

УДК 664.126
[https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-2\(56\)-62-67](https://doi.org/10.47612/2073-4794-2022-15-2(56)-62-67)

Поступила в редакцию 14.04.2022
Received 14.04.2022

М. Р. Яковлева¹, О. В. Дымар², О. К. Никулина¹, О. В. Колоскова¹

¹ РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию»,
г. Минск, Республика Беларусь

² Представительство АО «МЕГА» в Республике Беларусь, г. Минск, Республика Беларусь

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИИ САХАРНОГО СИРОПА

Аннотация. В статье представлены результаты изучения явления концентрационной поляризации. Проанализированы рабочие (технологические) параметры протекания процессов электродиализа и электродеионизации при различных прилагаемых напряжениях. Сделан вывод о влиянии концентрационной поляризации на эффективность протекания процесса электромембранной деминерализации сахарного сиропа.

Ключевые слова: электродиализ, электродеионизация, деминерализация, сахарный сироп, концентрационная поляризация, реверсификация, фулинг-слой.

M. R. Yakovleva¹, O. V. Dymar², O. K. Nikulina¹, O. V. Koloskova¹

¹ RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus”,
Minsk, Republic of Belarus

² Representative of MEGA a.s. in Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

IMPACT OF CONCENTRATION POLARIZATION ON THE EFFICIENCY OF ELECTROMEMBRANE DEMINERALIZATION OF SUGAR SYRUP

Abstract. The article presents the results of investigation the phenomenon of concentration polarization. The technological parameters of electro dialysis and electrodeionization processes at various applied voltages are presented. The results about the influence of concentration polarization on the efficiency of the electromembrane demineralization process of sugar syrup were concluded.

Keywords: electro dialysis, electrodeionization, demineralization, sugar syrup, concentration polarization, reversionification, fulling layer.

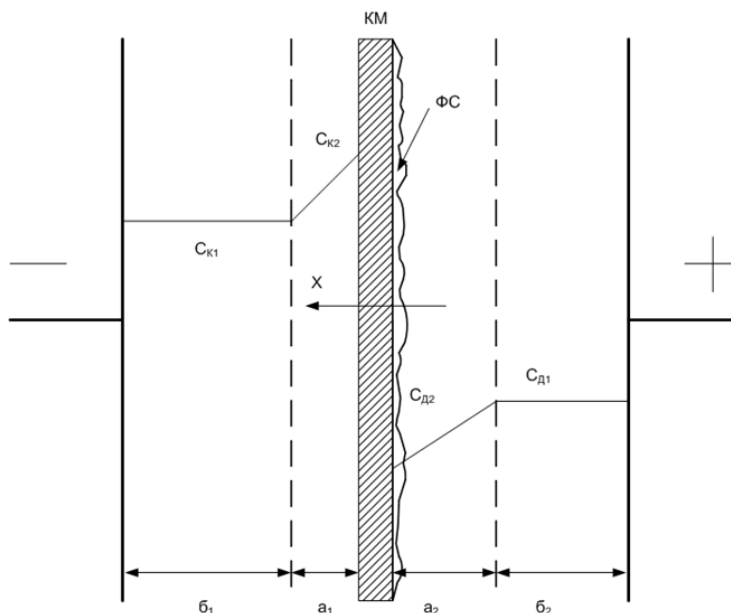
Введение. Обработка сахарного сиропа на электромембранной установке позволяет удалить заряженные зольные элементы и тем самым снизить потери сахарозы в процессе переработки сахарной свеклы. Регулируя рабочее напряжение, подаваемое на электромембранную установку, можно достигнуть требуемых физико-химических показателей деминерализованного сиропа и рабочих параметров процесса. С технологической точки зрения, важными параметрами процесса деминерализации являются степень деминерализации дилуата, изменение рН, длительность процесса и потребление электроэнергии. В работе проводили исследования влияния прилагаемого напряжения и явления концентрационной поляризации на степень деминерализации дилуата и длительность процесса.

Результаты исследований и их обсуждение. Одной из причин, ограничивающих практическое применение электромембранных аппаратов, является концентрационная поляризация на мембранах — явление формирования концентрационных профилей на поверхностях раздела фаз ионоселективная мембрана — раствор при протекании электрического тока [1 — 4].

В камере электромембранного аппарата поток дилуата и концентрата идет вдоль мембран, а скорость движения в направлении от центра русла потока к поверхности мембран снижается [5]. Для обеспечения механических требований мембраны разделены прокладками (спейсерами), обеспечивающими турбулизацию потока внутри камер. Спейсеры имеют сетчатую структуру, которая усложняет линии обтекания и тем самым турбулизуют поток, что приводит к более активному переме-

шиванию раствора в центральной части потока и незначительному у поверхностей мембран. У самой поверхности существует неподвижный концентрационный (диффузионный) слой раствора [5, 6].

На рис. 1 графически отражен принцип концентрационной поляризации на примере переноса катионов через катионообменную мембрану.



КМ — катионообменная мембрана; а — концентрационный слой; б — область потока с постоянной концентрацией; х — поток катионов через мембрану; $C_{к1}$ — концентрация катионов вне пограничного слоя в концентрате солей; $C_{к2}$ — концентрация катионов в пограничном слое в концентрате солей; $C_{д1}$ — концентрация катионов вне пограничного слоя в дилуате; $C_{д2}$ — концентрация катионов в пограничном слое в дилуате; ФС — фулинг-слой

Рис. 1. Схема концентрационной поляризации вблизи катионообменной мембраны

Fig. 1. Scheme of concentration polarization beside the cation - exchange membrane

В поле электрического тока, в условиях идеальной селективности ионообменной мембраны, ионы раствора оказываются под влиянием двух противоположно направленных сил: диффузионной и электрической. Диффузионная сила связана с положительно направленным градиентом концентрации, а электрическая вызвана градиентом потенциала обратного направления [7].

Явление концентрационной поляризации возникает за счет различия чисел переноса, характеризующих скорости миграции ионов в растворе и через мембрану [1, 5, 8]. Вследствие того, что числа переноса ионов в мембране гораздо выше, движение ионов через мембрану идет быстрее, чем в растворе. При этом количества ионов, переносимых под действием разности потенциалов в растворе к поверхности мембраны, недостаточно для восполнения числа ионов, удаленных от этой поверхности [1 — 4, 8].

За счет этого, концентрация ионов у поверхности мембраны со стороны камеры дилуата резко снижается, а с другой стороны мембраны у поверхности создается повышенная концентрация ионов из-за недостаточно быстрого переноса ионов электрическим током в растворе [1 — 6, 8].

Несоответствие скоростей приводит к появлению диффузионных потоков ионов из объема раствора, восполняющих нехватку ионов с одной стороны и удаляющих их избыток с другой [1, 5].

В системе наступает стационарное состояние, когда в растворе со стороны катода и со стороны анода устанавливаются такие градиенты концентраций, при которых суммарный поток ионов в растворе за счет диффузии и за счет разности потенциалов равен потоку катионов через мембрану [2, 5, 6].

При дальнейшем повышении плотности тока в ячейке концентрация ионов у поверхности раздела раствор — мембрана со стороны дилуата стремится к нулю. Появление слоя почти деионизованной воды в граничном слое приводит к существенному увеличению электрического сопротивления мембраны [5, 6].

Как известно, вода диссоциирует на катионы водорода и гидроксил — ионы :



При предельной плотности тока начинается перенос H^+ и OH^- ионов, образующихся при диссоциации и электролизе воды, что нежелательно, так как вызывает дополнительный расход энергии, изменение pH и практически не снижает солесодержание раствора [2, 3, 5, 6, 8, 9].

Таким образом, увеличение тока сверх предельного значения приводит к ограничению производительности (т.е. снижению эффективности деминерализации) электродиализного аппарата [3, 5].

Аналогичным образом может быть рассмотрен и транспорт анионов через анионообменную мембрану. Различие заключается лишь в том, что подвижность анионов несколько больше подвижности катионов, поэтому при одинаковых гидродинамических условиях предельная плотность тока раньше достигается на катионообменных мембранах [6].

Для уменьшения эффекта концентрационной поляризации необходимо поддерживать минимальную толщину пограничного слоя путем подбора гидродинамических условий в аппарате, а также ограничивать максимальную плотность тока при работе на электромембранной установке [5, 6, 8].

В работе проводили исследование и сравнение двух процессов — электродиализа (ЭД) и электродеионизации (ЭДИ) при различном прикладываемом напряжении: 10 В, 20 В, 30 В.

Стоит отметить, что влияние концентрационной поляризации гораздо ниже при проведении деминерализации на ЭДИ модуле, что можно объяснить отличием в конструкции ячеек. В модуле ЭДИ камеры дилуата, в которых происходит процесс деминерализации, заполнены ионообменной смолой смешанного действия (смесь катионита и анионита). При этом механизм переноса ионов становится двухступенчатым процессом. Сначала ионы транспортируются к ионообменной смоле за счет диффузии, а затем через слой ионообменной смолы к мембране под действием электрического тока [5].

При наложении на ЭДИ ячейку избыточного электрического тока процесс разложения воды протекает в местах, где гранулы ионообменных смол соприкасаются как друг с другом, так и с мембранами, т.е. ионообменные смолы непрерывно восстанавливаются, а ионы водорода и гидроксила, не вступившие в реакцию обмена со смолами, транспортируются к потоку концентрата наряду с растворенными солями, где происходит их рекомбинация в воду [5].

При эксплуатации ЭДИ ячеек эффективностью использования потребляемой мощности, направленной непосредственно на процесс обессоливания, низка (10 — 20 % от мощности протекающего электрического тока). Остальная часть используется на разложение воды. Именно со столь малой эффективностью использования потребляемой мощности для ЭДИ ячеек связано то обстоятельство, что ЭДИ процесс становится действительно практичным только для исходной воды, общее солесодержание которой не превышает значения 100 мг/л [5].

Еще одним важным фактором, влияющим на эффективность электромембранных процессов, является образование осадка органического происхождения (т.н. фулинг — слоя) на ионообменных мембранах. На рис. 1 отражает процесс переноса ионов при идеальных условиях, без образования отложений на мембранах. В реальности же, особенно при обработке пищевого сырья, кроме установившегося слоя и диффузионного пограничного существует фулинг-слой с принимающей стороны мембраны.

Как видно из рис. 1, наличие органических и неорганических отложений на поверхности мембраны (фулинг-слой) приводит к увеличению концентрационного слоя с принимающей стороны ($a_2 > a_1$), что, в свою очередь, усиливает явление концентрационной поляризации.

Для снижения влияния органических отложений на поверхности мембраны на скорость и способность к переносу ионов, производят периодическую мойку электромембранного оборудования и реверсификацию потоков в модуле. При реверсификации происходит смена полярностей электродов, подающих напряжение на модуль, а также изменение направления потоков дилуата и концентрата, при котором они меняются местами. При этом происходит самоочищение мембран от органического слоя загрязнений за счет изменения направления переноса ионов.

Влияние концентрационной поляризации обнаружено при проведении экспериментов по оценке влияния рабочего напряжения на эффективность деминерализации сахарного сиропа с применением различных электромембранных технологий. Для этого проводили ряд испытаний по обработке очищенного сиропа, разбавленного до содержания сухих веществ (30 ± 2) % на модулях электродиализа и электродеионизации.

Как указывалось ранее, для определения влияния рабочего напряжения на каждом модуле проводили эксперименты при трех прикладываемых напряжениях: 10 В, 20 В, 30 В. По начальным и конечным показателям удельной электропроводимости дилуата рассчитывали степень деминерализации сиропа по формуле:

$$D = \frac{\Pi_{d1} - \Pi_{d2}}{\Pi_{d1}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где Π_{d1} — удельная электропроводимость дилуата начальная, мСм/см; Π_{d2} — удельная электропроводимость дилуата конечная, мСм/см.

Расчетные степени деминерализации для каждого процесса представлены в виде диаграммы (рис. 2).

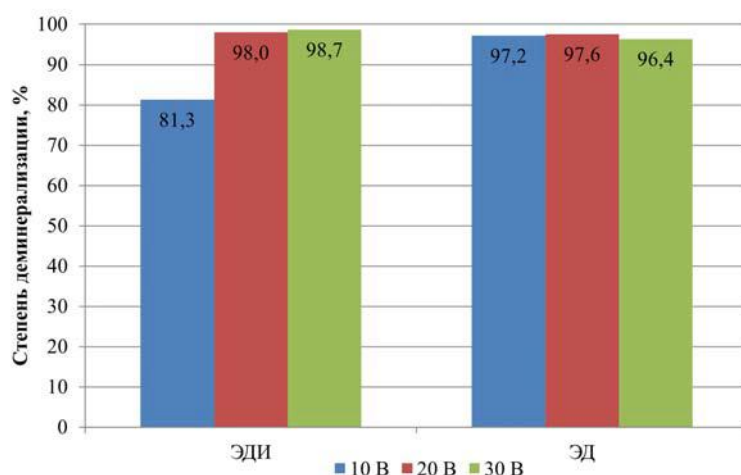


Рис. 2. Степень деминерализации сиропа на различных модулях при различном рабочем напряжении
 Fig. 2. The desalination degree of demineralized syrup carried out on different modules at various operating voltage

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что при рабочем напряжении 20 В и 30 В процесс удаления заряженных частиц идет эффективнее с применением процесса электродеионизации, о чем свидетельствует различие в степени деминерализации дилуата (степень деминерализации ЭДИ при 30 В больше на 2,3%, при 20 В — на 0,4 %). При рабочем напряжении 10 В (1 вольт на мембранную пару) проведение электродеионизации сахарного сиропа характеризуется низкой эффективностью и наиболее низкой степенью деминерализации дилуата.

Снижением эффективности процесса за счет концентрационной поляризации можно объяснить результаты проведения электродеионизации при рабочих напряжениях 20 В и 30 В: повышение напряжения привело к снижению степени деминерализации на 1,23%. При проведении процесса ЭДИ такой закономерности не наблюдалось.

Важным параметром процесса электромембранной деминерализации полупродуктов сахарного производства является его длительность. Изменение длительности процесса и динамика деминерализации дилуата в зависимости от применяемого процесса и рабочего напряжения представлено на графиках (рис. 3, 4). Также на графиках указаны начальные и конечные показатели удельной электропроводности дилуата.

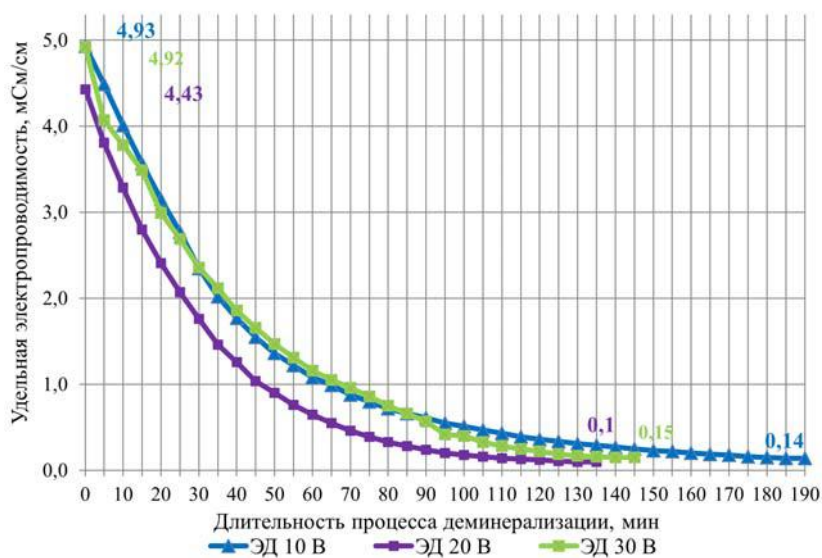


Рис. 3. Зависимость проводимости дилуата от длительности процесса ЭД при различном рабочем напряжении
 Fig. 3. Dependence of the conductivity of diluate on the duration of the electrodesionization process at different operating voltages

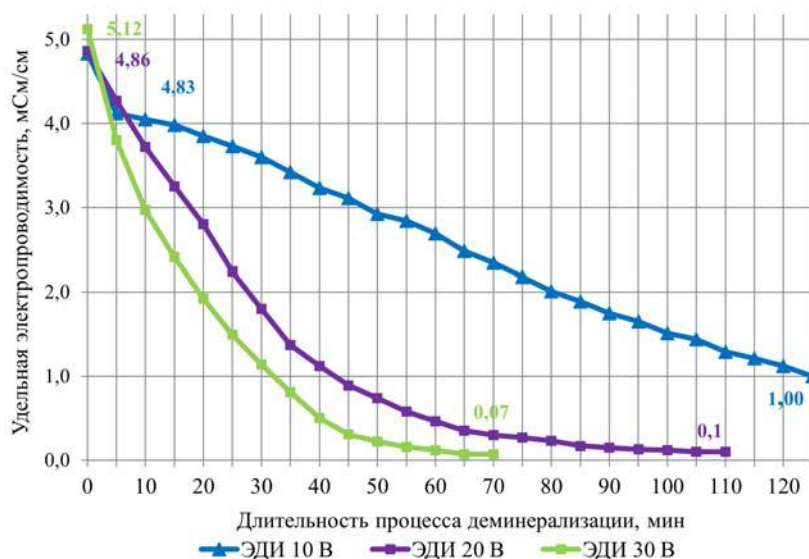


Рис. 4. Зависимость проводимости дилута от длительности процесса ЭДИ при различном рабочем напряжении

Fig. 4. Dependence of the conductivity of diluate on the duration of the electrodeionization process at different operating voltages

Сравнение графиков на рис. 3 и 4 показало, что наибольшая длительность процесса соответствует деминерализации на модуле электродиализа при рабочем напряжении 10 В.

Увеличение рабочего напряжения приводит к интенсификации процессов, снижению показателя электропроводимости в конечной точке и длительности обработки (при условии работы с показателями плотности тока ниже предельного значения, т.е. без влияния концентрационной поляризации).

Сравнение процесса электродиализа при рабочем напряжении 20 В и 30 В показало, что концентрационная поляризация влияет на длительность процесса деминерализации сахарного сиропа. Ведение процесса при максимальном напряжении привело к увеличению длительности процесса на 10 минут.

Анализ динамики двух процессов показал, что деминерализация при помощи электродеионизации протекает быстрее при каждом из трех рабочих напряжений.

Закключение. В статье представлен анализ результатов экспериментов деминерализации разбавленного сахарного сиропа на модулях электродиализа и электродеионизации при различном прикладываемом напряжении. Полученные данные позволили сделать вывод об эффективности протекания процесса электромембранной деминерализации: повышение рабочего напряжения приводит к повышению степени деминерализации сахарного сиропа и снижению длительности процесса, при условии работы с показателями плотности тока ниже предельного значения.

Изучены причины и принцип явления концентрационной поляризации, рассмотрены способы снижения влияния описанного явления на эффективность электромембранных процессов. Установлено, что обработка сахарного сиропа при помощи электродиализа при напряжении 30 В приводит к снижению степени деминерализации на 1,23 % и увеличивает длительность процесса на 10 минут. При проведении процесса электродеионизации такой закономерности не наблюдалось.

Таким образом, правильный подбор рабочих параметров позволит достичь требуемых показателей деминерализованного продукта и максимальной эффективности процесса.

Список использованных источников

1. Ушаков, Л. Д. Построение и анализ теоретической поляризационной (вольтамперной) характеристики электродиализного аппарата / Л. Д. Ушаков // Ионнообменные мембраны в электродиализе: сб. ст. / НПЦ НИИМП; под ред. проф. К.М. Салдадзе. — Л.: Химия, 1970. — С. 194-204.
2. Ионнообменные мембраны в электродиализе: сб. ст. / НПЦ НИИМП; под ред. проф. К.М. Салдадзе. — Л.: Химия, 1970. — 287 с.
3. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер. — М.: Мир, 1999. — 513 с.
4. Сидорова, М. П. Мембранные потенциалы и концентрационная поляризация. / М.П. Сидорова // Электроповерхностные явления в дисперсных системах. — М.: Наука, 1972 — С. 75–80.

5. Черкасов, С. В. Электродеионизация воды. Теория и практика применения. Аспекты экологии и экономики [Электронный ресурс] / С. В. Черкасов. — Режим доступа: <https://wwtec.ru/index.php?id=232>. — Дата доступа: 23.03.2022.
6. Новый справочник химика и технолога: процессы и аппараты химических технологий / ред. Г. М. Островский. — СПб.: Професионал, 2004 — Ч. 2. — 2006. — 916 с.
7. Алексеева, Н. В. Вклад ионов диссоциации воды в перенос тока при электродиализе в условиях запредельного режима / Н. В. Алексеева [и др.] // Вестник ТГТУ. — 2002. — Том 8, № 2. — С. 246–252.
8. Водоподготовка в энергетике: учеб. пособие для вузов / А. С. Копылов, В. М. Лавыгин, В. Ф. Очков / изд. 2-е. — М.: Издательский дом МЭИ, 2006. — 309 с.
9. Мазитова, Л. А. Технологические процессы с применением мембран / Л. А. Мазитова, Т. М. Мнацаканян. — М.: Мир, 1976. — 372 с.

Информация об авторах

Яковлева Мария Романовна — магистр технических наук, инженер-технолог II категории РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: sugar@belpoduct.com

Дымар Олег Викторович — доктор технических наук, профессор, технический директор представительства АО «МЕГА» в Республике Беларусь (ул. Мележа, д. 5/2, пом. 1201, 220113, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: dymarov@tut.by

Никулина Оксана Константиновна — кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательской лабораторией сахарного производства РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: sugar@belpoduct.com

Колоскова Ольга Владимировна — кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории сахарного производства РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию» (ул. Козлова, 29, 220037, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: sugar@belpoduct.com

Information about authors

Yakovleva Maryia Romanovna — Master of technical science, Process Engineer of RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sugar@belpoduct.com

Dymar Oleg Viktorovich — Doctor of technical sciences, Professor, Technical director of the representative office of MEGA a.s. in the Republic of Belarus (Melezha str., 5/2, room 1201, 220113, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dymarov@tut.by

Nikulina Oksana Konstantinovna — PhD (Engineering), Head of the Research laboratory of sugar production of RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sugar@belpoduct.com

Koloskova Olga Vladimirovna — PhD (Engineering), Senior Researcher of RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sugar@belpoduct.com