

ПЕРЕНОС ИОНОВ через ионообменные МЕМБРАНЫ в процессе электродиализного **КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

Исследован массоперенос ионов через ионообменные мембраны при электродиализе в широком диапазоне плотности тока. Измерены числа переноса, а также потоки ионов соли и ионов среды, образующиеся при превышении предельно диффузионного тока.

Введение

Возможность концентрирования растворов является одним из основных свойств электродиализной техники. Концентрирование растворов можно рассматривать в двух аспектах:

концентрирование с целью выделения ценного продукта (например, извлечение металлов из сточных вод);

концентрирование с целью минимизации объема концентрата или рассола, подлежащего утилизации (чаще всего выпарке).

Работа электродиализных аппаратов в режиме «концентрирование» имеет свои особенности, связанные с наличием электрофоретического (электроосмотического) эффекта, сущность которого заключается в том, что при значительной разнице концентраций солей в рассольном и диализатном трактах концентрирование связано со значительными потерями опресненной воды, которая переходит в тракт концентрирования.

Описание процессов массопереноса в растворах электролитов при протекании электрохимических реакций необходимо при разработке и совершенствовании разнообразных промышленных процессов, аппаратов и является частью теоретических основ электрохимической технологии. Главная задача при этом состоит в установлении зависимости распределения плотности тока на электродах от всех условий проведения технологического процесса. Трудности ее решения в различных случаях связаны с необходимостью учета гидродинамического режима течения раствора, диффузии и миг-

Е.С. Гуляева*,
аспирант,
Московский
государственный
университет
инженерной экологии
(МГУИЭ)

М.Г. Беренгартен,
кандидат химических
наук, профессор,
проректор,
заведующий
кафедрой ЮНЕСКО
Техника экологически
чистых производств,
Московский
государственный
университет
инженерной экологии
(МГУИЭ)



рации ионов, тепловыделения, концентрационных зависимостей транспортных свойств растворов и др.

Целью данной работы является исследование массопереноса ионов соли и продуктов диссоциации воды через катионообменные и анионообменные мембраны в широком диапазоне плотности тока.

Материалы и методы исследования

В работе использовалась электродиализная ячейка, камеры которой образованы ионообменными гетерогенными мембранами и расположенными между ними сепараторами из инертного материала. Гетерогенные мембраны – это полимерные композиции в виде пленок, которые получены механическим смешиванием размолотых ионитовых смол (65%) и полиэтилена. В работе использовались гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-40, МК-41, МА-41 производства ОАО «ЩекиноАзот» *табл. 1.*

* Адрес для корреспонденции: egulyaeva@mail.ru

Таблица 1

Характеристика мембран

Мембрана	Марка ионита	Функциональные группы
МК-40	КУ-2	-SO ₃
МА-40	ЭДЭ-10П	-NR ₃ , =NH, ≡N
МК-41	КФ-1	-PO ₃ H ₂
МА-41	АВ-17	-N(CH ₃) ₃

Рабочая поверхность одной ионообменной мембраны составляла 56 см², межмембранное расстояние 0,1 см, диапазон изменения скорости потока от 0,01 до 0,28 м/с.

Рассмотрим принцип работы электродиализного аппарата. Из каждой четной секции электродиализатора, называемой секцией деионизации (обессоливания), катионы мигрируют к катоду при наложении на систему градиента электрического потенциала и переносятся постоянным электрическим током через катионообменные мембраны в нечетные секции. Дальнейшая электромиграция катионов к катоду ограничена малопроницаемыми для них анионообменными мембранами. Анионы из растворов секции деионизации 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 (рассольными). При подборе оптимальных параметров процесса растворы равных концентраций, поступающие во все секции, увеличивают концентрацию в секциях концентрирования, а концентрация вытекающего раствора из секций деионизации близка к нулю.

После каждого эксперимента продукты из секций концентрирования и обессоливания анализировали и определяли в них содержание сульфат-иона фотометрическим методом. Реакцию среды определяли методом прямой потенциометрии, используя стеклянный электрод в качестве индикаторного, электропроводность раствора – кондуктометрическим методом.

По результатам анализа рассчитывали потоки ионов и числа переноса через ионообменные мембраны. Поток ионов определяли по формуле

$$J_i = \frac{M}{F_{эф} \cdot \tau}, \quad (1)$$

где M – число молей ионов, перенесенных через мембрану,

$F_{эф}$ – эффективная площадь мембраны,

τ – время проведения эксперимента.

Числа переноса были рассчитаны по уравнению

$$\bar{t}_i = \frac{z_i \cdot F \cdot J_i}{j}, \quad (2)$$

где j – плотность тока,

z_i – число зарядов иона,

F – число Фарадея.

Величина предельного тока пропорциональна концентрации раствора

$$i_{lim} = \frac{z_i \cdot F \cdot D_i \cdot C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot \delta}, \quad (3)$$

где D_i – коэффициент диффузии,

C_0 – начальная концентрация раствора,

\bar{t}_i и t_i – числа переноса противоиона в мембране и растворе,

δ – толщина диффузионного пограничного слоя.

Поскольку сепараторы из инертного (не проводящего ток) материала являются непроницаемыми для противоионов соли и экранируют часть поверхности массообмена, то линии тока сгущаются на проводящих участках мембраны.

Поверхность мембран можно разбить на зоны, не участвующие в массопереносе (экранированная поверхность), и зоны активного массообмена. Следовательно, предельный ток можно описать формулой, полученной из уравнения (3):

$$i_{lim} = \frac{K \cdot z_i \cdot F \cdot D_i \cdot C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \cdot \delta_k}, \quad (4)$$

где K – доля неэкранированной поверхности мембраны, доступной для протекания тока,

δ_k – средняя толщина диффузионного слоя на неэкранированных участках, доступных для массопереноса.

Толщина диффузионного пограничного слоя:

$$\delta = 1,02(y \cdot D \cdot h / \bar{w})^{1/3}, \quad (5)$$

где y – длина канала,

h – межмембранное расстояние,

\bar{w} – средняя скорость потока в канале [2].

Тот факт, что толщина диффузионного слоя в мембранном пустом канале и канале с сепаратором является функцией продольной координаты, представляет определенные неудобства при теоретической обработке и интерпретации экспериментальных данных. Как и в «пустом» канале, так и в канале с инертным материалом имеются зоны развивающегося и развитого диффузионного слоя. Однако в последнем случае протяженность начального участка, где происходит развитие

среднего диффузионного слоя (длина установления), гораздо короче, а толщина установившегося (развитого) диффузионного слоя – меньше. Из описанного в работе [3] модельного представления следует, что длина установления определяется межмембранным расстоянием h , а также расстоянием между поперечными потоку связями и расположением связей инертного материала относительно направления потока раствора. Часто удобно пользоваться безразмерными параметрами для характеристики массопереноса в мембранном канале. Скорость массопереноса определяется числом Шервуда, которое может быть выражено в двух формах:

$$Sh = \frac{i_{\text{лим}} \cdot d_{\text{экв}} \cdot (\bar{t}_i - t_i)}{F \cdot D \cdot C} = \frac{d_{\text{экв}}}{\delta}, \quad (6)$$

где C – концентрация электролита в ядре потока, $d_{\text{экв}}$ – характерный размер (эквивалентный диаметр).

Обычно для щелевых каналов в качестве $d_{\text{экв}}$ берется удвоенное расстояние между стенками канала $d_{\text{экв}} = 2h$ [2]. Скорость течения жидкости в канале характеризуется числом Рейнольдса (Re), а вязкость жидкости – числом Шмидта (Sc):

$$Re = \frac{2 \cdot h \cdot \bar{w}}{\nu}, \quad (7)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (8)$$

где ν – кинематическая вязкость жидкости. Критериальное уравнение, с учетом ранее полученных данных, приняло вид:

$$Sh = 0,255 Re^{0,42} Sc^{0,33}. \quad (9)$$

Для оценки эффективности процесса использовалась величина фактора концентрирования:

$$F_k = \frac{C_{\text{конц}}}{C_0} \quad (10)$$

Результаты и их обсуждение

В соответствии с матрицей планирования полного четырехфакторного эксперимента типа 2^n были получены функции $C_k = f(C_H)$, $C_k = f(F_{\text{эф}})$, $C_k = f(w)$, $C_k = f(I)$, где C_k – конечная концентрация иона в растворе, C_H – начальная концентрация иона в растворе. В результате математической обработки массива экспериментальных данных получены зависимости чисел переноса и

Ключевые слова:

анионообменная мембрана, катионообменная мембрана, перенос, электролиз, сульфат натрия

потоков ионов соли и продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока, плотности тока нормированной на предельно-диффузионную величину (рис.1-4). Результаты представлены в виде регрессионных зависимостей:

♦ для мембраны МК-40
 $t_{Na} = I^{-0,14}$

♦ для мембраны МК-41
 $t_{Na} = 0,88I^{-0,165}$

♦ для мембраны МА-40
 $t_{SO_4^{2-}} = 0,83I^{-0,24}$

♦ для мембраны МА-41
 $t_{SO_4^{2-}} = 0,72I^{-0,36}$

где I – безразмерная плотность тока, технологические параметры изменялись в следующих диапазонах: $w_{\text{потока}} = 0,01 \div 0,28$ м/с, $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,005 \div 0,1$ М, $F_{\text{эф}} = 224 \div 1120$ см², $I = 0 \div 6$.

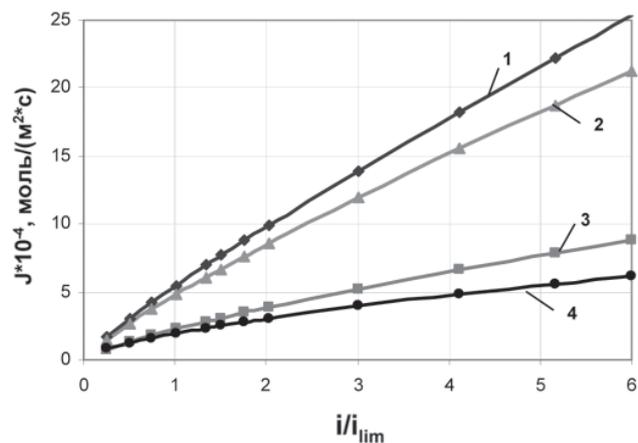


Рис. 1. Зависимость потоков ионов соли от безразмерной плотности тока при $w = 0,124$ м/с, $C_H = 0,02$ М: 1 – Na^+ МК-40; 2 – Na^+ МК-41; 3 – SO_4^{2-} МА-40; 4 – SO_4^{2-} МА-41.

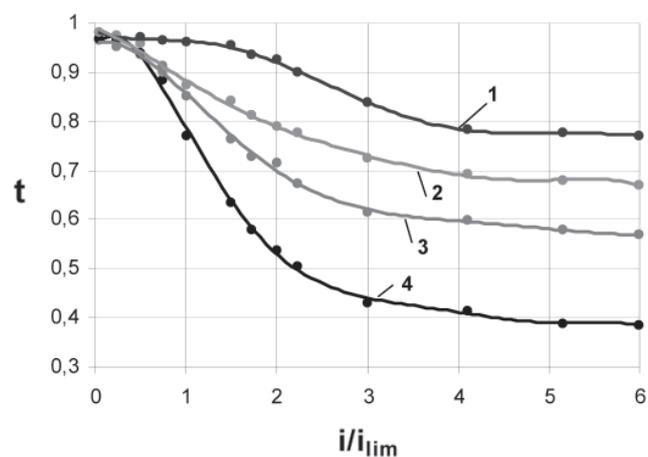


Рис. 2. Зависимость чисел переноса соли от безразмерной плотности тока: 1 – Na^+ МК-40; 2 – Na^+ МК-41; 3 – SO_4^{2-} МА-40; 4 – SO_4^{2-} МА-41.

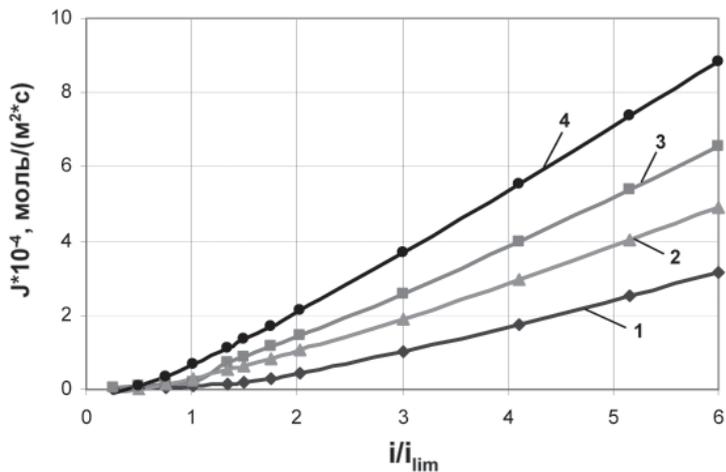


Рис. 3. Зависимость потоков ионов продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока при $w=0,124$ м/с, $C_{H^+}=0,02$ М: 1 – H^+ МК-40; 2 – H^+ МК-41; 3 – OH^- МА-40; 4 – OH^- МА-41.

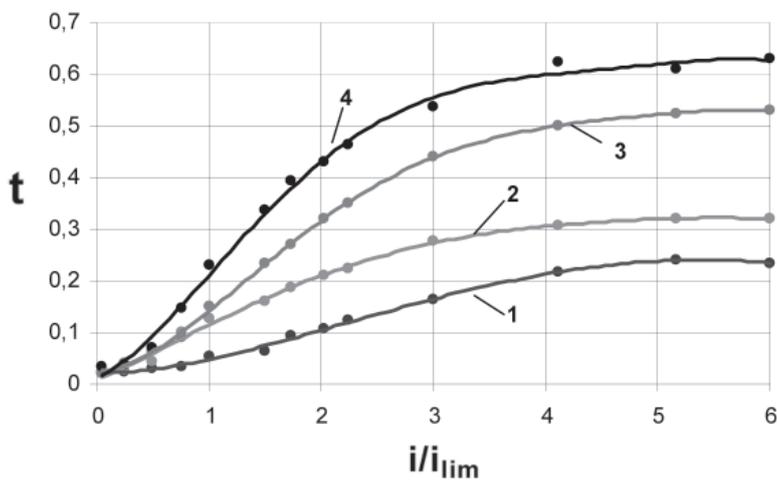


Рис. 4. Зависимость чисел переноса ионов продуктов диссоциации воды от безразмерной плотности тока: 1 – H^+ МК-40; 2 – H^+ МК-41; 3 – OH^- МА-40; 4 – OH^- МА-41.

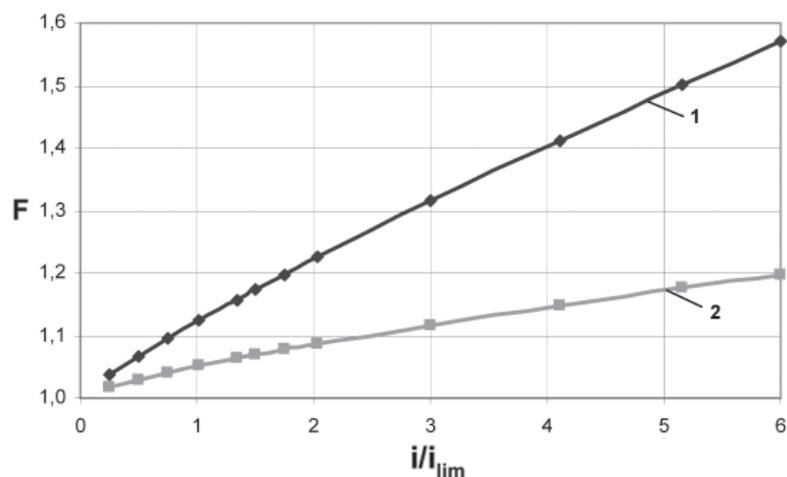
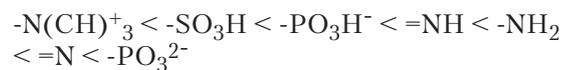


Рис. 5. Зависимость фактора концентрирования от безразмерной плотности тока: $F_M=448$ см², $C(Na_2SO_4)=0,02$ М, $w=0,124$ м/с, 1 – Na^+ МК-40; 2 – SO_4^{2-} МА-40.

При плотности тока выше предельной электродиффузионной наблюдается резкий рост значений чисел переноса ионов H^+ через катионообменные и OH^- через анионообменные мембраны, что свидетельствует о начале интенсивного разложения воды и переходе мембран в водородную (гидроксильную) форму. При этом наблюдается уменьшение значений чисел переноса ионов Na^+ и SO_4^{2-} . Различия в числах переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды объясняется различием каталитической активности ионогенных групп мембран. В работе [4] на основании обобщенных результатов экспериментальных исследований был составлен ряд каталитической активности ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды:



Каталитическая активность фиксированных ионов мембраны МА-41 самая большая, что не соответствует приведенному ряду. Однако при протекании постоянного электрического тока четвертичные аммониевые основания, являющиеся фиксированными ионами у мембраны МА-41, переходят в третичные аминогруппы, каталитическая активность которых выше, чем каталитическая активность сульфогрупп [3].

Влияние плотности тока на фактор концентрирования при электродиализе показано на рис.5.

Видно, что при увеличении плотности тока значение фактора концентрирования растет. Однако при интенсивных токовых режимах наблюдается снижение селективности мембраны. При увеличении скорости потока величина фактора концентрирования уменьшается. Чем меньше скорость, тем больше время пребывания раствора в аппарате и тем большее количество ионов успевает перейти через мембрану, что увеличивает эффективность концентрирования. Увеличение концентрации раствора приводит к снижению значений фактора концентрирования. Одной из причин является обратная диффузия ионов из секции концентрирования в секцию обессоливания, где концентрация значительно меньше.

Заключение

На основании проведенных исследований показано, что увеличение плотности тока выше предельной диффузионной приводит к росту чисел переноса

гидроксильных и водородных ионов и, напротив, к снижению чисел переноса ионов соли за счет эффекта необратимой диссоциации воды. Проведенные исследования указывают на активное участие ионогенных групп в реакции диссоциации воды и на необходимость учета этого эффекта при количественном описании процесса генерации ионов водорода и гидроксила в мембранных системах. Показано, что фактор концентрирования возрастает при увеличении плотности электрического тока, уменьшении скорости потока и исходной концентрации электролита.

Литература

1. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах. / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. М.: Наука, 1996. 392 с.
2. Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах. / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, В.О. Григорчук М.: Издательство МФТИ, 2001. 200 с.
3. Заболоцкий В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембра-



- нами / В.И.Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П Гнусин // Успехи химии. 1988. Т. 57, № 8. С. 1403-1414.
4. Шапошник В.А. Внутренние источники теплоты при электродиализе / В.А. Шапошник, А.К. Решетникова, В.Р. Ключников // Электрохимия. 1985. Т. 21, № 12. С. 1683-1685.



E.S. Gulyaeva, M.G. Berengarten

TRANSPORT OF IONS THROUGH ION-EXCHANGE MEMBRANE IN THE COURSE OF ELECTRODIALYSIS CONCENTRATION

Ion mass transfer through ion-exchange membrane has been investigated over a wide range of current density. We measured the

transference number and flows of the salt ions generated in the excess of the maximum limiting current density.

Key words: anion-exchange membrane, cation-exchange membrane, transport, electrodialysis, salt cake