

УДК 664.8.047

Поступила в редакцию 12.11.2023
Received 12.11.2023**М. Р. Яковлева¹, О. К. Никулина¹, О. В. Колоскова¹, О. В. Дымар²***¹РУП «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по продовольствию», г. Минск, Республика Беларусь**²Представительство АО «МЕГА» в Республике Беларусь, г. Минск, Республика Беларусь***СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА И ЭЛЕКТРОДЕИОНИЗАЦИИ**

Аннотация. В статье представлен анализ двух процессов электромембранной деминерализации: электродиализа и электродеионизации. Изучены динамика и закономерности протекания процессов при обработке модельного раствора. В рамках исследования изучены показатели эффективности деминерализации модельного раствора, проведена их сравнительная оценка.

Ключевые слова: электродиализ, электродеионизация, электромембранная деминерализация, модельный раствор.

M. R. Yakovleva¹, O. K. Nikulina¹, O. V. Koloskova¹, O. V. Dymar²*¹RUE “Scientific and Practical Centre for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus”, Minsk, Republic of Belarus**²Representative of MEGA a.s. in Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***COMPARATIVE ASSESSMENT OF ELECTRODIALYSIS AND ELECTRODEIONIZATION PROCESSES**

Abstract. The article presents an analysis of electromembrane demineralization processes (electrodialysis and electrodeionization). The dynamics and patterns of processes occurring during the model solution processing have been studied. As part of the study, the efficiency indicators of model solution demineralization were studied and their comparative assessment was carried out.

Keywords: electro dialysis, electrodeionization, electromembrane demineralization, model solution.

Существует несколько электромембранных процессов, которые могут охватить широкий спектр задач, связанных с очисткой, выделением, получением, разделением различных веществ [1–4]. К ним относятся мембранный электролиз, электродеионизация, электросорбция, электрогравитация, непрерывный ионный обмен, электрофорез, электродиализ и др. [5].

Применение электромембранных процессов при переработке пищевого сырья является актуальной темой, так как открывает перспективу глубокой очистки промежуточных продуктов от заряженных частиц (в первую очередь, золь), что позволяет повысить качество готового продукта и расширить ассортимент выпускаемой продукции.

Наиболее подходящими процессами для деминерализации полупродуктов с высоким содержанием сахаров являются электродиализ и электродеионизация [5].

Электродиализ (далее — ЭД) — это процесс переноса ионов при помощи селективных мембран, осуществляемый под действием силы электрического тока. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации [3, 6].

В зависимости от применяемых ионообменных мембран существуют следующие разновидности ЭД: электродиализ с катионообменными, анионообменными, биполярными мембранами, а также их комбинации. Наиболее распространенным вариантом является электродиализ с набором чередующихся катионо- и анионообменных мембран [7, 8].

Благодаря наличию заряженных частиц в концентрате и дилуате, а также циркуляции электродного раствора, в модуле создается электрический ток, который и является движущей силой электромембранной деминерализации. Принципиальная схема протекания процесса

переноса заряженных частиц через полупроницаемую ионообменную мембрану в модуле электродиализа представлена на рис. 1.

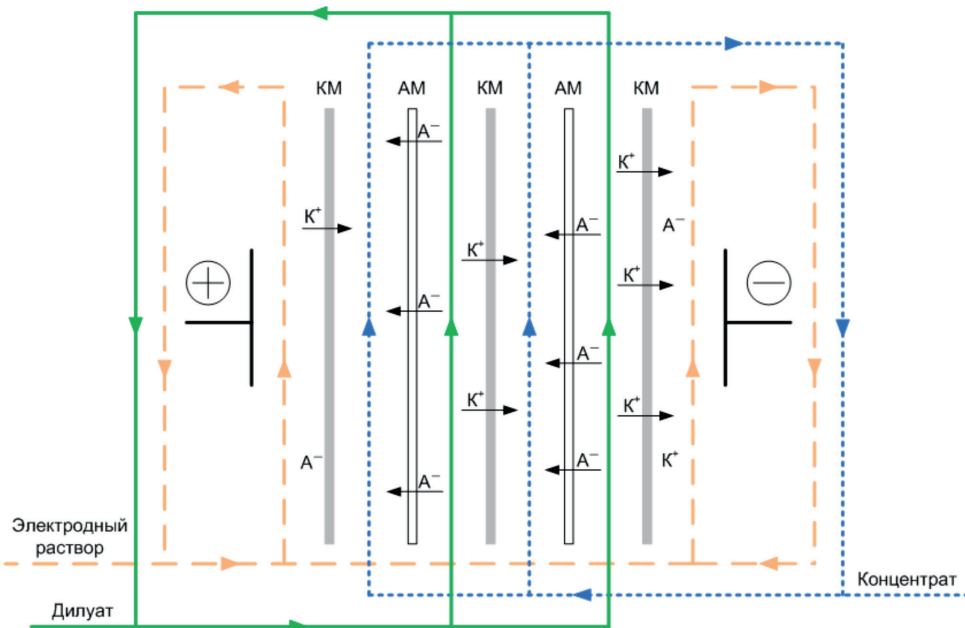


Рис. 1. Схема перехода ионов из дилуата в концентрат в модуле электродиализа
 Fig. 1. Scheme of the ions transfer from diluate to concentrate in the electrodiolysis module

Процесс деминерализации происходит следующим образом. После подачи напряжения на электроды заряженные частицы из дилуата под действием электрического тока начинают двигаться в сторону противоположно заряженного электрода. При этом катионы проходят катионообменную мембрану и задерживаются анионообменной, а анионы, наоборот, проходят через анионообменную и задерживаются катионообменной [2, 3, 5, 9]. На рис. 1 показан переход катионов и анионов (K⁺ и A⁻, соответственно) через катионообменную (КМ) и анионообменную мембрану (АМ).

В результате в рабочем модуле образуются два типа камер — в одних концентрация ионов увеличивается, а в других — раствор обессоливается [2, 3, 5, 9].

Существует процесс, который совмещает в себе технологии электродиализа и ионного обмена — электродеионизация (далее — ЭДИ). Основной движущей силой процесса ЭДИ является разность потенциалов постоянного электрического поля по обе стороны мембранного канала, заполненного ионообменной смолой. Именно разность потенциалов обеспечивает перенос растворенных ионов из потока воды через ионселективные мембраны и непрерывную регенерацию ионита [10]. В таком случае, ЭДИ можно рассматривать как разновидность ЭД.

Процесс деминерализации как при электродиализе, так и при электродеионизации имеет схожий принцип действия. Однако ЭДИ аппарат имеет конструктивные особенности: ячейки модуля электродеионизации заполнены ионообменным материалом — ионообменными смолами (далее — ИС), на которых происходят обменные электрохимические реакции, что повышает эффективность электромембранной обработки за счет дополнительного ионного обмена (рис. 2).

Слой ионообменных смол в ЭДИ-ячейках по существу является своеобразной фильтрующей перегородкой с достаточно высоким рейтингом фильтрации [11]. Преимуществом электродеионизации перед обычным электродиализом является повышение выхода по току как катионов, так и анионов электролита, снижение сопротивления системы, увеличение предельной плотности тока и полезного переноса ионов. Благодаря электролизу молекул воды и образованию ионов водорода и гидроксила снижается вероятность сильного падения рН исходного сырья по сравнению с электродиализом [3, 11].

Основное технологическое отличие электродеионизации от ионного обмена заключается в том, что в процессе электродеионизации ионообменные смолы регенерируются в непрерывном режиме электрохимически, посредством постоянного электрического тока, в то

честве электродного раствора использовали 2 % раствор Na_2SO_4 , рекомендуемый производителем электромембранного оборудования. Массы исходных дилуата и концентрата составляла 1500 г, объем исходного электродного раствора — 250 см^3 .

В исходных образцах дилуата и концентрата и в продуктах деминерализации определяли следующие физико-химические показатели: масса, плотность, содержание сухих веществ. В процессе деминерализации фиксировали показатели УЭП, pH и температуру дилуата.

Результаты исследований и их обсуждение. Протекание процессов электродиализа и электродеионизации характеризуется снижением удельной электропроводимости дилуата, которая отражает удаление заряженных частиц. Снижение УЭП модельного раствора в экспериментах показано на рис. 3 и 4.

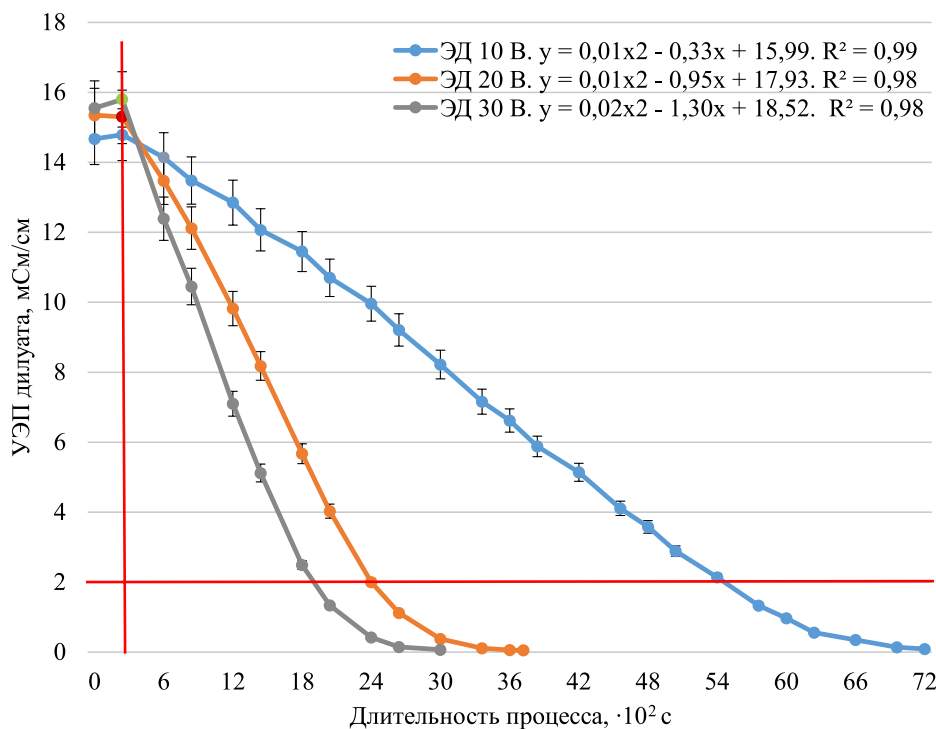


Рис. 3. Снижение удельной электропроводимости модельного раствора при различном рабочем напряжении при электродиализе

Fig. 3. Decrease of specific conductance of a model solution at different operating voltages during electrodiyalysis

На графиках, описывающих динамику процесса деминерализации, можно отчетливо выделить три области. В первой (от начала процесса до 4 минут) заметно отсутствие падения УЭП модельного раствора. В этом промежутке происходит электрический гидролиз цитрата кальция и накопление ионов, в результате чего также может происходить увеличение УЭП раствора.

Вторая область характеризует равномерное протекание процесса деминерализации за счет переноса заряженных частиц, находящихся в дилуате через ионообменные полупроницаемые мембраны и описывается линейными функциями. Падение удельной электропроводимости, описываемое линейной функцией, происходит ориентировочно до уровня 2 мСм/см, далее перенос замедляется в связи с возрастанием удельной электропроводимости в концентратных камерах, и графики снижения удельной электропроводимости дилуата для каждого из исследуемых рабочих напряжений описывает полиномиальная функция.

Таким образом, ведение процесса электродиализной деминерализации при УЭП дилуата ниже 2 мСм/см приведет к увеличению длительности обработки.

При дальнейшем ведении процесса ниже 2 мСм/см происходит незначительный перенос заряженных частиц, а из-за дальнейшего воздействия прикладываемого напряжения на растворы может возникнуть явление концентрационной поляризации. Таким образом, подбор предполагаемой точки остановки процесса имеет важную практическую значимость для повышения эффективности и снижения себестоимости процесса.

Аналогичные исследования динамики снижения удельной электропроводимости в зависимости от прилагаемого рабочего напряжения проведены для процесса электродеионизации, результаты представлены на рис. 4.

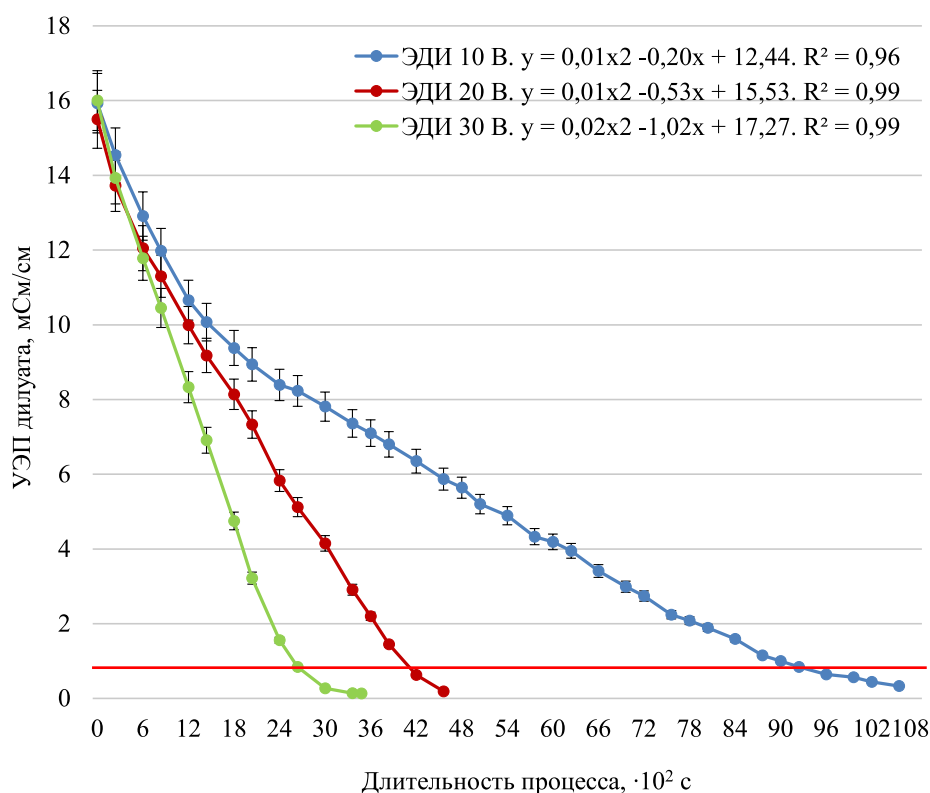


Рис. 4. Снижение УЭП модельного раствора при различном рабочем напряжении на модуле ЭДИ
 Fig. 4. Decrease of specific conductance of a model solution at different operating voltages during electrodeionization

При изучении динамики падения удельной электропроводимости модельного раствора в процессе электродеионизации следует отметить, что снижение происходит последовательно от начала процесса. Нарастания УЭП в первых точках, как при ЭД не происходит, что обусловлено наличием ионообменных смол в ячейках модуля ЭДИ и их исходной буферной емкостью, позволяющей поглотить часть ионов, образующихся при гидролизе, в результате подачи напряжения на модуль.

Таким образом, ЭДИ в сравнении с ЭД протекает более равномерно. Процессы при различных напряжениях описываются функциями с коэффициентом детерминации $R^2 > 0,96$, указанными на рис. 4.

Замедление процесса (снижение скорости переноса заряженных частиц) наблюдается при меньшей, по сравнению с ЭД, удельной электропроводимости, то есть при большей степени деминерализации дилуата — в среднем на уровне 0,6 мСм/см. Исходя из этого можно сделать вывод, что ЭДИ позволяет проводить более глубокую деминерализацию продукта по сравнению с ЭД, благодаря наличию ионообменных смол.

В табл. 1 указаны расчетные параметры эффективности процесса деминерализации и длительность процессов при разных напряжениях.

Анализируя графики (рис. 3 и 4), а также на основании результатов, представленных в табл. 1, можно сделать вывод, что длительность процесса электромембранной обработки модельного раствора имеет обратную корреляцию от повышения рабочего напряжения. При этом стоит отметить, что процесс электродеионизации при 10 В протекает в значительной степени медленнее, чем аналогичные процессы при повышенном рабочем напряжении: максимальная скорость для рабочего напряжения 10 В, 20 В и 30 В составила 0,28 мСм/мин, 0,44 мСм/мин и 0,86 мСм/мин, соответственно. Максимальная скорость деминерализации при прилагаемом рабочем напряжении 10 В составляет 0,13 мСм/мин, при 20 В — 0,51 мСм/мин, а при 30 В — 1,82 мСм/мин.

Таблица 1. Показатели эффективности деминерализации модельного раствора
Table 1. Efficiency indicators of model solution demineralization

Показатели	ЭД			ЭДИ		
	10 В	20 В	30 В	10 В	20 В	30 В
УЭП _д дилуата, мСм/см	14,42	16,23	15,91	15,6	16,25	16,3
УЭП _к дилуата, мСм/см	0,1	0,05	0,08	0,28	0,24	0,03
Д, %	99,31	99,69	99,50	98,21	98,52	99,82
Длительность, мин ($\cdot 10^2$)	120 (72)	62 (37,2)	50 (30)	176 (105,6)	76 (45,6)	58 (34,8)
Энергопотребление на процесс деминерализации, Вт·ч/кг	6,80	14,85	21,81	6,31	14,86	23,25
Энергопотребление на обогрев дилуата, Вт·ч/кг	3,04	4,09	6,31	4,56	4,79	7,48
Общее энергопотребление, Вт·ч/кг	9,84	18,94	28,12	10,87	19,65	30,73
Массоперенос, г/м ² ·ч	16,91	36,90	45,93	13,56	30,00	39,48
Пропускная способность мембран, г/м ² ·ч	650,0	1258,6	1594,1	465,3	1026,2	1346,3
Максимальная скорость деминерализации, мСм/см	0,28	0,44	0,86	0,13	0,51	1,82

Аналогичная динамика наблюдается для электродеионизации, однако, при максимальном рабочем напряжении 30 В, скорость при ЭДИ превышает скорость ЭД в 2,12 раза.

В результате проведенных экспериментов с применением электродиализа и электродеионизации при различном рабочем напряжении удалось достичь степени деминерализации модельного раствора от 98,21 % до 99,82 %. При этом наибольшей степенью деминерализации характеризуется дилуат, прошедший обработку на модуле ЭДИ при рабочем напряжении 30 В, а наименьшей — при напряжении 10 В на том же модуле.

При этом стоит отметить, что увеличение напряжения на модуле ЭДИ приводит к последовательному увеличению степени деминерализации модельного раствора, тогда как повышение напряжения на модуле ЭД значительно не влияет на степень деминерализации продукта: разница максимальной и минимальной степени деминерализации при электродиализе составляет 0,38 %. Более того, повышение рабочего напряжения с 20 В до 30 В привело к снижению степени деминерализации на 0,19 %, что можно объяснить влиянием явления концентрационной поляризации.

Поскольку движущей силой процесса электромембранной обработки является сила тока, возникающая в результате подачи рабочего напряжения на электроды, в процессе деминерализации происходит неизбежное повышение температуры дилуата и концентрата. Таким образом, энергопотребление в процессе электромембранной деминерализации будет включать непосредственно затраты на перенос заряженных частиц через полупроницаемые мембраны и на обогрев продуктов.

На перенос заряженных частиц из 1 кг модельного раствора в процессе электродиализа затрачивается 6,80 — 21,81 Вт·ч, в зависимости от рабочего напряжения. Аналогично растут затраты энергии на обогрев продуктов в процессе обработки. Следует отметить, что затраты на обогрев растут не пропорционально общему энергопотреблению.

В процессе электродеионизации на перенос заряженных частиц из 1 кг модельного раствора затрачивается 6,31 — 23,25 Вт·ч, при этом также растут затраты энергии на обогрев продуктов в процессе обработки с 4,56 Вт·ч при рабочем напряжении 10 В до 7,48 Вт·ч при максимальном напряжении 30 В.

Расход энергии на общее энергопотребление при электродеионизации увеличивается в большей степени, по сравнению с электродиализом, что можно объяснить дополнительным процессом ионного обмена и регенерацией ионообменных смол в ячейках модуля. Показатель энергопотребления при деминерализации увеличивает затраты на процесс, и, соответственно, влияет на себестоимость деминерализованного продукта. Также при обработке пищевых продуктов нагревание не всегда является положительным эффектом и требует корректировки в процессе электромембранной обработки.

Повышение рабочего напряжения при электродиализе привело к увеличению пропускной способности мембран в 2,5 раза (с 650,0 г/м²·ч до 1594,1 г/м²·ч) и массопереноса в 2,7 раза (с 16,91 г/м²·ч до 45,93 г/м²·ч).

При электродеионизации повышение рабочего напряжения привело к увеличению пропускной способности мембран в 2,9 раза (с 465,26 г/м²·ч до 1346,34 г/м²·ч) и массопереноса тоже в 2,9 раза (с 13,56 г/м²·ч до 39,48 г/м²·ч).

Расчетные показатели пропускной способности мембран и массопереноса при электродеионизации и электродеионизации с различными рабочими напряжениями имеют незначительные различия, однако, совместное их воздействие оказывает влияние, в первую очередь, на длительность процесса.

Основное влияние наличия смол в ячейках наблюдается при сравнении показателей максимальной скорости деминерализации: при электродеионизации с максимальным рабочим напряжением показатель максимальной скорости деминерализации в 2,1 раза больше аналогичного показателя при электродиализе.

Фактически, в дилуатных ячейках ЭДИ происходит два процесса: электродиализ и ионный обмен, что и увеличивает скорость деминерализации в разы. При этом повышение эффективности ЭДИ на лабораторной установке ограничено максимально возможным прикладываемым напряжением на электроды и конструктивными особенностями, снижающими гидродинамические характеристики процесса. Однако уже при повышении рабочего напряжения с 20 В до 30 В видна значительная интенсификация процесса. Предположительно, дальнейшее повышение прикладываемого напряжения позволит увеличить скорость деминерализации и массоперенос, то есть повысить эффективность процесса.

Заключение. Исследование динамики электромембранной деминерализации модельного раствора позволяет сделать вывод о характере процессов электродиализа и электродеионизации. При проведении электродиализа процесс можно условно разделить на 3 стадии: начальная — при которой происходит повышение удельной электропроводимости дилуата; вторая стадия характеризуется равномерным переносом заряженных частиц в концентрат и снижение удельной электропроводимости дилуата; третья — снижением скорости деминерализации и значительным замедлением процесса. Экспериментально установлено, что снижение эффективности электродиализа происходит при 2 мСм/см, а дальнейшее проведение процесса затруднительно.

При электродеионизации деминерализация протекает более равномерно: отсутствует повышение удельной электропроводимости раствора на начальных точках, а скорость деминерализации значительно снижается только при достижении 0,6 мСм/см, что можно объяснить наличием ионообменных смол в модуле. На практике это позволит получить продукт с большей степенью деминерализации.

Получены закономерности снижения длительности процесса и увеличения степени деминерализации при повышении рабочего напряжения. Установлено влияние концентрационной поляризации при обработке модельного раствора на модуле электродиализа: при рабочем напряжении 30 В происходит снижение степени деминерализации на 0,19 % по сравнению со степенью деминерализации на данном модуле при 20 В.

Список использованных источников

1. Беззубцева, М.М. Электротехнологии и электротехнологические установки в АПК: учебное пособие / М.М. Беззубцева. — СПб: СПбГАУ, 2012. — 244 с.
2. Дорофеева, Л.И. Разделение и очистка веществ мембранными, обменными и электрохимическими методами / Л.И. Дорофеева. — Томск: Томский политехнический университет, 2008. — 111 с.
3. Колодязная, В.С. Пищевая химия: учеб. пособие / В.С. Колодязная. — СПб: СПбГАХПТ, 1999. — 140 с.
4. Мембранные технологии в молочном производстве / И.А. Евдокимов [и др.] // Молочная промышленность. — 2013. — №9. — С. 25–26.
5. Хванг, С.Т. Мембранные процессы разделения / С.Т. Хванг, пер. с англ. К. Каммермейер; под ред. проф. Ю.И. Дытнерского. — М.: Химия, 1981. — 464 с.
6. Ильина, С.И. Электромембранные процессы: учебное пособие / С.И. Ильина. — М.: РХТУ им. Менделеева, 2013. — 57 с.
7. Федоренко, В.И. Производство ультрачистой воды методом непрерывной электродеионизации / В.И. Федоренко // Химико-фармацевтический журнал. — 2003. — №3. — С. 49–52.
8. Электродеионизация воды. Теория и практика применения. Аспекты экологии и экономики [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://wwtec.ru/index.php?id=232>. — Дата доступа: 23.03.2023.
9. Опыт научно-технологического сопровождения переработки молока и сыворотки в РБ / О.В. Дымар [и др.]; под общ. ред. О.В. Дымара. — Минск: Колорград, 2021. — 352 с.
10. Техническая документация электродиализатор ED-II, EDR-II / ОА «МЕГА». — Страж под Ральском, 2020. — 24 с.

11. *Пилат, Б.В.* Основы электродиализа / Б.В. Пилат. — М.: Аваллон, 2004. — 456 с.
12. *Рябчиков, Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков. — М.: Дели принт, 2004. — 301 с.

Информация об авторах

Яковлева Мария Романовна, магистр технических наук, младший 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@belproduct.com

Никулина Оксана Константиновна, кандидат технических наук, доцент, 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@belproduct.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@belproduct.com

Дымар Олег Викторович, инженер, доктор технических наук, профессор, технический директор представительства АО «МЕГА» в Республике Беларусь (ул. Мележа, 220113, д. 5/2, пом. 1201, г. Минск, Республика Беларусь).

E-mail: dymarov@tut.by

Information about authors

Yakovleva Maryia Romanovna, Master of technical science, Junior Researcher laboratory of sugar production RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: sugar@belproduct.com

Nikulina Oksana Konstantinovna, PhD (Engineering), Senior Researcher, Head of the Research laboratory of sugar production RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: sugar@belproduct.com

Koloskova Olga Vladimirovna, PhD (Engineering), Senior Researcher laboratory of sugar production RUE “Scientific and Practical Center for Foodstuffs of the National Academy of Sciences of Belarus” (29 Kozlova str., 220037, Minsk, Republic of Belarus).

E-mail: sugar@belproduct.com

Dymar Oleg Viktorovich, Engineer, 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