехимических предприятий // Журн. Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2015. – № 2 (73). – Ч. I. – С. 84-89.

**Резюме**

*Е. Е. Ерғожин, Т. К. Чалов, Т. В. Ковригина, Е. А. Мельников*

**ИОНАЛМАСТЫРҒЫШ МЕМБРАНАЛАР ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕРДІҢ  
НЕГІЗГІ ЭЛЕМЕНТІ РЕТІНДЕ**

Берілген жұмыста физика-механикалық және электрохимиялық мінездемелері жоғары термопластикалы сызықты полимері – поливинилхлорид қатысымен жаңа интерполимерлі мембраналарды синтездеу әдістері шығарылды. Синтездің үйлесімді шарттарын табу үшін алынған мембраналардың бастапқы компоненттердің арақатынастарын, олардың кейбір электрохимиялық, физика-механикалық көрсеткіштерін ықпалы зерттелінді. Мембраналардың негізгі электромеханикалық мінездемелері лабораторияда электродиализді аппаратында зерттелінді. Синтезделген мембраналар негізінде суды тазартатын технологиялық схемалар істелінді. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде нефтехимиялық өндірістегі ағынды суларды тазартатын кішігірім электродиализді қондырғы жасалынды және оның әрекетінің барысы суреттелген. Синтезделген жаңа мембраналар ағынды суларды және минералданған жерасты суларды тазарту үшін алынған, олар қоршаған ортаны сақтау үшін жаңа мүмкіндіктерді ашады.

**Тірек сөздер:** ионалмастырғыш мембраналар, статикалық алмасу сыйымдылығы, тігістеу, тасымалдау саны, үйлесімді электроқорғаныс, электродиализ.

**Summary**

*E. E. Ergozhin, T. K. Chalov, T. V. Kovrigina, E. A. Melnikov*

**ION-EXCHANGE MEMBRANE AS AN ESSENTIAL ELEMENT  
OF ELECTROCHEMICAL PROCESSES**

In this paper we developed efficient methods for the synthesis of new interpolymer ion-exchange membranes in the presence of polyvinyl chloride thermoplastic linear polymer with high mechanical and electrochemical characteristics. In order to find the optimal synthesis conditions, examined the effect of the ratio of the initial components and the nature of some electrochemical and physical-mechanical properties of the resulting membranes. Laboratory electro dialysis cells studied their main electrochemical characteristics. On the basis of the synthesized membranes developed a process flow diagram of water purification. The studies developed a pilot electro dialysis apparatus for wastewater treatment petrochemical industry and described its operating principle. Synthetic membranes are recommended for desalination of saline and wastewater treatment by electro dialysis, which opens up new possibilities in solving environmental problems.

**Keywords:** ion-exchange membrane, static exchange capacity, selectivity, transport numbers, electrical resistivity, electro dialysis.