

МЕМБРАННЕ ФІЛЬТРУВАННЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

У статті розглянуто умови ефективного розділення колоїдних сумішей на складові компоненти при застосуванні іонообмінних мембран. Теоретично проаналізовано та експериментально встановлено умови інтенсифікації електрофільтрування. Показано можливість іммобілізації клітин на поляризованих іонітових мембранах при збереженні високої життєздатності клітин.

В основі мембранного фільтрування в електричному полі лежать електрокінетичні явища, передусім електрофорез, електроосмос, дипольфорез [1], а також гомо- та гетерокоагуляція на провідних і непровідних колекторах. У зовнішньому електричному полі практично всі частинки набувають індукованого дипольного моменту. Орієнтація дипольного моменту залежить від співвідношення між критеріями Du та Du_{iso} , які є мірою впливу поверхневої електропровідності на дипольний момент [2, 3]:

$$Du = \frac{\chi^{\delta}}{\chi_m \cdot a}, \quad (1)$$

де χ^{δ} – поверхнева провідність частинки; χ_m – провідність середовища; a – розмір частинки; Du_{iso} відповідає ізополяризаційному стану. При низькій концентрації електроліту, коли велике значення поверхневої провідності χ^{δ} та $Du > Du_{iso}$, індукований дипольний момент орієнтований по полю. Зі збільшенням концентрації електроліту, поверхнева провідність якої мала, та $Du < Du_{iso}$, наведений дипольний момент орієнтований проти поля. При малих Du внесок подвійного шару в ди-

польний момент є незначним, частинка поляризується як незаряджена. При великих Du дипольний момент визначається концентраційною поляризацією подвійного шару та орієнтований по полю. Таким чином, у зоні максимального значення поля створюються сприятливі умови для концентрування та формування осаду дисперсних частинок.

У процесі електрофільтрування колоїдних систем можна виділити три стадії: електрофоретичний транспорт частинок з потоку на поверхню колектора, фіксація їх за рахунок диполь-дипольної взаємодії, регенерація фільтра та відокремлення осаду. При відключенні поля зникають індуковані дипольні моменти та диполь-дипольні сили притягування. За їх відсутності осад руйнується, і частинки видаляються з колектора невеликим об'ємом розчину. Обмеження в реалізації цього методу пов'язано з тим, що необхідна така швидкість потоку, при якій в'язкі напруги, які він створює, не руйнують осад. Однак, навіть при дотримуванні оптимальних умов електрофільтрування, процес може бути ускладнений концентраційною поляризацією, що пов'язана переважно з електродифузійним транспортом катіонів та аніо-

нів [4, 5]. Процес розділення колоїдних систем здійснюється в результаті впливу поперечного електричного поля на розчин колоїдних частинок, що знаходиться між двома мембранами, які виконують роль колектора. Іноді між мембранами може знаходитись іонопровідна або непровідна насадка. Основною умовою ефективного електрофільтрування є забезпечення транспорту всіх частинок на поверхню мембрани або насадки. У випадку плоскопаралельних мембран без насадки з цим пов'язані обмеження довжини l та ширини h каналу мембранного електрофільтра, напруженості електричного поля E та швидкості потоку розчину \bar{U} . Умова, що накладається на критерій μ_i , набуває вигляду:

$$\mu_i = \frac{h}{U_{ef}} \cdot \frac{\bar{U}}{l} < 1, \quad (2)$$

де швидкість електрофорезу U_{ef} пропорційна полю E . Для практично важливих випадків передусім необхідно підняти швидкість потоку рідини до значень порядку кількох сантиметрів у секунду. Для цього необхідно або підвищити у 100 разів напруженість електричного поля, або збільшити у 10 разів довжину каналу електрофільтра. Здавалося б, напруженість електричного поля легко підвищити, одночасно зменшуючи відстань між мембранами та збільшуючи різницю потенціалів. Але при цьому зростає можливість втрат прикладеної різниці потенціалів, обумовлених об'ємним зарядом. Дійсно, перепад потенціалу по шару об'ємного заряду зростає з густиною струму [6, 7], тобто обов'язково супроводжуватиме необхідне зростання напруженості електричного поля. При фіксованій напруженості електричного поля зближення мембран, яке сприяє транспорту частинок до поверхні, приводить до зменшення падіння потенціалу в основній електронейтральній частині потоку. Таким чином, зменшення відстані між мембранами та підвищення напруженості електричного поля, що є необхідними для інтенсифікації електрофільтрування, можуть призвести до збільшення шкідливої ролі об'ємного заряду (див. далі формулу 4).

Цей прогноз підтверджується експериментом, умови якого дещо змінені, оскільки для фіксації мембран використовували сітчасту прокладку. На рис. 1 наведені залежності густини струму i від прикладеної до електродів різниці потенціалів U при поляризації пакета іонітових мембран МК-40 у $1 \cdot 10^{-3}$ М розчині НСІ. Крива 1 отримана на основі даних про густину струму та питому електропровідність розчину на виході з апарата. Розрахунок падіння напруги по перерізу каналу (якщо знехтувати перепадом потенціалу по мембрані) показав значення в кілька разів менші, ніж при безпосередньому отриманні вольт-амперної характеристики. Тільки частково це може бути зв'язаним з дією сітки. Відносне зменшення середньої елект-

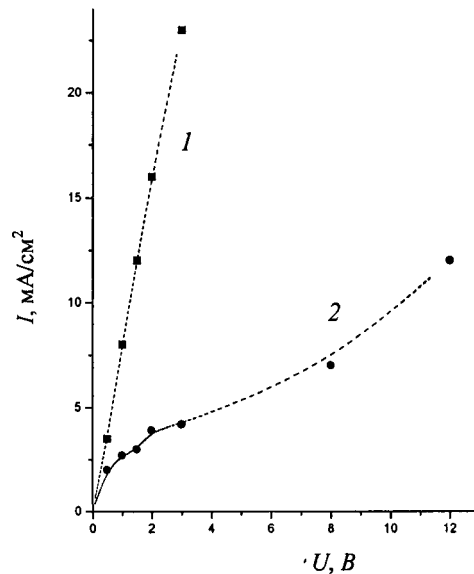


Рис. 1. Вольт-амперна характеристика катіонообмінної мембрани МК-40, розрахована на підставі даних про питому електропровідність розчину на виході з апарата (1) і отримана шляхом безпосередніх змін при поляризації мембрани в $1 \cdot 10^{-3}$ м розчині НСІ (2)

ропровідності завдяки введенню в канал сітчастої прокладки не повинно залежати від прикладеної напруги. Але експериментально ця залежність проявляється. Це означає, що не тільки сітка, а й концентраційна поляризація впливають на проходження струму [8]. Втрати напруги на шарі концентраційної поляризації можна трактувати і як результат зниження електропровідності у шарі концентраційної поляризації, і як результат виникнення об'ємного заряду. Звичайно, за новітніми теоріями [6, 7], втрати напруги варто пов'язувати з виникненням об'ємного заряду. Їх можна оцінити, припускаючи, що за межами об'ємного заряду електропровідність не змінилася, тобто дорівнює початковому значенню, і, окрім того, що товщина шару об'ємного заряду h' мала в порівнянні з h .

Якщо ми представимо вимірне падіння потенціалу на каналі U як суму падіння потенціалу на шарі об'ємного заряду U_q та в основній електронейтральній частині потоку U^* , то можемо записати для величини струму I :

$$I = \epsilon K_0 S \frac{U^*}{h^*} = \epsilon K_0 S \frac{U - U_q}{h - h'}, \quad (3)$$

де K_0 – електропровідність розчину в каналі електрофільтра; S – площа мембрани; h^* – товщина електронейтральної частини потоку. Коефіцієнт ϵ визначає зниження струму під впливом сітки. З (3) випливає:

$$\frac{U_q}{U} = 1 - \frac{I(h - h')}{\epsilon K_0 S U} \cong 1 - \frac{I h}{\epsilon K_0 S U}. \quad (4)$$

Чим більший струм (або, відповідно, напруга), тим більшими є втрати, пов'язані з об'ємним зарядом. Це означає, що інтенсифікацію електрофільтра ускладнює зростання об'ємного заряду. Але цей висновок є справедливим стосовно електрофільтрування у плоскопаралельному ламінарному потоці.

При використанні сітчастої прокладки роль об'ємного заряду може бути не тільки негативною, а й позитивною. При виникненні об'ємного заряду поле за його межами зменшується, а в межах самого об'ємного заряду – збільшується. При використанні сітчастої прокладки електрофоретичний транспорт є необхідним лише поблизу поверхні мембрани, оскільки потік рідини не є плоскопаралельним і періодично приносить частинки в межі об'ємного заряду.

Таким чином, транспортну стадію електрофільтрування з використанням сітчастої прокладки можна представити як двостадійний процес, перша стадія якого гідродинамічна, а друга – електрофоретична. Але, оскільки в межах зони концентраційної поляризації поле на порядок і більше перевищує розраховане діленням прикладеної до каналу напруги на h , можна очікувати ефективного фільтрування при виконанні умови (2), незважаючи на зниження напруженості поля в основному об'ємі розчину. Описані закономірності проілюстровано на прикладах електрофільтрування дисперсій аніоніту АВ-17 (аналог Dowex-Ix8) та мікроводоростей *Chlorella Pyrenoidosa*.

Поляризація катіонітових мембран у розчині дисперсного аніоніту АВ-17 при густині струму 6 мА/см^2 супроводжується транспортом частинок аніоніту до поверхні мембрани при $\bar{U} = 0,6 \text{ см/с}$. Напруженість електричного поля в каналі фільтра була 400 В/см , якщо не враховувати втрати напруги на шарі концентраційної поляризації, швидкість електрофорезу дорівнює $0,1 \text{ см/с}$. Як було показано, ці втрати можуть бути значними, тобто швидкість електрофорезу можна оцінити як $3 \cdot 10^{-2} \text{ см/с}$. Інакше кажучи, як і очікувалося, транспорт частинок по основному об'єму каналу здійснюється гідродинамічно, у примембранному шарі він проходить інтенсивніше. Шар концентраційної поляризації має двохшарову структуру: зовні наближено електронейтральний шар, в якому відбувається падіння концентрації електроліту, яке зазвичай приймають за нуль на внутрішній межі, та шар об'ємного заряду. В шарі об'ємного заряду концентрація протіонів набагато вища за концентрацію коіонів, але набагато нижча, ніж в основному об'ємі. На жаль, описати транспорт частинок через шар об'ємного заряду досить важко, оскільки напруженість електричного поля в ньому важко виразити через вимірювану величину електричного струму. Простіше описати транспорт частинок через дифузійний шар, тому що транспорт у шарі об'ємного заряду проходить інтенсивніше,

напруженість електричного поля тут вища. У стаціонарному режимі потік частинок через дифузійний шар та через шар об'ємного заряду є ідентичний.

Як відомо, в режимі граничного та надграничного струму дифузійні та електроміграційні потоки протіонів через дифузійний шар є однаковими за напрямом та величиною. Це дає змогу представити електроміграційний парціальний струм як половину вимірюваного електричного струму та отримати наступну оцінку для напруженості електричного поля в дифузійному шарі. E_d :

$$E_d = \frac{I}{2K_0 S^*}, \quad (5)$$

де $S^* = \epsilon S$. Тоді потік частинок до поверхні мембрани v_s виражаємо таким чином:

$$v_s = C_0 S^* \gamma E_d = \frac{I \gamma}{2K_0} C_0, \quad (6)$$

де C_0 – концентрація частинок у вихідному розчині; γ – рухливість частинок. Умова однаковості потоку частинок на поверхню мембрани і потоку частинок, що потрапляють до електрофільтра з потоком рідини v_s :

$$C_0 \frac{v_0}{p} = v_s, \quad (7)$$

де v_0 – вимірювана об'ємна швидкість; p – кількість каналів, набуває вигляду умови, що накладається на критерій μ_2 :

$$\mu_2 = \frac{\sigma_0 2K_0}{I \gamma p} < 1. \quad (8)$$

Склавши цей критерій відповідно до критичних умов осадження: $\bar{U} = 3,3 \text{ см/с}$, $I = 6,0 \text{ мА/см}^2$, беручи до уваги початкове значення для $K = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, використовуючи наведене значення електрофоретичної рухливості для частинок аніоніту АВ-17, доходимо висновку, що умова (8) виконується, причому значення μ_2 близьке до одиниці.

Звідси, однак, не випливає, що підвищенням сили струму можна необмежено збільшувати швидкість фільтрації зі збереженням ступеня очищення. Із збільшенням струму збільшується й кислотно-основна генерація, електропровідність, тому поле та електрофоретичний транспорт збільшуватимуться повільніше, ніж струм [9]. Це підтверджується експериментальними результатами, що представлені на рис. 2. При одній і тій же швидкості потоку досліджували кінетику електрофільтрування при різних значеннях струму. При значенні струму $5,5 \text{ мА}$ кислотно-основна генерація не спостерігалася, тобто рН не змінювалось і ступінь очищення майже лінійно зростає зі струмом. Подальше збільшення струму супроводжується збільшенням кислотно-основної генерації, електропровідності, так що поле, а відповідно і ступінь очищення, ростуть повільніше, ніж струм, про що свідчать дані, наведені на рис. 2.

Таблиця

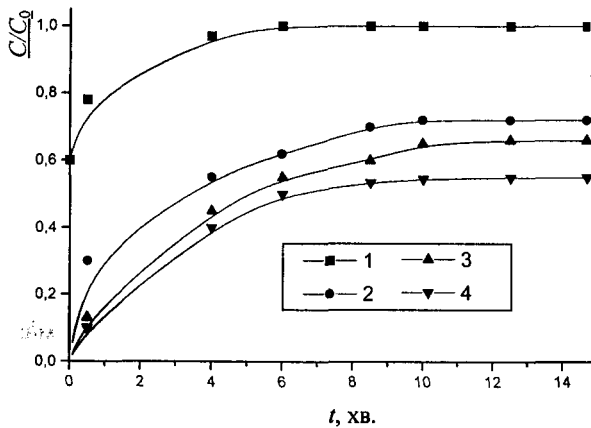


Рис. 2. Зміна концентрації суспензії аніоніту АВ-17 C/C_0 у часі t при електроосадженні часток з потоку, що подається зі швидкістю 1,3 см/с, і величині електричного струму 5,5 (1), 100 (2) і 200 (3) мА

При переході від широкого каналу до значно вузького вплив об'ємного заряду та концентраційної поляризації збільшується. Це означає, що формули (2) та (8) для розрахунку ефективного електрофільтрування для вузького каналу працюють лише при невисоких значеннях струму (потенціалу). Тому інтенсифікувати електрофільтрування тільки за рахунок зменшення ширини каналу неможливо. Основним резервом інтенсифікації електрофільтрування є збільшення довжини каналу фільтра. При цьому можна залишити помірні значення струму (потенціалу) та застосувати для розрахунків умов ефективного очищення в довгому електрофільтрі формули (2) або (8).

Ефективність процесу електрофільтрування мікроорганізмів досліджували на прикладі мікроводоростей *Chlorella rupeoidosa* з початковою концентрацією $C_0 = 1 \cdot 10^6$ кл/мл. Отримані дані свідчать про те, що для досягнення стаціонарного стану потрібний перехідний час від 20 до 60 хв. залежно від густини струму, і далі осадження клітин відбувається з постійною швидкістю. Однак така залежність є справедливою при густинах струму, які значно перевищують граничні значення ($i_{гр} = 0,1$ мА/см²). В інтервалі густин струму, близьких до граничних значень, не досягається стаціонарний рівень, швидкість осадження з часом зменшується, що може бути пов'язано з відносно слабкими при цій густині струму поляризаційними взаємодіями та зворотним характером коагуляції. Далі із збільшенням градієнта потенціалу в дифузійному шарі мембрани інтенсивність поляризаційних взаємодій зростає (табл.). Одночасне електроосмотичне зневоднення сприяє формуванню щільного іммобілізованого осаду [10]. У стаціонарному режимі ступінь вилучення клітин не залежить від початкової іонної форми мембрани. Зміна параметрів процесу іммобілізації, зокрема збільшення рН у центральній камері, яке пов'язане з поляризацією мембран, та збільшення концентрації електроліту впливає на величину ξ -потенціалу колоїдних частинок.

Відносні зміни концентрації клітин *Clorella rupeoidosa* $\Delta C/C_0$ в умовах іммобілізації при різній густині електричного струму і поєднанні іонітових мембран

Густина електричного струму, мА/см ²	$\Delta C/C_0$	Компанування іонітових мембран	$\Delta C/C_0$
2,7	0,40	К→К	0,62
4,7	0,75	А→К	0,59
6,2	0,90	А→А	0,25
11,0	0,85	К→А	0,10

Збільшення значення рН від 2,6 до 9,8 супроводжується зростанням електрокінетичного потенціалу від -20 до -60 мВ та одночасно призводить до значного збільшення кількості клітин, що виділяються. В той же час збільшення концентрації електроліту Na_2SO_4 (від $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ г-екв/л), як і для більшості іоностабілізованих систем, призводить до зниження ξ -потенціалу клітини за рахунок стиснення дифузійної частини подвійного електричного шару. Одночасно знижується агрегативна стійкість і послаблюється процес формування осаду на мембрані.

Таким чином, збільшення концентрації електроліту на порядок і вище супроводжується зменшенням осадоутворення на мембрані. В інтервалі концентрацій $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ г-екв/л ступінь вилучення клітин на мембранах перевищує 80 %. Подальше збільшення концентрації до $1 \cdot 10^{-1}$ г-екв/л призводить до різкого зменшення вилучення ще на 30 %, але навіть при такому вмісті електроліту на мембрані осаджується не менше 50 % клітин.

Якщо прийняти середній розмір клітини за 6–8 мкм, то гранична теоретична ємкість моношару становитиме близько 2 млн клітин на 1 см² мембрани. Враховуючи концентрацію клітин у суспензії, швидкість потоку та ступінь вилучення, можна зробити висновок, що в процесі іммобілізації на мембранах накопичується від 3 до 6 шарів клітин відповідно при 50- та 80-процентному вилученні.

Представлені на рис. 3 дані свідчать, що ступінь осадження клітин мікроорганізмів лінійно змінюється зі збільшенням напруженості електричного поля аж до 95 %-го вилучення і далі практично не змінюється. Це дає змогу зробити висновок, що лімітуючою стадією процесу іммобілізації клітин на поляризованих мембранах є електрофоретичний транспорт і роль об'ємного заряду не така значна, як у випадку дисперсних частинок аніоніту АВ-17. Як показали проведені оцінки внеску електрофоретичного транспорту клітин та сумарного ефекту електрофоретичного та гідродинамічного потоків, останній пов'язаний не тільки з течією рідини, а й з розташуванням

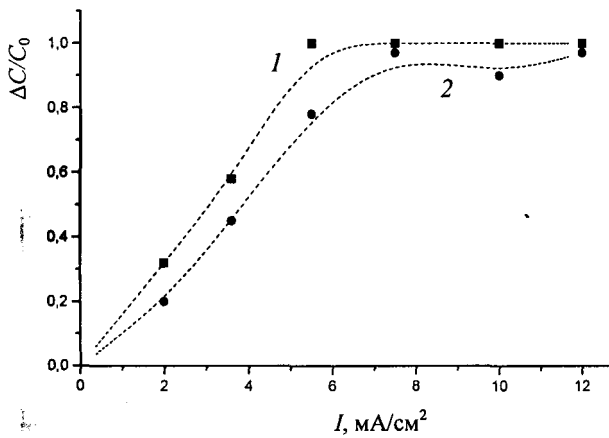


Рис. 3. Вплив густини електричного струму на ефективність процесу іммобілізації клітин *Clorella pyrenoidosa* $\Delta C/C_0$ у стаціонарному режимі осадження. Крива 1 – теоретична, крива 2 – експериментальні дані

конвективних потоків біля поверхні мембрани. Але відмінності ці незначні і не перевищують 20 % в усьому дослідженому інтервалі напруженостей поля.

Досить цікаво було з'ясувати, як впливає розташування мембран у комірці на результати іммобілізації. Максимальної ефективності осадження можна досягнути при використанні двох катіонообмінних мембран К→К або при компонуванні за схемою електродіалізатора А→К (див. табл.). Клітини *Chlorella pyrenoidosa*, маючи негативний заряд, рухаються проти поля (стрілками показано напрям поля) та осаджуються в першому випадку на катіоно-, а в другому - на аніонообмінній мембрані. Однак невелика кількість клітин осіла на мембрані, що була розташована за напрямом поля. Це може бути пов'язано з диполофоретичним осадженням клітин, що потрапляють у дифузійний шар мембрани завдяки гідродинамічним потокам. Менш ефективними є комірки, в яких мембрани розташовані за схемою А→А та К→А.

З урахуванням того, що лімітуючою стадією електроіммобілізації є електрофоретичне перенесення клітин, отримані закономірності можна пояснити достатньо повно. У другому і четвертому випадках (табл.) процес іммобілізації при густинах струму, що перевищують граничне значення, супроводжується підкисленням розчину до рН 4,0 та збільшенням електропровідності. Щоправда, у другому випадку цей ефект компенсується знесолуванням і, відповідно, підвищенням напруженості електричного поля, що і відповідає максимальному утриманню клітин. При використанні двох катіонообмінних мембран рН фільтрату залишається

близько 8,0, сприяючи таким чином збереженню високого значення електрокінетичного потенціалу.

Електрообробка суспензій з різним вмістом клітин показала, що навіть до значень концентрації $1 \cdot 10^7$ кл/мл кінетика електроосадження не змінюється.

Оскільки електроіммобілізація - транспортно-залежний процес, то зміна швидкості потоку в комірці повинна суттєво впливати на ефективність процесу. При швидкості потоку $3 \cdot 10^{-3}$ см/с на мембранах осаджуються практично всі клітини. Незначне збільшення швидкості різко погіршує показники вилучення до 5-10 %, які потім мало змінюються із збільшенням лінійної швидкості.

Якщо одночасно зі зміною швидкості пропорційно підвищувати напруженість електричного поля, яка впливає на електрофоретичну компоненту швидкості, то осадження можна суттєво поліпшити, досягаючи вилучення більше ніж 30 %. Однак відхилення експериментальної кривої від горизонталі свідчить про існування певних механізмів, які перешкоджають повному осадженню клітин, що підходять до мембрани. Таким механізмом може бути видалення клітин з зони їхньої коагуляції конвективними потоками, що виникають у примембранній області у надграничному режимі роботи мембрани.

Всі експерименти були виконані з культурою, що практично не містила інактивованих клітин. Мікроскопіювання клітин, ресуспендованих з поверхні мембрани та забарвлених розчином фуксини основного, показало, що серед клітин, які осаджуються на катіонообмінній мембрані, кількість інактивованих становить менше 1 %, що дорівнює числу інактивованих клітин у суспензії до та після електрофільтрування. Серед клітин, що осаджувалися на аніонообмінній мембрані, число інактивованих досягає 4 % від загальної кількості осаджених за 1 годину клітин.

Таким чином, запропоновано умови ефективного електрофільтрування, при яких забезпечується транспорт усіх частинок на поверхню мембрани. Показано, що для електрофільтрів з вузьким каналом область застосування розрахункової формули обмежена помірними значеннями потенціалу. Проаналізовано шляхи інтенсифікації електрофільтрування.

Експериментально встановлено можливість іммобілізації клітин *Chlorella pyrenoidosa* з розбавлених розчинів електролітів на поляризованих іонітових мембранах при збереженні достатньо високої життєздатності клітин. Показано вплив електричного поля, швидкості потоку розчину та електроповерхневих властивостей клітин на ефективність їх утримання на поверхні мембран.

1. Духин С. С., Эстрела-Льонис В. Р., Жолковский Э. К. Электроповерхностные явления и электрофильтрация. К.: Наук. думка, 1985.-288 с.
2. Lyklema, J. Fundamentals of Interface and Colloid Science. Vol. 2.- London Academic Press, 1995.- 460 p.
3. Verbych S. V., Dukhin S. S., Matsumura H. Investigation of dynamic layer of liposomes by measurements of conductivity and electrophoresis // J. Disper. Sci. and Technol.- Vol. 20, N 1& 2.-1999.-P. 83-104.
4. Semin A. A., Probst R. F. Hidrodinamic theory of desalination by electro dialysis // Desalination- 1968-N 5.- P. 293-329.
5. Dukhin S. S., Mishchuk N. A. Intensification of electro dialysis based on electroosmosis of the second kind // J. Membr. Sci- 1993.-N 79.-P. 199-210.
6. Rubinstein I. Mechanism of an electrodiffusional instability of cation exchange membranes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1988.- Vol. 77, N 8,- P. 1595-1609.
7. Листовничий А. В. Концентрационная поляризация системы электрод - раствор электролита в режиме нарушения электронейтральности // Докл. АН УССР, сер. Б,- 1988- № 8- С. 39-41.
8. Barragan V. M, Ruiz Bauza C. Electroosmosis through a cation-exchange membrane: effect of an ac perturbation on the electroosmotic flow // J. Colloid and Interface Sci.- 2000.-N 230.-P. 359-366.
9. Вербич С. В., Духин С. С., Гребенюк В. Д., Таровский А. А. Мембранное электрофильтрация и кислотно-основная генерация // Химия и технология воды.- 1989- Т. 11, № 7.-С. 594-598.
10. Духин С. С., Вербич С. В., Гребенюк В. Д. Формирование иммобилизованного и текучего осадков при мембранном электрофильтрации // Химия и технология воды.- 1989.-Т. 11,№1.-С. 48-54.

S. V. Verbych, O. V. Grebenyuk, M. T. Bryk, V. I. Lavryk

MEMBRANE FILTRATION OF DISPERSE SYSTEMS

Effective separation conditions of the colloid mixtures to component parts by means of ion exchange membranes have been considered. The ways of electrofiltration reinforcement were theoretically reviewed and proofed by experiment. It was shown the possibility of cell immobilization under conditions of their high viability on the polarized ion exchange membranes.