

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»**

На правах рукописи



Романюк Назар Александрович

**Электрохимические свойства и специфическая селективность
ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных
электролитов**

1.4.6. Электрохимия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор
Заболоцкий Виктор Иванович**

Краснодар – 2023

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Обозначения

A – оптическая плотность раствора

a_w – активность воды

C – концентрация, моль/л или моль-экв/л

$\sum C(H_3BO_3)$ – суммарная концентрация всех форм борной кислоты, моль/л

$C(i)_m$ – моляльная концентрация i -го компонента в растворе, моль/кг

D – коэффициент диффузии электролита, м²/с

F – постоянная Фарадея, Кл/моль

h – межмембранное расстояние, м

i – плотность электрического тока, А/м²

I – сила тока, А

i_{lim}^0 – ненулевое значение плотности предельного тока при отсутствии вращения мембранного диска, мА/см²

$J(i)$ – плотность потока ионов или молекул i , моль м⁻²·ч⁻¹

J_{os} – осмотический поток воды, моль м⁻²·ч⁻¹

J_w – поток воды, моль м⁻²·ч⁻¹

$J_э$ – электроосмотический поток воды, моль м⁻²·ч⁻¹

K – константа диссоциации

L – длина канала, м

m – масса, г

$M(i)$ – молярная масса молекулы i , г/моль

N – число парных камер

n_i – количество вещества i , моль

$P(K_1/K_2)$ – коэффициент специфической селективной проницаемости мембраны

$P^*(K_1/K_2)$ – коэффициент специфической селективной проницаемости мембранной пары

P_{os} – эффективный коэффициент осмотической проницаемости мембранной пары, моль·Па⁻¹·м²·с⁻¹
 Q – потери борной кислоты, %
 R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹
 Re – число Рейнольдса
 S – площадь, м²
 Sc – число Шмидта
 Sh – число Шервуда
 \overline{Sh} – среднее число Шервуда по длине электродиализного канала
 t – время, ч
 t_i – число переноса иона i в растворе
 T – температура, К
 T_i – эффективное число переноса иона i в мембране
 u^0 – предельная подвижность иона в растворе, м²с⁻¹В⁻¹
 U – напряжение на электродиализном аппарате, В
 $U_{n.к.}$ – напряжение на парной камере электродиализного аппарата, В
 V – объем, л
 \overline{V}_m – парциальный молярный объем воды, м³/моль
 W – удельные энергозатраты по переносу 1 моль вещества, Вт·ч/моль
 X – потери металлов из исходного раствора, %
 Y_i – степень концентрирования i -го компонента
 z_i – заряд иона i
 α – степень обессоливания, %
 β – коэффициент разделения
 δ – толщина диффузионного слоя, м
 $\overline{\delta}$ – средняя толщина диффузионного слоя в электродиализном канале, м
 η – выход по току
 θ_i – коэффициент пропорциональности переноса воды
 ϑ – кинематическая вязкость раствора, м²/с

λ – длина волны, нм

μ – динамическая вязкость, Па·с

ν – число молей ионов, образовавшихся из 1 моля электролита

\bar{v} – средняя скорость жидкости в канале электродиализатора, м/с

π – осмотическое давление, Па

ρ – плотность раствора, г/л

φ – осмотический коэффициент

$\Delta\varphi$ – падение напряжения на мембране, В

ψ – степень извлечения кислоты из исходного раствора, %

ω – угловая скорость вращения мембранного диска, рад/с

Индексы

Нижние

acid – принадлежность к кислоте

al – аликвота

K_1 и K_2 – принадлежность к компоненту 1 и 2

o – принадлежность к объему раствора

i – принадлежность к *i*-му компоненту

lim – предельное значение

Me – принадлежность к солям металлов

s – принадлежность к приповерхностному мембранному слою

Верхние

fin – конечное значение

in – начальное значение

KK – принадлежность к камере концентрирования

KO – принадлежность к камере обессоливания

Сокращения

SPEEK – сульфированный полиэфирэфиркетон

SPPO – сульфированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)

A – анионообменная мембрана

БЭД – биполярный электродиализ
ВАХ – вольтамперная характеристика
ВМД – вращающийся мембранный диск
К – катионообменная мембрана
КК – камера концентрирования
КО – камера обессоливания
ОПЗ – область пространственного заряда
ПАНИ – полианилин
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ЭД – электродиализ
ЭК – электродная камера

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Обзор литературы.....	18
1.1 Метод электродиализа. Принцип работы, классификация и применение	18
1.2 Концентрационная поляризация и плотность предельного тока ионообменных мембран при проведении электродиализа	26
1.3 Перенос ионов сильных электролитов через ионообменные мембраны в условиях поляризации электрическим током	33
1.3.1 Механизм переноса ионов солей в ионообменных мембранах	33
1.3.2 Специфическая селективность ионообменных мембран и конкурентный перенос противоионов в процессе электродиализа	34
1.3.3 Особенности переноса катионов водорода в ионообменных мембранах	38
1.3.4 Ионообменные мембраны с повышенной селективностью к катионам водорода	40
1.3.5 Протон блокирующие ионообменные мембраны.....	45
1.4 Особенности переноса слабых электролитов в ионообменных мембранах.....	46
1.5 Электродиализные ионообменные мембраны модифицированные полианилином	51
2 Объекты и методы экспериментального исследования	55
2.1 Объекты исследования.....	55
2.2 Методика исследования электрохимических характеристик ионообменных мембран методом вращающегося мембранного дискового электрода.....	57

2.3	Методика исследования электродиализного разделения смешанных растворов электролитов	60
2.3.1	Методика исследования разделения раствора, содержащего борную кислоту и нитрат натрия.....	62
2.3.2	Методика исследования конкурентного переноса сильных электролитов в процессе электродиализа	65
2.3.3	Методика исследования предельного электродиализного концентрирования с одновременным разделением веществ	68
2.4	Методика модифицирования катионообменных мембран полианилином.....	75
2.5	Методика исследования диализного разделения серной кислоты и сульфата никеля.....	76
2.6	Характеристики диализных и электродиализных аппаратов используемых для извлечения кислот из отработанных технологических растворов ванн травления и омеднения.....	78
2.7	Методы определения концентрации веществ.....	80
3	Исследование переноса смешанного раствора сильного и слабого электролитов через ионообменные мембраны	86
3.1	Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран в нитрат-боратных растворах методом ВМД.....	86
3.2	Исследование разделения нитрата натрия и борной кислоты методом электродиализа	92
4	Электродиализное разделение тернарных растворов сильных кислот и их солей.....	98
4.1	Конкурентный перенос ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ и $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ через гетерогенные и гомогенные ионообменные мембраны.....	98
4.2	Конкурентный перенос ионов серной кислоты и сульфата никеля через гетерогенные и гомогенные ионообменные мембраны	106

4.3 Особенности переноса ионов через гетерогенные и гомогенные мембраны, модифицированные ПАНИ.....	111
4.4 Предельное электродиализное концентрирование раствора сульфата никеля и серной кислоты	117
4.5 Разделение высококонцентрированных тернарных растворов электролитов с гетерогенными мембранами, модифицированными ПАНИ.....	127
5 Исследование селективного извлечения кислоты из смешанного раствора методом диализа с одновременным электродиализным концентрированием	131
5.1 Исследование разделения смешанного раствора кислоты и ее соли методом диализа с анионообменной мембраной.....	131
5.2 Исследование диализного извлечения кислоты из смешанного раствора, содержащего кислоту и ее соли тяжелых металлов с последующим электродиализным концентрированием.....	136
5.3 Переработка кислых отработанных технологических растворов ванн травления и омеднения методом диализа совместно с электродиализным концентрированием	139
Заключение	147
Список использованных источников	149
Благодарности	173
Приложение А Акт проведения опытно-промышленных испытаний экспериментальной мембранной установки рекуперации кислот при производстве стальной проволоки	174

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Разделение смешанных растворов электролитов является одной из приоритетных задач мембранной электрохимии. Она интересна как в фундаментальном плане, так и имеет практические приложения.

В настоящее время особо остро стоит задача утилизации отработанных технологических растворов металлургических предприятий, содержащих кислоты и ионы тяжелых металлов. Для обезвреживания кислых стоков в основном используют реагентную нейтрализацию. При этом она имеет ряд недостатков: большой расход реагентов, образование шлама, потеря ценных компонентов. Применение технологий с использованием ионообменных мембран позволяет разработать безреагентные процессы разделения кислот и солей тяжелых металлов, таким образом, чтобы было возможно использовать их повторно. Также актуальной задачей является разделение смешанного раствора сильного и слабого электролита. Примером такого раствора являются жидкие отходы атомной промышленности, которые содержат борную кислоту и ионы сильных электролитов. Для повторного использования борной кислоты, которая применяется в качестве поглотителя нейтронов на атомных электростанциях, необходимо произвести ее очистку от примесей, что возможно осуществить методом электродиализа. Однако, электродиализное разделение растворов, содержащих слабый и сильный электролит, осложняется смещением равновесия реакции диссоциации слабого электролита в примембранном слое раствора, а также внутри самой мембраны с образованием ионной формы, способной переноситься через ионообменные мембраны. Этот эффект негативно влияет на эффективность процесса электромембранного разделения. Изучение механизма переноса слабого электролита через ионообменные мембраны при различном значении рН, включающего реакцию его диссоциации в примембранном слое раствора,

позволит управлять процессом электродиализного разделения смешанных растворов.

Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским научным фондом (проект № 22-13-00439), Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-38-20069), а также Кубанским научным фондом и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» (проект № МФИ-П-20.1/15).

Степень разработанности темы исследования. Ранее A. Chapotot, M. Boucher, C. Vallois и др. установили, что коммерческие сульфокатионитовые мембраны обладают более высокой селективностью к переносу катиона водорода по сравнению с двухзарядными ионами тяжелых металлов, однако она оказывается недостаточной для эффективного разделения растворов кислот и их солей. Как показали в своих работах Y. Hu, P. Song, G. Chamoulaud, D. Bélanger, S. Tan и др., использование электродиализа с катионообменными мембранами, на поверхность которых нанесен слой модификатора, содержащего положительно заряженные группы, позволяет существенно увеличить селективность такой мембраны к катионам водорода за счет электростатического отталкивания слоем модификатора многозарядных катионов. Применение мембран, обладающих специфической селективностью к однозарядным ионам, позволяет с высокой эффективностью проводить процесс электродиализного разделения кислот и их солей.

Полианилин (ПАНИ) в форме эмеральдина представляет собой низкоосновный анионообменный материал с собственной протонной проводимостью, он легок в получении, химически стоек и является перспективным модификатором для придания катионообменным мембранам селективности к однозарядным катионам (T. Sata, P. Sivaraman, M. Kumar, R.K. Nagarale и др.). Модифицирование поверхности ионообменных мембран ПАНИ позволяет снизить их электроосмотическую проницаемость

(Н.П. Березина, С.А. Шкирская и соавт.) и увеличить солесодержание концентрата получаемого в процессе предельного электродиализного концентрирования солей (В.И. Заболоцкий и соавт.). Однако использование данных мембран в процессе электродиализного концентрирования кислот из смеси их солей с одновременным разделением исследовано не было.

Разделение смешанных растворов электролитов возможно осуществлять не только методом электродиализа с использованием мембран, обладающих специфической селективностью, но другими мембранными методами. Метод диффузионного диализа с анионообменными мембранами используется многими авторами (J. Xu, X. Tongwen, J. López и др.) для извлечения кислот из отработанных технологических растворов. Однако в процессе проведения диализа образуется большое количество разбавленной кислоты, концентрацию которой необходимо повышать для ее повторного использования.

Разделение сильного и слабого электролита методом электродиализа является сложным процессом. Перенос слабого электролита через ионообменные мембраны имеет ряд особенностей и осложнен смещением равновесия реакции его диссоциации. В работах Н.Д. Письменской, В.В. Никоненко было показано, что анион слабого электролита, при переносе через границу раствор/мембрана, способен изменять величину своего заряда вследствие различного значения рН внутри ионообменной мембраны и контактирующего с ней раствора. Увеличение величины заряда переносимого иона приводит к снижению выхода по току по целевому компоненту и увеличению энергозатрат на электродиализное обессоливание.

Возможность управления процессом электродиализного разделения смешанных растворов, содержащих слабый электролит путем изменения рН в примембранной области, была показана в работах Т.В. Елисеевой и соавт., которые обнаружили так называемый «барьерный эффект». Сущность этого эффекта заключается в том, что анионы слабого электролита

взаимодействуют в примембранном слое раствора с катионами водорода, которые образуются в результате интенсивной диссоциации молекул H_2O . Это приводит к образованию молекулярной формы кислоты и снижению потока анионов слабого электролита. В растворах, содержащих аминокислоты, барьерный эффект вызван перезарядением ионов аминокислот у поверхности ионообменных мембран, в результате чего происходит снижение их переноса через мембраны (циркуляционный эффект). При этом аминокислота остается в камере обессоливания, тогда как другие ионы переходят в камеру концентрирования.

Если лимитирующей стадией переноса сильных электролитов через ионообменные мембраны является стадия массопереноса в диффузионном слое, то процесс переноса слабого электролита может лимитироваться скоростью реакции его диссоциации в примембранном слое раствора (показано О.В. Бобрешовой и соавт. при исследовании растворов глицина).

Таким образом перенос ионов и молекул сильных и слабых электролитов через ионообменные мембраны имеет ряд особенностей, а исследование его механизма представляет собой актуальную задачу. В связи с этим были определены цель и задачи диссертационной работы.

Цель работы: изучить механизмы переноса ионов тернарных растворов сильных, а также смешанных растворов сильных и слабых электролитов через промышленные и модифицированные ионообменные мембраны для оценки их специфической селективности и эффективности применения в процессах электродиализного разделения и концентрирования.

Задачи работы:

1. Исследовать механизм переноса борной кислоты через катионообменную и анионообменную мембраны при различных значениях рН. Определить наиболее эффективные режимы электродиализного разделения борной кислоты и нитрата натрия.

2. Изучить закономерности электродиализного разделения тернарных растворов сильных электролитов в широкой области рабочих напряжений с использованием промышленных ионообменных мембран и композитов с полианилином на их основе.

3. Провести электродиализное концентрирование раствора $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4$ с использованием исходных и модифицированных полианилином мембран.

4. Исследовать процесс рекуперации серной и соляной кислот из технологических растворов-отходов, содержащих кислоту и ионы тяжелых металлов, методом диализа с последующим электродиализным концентрированием.

Научная новизна основных результатов работы:

Установлен механизм переноса ионов борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны. Показано, что перенос борной кислоты через анионообменную мембрану при высоких значениях рН протекает по двум параллельным механизмам. Первый механизм является электродиффузионным и включает перенос через диффузионный слой и мембрану анионов $\text{B}(\text{OH})_4^-$, присутствующих в исходном равновесном растворе. Второй механизм включает в себя замедленную химическую реакцию диссоциации борной кислоты и последующий перенос образовавшихся анионов тетрагидроксидбората через анионообменные мембраны.

Изучены закономерности конкурентного переноса одно- и двухзарядных катионов в процессе электродиализа с катионообменными гетерогенными и гомогенными мембранами МК-40, МФ-4СК и мембранами, модифицированными ПАНИ: МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ. Показано, что модифицирование ПАНИ катионообменной мембраны приводит к уменьшению переноса двухзарядных катионов. При этом наибольшая эффективность разделения наблюдается с использованием композитов на

основе гомогенных ионообменных мембран, что связано с особенностями их структуры и образованием на их поверхности сплошного слоя модификатора.

Показано, что применение гомогенных мембран МФ-4СК/ПАНИ, обладающих высокой специфической селективностью к ионам H^+ , позволяет селективно извлечь из раствора кислоту с одновременным ее концентрированием.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получены новые знания о механизме переноса анионов борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны, которые использованы для повышения степени разделения нитрат- и борат-ионов электродиализом с ионообменными мембранами.

Показано, что катионообменные мембраны, модифицированные ПАНИ, могут успешно применяться для разделения одно- и двухзарядных ионов при электродиализном обессоливании и предельном концентрировании. Предложена концептуальная модель, объясняющая различную селективность модифицированных ПАНИ гомогенных и гетерогенных мембран. Определен оптимальный режим проведения процесса селективного концентрирования кислоты из смешанного раствора серной кислоты и сульфата никеля.

Совместное использование диализа и электродиализного концентрирования позволяет извлекать кислоты из отработанных технологических растворов ванн омеднения и травления. Извлеченную из отходов кислоту возможно использовать повторно, что подтверждается соответствующим актом испытания экспериментальной мембранной установки.

Методы исследования выбирались в соответствии с поставленной целью и решаемыми задачами. Исследование характеристик мембран осуществлялось электрохимическими методами: вольтамперометрией на

установке с вращающимся мембранным диском и определением эффективных чисел переноса ионов методом Гитторфа. Селективность мембранных пар исследовались методом электродиализа на аппаратах, размер которых позволяет масштабировать полученные результаты на установки промышленного образца. Химический состав растворов определялся методами титрования, жидкостной хроматографии, фотометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Механизм переноса борной кислоты через анионообменные мембраны в слабощелочной среде включает электродиффузионный перенос анионов $B(OH)_4^-$, присутствующих в равновесном растворе и образующихся в ходе протекания замедленной реакции диссоциации молекулярной борной кислоты. В растворах с нейтральным и кислым значением pH перенос борной кислоты начинается в сверхпредельном токовом режиме и состоит из последовательных стадий: диффузии молекулярной H_3BO_3 в анионообменную мембрану, образования анионов тетрагидроксидборатов в фазе мембраны и их последующего переноса по миграционному механизму.

2. Модифицирование поверхности гомогенных катионообменных мембран слоем полианилина позволяет более существенно снизить перенос многозарядных катионов в процессе электродиализного разделения смешанного раствора электролитов по сравнению с гетерогенными модифицированными мембранами.

3. Использование поверхностно модифицированной полианилином гомогенной мембраны в процессе предельного электродиализного концентрирования позволяет селективно извлекать кислоту из смешанного раствора кислоты и соли с одновременным ее концентрированием, за счет снижения осмотического и электроосмотического потока воды и переноса многозарядных ионов.

4. Применение двухступенчатой технологии, включающей блок диализа с анионообменными мембранами и электродиализного

концентрирования, позволяет извлекать кислоты из отработанных кислых технологических растворов, содержащих соли тяжелых металлов, для повторного их использования.

Личный вклад соискателя. Весь объем экспериментальных исследований вольтамперных характеристик ионообменных мембран в борат-нитратных растворах, электродиализного разделения и концентрирования тернарных растворов сильных, а также смешанных растворов сильных и слабых электролитов, процесса рекуперации кислот из технологических растворов-отходов и обработка результатов экспериментов выполнен лично соискателем. Постановка цели и задач исследования, анализ полученных результатов, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Научные публикации подготовлены в соавторстве.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов исследования подтверждается использованием современных электрохимических методов исследования, высокоточного оборудования и химических реактивов, соответствующих стандартам, принятым в РФ. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными.

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, и 7 тезисов докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2019, 2021, 2023), «International workshop on electrochemistry of electroactive materials» (Болгария, Боровец, 2019), всероссийской с международным участием «Мембраны-2022» (Россия, Тула, 2022).

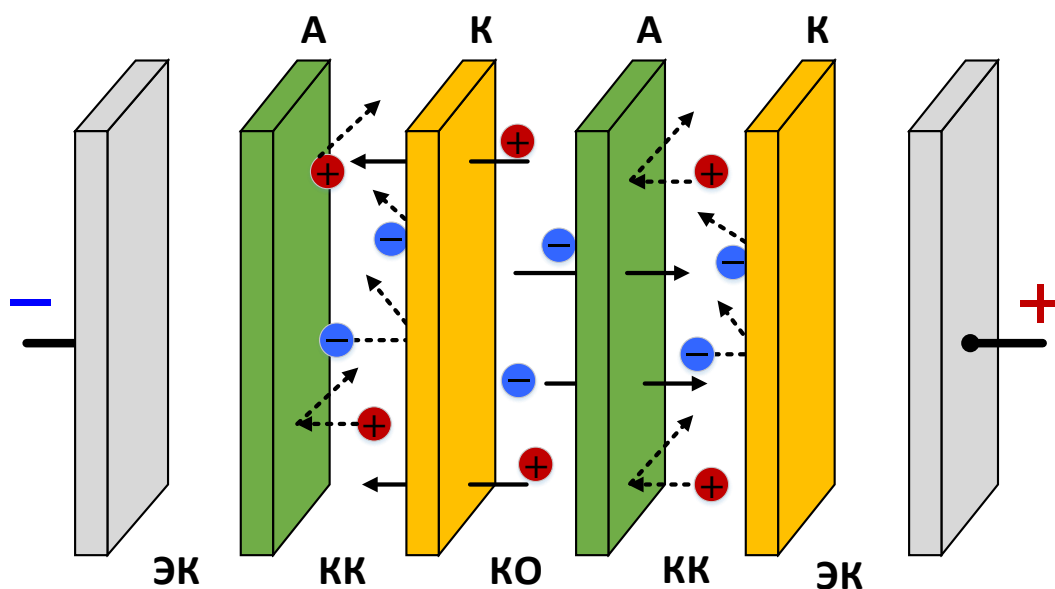
Структура диссертации. Диссертация состоит из списка обозначений

и сокращений, оглавления, введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Она изложена на 181 страницах машинописного текста, включая 10 таблиц, 61 рисунок и 194 литературных источника.

1 Обзор литературы

1.1 Метод электродиализа. Принцип работы, классификация и применение

Электродиализ является одним из основных методов мембранной электрохимии. Он основан на том, что ионы растворенного вещества переносятся через ионообменные мембраны под действием градиента электрического потенциала, создаваемого внешним источником электрического тока. Метод реализуется в специальных ячейках – электродиализаторах. Электродиализный аппарат, состоит из камер обессоливания и концентрирования, которые образованы чередующимися катионо- и анионообменными мембранами и электродных камер, которые разделяют электроды и крайние ионообменные мембраны [1, 2]. Принципиальная схема электродиализного аппарата и направление потоков показаны на рисунке 1.



А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана;
КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования;
ЭК – электродная камера

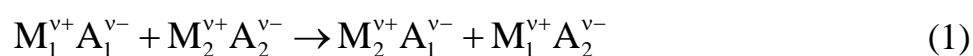
Рисунок 1 – Схема электродиализного аппарата

В отличие от баромембранных технологий (обратный осмос, ультрафильтрация), которые разделяют ионы по их размеру, в электродиализе ионы переносятся избирательно в зависимости от знака заряда. При пропускании через такую систему электрического тока анионы будут двигаться к положительно заряженному электроду (аноду), проходя через анионообменные мембраны и задерживаясь катионообменными мембранами. Катионы, движущиеся к катоду, будут наоборот, проходить через катионообменные мембраны и задерживаться анионообменными. Таким образом, из камер обессоливания (КО) ионы обоих знаков заряда будут уходить и собираться в камерах концентрирования (КК) [3].

В зависимости от того какую задачу нужно решить при помощи электродиализа, может меняться конструкция электродиализного аппарата, тип используемых ионообменных мембран, режим электрического тока. На рисунке 2 приведена классификация и современный уровень практического применения электромембранных процессов, основанных на методе электродиализа.

В соответствии с типом применяемых мембран различают электродиализ с ионообменными мембранами, биполярный электродиализ, электродиализ с селективными ионообменными мембранами и электродиализ с фильтрационными мембранами.

Электродиализ с ионообменными мембранами в основном используют для обессоливания природных и сточных вод [3], обессоливание сыворотки, кондиционирования вин [4], концентрирования растворов, а также создания на его основе различных электродиализных технологий [5]. Используя метод электродиализа возможно реализовывать реакции метатезиса, при которой происходит обмен катионов и анионов [6–9]:



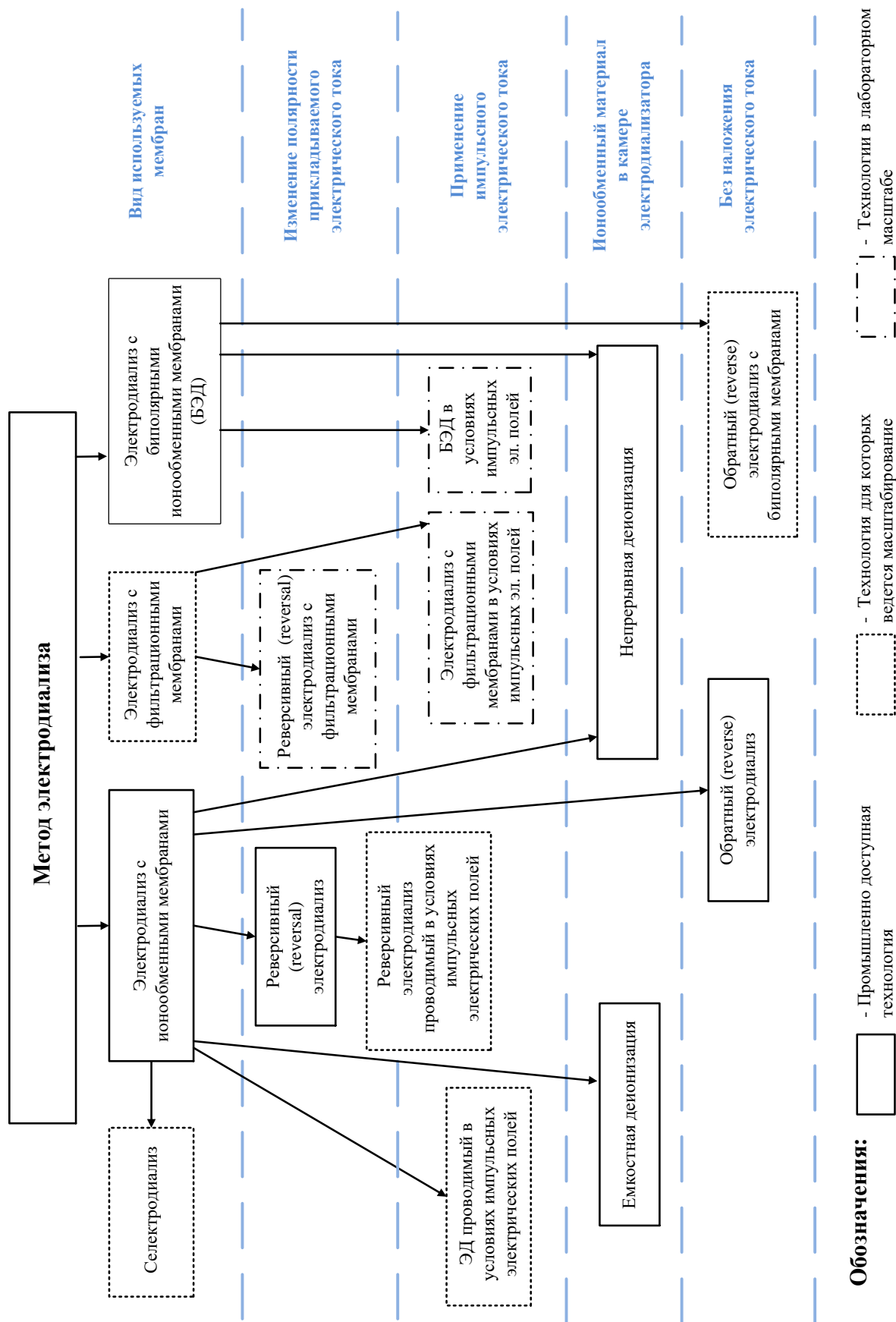
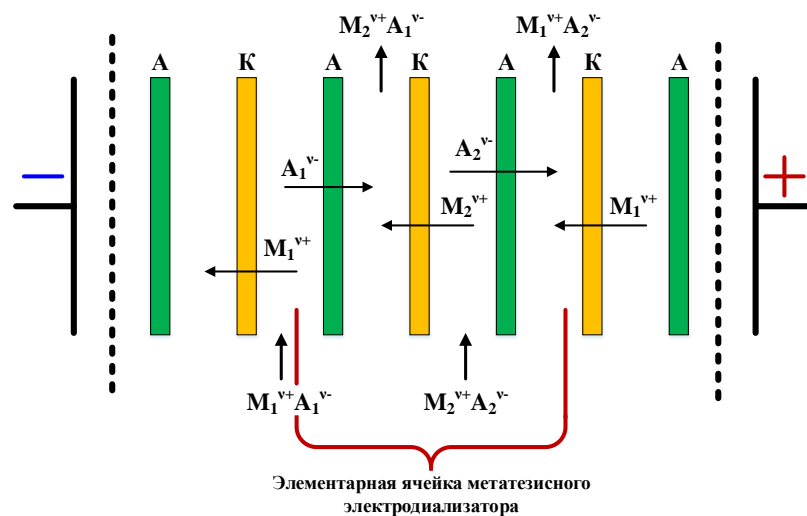


Рисунок 2 – Электромембранные технологии на основе электродиализа. Адаптировано с изменениями из [5]

Особенностью метатезисного электродиализа является наличие двух камер обессоливания и двух камер концентрирования (рисунок 3).



А – анионообменная мембрана; К – катионообменная мембрана

Рисунок 3 – Схема метатезисного электродиализа

В первую камеру обессоливания подается раствор соли $M_1^{v+} A_1^{v-}$, во вторую $M_2^{v+} A_2^{v-}$. В результате проведения электродиализа в первую камеру концентрирования переходят ионы A_1^{v-} и M_2^{v+} и образуется соль $M_2^{v+} A_1^{v-}$. В то время как во второй камере образуется соль $M_1^{v+} A_2^{v-}$.

Электродиализ на практике часто применяют для концентрирования растворов. Так, например, в Японии, где нет месторождений природной соли ее добывают из морской воды. Электродиализ при этом используют на заводах мощностью 200000 т/год для концентрирования соли перед стадией выпаривания [10]. Очень хорошо электродиализ зарекомендовал себя при концентрировании шахтных вод [11]. В последнее время электродиализ стали активно применять для повышения солесодержания концентратов ультрафильтрации и обратного осмоса [12–15].

Для концентрирования растворов применяют электродиализаторы двух конструкций: с проточными и не проточными камерами концентрирования. Первый тип электродиализаторов ничем не отличается от аппаратов, используемых для обессоливания. В них можно получать растворы

достаточно большой концентрации, до 200-300 г/л по NaCl [13–15]. Для увеличения концентрации целевого электролита процесс проводят в несколько этапов или располагают аппараты в каскады [16, 17].

Если камеры концентрирования электродиализатора являются не проточными, то он называется электродиализатором-концентратором (рисунок 4). Концентрат образуется за счёт переноса ионов и растворителя через ионообменные мембраны [18]. В отличие от обычного обессоливания в электродиализаторах с проточными камерами, где процесс переноса воды является не существенным, в электродиализном концентрировании этот процесс определяет выход потоку, производительность и предельную концентрацию получаемого раствора [19]. Перенос воды может осуществляться по различным механизмам. Так авторы [20–24] изучая концентрирование солей, показали, что вода в КК переносится в основном по электроосмотическому механизму в гидратных оболочках ионов. В случае концентрирования кислот, наряду с электроосмосом возрастает доля осмотического переноса воды [24]. Кроме того, установлено, что в процессе электродиализного концентрирования кислот происходит утечка протонов через анионообменную мембрану из камеры концентрирования в камеру обессоливания, что значительно снижает выход по току.

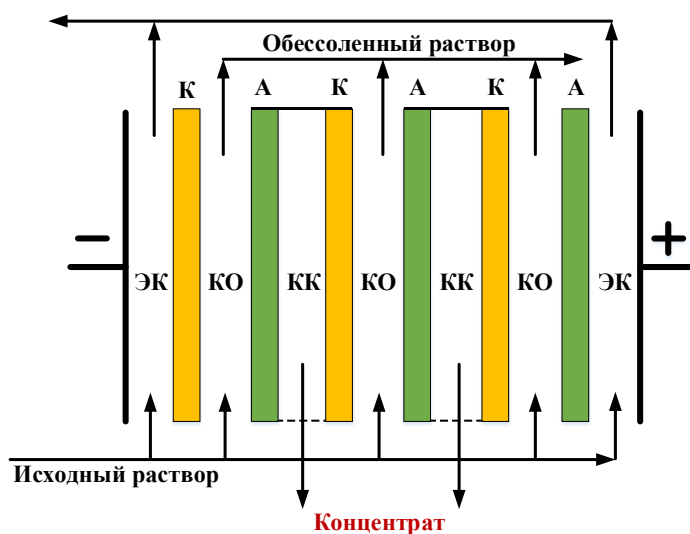


Рисунок 4 – Схема электродиализатора-концентратора

Уменьшить электроосмотическую проницаемость ионообменных мембран можно путем их модифицирования [25–28]. Также поток воды при электродиализном концентрировании можно уменьшить, увеличив давление в камере концентрирования [29].

На практике часто стоит задача разделить (или извлечь) вещества, находящиеся в многокомпонентном растворе. Применение технологий, в основе которых лежит электродиализ, может успешно решить эту задачу. Так электродиализ с специальными мембранами, обладающими специфической селективностью, позволяет разделить однозарядные и многозарядные ионы [30–33]. Часто в электродиализный пакет для селективного разделения веществ добавляют фильтрационные мембраны. В основном используют ультрафильтрационные и нанофильтрационные мембраны. Ультрафильтрационные мембраны применяют для разделения растворов электролитов и высокомолекулярных веществ (белков, пептидов) [34, 35]. Нанофильтрационные мембраны в электродиализе используют для деминерализации морской воды [36], разделения однозарядных и многозарядных ионов [37], переработки кислой сыворотки [38].

В биполярном электродиализе используют биполярные мембраны, которые представляют собой спрессованную катионообменную и анионообменную мембрану. При ориентации такой мембраны в аппарате определенным образом, в области биполярного контакта образуется зона с высокой напряженностью электрического поля, что приводит к увеличению скорости диссоциации молекул воды, (рисунок 5). При этом образующиеся H^+ и OH^- ионы переносятся из области биполярного контакта в кислотную и щелочную камеру соответственно. Применяя электродиализ с биполярными мембранами возможно регулировать pH растворов [39], перерабатывать фруктовые соки [40], производить синтез веществ [41–43] и очистку сточных вод [44].

Методом электродиализа возможно получать сверхчистую воду. Для этой цели используют непрерывную деионизацию, при которой камеры электродиализного аппарата заполняют ионообменной смолой [45, 46]. Смола увеличивает электропроводность в камерах электродиализатора и обеспечивает эффективное удаление ионов. Иногда в процессе деионизации используют биполярные мембраны. При этом образующиеся на биполярной границе H^+ и OH^- ионы мигрируя к электродам будут вытеснять противоионы из ионообменной смолы, тем самым ускоряя процесс регенерации [47].

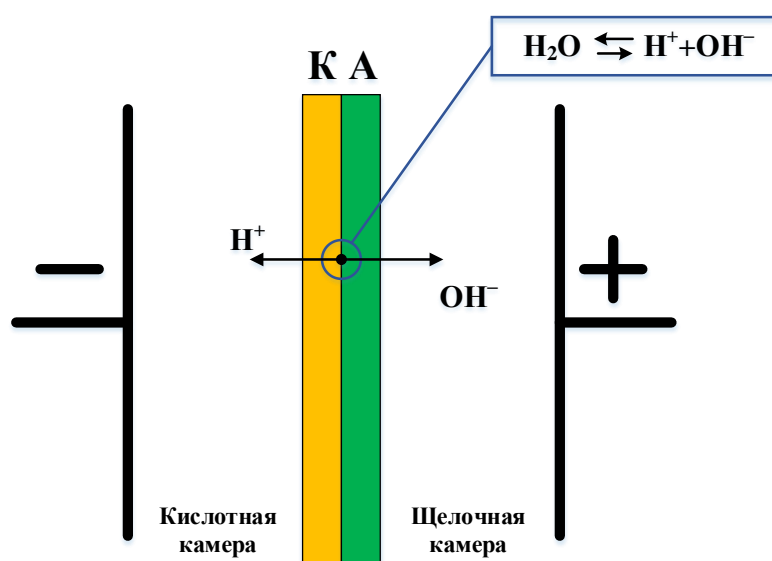


Рисунок 5 – Принцип работы биполярной мембраны

В зависимости от режима прилагаемого электрического тока различают реверсивный (reversal) и импульсный электродиализ. При реверсивном электродиализе происходит периодическое изменение направления приложенного постоянного электрического тока. Это делается для предотвращения осадкообразования на ионообменных мембранах [48, 49]. При импульсном режиме происходит периодическое включение и отключение электрического тока. При импульсном электродиализе снижается негативное влияние сопряженных эффектов концентрационной поляризации за счет того, что во время отключения электрического тока

происходит выравнивание профиля концентрации в примембранной области. Кроме того, повторное включение электрического тока приводит к появлению электроконвективных вихрей и перемешиванию раствора у поверхности мембраны. Все эти эффекты приводят к увеличению плотности предельного тока в электромембранной системе. Таким образом, правильно подобранный импульсный режим способен интенсифицировать массоперенос в несколько раз по сравнению со стационарным токовым режимом [50]. Более того импульсный токовый режим способствует уменьшению осадкообразования на поверхности мембран в процессе электродиализной переработке природных вод и растворов органических веществ [5].

В последнее время технология на основе электродиализа оформилась в популярное самостоятельное направление в альтернативной энергетике обратный (reverse) электродиализ [51, 52]. Это метод получения электрического тока, основанный на том, что ионы под действием градиента концентрации в электродиализном аппарате из более концентрированного раствора переходят в более разбавленный. В результате направленное движение заряженных частиц создает разность электрических потенциалов на электродиализном пакете. Эта разность потенциалов приводит к окислительно-восстановительной реакции на электродах, вещества, циркулирующего в ЭК, в результате которой генерируется электрический ток.

Таким образом, технологии на основе электродиализа применяются для решения различных проблем [1–3, 38, 49]: обессоливание, концентрирование, разделение, синтез, регулировка pH, водоподготовка, производство пищевой продукции, альтернативная энергетика, создание технологий с нулевым сбросом и т.д.

1.2 Концентрационная поляризация и плотность предельного тока ионообменных мембран при проведении электролиза

Рассмотрим ионообменную мембрану, погруженную в раствор электролита и изначально находящуюся в состоянии равновесия. Если на такую систему наложить разность электрического потенциала, то через мембрану потечет поток определенных ионов (катионов или анионов в зависимости от вида мембраны). В растворе электрический ток будут переносить ионы обоих знаков (катионы и анионы). При этом число переноса, а соответственно и скорость, противоположных в мембране будет выше, чем число и скорость переноса противоположных в растворе. Эта разность в числах переноса приведет к изменению концентрации переносимого противоположного по обе стороны мембраны в примембранных слоях называемых диффузионными, а явление носит название концентрационной поляризации. С практической точки зрения является интересным рассмотрение концентрационной поляризации со стороны обедненного диффузионного слоя, так как перенос ионов в нем определяет скорость всего процесса транспортировки противоположных через ионообменную мембрану.

Перенос противоположных в обедненном диффузионном слое к поверхности мембраны осуществляется по миграционному и диффузионному механизмам, и может быть описан с помощью уравнения Нернста-Планка [53]:

$$J(i) = -D \frac{dC_i}{\delta} + \frac{\bar{i}t_i}{z_i F}, \quad (2)$$

где

$J(i)$ – плотность потока иона i , моль/(с·м²);

D – коэффициент диффузии электролита, м²/с;

δ – толщина диффузионного слоя, м;

dC_i – разность концентрации иона i у поверхности мембраны и в объеме раствора, моль/м³;

i – плотность тока, А/м²;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

t_i – число переноса иона i в растворе;

z_i – заряд иона i .

Миграционный поток в мембране часто представляют в следующем виде [53]:

$$J(i) = \frac{iT_i}{z_i F}, \quad (3)$$

где

T_i – эффективное число переноса иона i в мембране.

Приравняв эти два потока, можно получить уравнение для расчета плотности тока:

$$i = \frac{D(C_0 - C_s)F}{\delta(T_i - t_i)}, \quad (4)$$

где

C_0 – концентрация в объеме раствора, моль/м³;

C_s – концентрация у поверхности мембраны, моль/м³.

Увеличение плотности тока до некоторого значения i_{lim} , приведет к тому, что концентрация противоиона на границе мембрана/раствор будет стремиться к нулю. В отличие от электродных систем в мембранных возможно увеличение плотности предельного тока выше предельного, за счет развития так называемых сопряженных эффектов концентрационной поляризации. Одним из них является увеличение плотности тока выше предельной вследствие появления новых переносчиков тока, образующихся в результате увеличения скорости диссоциации молекул воды на границе, мембрана/раствор. При этом заметное увеличение скорости диссоциации воды, по сравнению с равновесным значением, начинается уже при концентрации электролита у поверхности мембраны равной 10^{-3} - 10^{-4} М, под действием большой напряженности электрического поля и катализируется

фиксированными группами ионообменной мембраны [54]. При этом как показали авторы работы [55], скорость генерации водородных ионов на межфазной границе раствор/мембрана зависит от энергии гидратации ионов. Чем ниже энергия Гиббса гидратации противоионов, тем более интенсивна диссоциация молекул воды в сверхпредельном токовом режиме.

Рост плотности тока выше предельного значения также может быть обусловлен эффектом экзальтации. В диффузионном слое образуются участки, с нарушенной электронейтральностью, состоящие из коионов. Их размер составляет порядка несколько сотен нанометров. Эта область, которая называется областью пространственного заряда (ОПЗ), способна притягивать противоионы из объема раствора, тем самым повышая плотность тока выше предельного значения. Однако авторы сообщают, что вклад эффекта экзальтации намного меньше чем электроконвекции [53]. Электроконвекция – это еще один механизм повышения плотности тока выше предельного значения, связанный с движением ионов в диффузионном слое [53, 56]. Принято различать два механизма образования электроконвективных вихрей: электроосмос первого и второго рода. Электроосмос первого рода возникает при токах ниже предельного за счет действия тангенциального электрического поля на квазиравновесную диффузную часть двойного электрического слоя, которая имеет почти такую же структуру, что и при нулевом токе. При этом вклад этого механизма в прирост массообмена незначителен [53, 56]. Электроконвекция в основном обусловлена электроосмосом второго рода. Электроосмос второго рода возникает в сверхпредельном режиме за счет действия электрической силы на неравновесную ОПЗ. Действительно, когда сильное электрическое поле прикладывается перпендикулярно к области пространственного заряда вблизи границы мембраны, внутри ОПЗ возникает избыточное давление, которое приводит к выдавливанию жидкости в соседние области, в которых пространственный заряд отсутствует или существенно ниже. Набегание

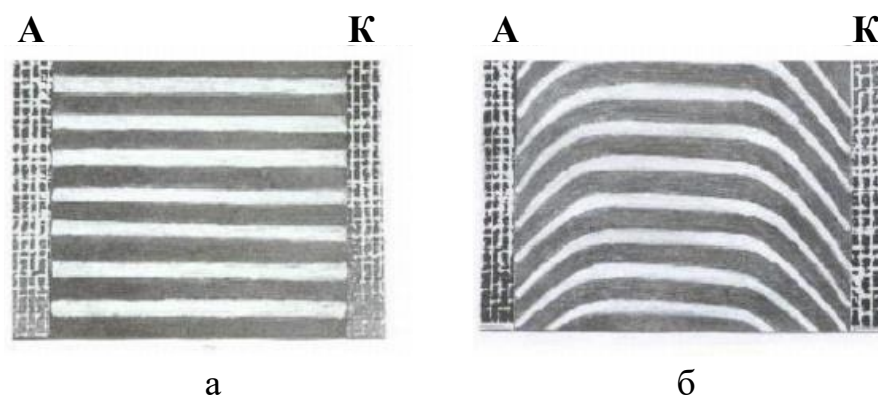
жидкости на неподвижные слои приводит к возникновению двух электроконвективных вихрей, вращающихся в противоположных направлениях и перемешивающих раствор у поверхности мембраны [53, 56].

Несмотря на то, что в предельных и сверхпредельных токовых режимах происходит увеличение массопереноса в разбавленном растворе за счет электроконвекции и электродиализ в интенсивных токовых режимах имеет ряд практических применений [53, 54, 56, 57], в большинстве случаев сопряженные эффекты концентрационной поляризации негативно влияют на проведение процесса электродиализа. Так интенсивная генерация H^+ и OH^- ионов приводит к нежелательному подкислению и подщелачиванию раствора. Также конкурентный перенос продуктов диссоциации воды с транспортируемыми ионами приводит к уменьшению чисел переноса целевых ионов. Вместе с тем, проведение электродиализа в сверхпредельном токовом режиме приводит к нагреву раствора в диффузионном слое. Кроме того, наилучшее разделение веществ методом электродиализа достигается в допредельных токовых режимах [31, 58, 59]. Поэтому на практике процесс электродиализа проводят при плотности тока ниже предельного (i_{lim}). Плотность предельного тока рассчитывается по уравнению Пирса:

$$i_{lim} = \frac{DC_0F}{\delta(T_i - t_i)}, \quad (5)$$

Проанализировав уравнение (5) можно сделать вывод, что на плотность предельного тока в общем случае влияет концентрация и природа электролита (C_0 и t_i , D), свойства ионообменной мембраны (T_i), а также толщина диффузионного слоя (δ).

При расчете плотности предельного тока возникает проблема оценки толщины диффузионного слоя. Авторы [60–63] предлагают определять толщину диффузионного слоя методом лазерной интерферометрии, которая позволяет визуализировать концентрационный профиль в канале электродиализатора (рисунок 6).



а – профиль концентрации при отсутствии тока;
 б – профиль концентрации при наложении электрического тока
 Рисунок 6 – Интерферограммы раствора в канале обессоливания
 электродиализатора [63]

При этом толщина диффузионного слоя определяется как расстояние от поверхности мембраны на котором концентрация вещества достигает концентрации $0,99C_0$ [60]. Несмотря на высокую точность и наглядность организовать измерения методом лазерной интерферометрии в практических условиях проведения электродиализа очень сложно. Чаще всего для определения толщины диффузионного слоя используют расчетный метод, основанный на уравнениях гидродинамики. При этом находится толщина диффузионного слоя Нернста, который представляет собой перемешиваемый слой раствора, прилипший к поверхности мембраны. Толщина этого слоя зависит от гидродинамических условий. Концепция нернстовского диффузионного слоя нашла развитие Левичем в методе вращающегося дискового электрода [64], а затем Заболоцким и соавторами в методе вращающегося мембранного дискового электрода (ВМД) [65, 66], где задавая скорость вращения диска возможно управлять толщиной диффузионного слоя:

$$\delta = 1,61D^{\frac{1}{3}}\vartheta^{\frac{1}{6}}\omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

где

ϑ – кинематическая вязкость раствора, $\text{м}^2/\text{с}$;

ω – угловая скорость вращения мембранного диска, $\text{рад}/\text{с}$.

В камере электродиализного аппарата при небольшой длине и прямоугольной геометрии канала без сепаратора толщину диффузионного слоя рассчитывают по уравнению Левека [59]:

$$\delta = 1,02(LDh / \bar{v})^{\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

где

L – длина канала, м;

h – межмембранное расстояние, м;

\bar{v} – средняя скорость жидкости в канале электродиализатора, м/с.

При увеличении длины электродиализного канала толщина диффузионного слоя и значение плотности тока на протяжении длины канала не одинаковы. Более того, наличие сепаратора-турбулизатора в канале, а также неравномерная работа подающего раствор насоса, приводят к тому, что локальное значение толщины диффузионного слоя является периодически изменяющейся величиной. В этом случае удобно пользоваться усредненным значением толщины диффузионного слоя ($\bar{\delta}$), а также безразмерной скоростью массопереноса, числом Шервуда (\bar{Sh}), которое связано с i_{lim} и $\bar{\delta}$, по уравнению (8) [59]:

$$\bar{Sh} = i_{lim} d_e (T_i - t_i) / (FDC_0) = d_e / \bar{\delta}, \quad (8)$$

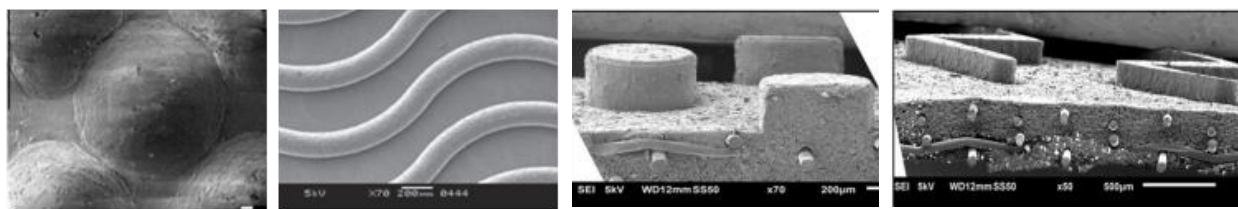
где

$d_e = 2h$ – эквивалентный диаметр, м.

Экспериментально проще определить величину плотности предельного тока и далее рассчитать среднюю по длине канала толщину диффузионного слоя. При этом число Шервуда связано с числом Рейнольдса (Re), характеризующим скорость течения раствора, и с числом Шмидта (Sc), характеризующим вязкость раствора. Таким образом, определив Sh , Re , Sc можно в соответствии с теорией подобия масштабировать массообменные характеристики лабораторных установок на промышленные электродиализные аппараты.

Уменьшение толщины диффузионного слоя приводит к увеличению плотности предельного тока i_{lim} , и как следствие увеличения интенсивности массопереноса и снижению энергозатрат. Поэтому на практике в электродиализный канал вводят турбулизатор-сепаратор. Обычно он представляет собой сетку из химически стойкого полимера [1, 67]. Раствор, текущий в канале, вынужден огибать сетчатый материал, в результате чего поток турбулизуется, что приводит к уменьшению δ . Одним из методов перемешивания раствора в камерах электродиализатора является использование разделяющих мембраны рамок лабиринтного типа. Протекая в канале образованным этими рамками раствор многократно меняет свое направление и скорость, что также вызывает перемешивание потока, уменьшая, таким образом, концентрационную поляризацию [67, 68].

Интересным методом уменьшения толщины диффузионного слоя является использование в процессе электродиализа профилированных ионообменных мембран с профилем различной формы (рисунок 7).



а

б

в

г

а – профиль в виде полусферы [69]; б – волнообразный профиль [70];
в – цилиндрический профиль [71]; г – шевронный профиль [71]

Рисунок 7 – Некоторые виды профилей, наносимых на ионообменные мембраны

Профиль является турбулизатором потока раствора у поверхности мембран. Тем самым происходит уменьшение диффузионного слоя и интенсификация процесса электродиализа. Кроме того, в результате профилирования мембран увеличивается площадь доступная для массообмена.

Профилированные ионообменные мембраны можно изготовить тремя основными способами: методом горячего прессования, литьем и 3D печатью [72]. В настоящее время профилированные мембраны используют не только в процессе электродиализа, но и в диффузионном диализе, обратном электродиализе, непрерывной деионизации [72].

1.3 Перенос ионов сильных электролитов через ионообменные мембраны в условиях поляризации электрическим током

1.3.1 Механизм переноса ионов солей в ионообменных мембранах

В сухом (не набухшем состоянии) ионообменные мембраны имеют электропроводность 10^{-7} - 10^{-6} (Ом·см)⁻¹, то есть являются диэлектриками. При контакте с раствором электролита ионная пара фиксированный ион-противоион сольватируется и диссоциирует. При этом противоион приобретает способность перемещаться под действием градиента концентрации или электрического потенциала. Поэтому ионообменные мембраны обладают электропроводностью и способны к ионному обмену. Электрический заряд в ионообменных мембранах переносится ионами, но в отличие от растворов и расплавов электролитов, перенос заряда в них осуществляется преимущественно только ионами определенного знака заряда (катионы или анионы). Поэтому ионообменные мембраны являются униполярными проводниками второго рода.

Различают три наиболее вероятных механизма переноса ионов в ионообменных мембранах [73]: вакансионный, эстафетный и сольватный. Согласно вакансионному механизму подвижный ион мигрирует от одной фиксированной группе к другой. При этом перенос ионов происходит если хотя бы одна соседняя группа не занята ионом. Эстафетный механизм заключается в «вытеснении» иона, связанного с фиксированной группой,

«свободным» ионом, находящимся в поре. «Смещенный» ион переходит в проводящий канал или вытесняет следующий связанный ион, сохраняя эстафетную передачу. Третий - механизм сольватации, связан с движением ионов в растворе заключенного в порах мембраны.

1.3.2 Специфическая селективность ионообменных мембран и конкурентный перенос противоионов в процессе электродиализа

Под термином «специфическая селективность» (permselectivity) понимается селективность ионообменных мембран по отношению к определенному сорту противоионов при конкурентном переносе нескольких сортов противоионов [59]. В основном для оценки специфической селективности ионообменных мембран в процессе электродиализа растворов тернарных электролитов используют эффективные числа переноса противоионов через ионообменные мембраны (T_i) и коэффициент специфической селективной проницаемости ($P(K_1/K_2)$), который представляет собой отношение эффективных чисел переноса конкурирующих ионов, нормированных на их концентрацию в разделяемом растворе, и рассчитывается по формуле 9:

$$P(K_1 / K_2) = \frac{T_1 z_2 C_2}{T_2 z_1 C_1}, \quad (9)$$

где

z_1 и z_2 – заряд противоиона 1 и 2;

C_1 и C_2 – концентрация противоиона 1 и 2 в разделяемом растворе, моль/л.

Специфическая селективность ионообменных мембран в допредельном токовом режиме определяется отношением подвижностей конкурирующих ионов в фазе мембраны и константой ионообменного равновесия [74–76]. В зависимости от свойств разделяемых ионов целенаправленно изменяя свойства и структуру ионообменных мембран возможно увеличивать ее

селективность к определенному противоиону. Например, при разделении противоионов с различным радиусом и числом гидратации для увеличения селективного переноса ионов с меньшим гидратным радиусом на поверхность ионообменной мембраны наносят слой полимера с высокой степенью сшивки, а для увеличения селективности мембраны к менее гидратируемым противоионам полимер обладающий гидрофобными свойствами [74, 77]. При разделении противоионов с различной величиной заряда на поверхность ионообменной мембраны наносят слой модификатора, содержащего группы заряд которых совпадает с зарядом разделяемых ионов. Селективность в этом случае обеспечивается за счет более сильного Доннановского исключения многозарядного катиона из поверхностного слоя модифицированной мембраны [74–77]. Известны ионообменные мембраны обладающие высокой специфической селективностью к определенным ионам: лития [78], протона [79, 80], гидроксила [81] за счет формирования так называемых ионных каналов, по которым может переноситься только определенный противоион. Механизм переноса ионов через такие мембраны более подробно описан ниже в разделе 1.3.4 на примере катиона водорода и протон селективной катионообменной мембраны изготовленной на основе сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) и поливинилимидазола.

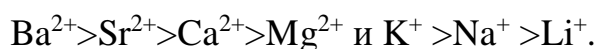
Природа ионообменных групп также влияет на специфическую селективность ионообменных мембран. Так при изучении разделения одно- и двухзарядных катионов с использованием мембран с различными фиксированными группами ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$) наблюдается низкий перенос двухзарядных катионов через мембраны с фосфорнокислотными группами, которые обладают высокой комплексообразующей способностью к двухвалентным противоионам [82].

Наиболее распространенной фиксированной группой в коммерческих катионообменных мембранах является сульфогруппа. Авторы работы [76],

обобщив экспериментальные данные по электродиализному разделению смешанных растворов электролитов в допредельном токовом режиме с использованием коммерческих сульфокатионитовых мембран, приводят следующий ряд специфической селективности:



Анализ ряда показывает, что сульфокатионитовые мембраны селективны к переносу двухзарядных ионов, по отношению к однозарядным. Исключение составляет трехзарядный катион Fe^{3+} , который имеет низкую подвижность в фазе катионообменной мембраны. Для ионов одной валентности преимущественно через мембраны переносятся ионы с меньшим Стоксовским радиусом:



При разделении кислот и их солей однозарядный катион водорода предпочтительнее переносится через коммерческие сульфокатионитовые мембраны по сравнению с двухзарядными катионами [83–85]. Это связано с аномальной высокой подвижностью катиона водорода и особым механизмом его переноса.

Для анионообменных мембран с фиксированными четвертичными аминогруппами наблюдается следующий ряд селективности к анионам [76]:



Значение селективной проницаемости в этом ряду хорошо коррелирует с энергией гидратации Гиббса анионов и совпадает с лиотропным рядом (рядом Гофмейстера).

Информация о специфической селективности анионообменных мембран с альтернативными фиксированными группами: четвертичные фосфониевые группы, иммидазолиевые группы и недавно разработанные анионообменные группы на основе катионов рутения) в литературе на данный момент отсутствует.

В ряде работ [31, 74, 86–89] показано, что при увеличении плотности тока селективная проницаемость ионообменных мембран значительно уменьшается и практически исчезает при достижении плотности предельного тока. Причина этого эффекта заключается в том, что управление массопереносом переходит от мембраны при малых токах к диффузионному слою при приближении к предельному току. При малых токах внешняя концентрационная поляризация (отклонение концентраций в диффузионных слоях от концентраций в объеме раствора) незначительна, а эффективные числа переноса ионов определяются их миграционными числами переноса в мембране. С увеличением тока концентрация ионов в диффузионных слоях изменяется таким образом, что концентрация селективно переносимого противоиона в обедненном диффузионном слое уменьшается значительно больше, чем концентрация конкурирующего противоиона. Симметрично, в обогащенном диффузионном слое концентрация селективно переносимого противоиона возрастает сильнее, чем у его конкурента. В результате концентрационные профили в мембране устроены таким образом, что диффузионный поток селективно транспортируемого противоиона направлен противоположно миграционному потоку, а диффузионный поток его конкурента, наоборот, совмещен с миграционным потоком. В результате концентрационная поляризация, развивающаяся с увеличением тока, ограничивает результирующий поток преимущественно транспортируемого противоиона и усиливает поток конкурирующего противоиона [86].

При наступлении предельного состояния, когда концентрация обоих катионов у поверхности ионообменной мембраны со стороны обедненного диффузионного слоя стремится к нулю, а лимитирующей стадией процесса переноса ионов является их диффузия в примембранной области раствора, процесс разделения конкурирующих ионов определяется только их коэффициентами диффузии и зарядами [59]:

$$P(K_1 / K_2)_{lim} = \frac{(z_1 - z_3)D_1}{(z_2 - z_3)D_2}, \quad (10)$$

где

z_3 – заряд коиона.

Формула 10 справедлива как для исходных, так и для модифицированных ионообменных мембран.

1.3.3 Особенности переноса катионов водорода в ионообменных мембранах

Подвижность катиона водорода в растворе $u^0=36,23 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2\text{с}^{-1}\text{В}^{-1}$ на порядок больше любого другого иона (кроме OH^- $u^0=20,64 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2\text{с}^{-1}\text{В}^{-1}$) [90]. Это связано с особым механизмом перескока протонов (рисунок 8), который отличается от обычной миграции. При диссоциации молекулы воды катион водорода может присоединяться к соседней молекуле воды с образованием комплексного иона гидроксония H_3O^+ . Ион гидроксония непрерывно и хаотично обмениваются протонами с окружающими молекулами воды. При наложении внешнего электрического поля подавляющая часть протонов начинает переноситься путем прыжка непосредственно от иона гидроксония к молекуле воды в направлении электрического поля (механизм Гротгуса) [91]. При этом для того, чтобы протон совершил перескок молекула воды должна быть ориентирована определенным образом, отрицательно заряженным диполем к протону. Ориентация молекулы воды, оставшаяся после ухода протона из иона гидроксония, неблагоприятна для перескока следующего протона. Для ее переориентации требуется дополнительная энергия и время, что снижает скорость движения протона.

Таким образом, электричество в водном растворе переносится перескоком H^+ от одной молекулы воды к другой. Не следует полностью

исключать и миграционный перенос H_3O^+ , однако, его доля незначительна по сравнению с переносом по механизму Гротгуса.

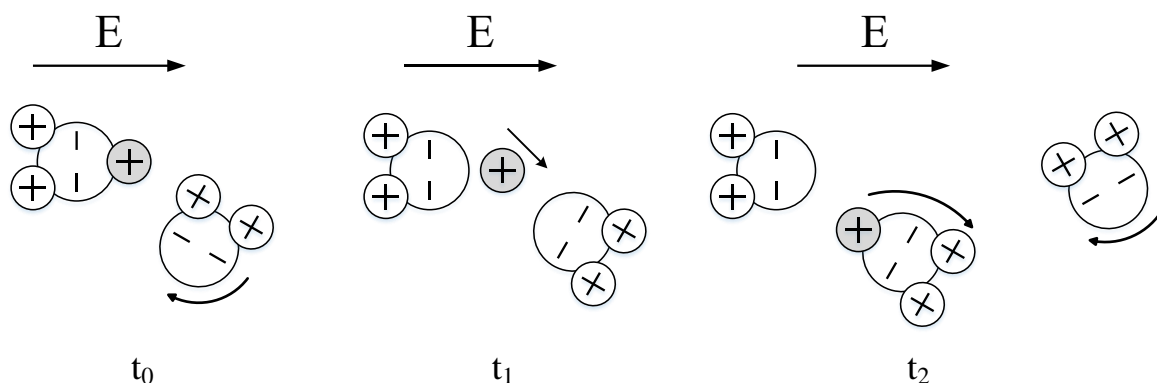


Рисунок 8 – Схема эстафетного механизма переноса катионов водорода

Наиболее хорошо механизм переноса катионов водорода в ионообменных мембранах изучен на примере мембраны Nafion, работающей в топливных элементах [92–95].

Рассмотрим механизм переноса иона водорода в катионообменной мембране. Для этого рассмотрим структуру мембраны (рисунок 9).

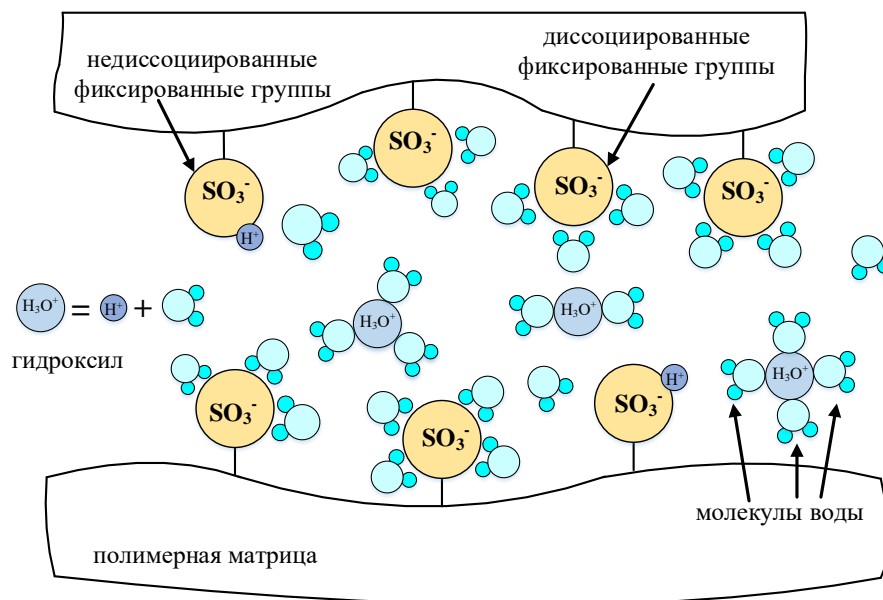


Рисунок 9 – Механизм переноса иона водорода в поре катионообменной мембраны

Полимерная матрица ионообменной мембраны при набухании образует поры и каналы со стенками, покрытыми отрицательно заряженными фиксированными ионами. Фиксированные ионы обеспечивают места для заряда протонов. Центр поры ионообменной мембраны заполняет электронейтральный раствор, который по своим свойствам аналогичен внешнему раствору. В присутствии воды протоны (H^+) могут отрываться от фиксированных групп и соединяться с молекулами воды, образуя комплексы гидроксония (H_3O^+). При этом в порах ионообменной мембраны происходят те же процессы, что и в объеме раствора. Таким образом, перенос протона в катионообменных мембранах осуществляется не только перескоком катиона водорода от одной фиксированной группы к другой, но и переносом по эстафетному механизму в растворе от молекулы воды к молекуле воды. Также катион водорода способен переноситься по механизму Гротгуса в порах с электронейтральным раствором анионообменной мембраны. Эту способность катиона водорода используют при селективном извлечении кислот из смеси методом диффузионного диализа с анионообменными мембранами [96–98].

1.3.4 Ионообменные мембраны с повышенной селективностью к катионам водорода

Существует ряд практических приложений, в которых селективность катионообменных мембран к переносу протона определяет эффективность процесса: электродиализная переработка кислых растворов-отходов металлургических предприятий, мембранные сенсоры, топливные элементы. Несмотря на то, что коммерческие ионообменные мембраны обладают селективностью к переносу катионов водорода, она оказывается недостаточной для эффективного проведения процесса, в котором они используются. Специально для этих приложений разрабатываются

ионообменные мембраны с повышенной селективностью к катионам водорода. В литературе описаны различные способы придания катионообменным мембранам специфической селективности к ионам H^+ . Большую группу составляют методы поверхностного модифицирования, когда на поверхность мембраны наносится тонкий селективный слой, содержащий фиксированные ионы с положительным знаком заряда. Специфическая селективность появляется за счет электростатического отталкивания катионов положительно заряженным слоем модификатора. В то время как катион водорода беспрепятственно переносится через модификатор в его порах, заполненных раствором, по механизму Гротгуса.

В работах [99, 100] поверхностные группы сульфокатионитовой мембраны обрабатывали тионилхлоридом с последующей реакцией с N,N-диметилэтилендиамином. При этом авторы [100] сообщают о значительном уменьшении потока ионов Zn^{2+} по сравнению с ионами водорода в процессе электродиализа.

Авторы [101, 102] в качестве положительно заряженного слоя используют кватернизированный хитозан. Селективность мембран по отношению к протонам по сравнению с катионами металлов исследовали в экспериментах по электродиализу в бинарных системах (H^+/Zn^{2+} и H^+/Al^{3+}) [102], (H^+/Fe^{2+}) [101] и трехкатионных системах ($H^+/Zn^{2+}/Al^{3+}$) [102]. Результаты показали, что транспорт катионов металлов значительно уменьшился после модификации поверхности из-за электростатического и стерического барьера, создаваемого тонким катионным кватернизированным слоем хитозана. В работе [103] поверхность мембраны модифицировали полиаминофениленом, для снижения переноса ионов Ni^{2+} , в присутствии серной кислоты в процессе электродиализа.

Также для разделения ионов Zn^{2+} и H^+ наносят на поверхность слой полианилина [104, 105]. Причем авторы [105], показали, что именно

поверхностно, а не объемно, модифицированные образцы мембран, способны задерживать двух зарядные катионы.

Большое значение селективность ионообменных мембран к ионам водорода имеет в топливных элементах. Так ионообменная мембрана в ванадиевой окислительно-восстановительной батарее должна одновременно обладать высокой протонной проводимостью и разделять катионы V^{2+} , V^{3+} и VO^{2+} , VO_2^+ . Многие авторы [106–109] для предотвращения кроссовера ионов ванадия предлагают наносить на мембрану чередующиеся слои полиэлектролитов: таких как полидиаллилдиметиламмоний хлорида, сульфированного полистирола, полиакриловой кислоты. При этом модифицированная мембрана имеет более низкую проницаемость для катионов ванадия, так на ее поверхности создается слой, который запечатывает каналы мембраны, также слои анионообменника электростатически отталкивают катионы ванадия.

Помимо усовершенствования существующих мембран для повышения селективности к ионам водорода исследователи разрабатывают принципиально новые ионообменные мембраны. При этом учитываются особенности механизма переноса катионов водорода.

Протон селективные ионообменные мембраны для процесса электролиза получают полимеризацией мономеров винилимидазола в растворе сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (SPPO) [79]. В результате образуется кислотно-основная пара между сульфокислотными группами SPPO и имидазольными группами (рисунок 10). Поры полученной мембраны задерживают ионы с большим радиусом Стокса, в то время как сульфокислотные группы, электростатически взаимодействующие с имидазольными группами, образуют своеобразный ионный канал, по которому селективно переносится катион H^+ .

Аналогичным образом авторы [80] объясняют селективность мембраны к ионам водорода, изготовленной на основе сульфированного

полиэфирэфиркетона (SPEEK), модифицированного имидазольными и третичными аминогруппами. Однако, помимо уменьшения пор и образования протон селективных каналов, в этом случае многозарядные катионы отталкиваются введенными в SPEEK положительно заряженными группами. Кроме того, авторы [80] показали, что группы третичного амина и имидазола могут действовать как центры переноса протона посредством кислотно-основных реакций между группами аммония и амина, способствуя таким образом миграции H^+ . Применение полученной мембраны в процессе электродиализа смешанного раствора соляной кислоты и хлорида железа (II) позволило снизить поток ионов Fe^{2+} в 3 раза по сравнению с мембраной изготовленной из SPEEK.

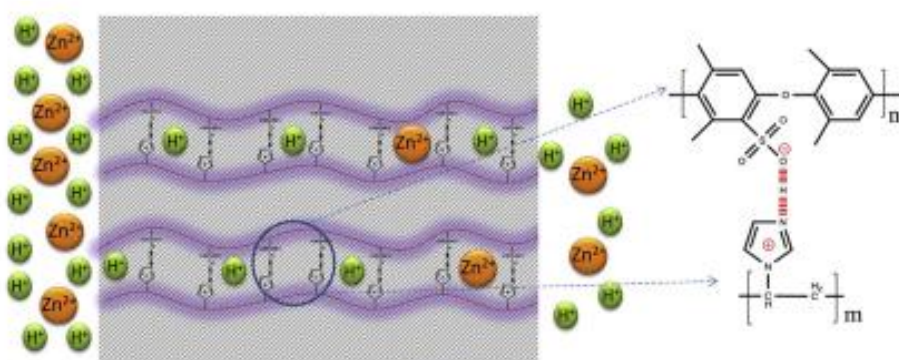


Рисунок 10 – Протон селективная ионообменная мембрана изготовленная *in situ* из сульфированного поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) и поливинилимидазола [79]

В работе [110] на поверхность пористой мембраны изготовленной из сульфированного полисульфона наносят гидрофильный слой полиэтиленimina. Гидрофильный слой с высоким влагосодержанием обеспечивает перенос катиона водорода по механизму Гротгуса, в то время как катионы металлов электростатически отталкиваются от одноименно заряженного слоя. Полученная композиционная мембрана была испытана в процессе разделения HCl и $FeCl_2$. Результаты показали высокий поток катионов водорода через полученные мембраны, а также коэффициент разделения кислоты и соли.

Хорошо зарекомендовали себя в процессе электродиализного разделения серной кислоты и сульфата цинка протон селективные гибридные мембраны, изготовленные из поливинилового спирта и оксида кремния (IV) [111], где коэффициент специфической селективной проницаемости составил $P(Zn^{2+}/H^+) = 0,007$.

В работах [112, 113] для обеспечения протонной селективности создаются мембраны с новой структурой. Так для разделения тяжелых металлов и кислоты предлагается использовать мембрану, изготовленную из слоев графена [113]. Разделение здесь достигается за счет ситового эффекта, а наличие на нанолите графена гидрофильных участков значительно облегчает транспорт катионов водорода, в котором активно участвуют молекулы воды.

Очень оригинальное решение нашли авторы работы [112], которые предложили использовать в ванадиевых проточных батареях анионообменную мембрану, состоящую из несвязанных между собой пор размером в несколько микрометров (рисунок 11).

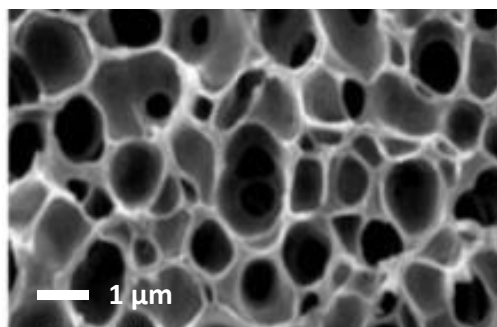


Рисунок 11 – Изображение губчатой анионообменной мембраны, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Разделение катионов водорода H^+ и ванадия (V^{2+} , V^{3+} и VO^{2+}) достигается за счет многократного доннановского исключения на границе между положительно заряженными стенками поры и раствором внутри полых пор [112, 114, 115]. Авторы [112] считают, что такую мембрану можно

использовать не только в ванадиевых проточных батареях, но и в топливных элементах, электродиализе, электролизе.

1.3.5 Протон блокирующие ионообменные мембраны

Иногда стоит задача удержать катион водорода. Например, при электродиализном концентрировании кислоты, происходит утечка катионов водорода из камеры концентрирования через анионообменные мембраны. Утечка протонов снижает выход по току и концентрацию получаемой кислоты. Разработка протон блокирующих анионообменных мембран осуществляется с учетом особенностей переноса катионов водорода в ионообменных мембранах. Как уже было подмечено поток водорода зависит напрямую от влагосодержания мембраны, поэтому некоторые исследователи решение проблемы видят в уменьшении влагосодержания анионообменной мембраны, путем ввода гидрофобных групп [116–118], слабоосновных анионообменных групп с низким числом гидратации [119–122], увеличением степени сшивки полимерной матрицы [122, 123].

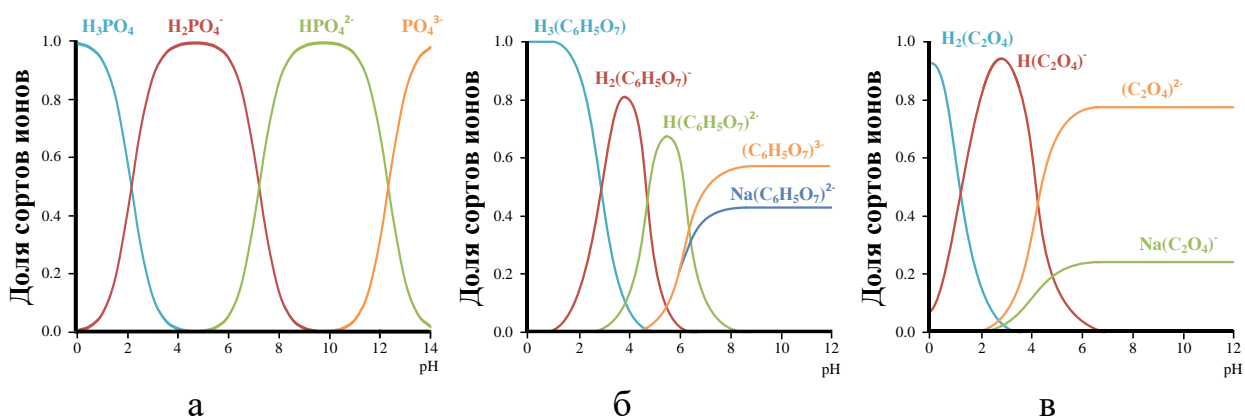
В настоящее время наиболее перспективное решение проблемы утечки водорода через анионообменные мембраны заключается в использовании, так называемых жидких мембран [124]. Жидкая мембрана представляет собой инертную пористую подложку, пропитанную ионной жидкостью. Ионная жидкость - это соль с низкой температурой плавления [125]. В ионной жидкости невозможен перенос ионов водорода механизмом Гротгуса, а электромиграционный поток H^+ подавляется за счет доннановского исключения. В тоже время ионная жидкость способна обеспечить перенос анионов в порах инертной подложки [124].

1.4 Особенности переноса слабых электролитов в ионообменных мембранах

Перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны представляет собой сложный процесс. Во-первых, слабый электролит в зависимости от pH в растворе может находиться в различных формах (ионной и/или молекулярной). Во-вторых, происходит смещение равновесия реакции диссоциации по концентрационному профилю. В-третьих, в системе с слабым электролитом присутствуют компоненты, которые могут участвовать в реакциях с продуктами диссоциации воды.

Зависимость формы слабых кислот и оснований от концентрации и pH отображается в соответствующих диаграммах (рисунок 12). По этой причине перенос слабого электролита через ионообменные мембраны будет зависеть от кислотности раствора. Так уменьшение pH приводит к уменьшению потока карбонат-анионов через ионообменные мембраны вследствие образования угольной кислоты [126]. Снижение pH с 6 до 2,5 приводит к уменьшению массопереноса тартратов в 2 раза [127]. Это связано с тем, что двухзарядный анион $C_4H_4O_6^{2-}$ переходит в однозарядную $C_4H_5O_6^-$ и молекулярную $C_4H_6O_6$ формы. В работе [128] изучался транспорт H_3BO_3 через анионообменные мембраны в зависимости от pH раствора. Было установлено, что при повышении pH с 3 до 9 поток бора вырос примерно в 18 раз, однако дальнейшее увеличение pH приводит к уменьшению переноса бора. В кислой среде борная кислота находится в недиссоциированной форме, при повышении pH H_3BO_3 переходит в ионную форму и начинает интенсивно переноситься в виде борат-анионов. При pH=9 начинают образовываться анионы-тетрабораты, которые имеют малую подвижность, также в растворе возрастает концентрация OH^- ионов, которые вступают в конкурирующий перенос с тетраборат-ионами. При этом суммарный поток бора через анионообменную мембрану при pH>9 падает. Такое же

объяснение уменьшения интенсивности переноса бора при высокой концентрации и значении рН раствора в процессе диализа приводится в работе [129]. Для слабых оснований, наоборот уменьшение рН приведет к образованию ионной формы. Авторы [130] предлагают использовать метод биполярного электродиализа для подкисления сточных вод, содержащих аммиак, с последующим образованием и извлечением катиона аммония.



а – данные для фосфорной кислоты [131]; б – данные для лимонной кислоты;
 в – данные для щавелевой кислоты [132]

Рисунок 12 – Формы слабых электролитов в зависимости от рН раствора

Также на механизм и интенсивность переноса слабого электролита в процессе электродиализа оказывает влияние рН камеры концентрирования. К такому выводу пришли авторы [133], которые изучая перенос борной кислоты установили, что чем выше рН камеры концентрирования, тем интенсивнее перенос бора. Этот эффект объясняется обратной диффузией OH^- ионов через анионообменные мембраны, в результате которого изменяется рН раствора у поверхности анионообменной мембраны в камере обессоливания, что приводит к ионизации молекулярной борной кислоты, которая в виде аниона участвует в массопереносе. При этом выход по току по бору превышает 100 % [133]. Авторы объясняют это тем, что образующиеся борат-анионы переносятся через анионообменные мембраны не только под действием электрического тока, но и еще за счет диализа Доннана, когда обратный диффузионный поток OH^- ионов из КК вызовет противоположно

направленный диффузионный поток борат-анионов из камеры обессоливания в камеру концентрирования. Таким образом, борная кислота будет переноситься в КК через ионообменную мембрану по миграционному и диффузионному механизму, при этом выход по току формально будет выше 100 %.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) ионообменных мембран в растворах некоторых слабых электролитов отличаются от ВАХ в растворах сильных электролитов. Авторы работ [131, 134–137] изучая свойства ионообменных мембран в растворах фосфорной кислоты при $\text{pH}=4,7$ методом вольтамперометрии, наблюдали на ВАХ два участка предельного тока. Авторы [131, 134–136] объяснили этот эффект следующим образом, протекание электрического тока через мембранную систему приводит к уменьшению концентрации однозарядных фосфат-ионов в отдающем диффузионном слое. Это проявляется в появлении первого предельного тока. Дальнейшее увеличение тока выше предельного происходит за счет диссоциации воды, при этом OH^- ионы переносятся в фазу мембраны, что приводит к увеличению pH внутри мембраны. При этом однозарядные фосфат-ионы переходя границу раствор/мембрана превращаются в двухзарядную форму. Второй предельный ток связан с почти полным переходом мембраны в форму двухзарядных фосфат-анионов. Увеличение тока выше второго предельного возможно за счет двух механизмов: перехода мембраны в форму трехзарядных фосфатов, а также диссоциации воды.

ВАХ анионообменной мембраны в смеси уксусной, яблочной и лимонной кислот имеет также две точки изменения наклона [138]. Первый предельный ток авторы [138], также, связывают с уменьшением концентрации вещества в диффузионном слое, наличие второго предельного тока объясняется изменением ионных форм компонентов смеси, приводящих к увеличению сопротивления системы.

Также два предельных тока наблюдаются для анионообменных мембран в индивидуальных растворах слабых органических кислот: лимонной (при $\text{pH}=7,8$) и щавелевой (при $\text{pH}=6,8$), тогда как при остальных значениях pH ВАХ мембран не отличается от ВАХ сильных электролитов [132]. Исследовав вольт-амперные характеристики и частотные спектры электрохимического импеданса ионообменных мембран авторы [132] пришли к выводу, что наличие первого предельного тока не связано с диффузионными ограничениями, а объясняется изменением ионной проводимости тонкого реакционного слоя вблизи мембраны. Дело в том, что при значениях pH 7,8 и 6,8, лимонная и щавелевая кислоты, соответственно, находятся в растворе преимущественно в виде двухзарядного аниона. Протекание электрического тока приводит к уменьшению величины pH в примембранной области с отдающей стороны анионообменной мембраны. Этот эффект приводит к смещению равновесия в сторону однозарядной ионной формы и увеличению сопротивления электромембранной системы, которое отражается в виде плато первого предельного тока. Наличие второго предельного тока авторы связывают с обеднением диффузионного слоя.

Таким образом, объяснение природы происхождения первого и второго изменения наклона вольтамперной характеристики слабого электролита, является дискуссионным вопросом. Однако авторы [131, 132, 134–138] сходятся во мнении, что нетипичная форма ВАХ, связана со смещением равновесия реакции диссоциации слабого электролита и как следствие изменением ионного состава раствора и сопротивления системы.

Перенос слабых электролитов в предельных и сверхпредельных режимах имеет также ряд особенностей. В работах [139–142] изучавших электродиализ карбонат-анионов, тартрат-ионов, ионов аминокислот и катионов аммония был обнаружен так называемый «барьерный эффект». Сущность, которого заключается в том, что в сверхпредельных токовых режимах поток ионов слабого электролита снижается, по сравнению с

другими ионами, вследствие их взаимодействия в примембранном слое с катионами водорода, которые образуются в результате интенсивной диссоциации молекул воды, с образованием не заряженной молекулярной формы [139, 140]. В случаях аминокислот, которые являются амфолитами, барьерный эффект связан с перезарядением ионов аминокислот у поверхности ионообменных мембран, которое блокирует их дальнейший перенос через мембраны (циркуляционный эффект). При этом аминокислота остается в камере обессоливания, тогда как другие ионы переходят в камеру концентрирования [141].

Если лимитирующей стадией переноса сильных электролитов через ионообменные мембраны является стадия массопереноса в диффузионном слое, то для некоторых слабых электролитов характерна реакционная кинетика. Так в системе с гомогенной мембраной МФ-4СК в присутствии NaCl в качестве фонового электролита электроперенос глицина контролируется скоростью реакции протонирования цвиттерионов глицина у поверхности мембраны с образованием катионов глицина, которые участвуют в переносе через ионообменные мембраны [143]. В системе с гетерогенной мембраной МК-40 в присутствии HCl наблюдается смешанная кинетика, при которой скорость стадии электродиффузионного переноса и реакции образования катионов глицина сопоставимы [144].

Таким образом, перенос слабого электролита через ионообменные мембраны представляет собой сложный процесс, на который большое влияние оказывает изменение pH раствора и как следствие смещение реакции диссоциации слабого электролита в мембране и примембранной области.

1.5 Электродиализные ионообменные мембраны модифицированные полианилином

Полимерные вещества способные проводить электрический ток (проводящие полимеры), являются уникальным материалом. В них прочность, гибкость, химическая и механическая стойкость, эластичность сочетаются с высокой электропроводностью (уровень полупроводников или близкой к проводимости металлов). В настоящее время проводящие полимеры используют в различных областях: производство датчиков, электрохромных дисплеев, лазерных материалов, аккумуляторов, электрохимических суперконденсаторов и т. д. [145]. Одним из наиболее легко синтезируемых проводящих полимеров является полианилин, который до открытия проводящих свойств (60-е г. XX в.) был широко известен в качестве красителя. Полианилин существует в трех основных формах, различающихся физическими и химическими свойствами: лейкоэмеральдин (полностью восстановленная форма светло-голубого цвета, почти не проводит ток), эмеральдин (частично окисленная форма изумрудно-зеленого цвета), пернегранилин (полностью окисленная форма темно-зеленого цвета). Наибольшей электропроводностью 1 См/см обладает протонированный эмеральдин – соль зеленого цвета [146].

Одними из первых перспективность использования электропроводящих полимеров для модифицирования ионообменных мембран, в частности полианилина, поняли авторы работ [147–149].

В работе [149] при изучении селективности катионообменных мембран, модифицированных полианилином в растворах $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, было показано, что селективность мембраны обеспечивается электростатическим отталкиванием двухзарядных катионов от одноименно заряженного слоя полианилина. При этом для того, чтобы мембрана обладала селективностью достаточно нанести тонкий слой полианилина, увеличение толщины

модифицирующего слоя не оказывало влияния на степень разделения ионов. Также селективность катионообменных мембран модифицированных полианилином к однозарядным ионам в процессе электродиализа смеси одно и многозарядных ионов была показана в ряде работ [104, 150, 151], авторы сходятся во мнении, что электростатическое отталкивание обеспечивает положительно заряженный слой протонированного эмеральдина. Зарядовой селективностью обладают также катионообменная мембрана изготовленная из смолы покрытой слоем полианилина [152].

На основе полианилина изготавливают и анионообменные мембраны, которые успешно используют для электродиализного извлечения молочной кислоты [153] и обессоливания растворов [154].

Кроме придания катионообменным мембранам зарядовой селективности, мембраны модифицированные полианилином обладают низким электроосмотическим потоком [155–158]. Поверхностно нанесенный слой полианилина создает гидрофобный барьер, препятствующий переносу гидратной оболочки иона. Для объемно модифицированных мембран, когда полианилин равномерно распределен по объему мембраны, барьерный эффект не наблюдался [155]. Низкая электроосмотическая проницаемость ионообменных мембран, поверхностно-модифицированных полианилином позволяет использовать их в процессе предельного электродиализного концентрирования. При этом применение модифицированной мембраны МФ-4СК/ПАНИ позволило авторам [28] увеличить солесодержание получаемого концентрата на 70 % по сравнению с использованием исходных мембран МФ-4СК.

Существует два основных метода создания на поверхности мембран слоя полианилина: электрохимическая и реагентная окислительная полимеризация. При электрохимической полимеризации мембрану помещают в специальное устройство, изображенное на рисунке 13 [104].

Раствор, содержащий анилин, находится сверху ячейки, и постепенно диффундирует вглубь мембраны. Через ячейку пропускается постоянный электрический ток. Когда молекулы анилина достигают анода, выполненного в виде пластинки, плотно прилегающей к мембране, происходит их окисление до полианилина. Полимеризация анилина начинается на границе мембрана/электрод и продолжается внутрь мембраны. Толщина полученного слоя ПАНИ определяется временем полимеризации.

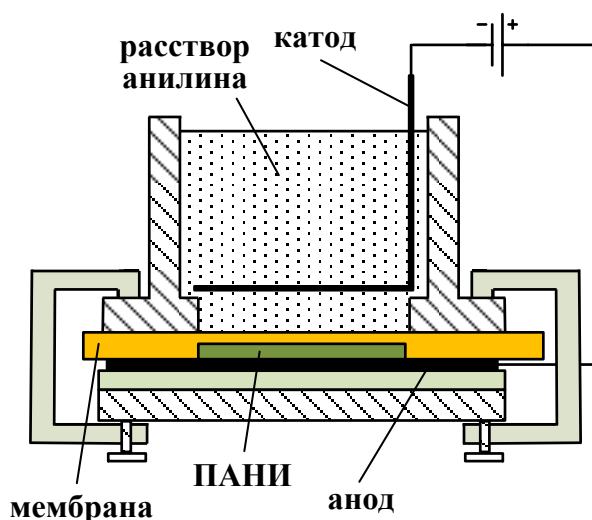


Рисунок 13 – Ячейка электрохимической полимеризации анилина на поверхности катионообменной мембраны. Адаптировано с изменениями из [104]

Большинство методов модифицирования ионообменных мембран полианилином основано на реагентной окислительной полимеризации, в ходе которой формирование слоя полианилина происходит под действием окислителя (персульфат аммония, бихромат калия, хлорид железа III). Существуют различные методики нанесения слоя полианилина на ионообменные мембраны. Авторы работ [149–151, 159, 160] предлагают использовать метод последовательной диффузии. При этом используют двухкамерную ячейку. Одна сторона ионообменной мембраны контактирует с дистиллированной водой. Другую сторону мембраны последовательно приводят в контакт с раствором окислителя и анилина, которые диффундируют вглубь мембраны. В результате со стороны мембраны,

приведенной в контакт с рабочими растворами, образуется слой полианилина.

Двухкамерную ячейку также используют в методе встречной диффузии, когда в одну камеру помещают анилин, а в другую окислитель [161, 162].

Также поверхностный слой полианилина в ионообменной мембране получают методом электродиализа. Известен двух стадийный метод получения поверхностно модифицированных ионообменных мембран [163]. На первой стадии происходит насыщение мембраны катионами фенил аммония, раствор которого подавался в камеру обессоливания. Под действием электрического поля катионы $C_6H_5NH_3^+$ проникают в катионообменную мембрану. На второй стадии в камеру обессоливания подавался раствор окислителя $FeCl_3$. Ионы Fe^{3+} перемещаясь через мембрану к катоду, инициировали полимеризацию анилина в фазе мембраны.

Наиболее интересным является метод модифицирования ионообменных мембран непосредственно в электродиализном аппарате [164]. Сущность метода заключается в том, что в КО электродиализатора, состоящего из чередующихся катионо- и анионообменных мембран, подается раствор анилина в неорганической кислоте, при этом происходит образование катионов фениламмония. В КК подается раствор соли в котором анион кислотного остатка выступает в качестве окислителя (персульфат аммония, бихромат калия, перманганат калия). При пропускании через такую систему постоянного электрического тока на поверхности катионообменных мембран со стороны камеры концентрирования образуется слой полианилина. При этом модифицированная площадь мембран равна рабочей площади мембран в аппарате. Преимуществом данного метода является то, что процесс модифицирования проводят непосредственно в электродиализном аппарате, который, после промывки кислотой, можно использовать без разборки.

2 Объекты и методы экспериментального исследования

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются коммерческие отечественные: МК-40, МА-41, МФ-4СК и зарубежные: Ralex CMH PES, Ralex AMH PES, TWDDA3 ионообменные мембраны, а также катионообменные мембраны модифицированные полианилином МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ. В таблице 1 приведены основные характеристики коммерческих ионообменных мембран.

Таблица 1 – Характеристики коммерческих ионообменных мембран

Мембрана	Фиксированная группа	Обменная емкость, ммоль/г-наб.мемб.	Влагосодержание, %	Производитель
МК-40	$-\text{SO}_3\text{H}^-$	1,54	37	ОАО «Щёкиноазот», г.Щекино, Россия
МА-41	$-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	0,84	35,5	
МФ-4СК	$-\text{SO}_3\text{H}^-$	0,7	20	ОАО «Пластполимер» г. Санкт – Петербург, Россия
Ralex CMH PES	$-\text{SO}_3\text{H}^-$	1,16	79,9	«MEGA» a.s., г. Прага Чешская республика
Ralex AMH PES	$-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	1,05	66,3	
TWDDA3	$-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	0,49	98,3	Tianwei Membrane Corporation Ltd. КНР

Ионообменные мембраны МК-40 и МА-41 являются мембранами гетерогенного типа. Основой мембраны МК-40 служит сильнокислотный катионообменник КУ-2 – сульфированный полистирол сшитый дивенилбензолом. Мембраны МА-41 изготавливают из высокоосновного анионообменника АВ-17, получаемого хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием

триметиламином. Гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 получают путем вальцевания мелкодисперсной смеси ионообменной смолы и полиэтилена. Для придания ионообменным мембранам механической жесткости и прочности их армируют капроновыми нитями. Мембраны Ralex CMH PES и Ralex AMH PES, являются аналогами российских МК-40 и МА-41, их изготавливают по схожей технологии. В качестве армировки в мембранах Ralex CMH PES и Ralex AMH PES используют полиэфирсульфон, который обладает термической и химической стойкостью.

Предподготавливали гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-41, Ralex CMH PES и Ralex AMH PES солевой обработкой [165], которая заключается в выдерживании мембран в течение суток в растворах хлорида натрия («ХЧ» ГОСТ 44233-77 производитель АО «ЛенРеактив») различной концентрации. После солевой обработки их переводили в ионную форму, соответствующую ионному составу рабочего раствора.

Другим типом ионообменных мембран, гомогенным, является мембрана МФ-4СК – это прозрачная на вид, сульфокатионитовая перфорированная мембрана, которую получают сополимеризацией перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом с последующим щелочным омылением сульфонильфторидных групп. При этом мембрана МФ-4СК не содержит в своей структуре инертного связующего и представляет собой гомогенную среду ионообменного материала. Подготовку гомогенных мембран осуществляли по следующей методике: образец помещали в термостойкий стакан, заливали 5 % раствором азотной кислоты («ХЧ» ГОСТ 4461-77 производитель АО «ЛенРеактив») и кипятили 3 часа; после этого сливали кислоту, заливали мембраны 10 % раствором перекиси водорода («ХЧ» ГОСТ 10929-76 производитель АО «ЛенРеактив»), добавляли несколько кристалликов сульфата железа (II) («ХЧ» ГОСТ 4148-78 производитель АО «ЛенРеактив») и кипятили в течении 3 часов; далее промывали мембраны дистиллированной водой и кипятили 3 часа в

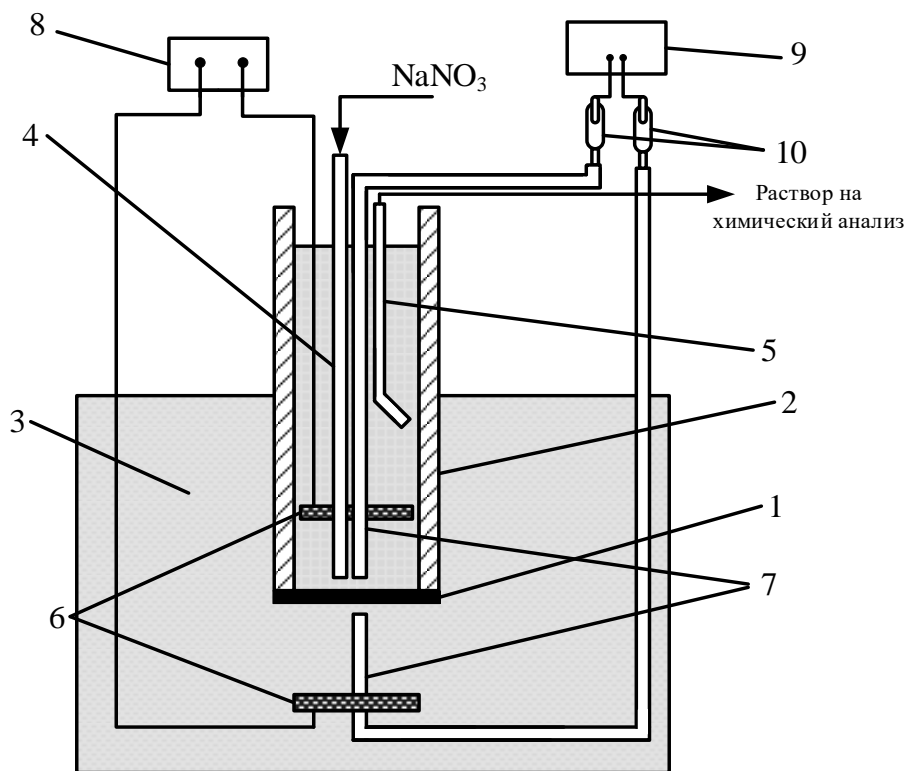
дистиллированной воде. После проделанных процедур мембраны отмывали дистиллированной водой до постоянного значения её сопротивления [165]. Перед использованием мембраны уравнивали с рабочим раствором.

Изготовление катионообменных мембран МК-40(ПАНИ) и МФ-4СК(ПАНИ), модифицированных полианилином осуществлялось непосредственно в электродиализном аппарате и описано в разделе 2.4.

Мембрана TWDDA3 представляет собой гомогенную анионообменную мембрану с четвертичными аммониевыми группами, армированную тканью из полифениленоксида. Это специальная мембрана, используемая в диффузионном диализе, ее толщина составляет 145 мкм.

2.2 Методика исследования электрохимических характеристик ионообменных мембран методом вращающегося мембранного дискового электрода

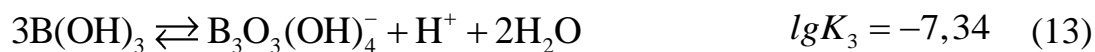
Вольт-амперные характеристики мембран Ralex AMH PES, Ralex CMH PES и эффективные числа переноса исследовались методом ВМД [65, 66] с равнодоступной в диффузионном и электрическом отношении поверхностью (рисунок 14). Скорость вращения мембранного диска варьировали от 50 до 400 об/мин и измеряли с помощью оптико-механического преобразователя со встроенным цифровым блоком. Регистрацию ВАХ проводили в гальваностатическом режиме, с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-250SM, разность потенциалов на мембране определяли с помощью хлорсеребряных электродов и иономера И-130, производства «Гомельский завод измерительных приборов». Состав исходного раствора поддерживали постоянным. Эффективные числа переноса ионов определялись по изменению концентрации компонентов в верхней полуячейке ВМД. Для катионообменной мембраны эта полуячейка являлась катодной камерой, для анионообменной мембраны – анодной камерой.



1 – мембранный диск ($S=1,53 \text{ см}^2$); 2 – вращающаяся стеклянная трубка; 3 – емкость с исследуемым раствором; 4 – подающий раствор капилляр; 5 – отбирающий раствор капилляр; 6 – поляризующие платиновые электроды; 7 – капилляры Лuggина-Габера; 8 – источник постоянного тока; 9 – милливольтметр; 10 – хлорсеребряные электроды
 Рисунок 14 – Схема установки с вращающимся мембранным диском

Исследование проводилось в смешанных растворах $\text{NaNO}_3+\text{H}_3\text{BO}_3$, с различной концентрацией борной кислоты (0-0,05 М в пересчете на атомы бора), при значениях $\text{pH}=5,5$ и $\text{pH}=9,5$. Такие значения pH выбраны не случайно. В диссоциированном состоянии основной формой борной кислоты является анион тетрагидроксидбората $\text{B}(\text{OH})_4^-$, [166, 167]. В растворе могут присутствовать анионы, содержащие в своем составе два (дибораты), три (трибораты), четыре (тетрабораты) и т.д. атомов бора [168]. Значения констант равновесия для различных форм борной кислоты приведены ниже.





На рисунке 15 представлена диаграмма состояния форм борной кислоты (в % в пересчете на атомы бора) в зависимости от рН в 0,05 М растворе. Как видно из рисунка 15 при рН=5,5 борная кислота в растворе находится в молекулярной форме, при рН=9,5 концентрации недиссоциированной борной кислоты и анионов тетрагидроксбората $\text{B}(\text{OH})_4^-$ одинаковы. Суммарная концентрация остальных ионов полиборатов не превышает 5 % и ими можно пренебречь.

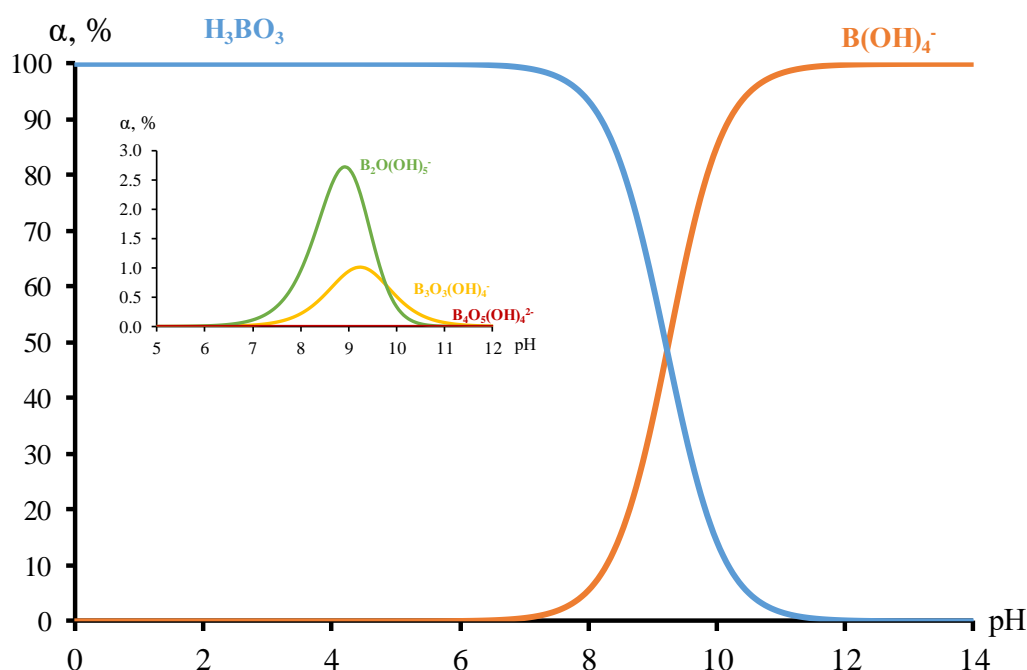


Рисунок 15 – Распределение форм борной кислоты при различных значениях рН. Суммарная концентрация всех форм борной кислоты $\sum C(\text{H}_3\text{BO}_3) = 0,05 \text{ М}$

В соответствии с особенностями проведения измерений методом вращающегося мембранного диска была выбрана фиксированная концентрация нитрата натрия 0,01 М для обеспечения достаточной электропроводности в системе. Нижняя граница концентрации борной кислоты 0,01 М обусловлена пределом ее обнаружения методом титрования.

Для приготовления рабочих растворов использовались реактивы натрий азотокислый («ХЧ» ГОСТ 4168-79 производитель АО «ЛенРеактив»), и борная кислота («ХЧ» ГОСТ 9656-75 производитель АО «ЛенРеактив»). Слабощелочную среду (рН=9,5) создавали добавлением в раствор твердых гранул гидроксида натрия («ХЧ» ГОСТ 4328-77 производитель АО «ЛенРеактив»).

2.3 Методика исследования электродиализного разделения смешанных растворов электролитов

Электрохимические характеристики ионообменных мембран в процессе электродиализного разделения исследовали на электродиализаторе (рисунок 16) размером 5x20 см². Такие размеры лабораторной ячейки позволяют масштабировать полученные результаты исследования разделения смесей электролитов на массообменные характеристики аппаратов промышленного образца [169].

Аппарат состоит из 5 парных камер, образованных чередующимися 5 катионо- и 6 анионообменными мембранами. Расстояние между мембранами задавалось рамкой толщиной 0,9 мм. Опыты по электродиализному разделению проводили в циркуляционном гидравлическом режиме, при котором электродные камеры (которые разделяют электроды и крайние ионообменные мембраны), КО и КК электродиализного аппарата запитывали из разных емкостей (рисунок 16).

Раствор, прошедший через камеры электродиализного аппарата, возвращался в ту же емкость. Во время проведения процесса в таком режиме в емкости, из которой раствор подавали в камеры обессоливания электродиализного аппарата, концентрация веществ уменьшается, а в емкости КК увеличивается. Циркуляцию растворов обеспечивали перистальтическим многоканальным насосом Heidolph Pumpdrive 5101.

Объемная скорость раствора через каждый тракт составляла 8,57 л/ч (линейная скорость 0,013 м/с через одну камеру аппарата).

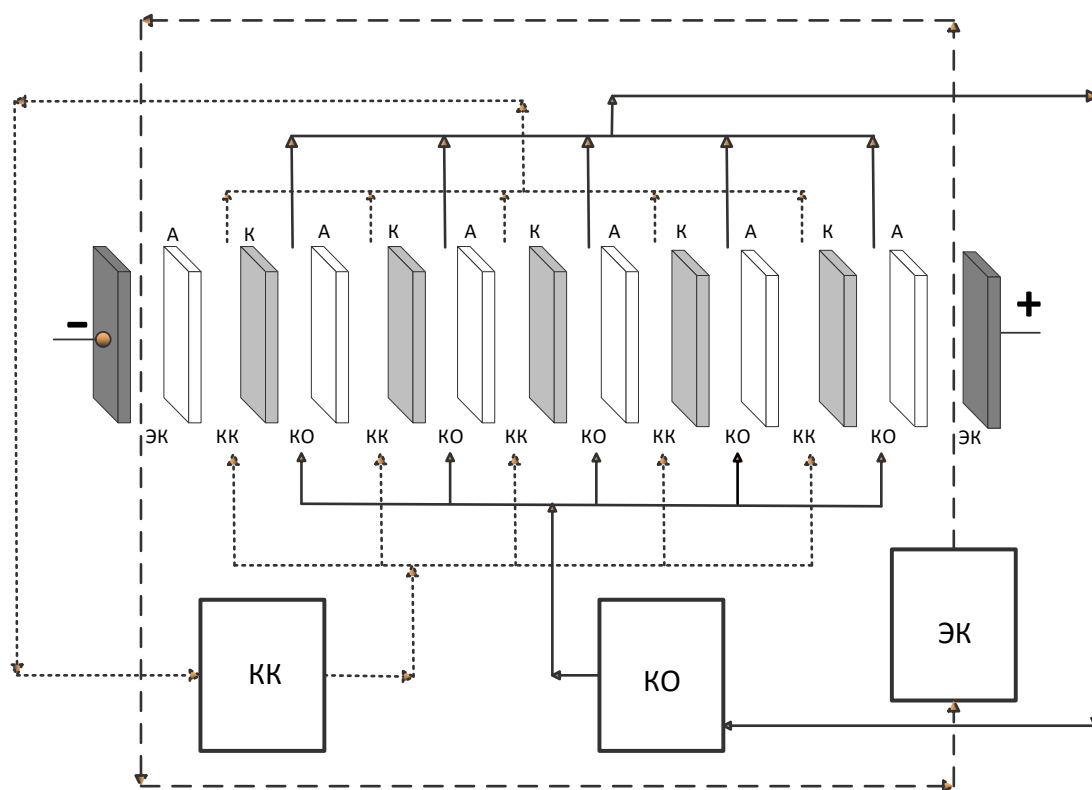


Рисунок 16 – Схема лабораторного электродиализатора

Электроды были выполнены из платинированного титана. Опыты проводили в потенциостатическом токовом режиме, постоянное значение напряжения поддерживали с помощью источника постоянного тока GPR-7510HD производства GW Instek, с встроенным вольтметром-амперметром, позволяющим производить измерение напряжения и силы тока. Объем камер концентрирования и обессоливания брался равным, зависел от напряжения на электродиализном аппарате и подбирался таким образом, чтобы за время опыта (6 ч) достигалась одинаковая степень обессоливания в КО в каждом эксперименте.

При этом для измерения концентрации разделяемых веществ, отбирали пробы из КК и КО на входе в аппарат (методы определения концентрации

подробно описаны в разделе 2.7) через фиксированные промежутки времени, время (t) измеряли лабораторным секундомером.

2.3.1 Методика исследования разделения раствора, содержащего борную кислоту и нитрат натрия

Исследование процесса электродиализного разделения 0,15 М нитрата натрия и 0,75 М борной кислоты проводили на электродиализаторе с мембранами Ralex CMH PES и Ralex AMH PES. Схема расположения мембран показана на рисунке 16. Раствор такого состава образуется при переработке отходов атомной промышленности методом биполярного электродиализа [170]. Модельные растворы приготавливали из навески натрия азотокислого («ХЧ» ГОСТ 4168-79 производитель АО «ЛенРеактив») и навески борной кислоты («ХЧ» ГОСТ 9656-75 производитель АО «ЛенРеактив»). Процесс электродиализного разделения проводился в потенциостатическом режиме при напряжении 2, 3, 4 и 6 В на парную камеру электродиализного аппарата. Контроль за ходом процесса проводился путем химического анализа растворов рабочих камер электродиализатора.

Были рассчитаны плотность потока нитрата натрия и борной кислоты по формуле:

$$J(i) = \frac{\Delta C_i V}{S t}, \quad (15)$$

где

ΔC_i – изменение концентрации i -го компонента на входе в камеру электродиализного аппарата, моль-экв/л;

V – объем камеры электродиализного аппарата, л;

$S=0,1$ – суммарная площадь катионо- и анионообменных мембран, м²;

t – время за которое произошло изменение концентрации на ΔC_i , ч.

Для оценки эффективности процесса электродиализного разделения был рассчитан коэффициент специфической селективной проницаемости мембранной пары:

$$P^*(NaNO_3 / H_3BO_3) = \frac{J(NaNO_3)C_{H_3BO_3}^{KO}}{J(H_3BO_3)C_{NaNO_3}^{KO}}, \quad (16)$$

где

$J(H_3BO_3)$ – суммарная плотность потока боратов, моль $m^{-2} \text{ ч}^{-1}$;

$J(NaNO_3)$ – плотность потока нитрата натрия, моль $m^{-2} \text{ ч}^{-1}$;

$C_{NaNO_3}^{KO}$ – концентрация нитрата натрия в КО, моль/л;

$C_{H_3BO_3}^{KO}$ – суммарная концентрация боратов в КО, моль/л.

Плотность предельного тока анионообменной мембраны в электродиализном аппарате рассчитывалась по уравнению Пирса (5) для раствора нитрата натрия. Для расчета величины предельной плотности тока необходимо знать среднюю толщину диффузионного слоя по длине канала, для определения которой можно воспользоваться уравнением [59]:

$$\bar{\delta} = \frac{2h}{Sh}. \quad (17)$$

В случае, когда приведенная длина канала, которая равна отношению произведений скорости потока и квадрата межмембранного расстояния к длине канала и коэффициента диффузии, больше 25, число Шервуда рассчитывается по уравнению [59]:

$$\bar{Sh} = 1,85 \cdot \left(Re \cdot \frac{g}{D} \cdot \frac{2h}{L} \right)^{1/3} - 0,4. \quad (18)$$

Число Рейнольдса определяли по уравнению:

$$Re = \frac{2h\bar{v}\rho_p}{\mu}, \quad (19)$$

где

ρ_p – плотность раствора, kg/m^3 ;

μ – динамическая вязкость, Па·с.

В таблице 2 представлены основные величины необходимые для расчета плотности предельного тока.

Таблица 2 – Величины необходимые для расчета плотности предельного тока анионообменной мембраны

h , мм	\bar{v} , м/с	L , см	D , 10^{-9} м/с	ϑ , 10^{-6} м/с	μ , мПа·с	Re	$\bar{\delta}$, мкм
0,9	0,013	20	1,51	1,006	0,8902	26	187

Удельные энергозатраты (W , Вт·ч/моль) на проведение электродиализной переработки по переносу 1 моль нитрата натрия в процессе разделения рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{U \int_0^t Idt}{\Delta n_{NaNO_3}}, \quad (20)$$

где

Δn_{NaNO_3} – количество нитрата натрия перенесенное из КО в КК за время проведения опыта, моль.

Степень обессоливания нитрата натрия и потери борной кислоты рассчитывали по формулам 21 и 22:

$$\alpha = \frac{C_{NaNO_3}^{in} - C_{NaNO_3}^t}{C_{NaNO_3}^{in}} 100\%, \quad (21)$$

где

α – степень обессоливания, %;

$C_{NaNO_3}^{in}$ – начальная концентрация нитрата натрия в КО, моль/л;

$C_{NaNO_3}^t$ – концентрация нитрата натрия в КО в момент времени t , моль/л.

$$Q = \frac{C_{H_3BO_3}^{in} - C_{H_3BO_3}^{fin}}{C_{H_3BO_3}^{in}} 100\%, \quad (22)$$

где

Q – потери борной кислоты, %;

$C_{H_3BO_3}^{in}$ – начальная концентрация борной кислоты в КО, моль/л;

$C_{H_3BO_3}^{fin}$ – концентрация борной кислоты в КО в конце опыта, моль/л.

2.3.2 Методика исследования конкурентного переноса сильных электролитов в процессе электродиализа

Исследование разделения смеси сильных электролитов: NaCl/CaCl₂; HCl/CaCl₂; H₂SO₄/NiSO₄ проводили на электродиализаторе изображенном на рисунке 16. В качестве анионообменных мембран использовали гетерогенные анионообменные мембраны МА-41, в качестве катионообменных отечественные промышленные мембраны МК-40, МФ-4СК, а также мембраны модифицированные полианилином МК-40(ПАНИ), МФ-4СК(ПАНИ). В ходе проведения экспериментов с мембранами МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ, они располагались в электродиализном аппарате таким образом, чтобы модифицированная ПАНИ поверхность была обращена в камеру обессоливания.

В ходе опытов определяли концентрацию компонентов на входе в камеры электродиализного аппарата на основании которых рассчитывали выходы по току:

$$\eta_i = \frac{\Delta C_i V F}{N \int_0^t I dt}, \quad (23)$$

где

I – сила тока, А;

N – число парных камер.

Для оценки эффективности процесса электродиализного разделения был рассчитан коэффициент специфической селективной проницаемости мембранной пары $P^*(K_1/K_2)$:

$$P^*(K_1 / K_2) = \frac{\eta_{K_1} C_{K_2}}{\eta_{K_2} C_{K_1}}, \quad (24)$$

где

η_{K_1} и η_{K_2} – выход по току для компонента K_1 и K_2 , соответственно;

C_{K_1} и C_{K_2} – средние концентрация компонента K_1 и K_2 в КО, моль-экв/л.

Энергозатраты по переносу 1 моль-экв вещества рассчитывались по формуле:

$$W = \frac{\int_{t_1}^{t_2} U I dt}{\sum \Delta C_i V}, \quad (25)$$

где

W – энергозатраты, Вт·ч/моль-экв;

U – напряжение на электродиализном аппарате, В.

Протокол электродиализного обессоливания смеси хлорида натрия и хлорида кальция

Рабочий раствор 0,1 моль-экв/л NaCl и 0,1 моль-экв/л CaCl₂ приготавливали путем растворения навески твердой соли хлорида кальция безводного («Ч» ТУ 6-09-471181 производитель АО «ЛенРеактив») и твердой соли хлорида натрия («ХЧ» ГОСТ 44233-77 производитель АО «ЛенРеактив»). Опыты проводили в потенциостатическом режиме, при различном напряжении на парной камере. Объем камер электродиализного аппарата менялся в зависимости от приложенного напряжения. В таблице 3 представлены условия проведения электродиализного разделения.

Таблица 3 – Значения напряжения и соответствующие им объемы КО и КК при электродиализе смеси NaCl и CaCl₂

U _{п.к.} , В	V, л			
	МК-40	МК-40/ПАНИ	МФ-4СК	МФ-4СК/ПАНИ
0,76	2,5	1,5	4	–
1,0	5	2,5	5	0,75
1,5	5	3,5	10	1,5
2,0	5	5	12	–
3,0	–	–	–	3,5
4,0	5	10	16	–
6,0	–	15	–	6,5
8,0	–	20	–	10

Протокол электродиализного обессоливания смеси соляной кислоты и хлорида кальция

0,1 моль-экв/л HCl и 0,1 моль-экв/л CaCl₂ приготавливали путем разбавления концентрированной соляной кислоты («ХЧ» ГОСТ 3118-77 производитель ООО «Сигма Тек»), и растворения навески твердой соли хлорида кальция безводного («Ч» ТУ 6-09-471181 производитель АО «ЛенРеактив»). Опыты проводили при различных напряжениях на парной камере электродиализного аппарата (1, 1,5, 2, 3, 4, 6 В) и объеме камер концентрирования и обессоливания (5 л, 7 л, 9 л, 11 л, 15, 17 л, соответственно).

Протокол электродиализного обессоливания смеси серной кислоты и сульфата никеля

Для электродиализного разделения раствора, содержащего 0,1 моль-экв/л серную кислоту и 0,1 моль-экв/л сульфата никеля, раствор приготавливали путем разбавления концентрированной серной кислоты

(«ХЧ» ГОСТ 4204-77 производитель ООО «Сигма Тек»), и растворения навески твердой соли никеля серноокислого 7-водного («ХЧ» ГОСТ 4465-74 производитель АО «ЛенРеактив»). В таблице 4 приведены значения напряжения на парной камере аппарата и соответствующие им объемы КО и КК при проведении электродиализного разделения с использованием различных мембранных пар.

Таблица 4 – Значения напряжения и соответствующие им объемы КО и КК при электродиализе с различными мембранными парами

$U_{п.к.}, В$	$V, л$			
	МК-40	МК-40/ПАНИ	МФ-4СК	МФ-4СК/ПАНИ
0,74	3	1,5	3	1
1,0	5	2	5	1,5
1,5	8	3	8	4
2,0	12	4	12	6
3,0	15	6	15	7
4,0	20	8	20	11
6,0	30	12	30	20

2.3.3 Методика исследования предельного электродиализного концентрирования с одновременным разделением веществ

Переработку раствора смеси 0,1 моль-экв/л сульфата никеля и 0,1 моль-экв/л серной кислоты методом предельного электродиализного концентрирования исследовали на электродиализном аппарате, описанном выше, но с не проточными камерами концентрирования (рисунок 17). Для КО и ЭК, также, как и при электродиализном разделении использовали циркуляционный режим со скоростью подачи раствора 8,57 л/ч

В качестве анионообменных были использованы мембраны МА-41, в качестве катионообменных промышленно доступные гетерогенные мембраны МК-40 и гомогенные МФ-4СК, а также мембраны МК-40/(ПАНИ) и МФ-4СК/(ПАНИ), ориентированные слоем ПАНИ в КО. Опыты проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока: 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 А/дм². Состав раствора в КО поддерживался постоянным. В ходе эксперимента с помощью мерного цилиндра определялся объем раствора, образовавшегося в КК, концентрация серной кислоты и сульфата никеля в этом растворе, концентрация серной кислоты и сульфата никеля на входе в КО, а также значение падения напряжения на электродиализаторе.

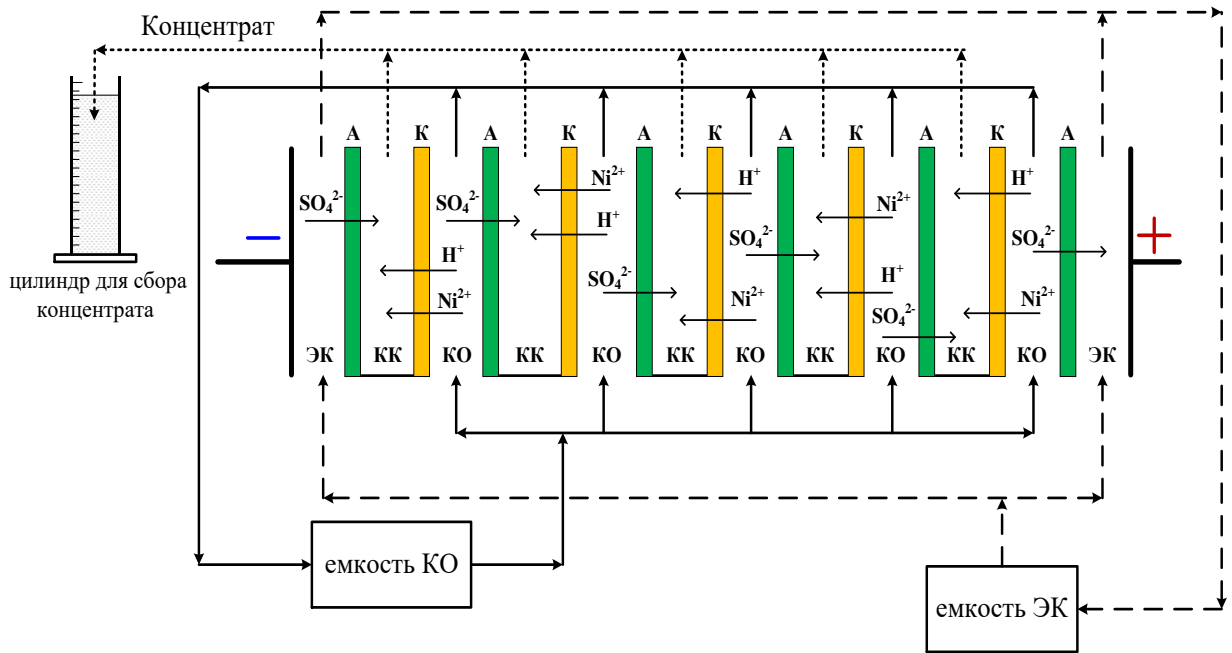


Рисунок 17 – Гидравлическая схема установки электродиализного концентрирования

На основании полученных данных были рассчитаны выход по току:

$$\eta_i = \frac{C_i^{KK} V^{KK} F}{NI \Delta t}, \quad (26)$$

где

C_i^{KK} – концентрация i -го компонента в КК, моль-экв/л;

V^{KK} – объем полученного концентрата, л;

Δt – время проведения электродиализного концентрирования, ч.

Поток воды в ходе электродиализного концентрирования определялся по формуле:

$$J_w = \frac{V_{H_2O}^{KK}}{S \Delta t M(H_2O)}, \quad (27)$$

где

$V_{H_2O}^{KK}$ – объем занимаемый молекулами воды в полученном концентрате, л;

$M(H_2O)$ – молярная масса молекулы воды, г/моль.

Объем, занимаемый молекулами воды в полученном концентрате, определялся по формуле:

$$V_{H_2O}^{KK} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}, \quad (28)$$

где

m_{H_2O} – масса воды в концентрате, г;

ρ_{H_2O} – плотность воды, равная 1000 г/л.

В свою очередь массу воды в концентрате определяли по формуле:

$$m_{H_2O} = V^{KK} \rho^{KK} - \left(\frac{C_{H_2SO_4}^{KK}}{2} M(H_2SO_4) + \frac{C_{NiSO_4}^{KK}}{2} M(NiSO_4) \right) V^{KK}, \quad (29)$$

где

ρ^{KK} – плотность раствора концентрата, г/л;

$C_{H_2SO_4}^{KK}$ и $C_{NiSO_4}^{KK}$ – концентрация серной кислоты и сульфата никеля в полученном концентрате, моль-экв/л;

$M(H_2SO_4)$ и $M(NiSO_4)$ – молярная масса серной кислоты и сульфата никеля, г/моль.

Плотность ρ^{KK} определяли гравиметрически при температуре 25°C.

Поток воды в камеру концентрирования J_w складывается из осмотического (J_{os}) и электроосмотического (J_e) потоков через катионообменную и анионообменную мембрану:

$$J_w = J_{os} + J_{\text{э}}. \quad (30)$$

Оценим вклад осмотического и электроосмотического механизмов в перенос молекул воды в КК. Осмотический перенос воды определяется разностью осмотических давлений в КК и КО [171]:

$$J_{os} = P_{os} (\pi^{KK} - \pi^{KO}) = P_{os} \Delta\pi, \quad (31)$$

где

P_{os} – эффективный коэффициент осмотической проницаемости мембранной пары, моль·Па⁻¹·м²·с⁻¹;

π^{KK} и π^{KO} – осмотическое давление в камере концентрирования и обессоливания, соответственно, Па.

Осмотическое давление в свою очередь рассчитывают по уравнению [172]:

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_w} \ln a_w, \quad (32)$$

где

$R = 8,31$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

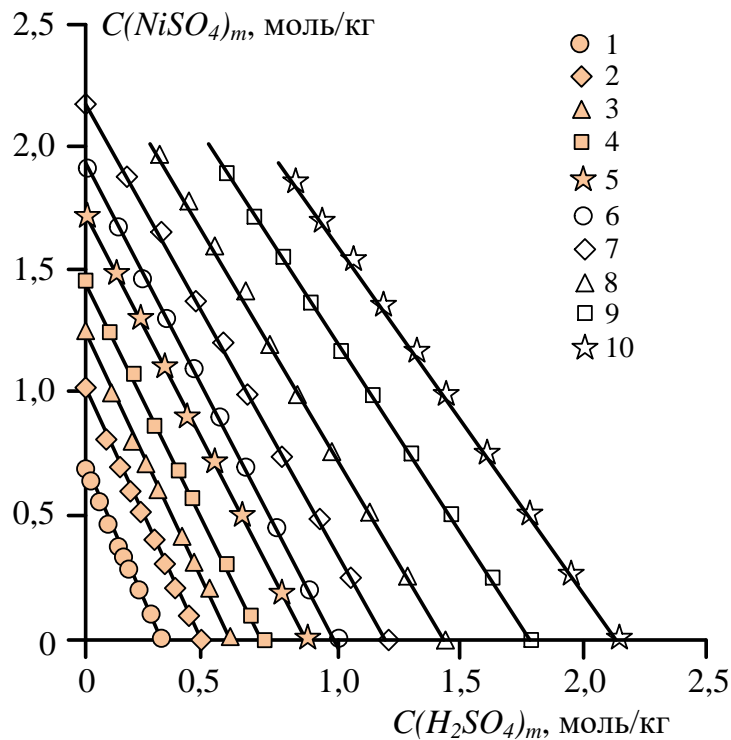
\bar{V}_w – парциальный молярный объем воды, м³/моль;

a_w – активность воды.

При расчетах осмотического давления реальных растворов с высокой концентрацией возникают трудности в теоретическом определении активности воды, особенно в смешанных растворах. Нами для расчета осмотического давления были использованы экспериментальные зависимости активности воды от концентрации серной кислоты и сульфата никеля в растворе (рисунок 18). При расчетах температура принималась равной 298 К, парциальный молярный объем 18 см³/моль.

Молярную концентрацию веществ $C(i)_m$ определяли по формуле:

$$C(i)_m = \frac{0,5C_i^{KK}V^{KK}}{m_{H_2O}} \quad (33)$$



1 – 0,989; 2 – 0,983; 3 – 0,979; 4 – 0,974; 5 – 0,967; 6 – 0,962; 7 – 0,955;
8 – 0,942; 9 – 0,924; 10 – 0,906

Рисунок 18 – Значения активности воды в зависимости от состава смешанного раствора серной кислоты и сульфата никеля при 298 К.
Адаптировано с изменениями из [173]

Так как концентрация серной кислоты и сульфата никеля в растворе КО выходит за пределы концентраций исследованных в работе [173], то активность воды в КО определяли по формуле [172]:

$$\ln a_w^{KO} = -\frac{M(H_2O)}{1000} \sum \nu C(i)_m \varphi, \quad (34)$$

где

a_w^{KO} – коэффициент активности воды в камере обессоливания;

ν – число молей ионов, образовавшихся из 1 моля электролита;

φ – осмотический коэффициент.

Осмотический коэффициент показывает на сколько активность растворителя в реальном растворе отличается от активности растворителя

идеального раствора. Так как суммарная концентрация H_2SO_4 и $NiSO_4$ в камере обессоливания мала (0,1 моль/л), то можно предположить, что мы имеем дело с идеальным раствором, тогда $\varphi=1$.

Серная кислота в водных растворах практически полностью диссоциирует по первой ступени, по второй ступени она диссоциирует не нацело и в растворе может находиться в виде трех основных частиц:



Диссоциация сульфата никеля протекает по следующему уравнению:



Система, состоящая из смеси сульфата никеля и серной кислоты, описывается следующей системой уравнений равновесий концентраций, материального баланса и условия электронейтральности:

$$K_1 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad \lg K_1 = -1,95 [174], \quad (37)$$

$$K_2 = \frac{[Ni^{2+}][SO_4^{2-}]}{[NiSO_4]} \quad \lg K_2 = -2,49 [175], \quad (38)$$

$$[H^+] + [HSO_4^-] = \frac{C_{H_2SO_4}^{KK}}{2}, \quad (39)$$

$$[Ni^{2+}] + [NiSO_4] = \frac{C_{NiSO_4}^{KK}}{2}, \quad (40)$$

$$2[Ni^{2+}] + [H^+] - [HSO_4^-] - 2[SO_4^{2-}] = 0. \quad (41)$$

Решив эту систему уравнений найдем $\sum \nu C(i)_m$ и рассчитаем активность воды в камере обессоливания значение которой равно $a_w^{KO} = 0,997$, осмотическое давление раствора в КО при этом составило 398,3 кПа или 3,93 атм.

Электроосмотический поток воды возможно записать через потоки серной кислоты и сульфата никеля как:

$$J_w = \theta_{H_2SO_4} J(H_2SO_4) + \theta_{NiSO_4} J(NiSO_4), \quad (42)$$

где

$\theta_{H_2SO_4}$ и θ_{NiSO_4} – коэффициенты пропорциональности, показывают количество H_2O перенесенное с 1 молем серной кислоты или сульфата никеля, соответственно.

Поток серной кислоты и сульфата никеля в процессе предельного электродиализного концентрирования рассчитывали по формуле:

$$J(i) = \frac{0,5C_i^{KK}V^{KK}}{S\Delta t} \quad (43)$$

Таким образом, формулу 30 с учетом 31 и 42, можно переписать как:

$$J_w = P_{os} \Delta \pi + \theta_{H_2SO_4} J(H_2SO_4) + \theta_{NiSO_4} J(NiSO_4). \quad (44)$$

При отсутствии протекания электрического тока, перенос воды в КК будет осуществляться за счет осмоса, тогда $P_{os} = J_w / \Delta \pi$. Значение коэффициента осмотической проницаемости можно найти построив зависимость $J_w / \Delta \pi$ от $J(H_2SO_4) + J(NiSO_4)$. Подставив значение P_{os} в формулу 31 рассчитаем осмотический поток воды, электроосмотический поток рассчитывается как разность общего и осмотического потока воды, $J_w = J_w - J_{os}$.

Коэффициент специфической селективной проницаемости определялся по формуле (24). Энергозатраты на концентрирование 1 моль-экв вещества, рассчитывали по выражению:

$$W = \frac{UI\Delta t}{(C_{H_2SO_4}^{KK} + C_{NiSO_4}^{KK})V^{KK}}. \quad (45)$$

Также была рассчитана степень концентрирования Y_i , которая показывает во сколько раз увеличилось содержание i -го компонента в КК по сравнению с его концентрацией в исходном растворе (КО):

$$Y_i = \frac{C_i^{KK}}{C_i^{KO}}, \quad (46)$$

где

C_i^{KO} – концентрация i -го компонента в КО, моль-экв/л.

2.4 Методика модифицирования катионообменных мембран полианилином

Модифицирование полианилином катионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК осуществлялась непосредственно в электродиализном аппарате, согласно ранее известной методике описанной в патенте [164], (рисунок 19).

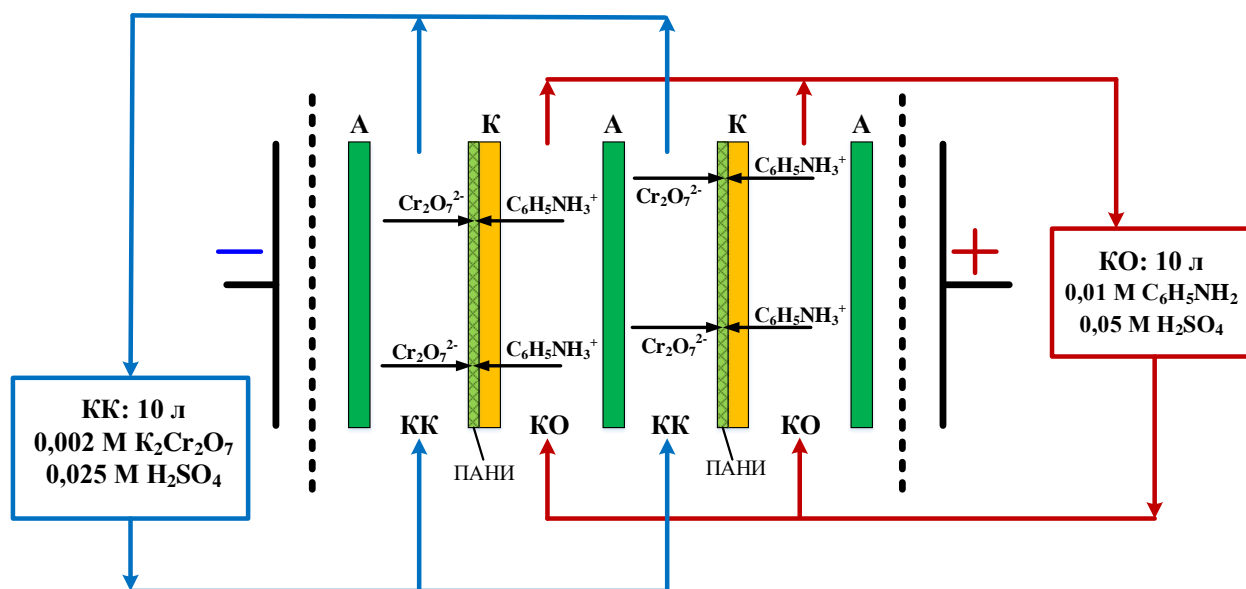


Рисунок 19 – Схема модифицирования катионообменных мембран слоем полианилина в электродиализном аппарате

Электродиализный аппарат с размерами рабочей площади мембран $0,01 \text{ м}^2$ был собран из чередующихся 7 катионообменных и 8 анионообменных мембран. В КО находилось 10 л 0,05 М раствора серной кислоты и 0,01 М раствора анилина («ЧДА» ГОСТ 5819-78 производитель АО «ЛенРеактив»). В КК находилось 10 л 0,025 М раствора серной кислоты и 0,002 М раствора бихромата калия. Модифицирование осуществлялось при различной плотности тока, продолжительностью 150 мин: 30 мин при плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$ и 120 мин при плотности тока 1 А/дм^2 . После модифицирования, электродиализный аппарат был промыт 0,025 М раствором серной кислоты под действием электрического тока 1 А/дм^2 , с целью удаления катионов фениламмония и анионов окислителя,

сорбированного ионообменными мембранами. Отмывку ионообменных мембран контролировали по качественной реакции анилина с 4-диметиламинбензальдегидом с образованием окрашенного соединения [176].

Растворы H_2SO_4 используемые в процессе модифицирования и отмывки мембран были приготовлены путем разбавления концентрированной серной кислоты («ХЧ» ГОСТ 4204-77 производитель ООО «Сигма Тек»).

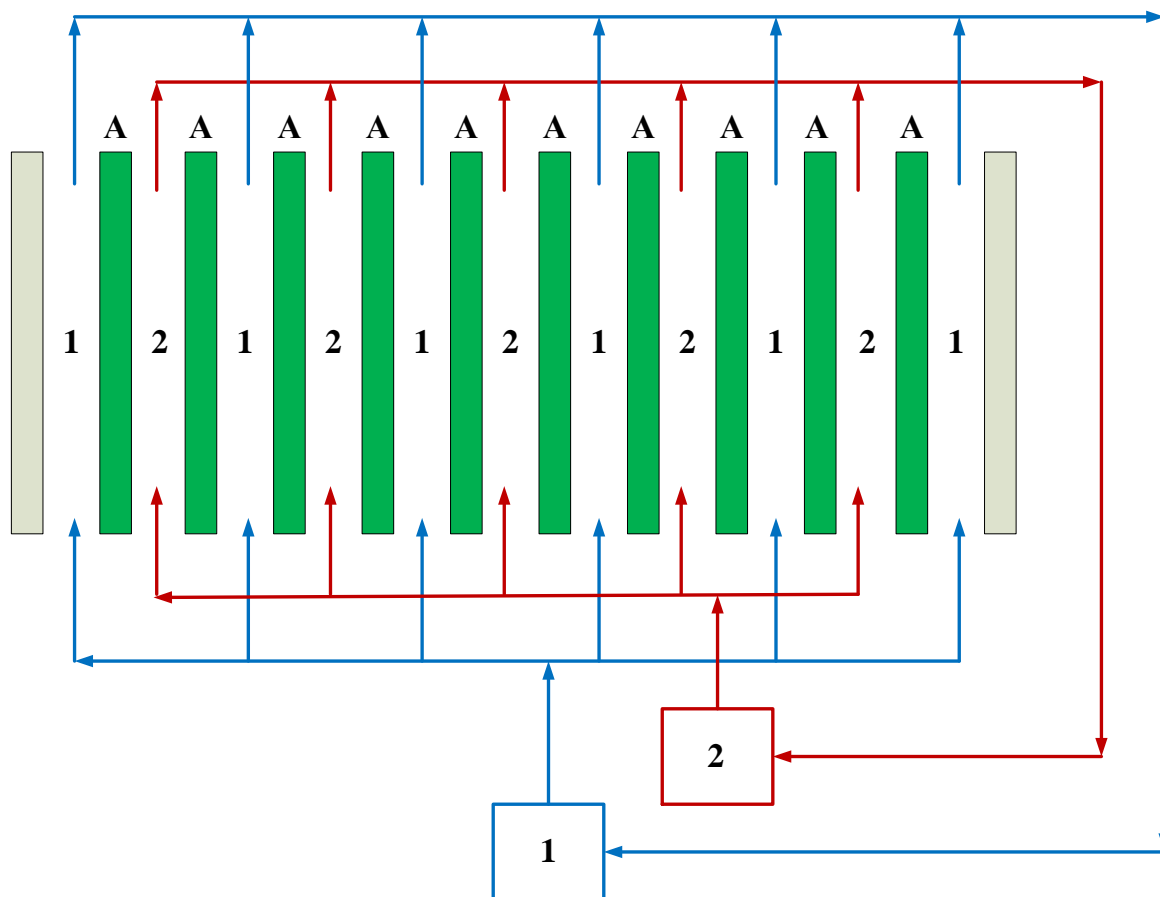
2.5 Методика исследования диализного разделения серной кислоты и сульфата никеля

Разделение раствора, моделирующего отработанный технологический раствор ванны рафинирования меди, содержащий 0,29 М сульфата никеля и 2,5 М серной кислоты осуществлялось методом диализа с анионообменными мембранами (рисунок 20). Диализатор имеет размеры рабочей области мембран 5×20 см², расстояние между мембранами 0,9 см, состоит из 10 мембран марки Ralex АМН PES, которые образуют 5 камер с ретентатом и 6 камер с пермеатом.

Рабочий раствор был приготовлен из концентрированной серной кислоты («ХЧ» ГОСТ 4204-77 производитель ООО «Сигма Тек»), и твердой соли никеля сернокислого 7-водного («ХЧ» ГОСТ 4465-74 производитель АО «ЛенРеактив»).

В начальный момент времени проведения опыта в камере с ретентатом находился рабочий раствор, содержащий 0,29 М сульфата никеля и 2,5 М серной кислоты. В камеру с пермеатом подавалась дистиллированная вода. Было проведено два опыта. В первом опыте соотношение объема камеры с ретентатом и камеры с пермеатом было равно 0,5:1 л (редкая смена воды), во втором 0,5:5 л (частая смена воды). Пробы для определения концентрации

никеля и серной кислоты отбирали на входе в камеры с пермеатом и ретентатом, через фиксированные промежутки времени.



1 – камера с пермеатом; 2 – камера с ретентатом

Рисунок 20 – Схема диализного аппарата

Потоки кислоты и соли тяжелого металла рассчитывали по формуле (15) адаптированной к процессу диализа. Здесь ΔC_i – изменение концентрации компонента i на входе в камеру диализного аппарата, моль/л; V – объем камеры диализного аппарата, л; S – суммарная площадь анионообменных мембран m^2 .

2.6 Характеристики диализных и электродиализных аппаратов используемых для извлечения кислот из отработанных технологических растворов ванн травления и омеднения

В процессе изготовления стальной проволоки с цинковым и медным покрытием в метизном цехе ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» образуется раствор-отход ванны травления и омеднения, состав которых представлен в таблице 5.

Таблица 5– Состав ванн травления и омеднения

Состав отработанного раствора ванны травления	$C(HCl)$, М	$C(FeCl_2)$, М	$C(FeCl_3)$, М
	3,95	0,87	0,16
Состав отработанного раствора ванны омеднения	$C(H_2SO_4)$, М	$C(FeSO_4)$, М	$C(CuSO_4)$, М
	1,45	0,67	0,18

Для селективного извлечения кислот из отработанных растворов ванн травления и омеднения использовали диализный аппарат, который состоял из 50 кислотостойких мембран Ralex AMH PES. Размер мембраны 42×28 см², рабочая площадь каждой мембраны 0,06 м², общая площадь мембран 3 м². Анионообменные мембраны были разделены прокладками. Расстояние между мембранами 0,9 мм. Линейная скорость раствора по камерам составляла 0,025 м/с при давлении 10 кПа. В паре с диализным аппаратом использовался электродиализный аппарат, который состоял из чередующихся 25 мембран Ralex CMH PES и 26 мембран Ralex AMH PES, которые образовывали 25 парных камер. Размер рабочей области мембраны составлял 0,1×0,4 м², расстояние между мембранами 0,9 мм. Между мембранами помещали прокладки из инертной нейлоновой сетки. Линейная скорость раствора в каждой камере электродиализного аппарата составляла 0,015 м/с при давлении 30 кПа.

Также использовался диализный аппарат, содержащий 19 диализных мембран TWDDA3, которые образуют 10 камер ретентата и 10 камер пермеата. Размер каждой мембраны 20×40 см². В паре с диализным аппаратом, содержащим тонкие мембраны TWDDA3 использовали электродиализный аппарат, содержащий по 20 мембран Ralex CMH и AMH с размером 1,02×0,43 м². Рабочая площадь по 4,3 м² каждого сорта мембран.

Для оценки эффективности проведения процесса переработки раствора были рассчитаны степень извлечения кислоты, потерь металлов и коэффициента разделения, формулы (47-49).

$$\psi = \frac{C_{acid}^{in} V^{in} - C_{acid}^{fin} V^{fin}}{C_{acid}^{in} V^{in}} 100\% , \quad (47)$$

где

ψ – степень извлечения кислоты из исходного раствора, %;

C_{acid}^{in} и C_{acid}^{fin} – начальная и конечная концентрация кислоты в емкости ретентата, моль/л;

V^{in} и V^{fin} – начальный и конечный объем раствора камеры ретентата, л.

$$X = \frac{C_{Me}^{in} V^{in} - C_{Me}^{fin} V^{fin}}{C_{Me}^{in} V^{in}} 100\% , \quad (48)$$

X – потери металлов из исходного раствора, %;

C_{Me}^{in} и C_{Me}^{fin} – начальная и конечная концентрация солей металлов в емкости ретентата, моль/л.

$$\beta = \frac{C_{acid}^{KK}}{\sum C_{Me}^{KK}} , \quad (49)$$

где

β – коэффициент разделения;

C_{acid}^{KK} – концентрация кислоты в камере концентрирования, моль/л;

$\sum C_{Me}^{KK}$ – суммарная концентрация металлов в камере концентрирования, моль/л.

2.7 Методы определения концентрации веществ

Концентрацию соляной и серной кислот определяли методом потенциометрического титрования 0,1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия с использованием автоматического титратора Mettler toledo EasyPlus до значения $pH=7,0$. 0,1 моль-экв/л раствор NaOH был приготовлен из стандарт-титра натрия гидроокиси (ТУ 2642-581-00205087-2007 ООО «Уральский завод химической продукции»).

Концентрацию ионов натрия, кальция и нитрат-ионов определяли методом ионной хроматографии с помощью хроматографа ионного «Стайер» производства АО «Аквилон». Нижний предел обнаружения 0,1 мг/л для ионов Na^+ и NO_3^- и 1,0 мг/л для катионов Ca^{2+} . В качестве подвижной фазы при анализе катионного состава использовали 0,004 М раствор азотной кислоты, которую приготавливали из стандарт-титра (ТУ 2642-001-33813273-97 производитель ООО «Уралхиминвест»). При анализе анионов подвижной фазой выступает смесь 0,0017 М $NaHCO_3$ и 0,0017 М Na_2CO_3 , которую готовили навеской твердых солей натрия углекислого кислого («ХЧ» ГОСТ 4201-79 производитель АО «ЛенРеактив») и натрия углекислого («ХЧ» ГОСТ 83-79 производитель АО «ЛенРеактив»). Для определения концентрации ионов Ca^{2+} , Na^+ и NO_3^- была выполнена калибровка хроматографа. Калибровочные растворы были приготовлены из государственных стандартных образцов водного раствора ионов кальция (ГСО 8065-94 производитель АО «ЛенРеактив»), ионов натрия (ГСО 8062-94 производитель АО «ЛенРеактив»), нитрат-ионов (ГСО 7258-96 производитель АО «ЛенРеактив»). Перед анализом пробы подвергались пробоподготовке, заключающейся в разбавлении исходного раствора.

Суммарное содержание всех форм борной кислоты ($\sum C(H_3BO_3)$) определяли методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора Mettler toledo EasyPlus. Пробу анализируемого

раствора в зависимости от кислотности доводили до $pH=7,0$ $0,1$ моль-экв/л раствором гидроксида натрия (ТУ 2642-581-00205087-2007 производитель ООО «Уральский завод химической продукции») или $0,1$ моль-экв/л азотной кислоты (ТУ 2642-001-33813273-97 производитель ООО «Уралхиминвест»), добавляли избыток сорбита (CAS 50-70-4 имп. поставщик АО «ЛенРеактив») для перевода борной кислоты в более сильную кислоту [177], и оттитровывали $0,1$ моль-экв/л NaOH (ТУ 2642-581-00205087-2007 производитель ООО «Уральский завод химической продукции»).

Концентрацию сульфата никеля определяли прямым фотометрированием исходного раствора с помощью спектрофотометра UNICO 2800 в кювете из кварцевого стекла толщиной 10 мм. Перед измерениями было выполнено построение калибровочной зависимости концентрации сульфата никеля от оптической плотности раствора. Головной калибровочный раствор с концентрацией катионов никеля 20 г/л ($0,341$ моль/л) приготавливали из навески твердой соли никеля сернокислого 7-водного («ХЧ» ГОСТ 4465-74 производитель АО «ЛенРеактив»). Последующие калибровочные растворы готовили из головного методом последовательных разбавлений. На рисунке 21 показаны спектры водного раствора сульфата никеля при различной концентрации ($0,341$ - $0,011$ моль/л).

Растворы сульфата никеля с различной концентрацией имеют характерный пик при длине волны $\lambda=394$ нм, по этой причине было принято решение проводить построение калибровочной зависимости именно при этой длине волны. На рисунке 22 показана зависимость концентрации сульфата никеля от оптической плотности раствора.

Так как в анализируемых пробах растворов камер электродиализного аппарата присутствует серная кислота, то было выполнено измерение оптической плотности раствора сульфата никеля с различным содержанием серной кислоты. Анализ данных рисунок 22 показывает, что присутствие в

пробе серной кислоты не влияет на результаты измерения оптической плотности раствора сульфата никеля.

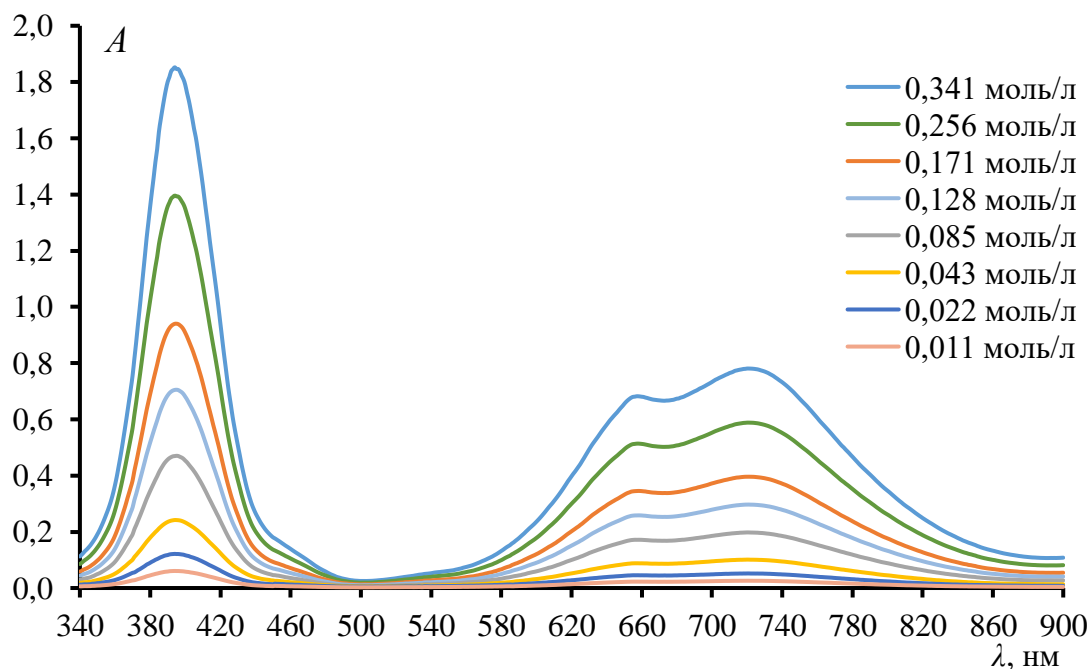
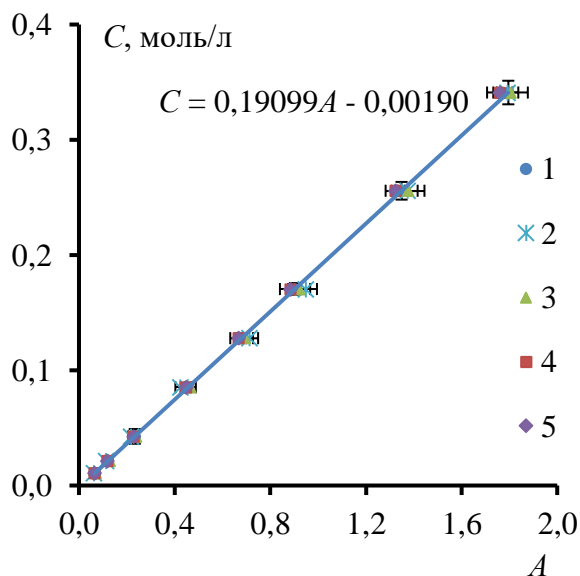


Рисунок 21 – Спектры водного раствора сульфата никеля при различной концентрации



1 – водный раствор NiSO_4 ; 2 – раствор NiSO_4 в присутствии 0,025 М H_2SO_4 ; 3 – раствор NiSO_4 в присутствии 0,05 М H_2SO_4 ; 4 – раствор NiSO_4 в присутствии 0,1 М H_2SO_4 ; 5 – раствор NiSO_4 в присутствии 0,2 М H_2SO_4
 Рисунок 22 – Зависимость концентрации сульфата никеля от оптической плотности раствора при $\lambda=394$ нм

Для определения никеля в растворах с концентрацией ниже 0,011 моль/л использовали метод комплексонометрического титрования 0,01 М раствором ЭДТА в присутствии мурексида [178]. Ход определения следующий. Сначала необходимо нейтрализовать кислый анализируемый раствор, содержащий ионы никеля, концентрированным раствором аммиака («ЧДА» ГОСТ 3760-79 производитель АО «ЛенРеактив»). Затем к нейтральному анализируемому раствору приливают 2 мл 1 М раствора хлористого аммония («ХЧ» ГОСТ 3773-72 производитель АО «ЛенРеактив») и добавляют несколько капель аммиака. Далее прибавляют индикатор мурексид («ЧДА» ТУ 6-09-13-945-94 производитель АО «ЛенРеактив»). Если рН раствора ниже 7, то индикатор окрашивается в оранжево-желтый цвет, в этом случае приливают ещё по каплям раствор аммиака до тех пор, пока окраска раствора не перейдет в желтую. После этого начинают титрование ЭДТА (стандарт-титр ТУ 2642-002-62931140-2014 производитель АО «ЛенРеактив») и доводят раствор почти до точки эквивалентности. Если при этом окраска вновь становится оранжевой, благодаря происходящему снижению рН, то прибавляют ещё каплю аммиака и продолжают титрование. Около точки эквивалентности раствор сильно подщелачивают и титруют до перехода желтой окраски в сине-фиолетовую. Чувствительность методики составляет 2,6 ммоль/л.

Концентрацию сульфата железа (II) определяли методом прямого титрования исследуемой пробы раствором 0,1 моль-экв/л калием марганцовокислым (стандарт-титр ТУ 2642-001-33813273-97 производитель АО «ЛенРеактив»). При этом метод является безиндикаторным, точку эквивалентности определяют по избыточной капле окрашенного титранта. Титрование проводят в кислой среде. При этом добавляют 5-10 мл ортофосфорной кислоты («ХЧ» ГОСТ 6552-80 производитель АО «ЛенРеактив»), для связывания в бесцветный комплекс ионов Fe^{3+} , которые образуются в результате окисления ионов Fe^{2+} ионом перманганата и

придают раствору желтый цвет. Благодаря этому более отчетливо наблюдается переход окраски.

Концентрацию сульфата меди и хлорида железа (III) в исследуемом растворе определяли косвенным йодометрическим титрованием. Сущность методики состоит в том, что к аликвоте анализируемого раствора добавляют избыток 20 % раствора KI, который был приготовлен из навески твердого калия йодистого («ЧДА» ГОСТ 4232-74 производитель АО «ЛенРеактив»). Для завершения реакции смесь оставляют на 10 мин в темноте. Затем титруют 0,1 моль-экв/л раствором тиосульфата натрия (стандарт-титр ТУ 2642-581-00205087-2007 производитель ООО «Уральский завод химической продукции»). Сначала титруют без индикатора, когда окраска раствора из темно-бурой перейдет в бледно-желтую (соломенную), прибавляют 5-6 капель раствора крахмала («ЧДА» ГОСТ 10163-76 производитель АО «ЛенРеактив») и продолжают титровать до перехода синей окраски в бледно-зеленую от одной капли раствора тиосульфата натрия. Последние капли прибавляют медленно, хорошо перемешивая раствор.

Определение концентрации серной кислоты в присутствии ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} , и соляной кислоты в присутствии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} проводили методом потенциометрического титрования с использованием автоматического титратора Mettler toledo EasyPlus раствором 0,1 моль-экв/л гидроксида натрия (стандарт-титр ТУ 2642-581-00205087-2007 производитель ООО «Уральский завод химической продукции»). Титрование осуществляли до значения pH соответствующего полной нейтрализации кислоты и осаждения гидроксидов (pH=9,7). Концентрацию серной кислоты в анализируемой пробе в присутствии ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} рассчитывали по следующей формуле:

$$C_{H_2SO_4} = \frac{n_{NaOH} - (n_{Fe^{2+}} + n_{Cu^{2+}})}{V_{ал}}, \quad (50)$$

где

n_{NaOH} – количество щелочи пошедшей на нейтрализацию кислоты и осаждение гидроксидов металлов, моль-экв;

$n_{Fe^{2+}}$ – количество ионов Fe^{2+} в аликвоте, моль-экв;

$n_{Cu^{2+}}$ – количество ионов Cu^{2+} в аликвоте, моль-экв;

$V_{ал}$ – объем аликвоты, мл.

Концентрацию соляной кислоты по формуле (51):

$$C_{HCl} = \frac{n_{NaOH} - (n_{Fe^{2+}} + n_{Fe^{3+}})}{V_{ал}}, \quad (51)$$

где

$n_{Fe^{3+}}$ – количество ионов Fe^{3+} в аликвоте, моль-экв.

Значения $n_{Fe^{2+}}$, $n_{Fe^{3+}}$ и $n_{Cu^{2+}}$ необходимые для расчета определяли заранее методами перманганатометрии и иодометрии соответственно.

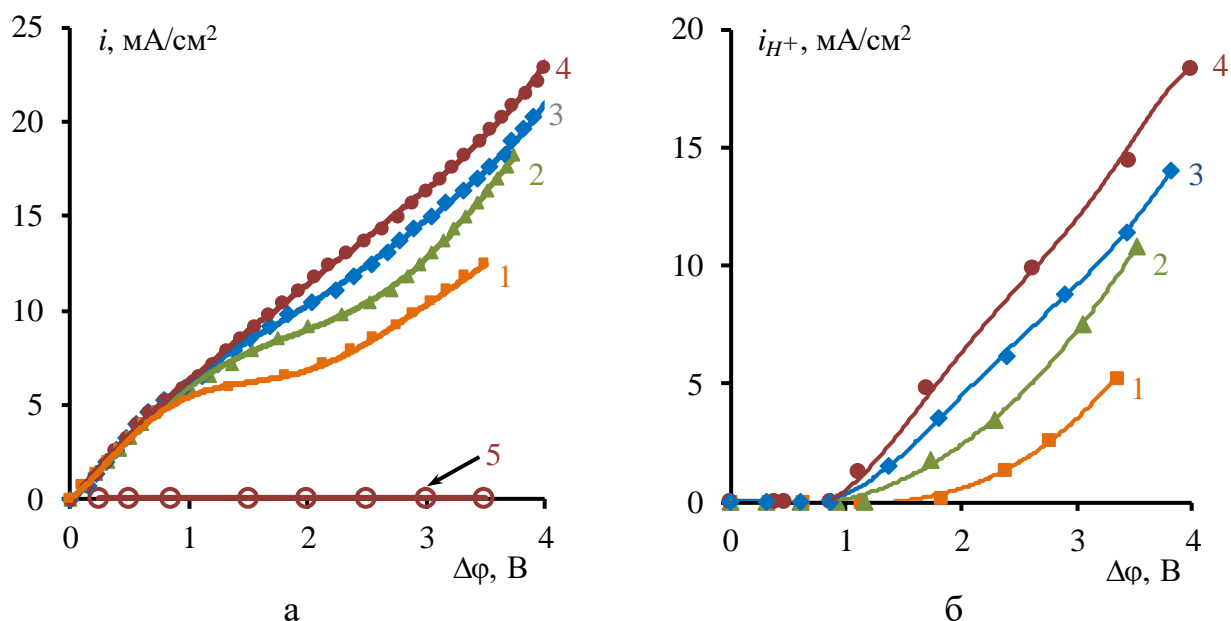
3 Исследование переноса смешанного раствора сильного и слабого электролитов через ионообменные мембраны

3.1 Исследование электрохимических характеристик ионообменных мембран в нитрат-боратных растворах методом ВМД

Электрохимические характеристики ионообменных мембран Ralex CMH PES и Ralex AMH PES в растворах, содержащих нитрат натрия и борную кислоту, исследовали методом вращающегося мембранного диска. На рисунке 23 а показаны ВАХ катионообменной мембраны в растворе 0,01 М NaNO_3 с различным содержанием борной кислоты, при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин и значении рН 5,5. При данном значении рН борная кислота практически полностью находится в молекулярной форме. На этом же рисунке показана парциальная ВАХ по борат-анионам, рассчитанная по значениям эффективных чисел переноса ($i_b = T_b i$) при максимальном значении концентрации борной кислоты 0,05 М. Методом касательных была найдена плотность предельного тока ионообменной мембраны, зависимость которой от содержания борной кислоты в растворе представлена на рисунке 24.

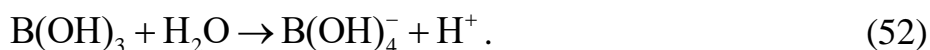
Анализ полученных данных показывает, что плотность предельного тока катионообменной мембраны Ralex CMH PES, не зависит от содержания борной кислоты в растворе (рисунок 24 прямая 1), а перенос боратов во всем диапазоне плотностей тока, вследствие проявления эффекта доннановского исключения коионов, отсутствует (рисунок 23 а кривая 5). Однако, форма ВАХ мембраны Ralex CMH PES зависит от содержания борной кислоты. С увеличением содержания борной кислоты в растворе происходит увеличение угла наклона плато предельного тока. Как показали измерения парциальных ВАХ по катионам водорода, увеличение угла наклона происходит за счет увеличения интенсивности переноса катионов водорода через

катионообменную мембрану с ростом концентрации борной кислоты (рисунок 23 б).

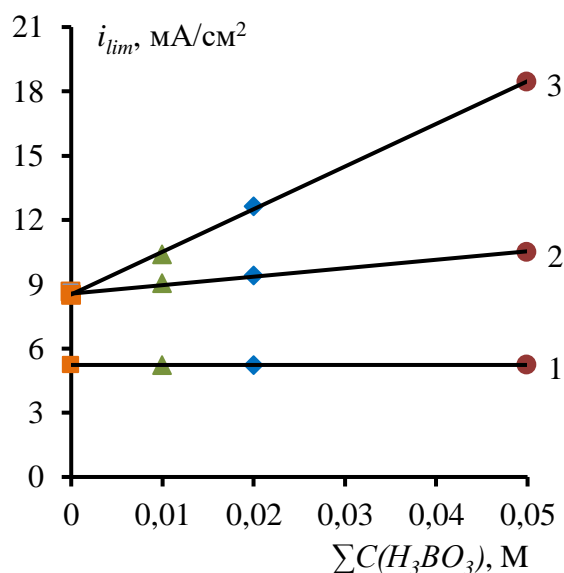


а – суммарные ВАХ; б – парциальные ВАХ по катионам водорода
 ВАХ в растворах: 1 – 0,01 М NaNO₃; 2 – 0,01 М NaNO₃ + 0,01 М Н₃ВО₃;
 3 – 0,01 М NaNO₃ + 0,02 М Н₃ВО₃; 4 – 0,01 М NaNO₃ + 0,05 М Н₃ВО₃;
 5 – ВАХ по борной кислоте в растворе 0,01 М NaNO₃ + 0,05 М Н₃ВО₃
 Рисунок 23 – Суммарные и парциальные ВАХ катионообменной мембраны
 Ralex CMH PES в 0,01 М растворе нитрата натрия с различным содержанием
 борной кислоты при скорости вращения ВМД $\omega=100$ об/мин, pH=5,5

Этот эффект можно объяснить тем, что при наступлении предельного состояния в электромембранной системе у поверхности катионообменной мембраны в обедненном слое раствора происходит смещение равновесия реакции диссоциации борной кислоты в сторону образования ионной формы:



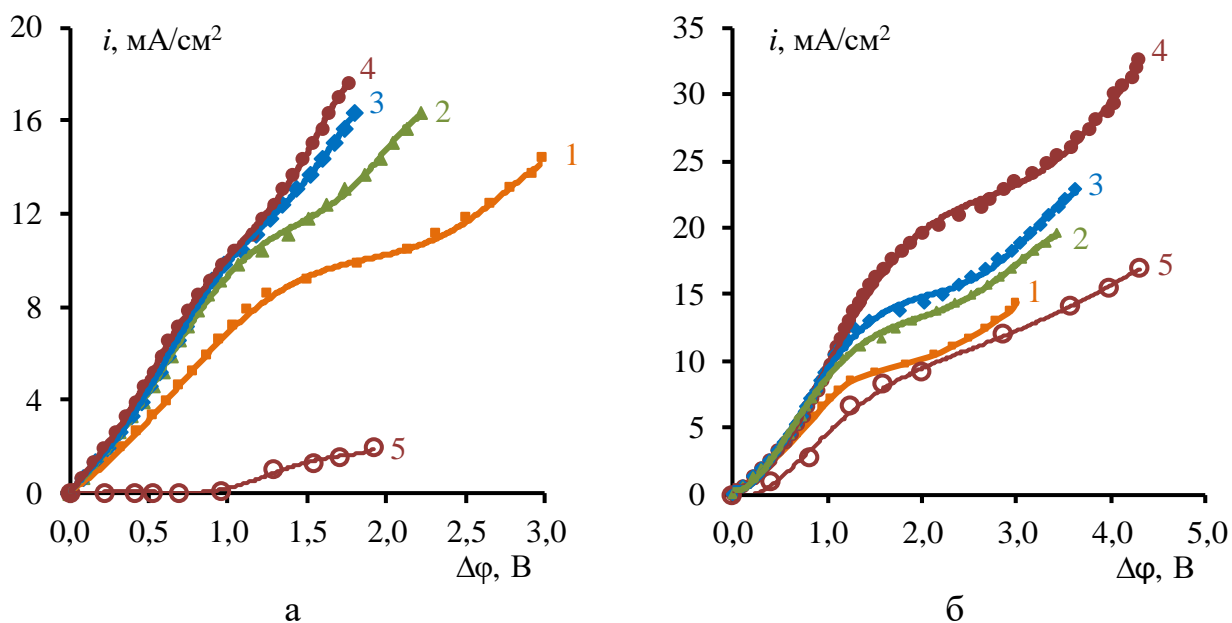
В результате у поверхности мембраны образуются катионы водорода, которые участвуют в массопереносе через ионообменную мембрану. Чем больше суммарная концентрация борной кислоты в растворе, тем больше катионов водорода образуется и переносится через мембрану, увеличивая тем самым электропроводность электромембранной системы и угол наклона плато предельного тока.



1 – мембрана Ralex CMH PES при pH=5,5; 2 – мембрана Ralex AMH PES при pH=5,5; 3 – мембрана Ralex AMH PES при pH=9,5

Рисунок 24 – Зависимость плотности предельного тока мембран Ralex от суммарной концентрации борной кислоты в мешаном растворе 0,01 М NaNO₃ и H₃BO₃ при различных pH

Форма ВАХ анионообменной мембраны Ralex AMH PES при pH 5,5 также зависит от содержания борной кислоты в растворе. Присутствие борной кислоты в исследуемом растворе приводит к увеличению угла наклона омического участка ВАХ анионообменной мембраны, по сравнению с ВАХ в растворе чистого нитрата натрия (рисунок 25 а). Этот эффект связан с тем, что pH в фазе анионообменной мембраны всегда выше чем в объеме раствора, контактируемого с мембраной, вследствие доннановского исключения катионов водорода из фазы мембраны. При этом сорбированная мембраной молекулярная борная кислота диссоциирует с образованием борат-анионов непосредственно в порах анионообменной мембраны. Появление переносчиков электрического тока в фазе мембраны приведет к увеличению электропроводности электромембранной системы и угла наклона омического участка ВАХ.



а – ВАХ анионообменной мембраны Ralex AMH PES при pH=5,5;
 б – ВАХ анионообменной мембраны Ralex AMH PES при pH=9,5;
 ВАХ в растворах: 1 – 0,01 М NaNO₃; 2 – 0,01 М NaNO₃ + 0,01 М Н₃ВО₃;
 3 – 0,01 М NaNO₃ + 0,02 М Н₃ВО₃; 4 – 0,01 М NaNO₃ + 0,05 М Н₃ВО₃;
 5 – парциальная ВАХ по анионам тетрагидроксидбората в
 растворе 0,01 М NaNO₃ + 0,05 М Н₃ВО₃

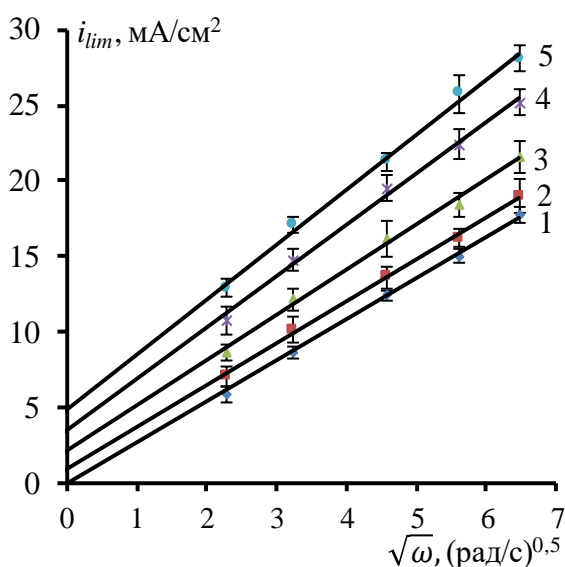
Рисунок 25 – Суммарные и парциальные ВАХ анионообменных мембран в 0,01 М растворе нитрата натрия с различным содержанием борной кислоты при скорости вращения ВМД $\omega=100$ об/мин

Плотность предельного тока практически не зависит от содержания борной кислоты в растворе, (рисунок 24 прямая 2). В допредельных токовых режимах перенос борат-анионов через анионообменную мембрану практически отсутствует (рисунок 25 а кривая 5), так как при pH 5,5 в растворе борная кислота находится полностью в молекулярной форме и не может участвовать в электропереносе. Однако при наступлении предельного состояния начинается перенос боратов через анионообменную мембрану. После достижения предельного тока на анионообменной мембране pH внутри мембраны смещается в более щелочную область. Сорбированная анионообменной мембраной молекулярная борная кислота при этом трансформируется в борат-анионы и начинается их электродиффузионный перенос через анионообменную мембрану. Таким образом, перенос борной кислоты через анионообменную мембрану при

значении pH 5,5 в сверхпредельных токовых режимах состоит из стадии диффузии молекулярной борной кислоты в фазу анионообменной мембраны, диссоциации H_3BO_3 с образованием тетрагидроборат-аниона и перенос $B(OH)_4^-$ в фазе мембраны по миграционному механизму.

В слабощелочных растворах при pH=9,5, электромассоперенос анионов $B(OH)_4^-$ через анионообменную мембрану Ralex AMH PES начинается уже при низких плотностях тока (рисунок 25 б). Предельный ток в этой электромембранной системе прямопропорционально зависит от концентрации борной кислоты (рисунок 24 прямая 3).

Также было выполнено исследование ВАХ анионообменной мембраны Ralex AMH PES в растворе 0,01 М $NaNO_3$ при различном содержании борной кислоты (0-0,05 М) и скорости вращения мембранного диска $\omega=50-400$ об/мин. Зависимость плотности предельного тока мембраны Ralex AMH PES в смешанных борат-нитратных растворах от корня квадратного угловой скорости вращения мембранного диска представлена на рисунке 26.



- 1 – 0,01 М $NaNO_3$; 2 – для 0,01 М $NaNO_3$ + 0,01 М H_3BO_3 ;
 3 – 0,01 М $NaNO_3$ + 0,02 М H_3BO_3 ; 4 – 0,01 М $NaNO_3$ + 0,035 М H_3BO_3 ;
 5 – 0,01 М $NaNO_3$ + 0,05 М H_3BO_3

Рисунок 26 – Зависимость плотности предельного тока мембраны Ralex AMH PES от корня квадратного угловой скорости вращения ВМД в щелочных растворах (pH=9,5) с различным содержанием борной кислоты

Зависимость плотности предельного тока мембраны Ralex AMH PES от квадратного корня угловой скорости вращения ВМД в растворе 0,01 М NaNO₃ (рисунок 26 линия 1) линейна и экстраполируется на значение $i_{lim}=0$ при скорости вращения мембранного диска $\omega = 0$, что соответствует теории Левича. В растворах, содержащих борную кислоту зависимость i_{lim} анионообменной мембраны от $\sqrt{\omega}$ не экстраполируется в начало координат (прямые 2-5). При $\sqrt{\omega} = 0$, когда толщина диффузионного слоя становится бесконечно большой (без учета естественной конвекции), значение предельного тока не равно нулю. Это не нулевое значение предельного тока i_{lim}^0 в нитрат-боратных растворах увеличивается с ростом суммарной концентрации борной кислоты и тетрабората в растворе (таблица 6), и связано с наличием кинетических ограничений в системе и существованием реакционного слоя. Ранее такая закономерность была описана в литературе [143, 144] для растворов аминокислот. Авторы объяснили наблюдаемый эффект тем, что из двух стадий массопереноса слабого электролита (химическая реакция протонирования аминокислоты и миграция получившегося катиона через мембрану) лимитирующей стадией являлась предшествующая миграции химическая реакция.

Таблица 6 – Значение i_{lim}^0 в зависимости от суммарной концентрации борной кислоты

$\sum C(H_3BO_3), M$	$i_{lim}^0, mA/cm^2$
0,01	0,97±0,04
0,02	2,13±0,26
0,035	3,45±0,27
0,05	5,04±0,91

В растворах NaNO₃+H₃BO₃ при pH 9,5, молекулярная и диссоциированная формы борной кислоты находятся примерно в равных долях (рисунок 15). Не нулевое значение плотности предельного тока при

$\sqrt{\omega} = 0$, по-видимому, соответствует кинетическому току реакции диссоциации борной кислоты.

Таким образом, перенос борной кислоты через анионообменную мембрану в слабощелочном растворе (при pH 9,5) протекает по двум параллельным механизмам. Первый механизм является электродиффузионным и включает перенос через диффузионный слой и мембрану тетрагидроксидборат анионов, присутствующих в исходном равновесном растворе. Второй механизм включает в себя замедленную химическую реакцию:

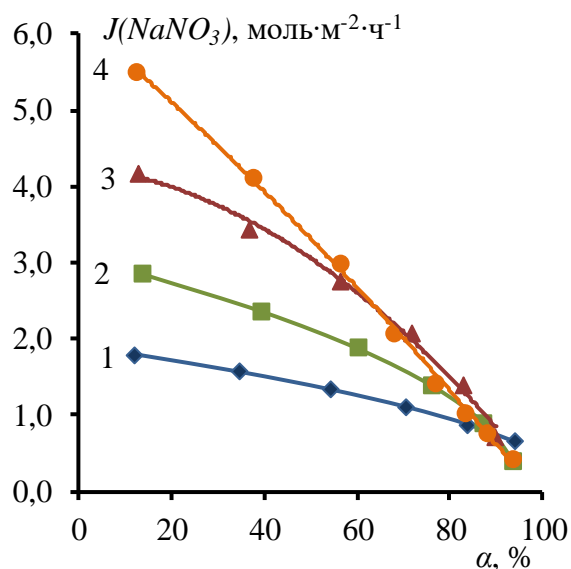
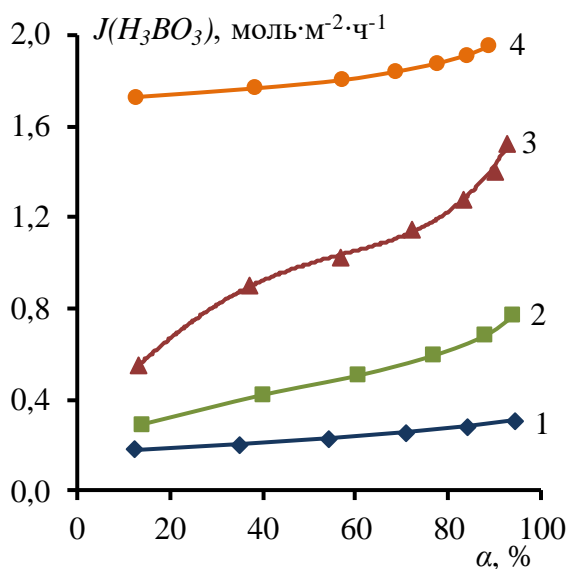


и последующий перенос образовавшихся тетрагидроксидборат анионов.

3.2 Исследование разделения нитрата натрия и борной кислоты методом электродиализа

Для переработки раствора, содержащего 0,75 М борной кислоты и 0,15 М нитрата натрия, было выполнено электродиализное разделение с применением мембран Ralex AMH PES и CMH PES, при различных напряжениях на парной камере. Зависимости суммарных потоков борной кислоты и боратов $J(\text{H}_3\text{BO}_3)$ и потоков нитрата натрия $J(\text{NaNO}_3)$ от степени обессоливания исходного раствора α в камерах электродиализного аппарата при различных значениях напряжения на электродиализаторе представлены на рисунке 27. Из представленных данных видно, что поток борной кислоты возрастает с увеличением напряжения на электродиализаторе и степени обессоливания α .

На рисунке 28 представлены зависимость плотности предельного тока от степени обессоливания по нитрату натрия при проведении электродиализного разделения нитрата натрия и борной кислоты при различных напряжениях на парной камере.



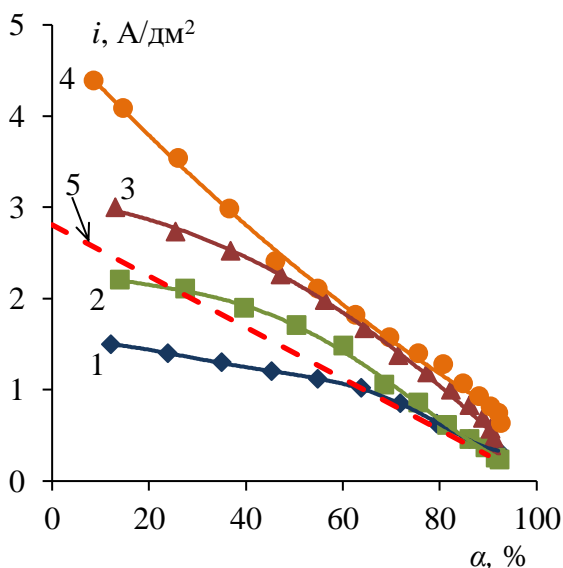
а

б

1 – 2 В; 2 – 3 В; 3 – 4 В; 4 – 6 В;

а – данные для борной кислоты; б – данные для нитрата натрия

Рисунок 27 – Зависимость плотности потоков бора и нитрата натрия от степени обессоливания нитрата натрия α



1 – 2 В; 2 – 3 В; 3 – 4 В; 4 – 6 В;

5 – расчетные значения предельных плотностей тока

Рисунок 28 – Изменение плотности тока в процессе проведения электродиализного разделения смешанного раствора нитрата натрия и борной кислоты при различных напряжениях на парной камере

Также рисунке 28 представлено расчетное значение плотности предельного тока для анионообменной мембраны в зависимости от степени обессоливания по нитрату натрия. Расчеты осуществлялись по формулам (5, 17-19), для раствора в котором присутствует только нитрат натрия, такое

допущение справедливо, так как при данном значении pH вся борная кислота в равновесном растворе находится в молекулярной форме и в допредельном токовом режиме не может участвовать в электропереносе.

На рисунке 29 представлена ВАХ парной камеры электродиализного аппарата измеренная в растворе 0,15 М NaNO₃+0,75 М H₃BO₃, что соответствует расчетной плотности предельного тока при $\alpha=0$.

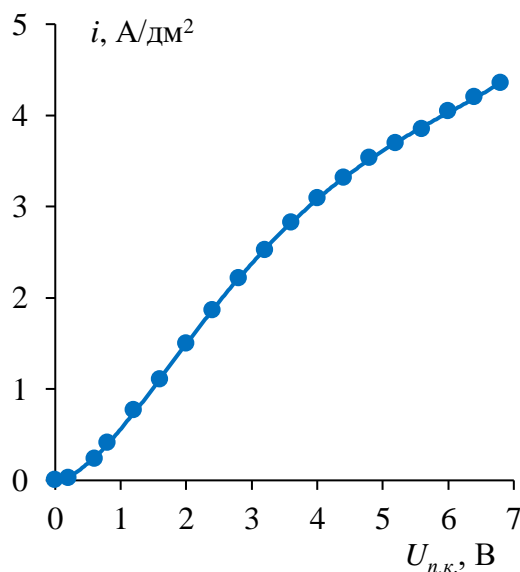


Рисунок 29 – ВАХ парной камеры электродиализного аппарата в смешанном растворе 0,15 М NaNO₃ и 0,75 М H₃BO₃

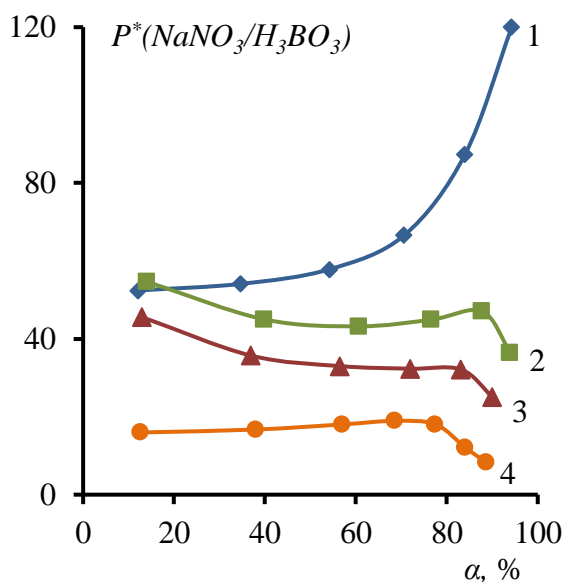
Экспериментальная i_{lim} найденная методом касательных из ВАХ рисунка равна 3,01 А/дм², это значение близко к расчетному, которое при $\alpha=0$ составляет 2,82 А/дм². Анализ данных рисунка 28 показывает, что проведение электродиализного разделения при 3, 4 и 6 В на парную камеру происходит в сверхпредельном токовом режиме на анионообменной мембране. При этом наблюдаются достаточно высокие потоки борной кислоты в КК 0,4-1,92 моль·м⁻²·ч⁻¹. Их увеличение по сравнению со значениями, полученными при $U_{н.к.}=2$ В, обусловлено появлением тетрагидроксидборат анионов и их переносом через анионообменные мембраны. Согласно механизму, предложенному на основании исследований, выполненных методом ВМД, появление тетрагидроксидборат

анионов происходит в результате протекания химической реакции (52) между сорбированной борной кислотой и появившимися в фазе мембраны OH^- -ионами. Проведение процесса разделения при 2 В протекает в допредельном токовом режиме до $\alpha=60\%$, при этом поток борной кислоты не превышает $0,19 \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$. При степени обессоливания по нитрату натрия равной 60% на анионообменной мембране наступает предельное состояние и значение $J(\text{H}_3\text{BO}_3)$ увеличивается до $0,25 \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$.

На рисунке 30 показаны зависимости коэффициентов специфической селективной проницаемости $P^*(\text{NaNO}_3/\text{H}_3\text{BO}_3)$ от степени обессоливания раствора по нитрату натрия, полученных в процессе электродиализного разделения при различных напряжениях на парной камере.

Резкое снижение значения $P^*(\text{NaNO}_3/\text{H}_3\text{BO}_3)$ при достижении степени обессоливания $\alpha=80-86\%$ при напряжениях 3, 4 и 6 В связано с тем, что поток нитрата натрия в конце опыта уменьшается (рисунок 27 б), так как его концентрация в растворе становится мала ($< 0,03 \text{ М}$). В тоже время происходит рост потока борной кислоты через анионообменные мембраны в сверхпредельном токовом режиме.

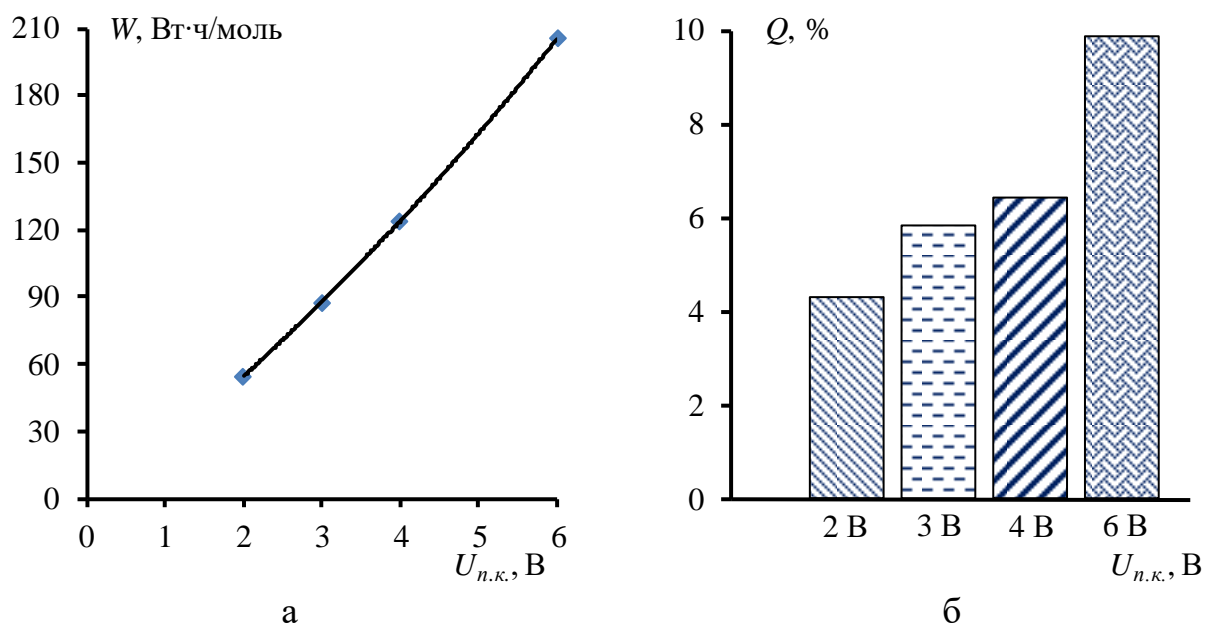
При напряжении 2 В на парную камеру наблюдается рост значения коэффициента специфической селективной проницаемости (рисунок 30 кривая 1). По мере проведения опыта происходит уменьшение потока и концентрации в КО нитрата натрия. При этом поток борной кислоты составляет $0,18-0,31 \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, в зависимости от степени обессоливания, что в $10-2,7$ раза меньше, чем соответствующие потоки нитрата натрия. Концентрация борной кислоты в КО незначительно уменьшается от $0,75$ до $0,72 \text{ моль/л}$. Это соотношение потоков борной кислоты и нитрата натрия, нормированное на концентрацию переносимых веществ в КО, приводит к тому, что при $U_{н.к.}=2 \text{ В}$ зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости имеет возрастающий характер (рисунок 30 кривая 1).



1 – 2 В; 2 – 3 В; 3 – 4 В; 4 – 6 В

Рисунок 30 – Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости от степени обессоливания нитрата натрия α при различном напряжении на парной камере электродиализатора

Энергозатраты на проведение процесса электродиализной очистки борной кислоты (W) и потери борной кислоты (Q) от нитрата натрия при достижении $\alpha=90\%$ показаны на рисунке 31.



а – данные по энергозатратам; б – данные по потерям борной кислоты
Рисунок 31 – Потери борной кислоты и энергозатраты в процессе электродиализной переработки, при $\alpha=90\%$

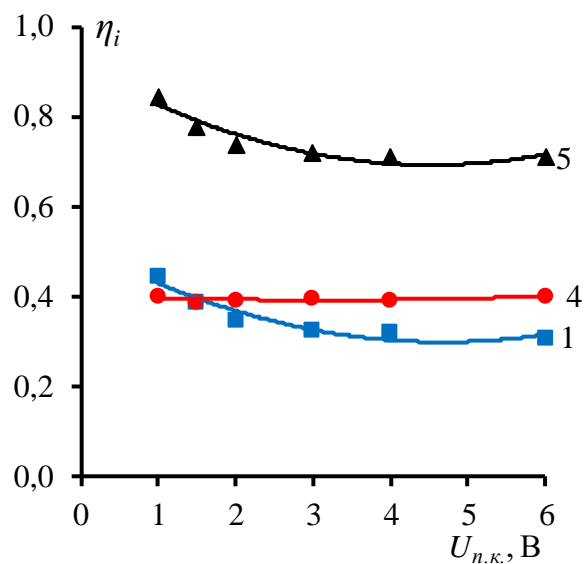
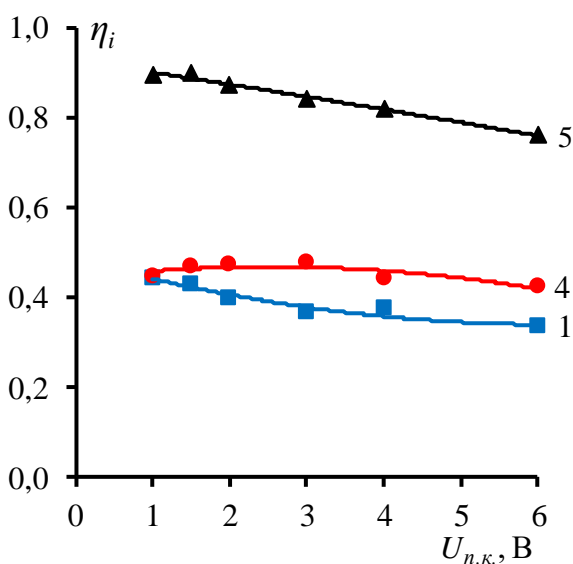
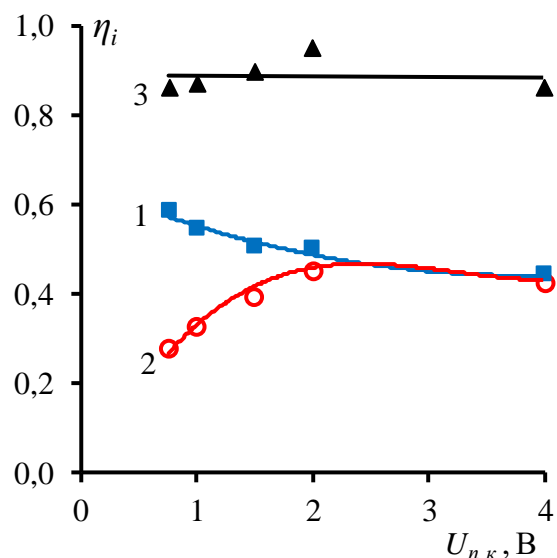
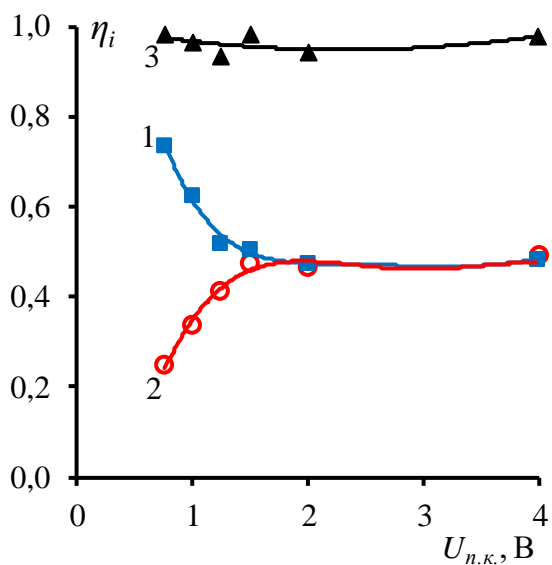
Анализ данных (рисунков 30 и 31) показывает, что электродиализная переработка раствора 0,75 М борной кислоты и 0,15 М нитрата натрия является наиболее эффективной при низком напряжении на парную камеру (2 В). Так как этот режим соответствует наибольшему значению коэффициента специфической селективной проницаемости, наименьшим потерям бора и энергозатратам.

4 Электродиализное разделение тернарных растворов сильных кислот и их солей

4.1 Конкурентный перенос ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ и $\text{H}^+/\text{Ca}^{2+}$ через гетерогенные и гомогенные ионообменные мембраны

Селективность коммерческих ионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК и мембран модифицированных полианилином МК-40(ПАНИ) и МФ-4СК(ПАНИ) к катионам натрия, водорода и кальция исследовали в растворах $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ и HCl/CaCl_2 методом электродиализа. Поскольку в качестве анионообменной мембраны во всех случаях использовалась мембрана МА-41, все изменения характеристик процесса электродиализа будут обусловлены катионообменной мембраной. В ходе опытов отслеживалось изменение концентрации компонентов раствора на входе в камеры электродиализного аппарата. На основании полученных данных были рассчитаны выходы по току катионов, зависимость которых от напряжения на парной камере электродиализного аппарата при использовании исходных мембран показана на рисунке 32.

Анализ данных рисунка 32 а, б показывает, что выход по току двухзарядного катиона кальция, больше выхода по току катиона натрия при низких напряжениях на парной камере. При напряжении 0,75 В при применении мембран МК-40 значение $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ равно 0,74 и в 3 раза больше, чем значение $\eta_{\text{Na}^+}=0,25$, при применении мембран МФ-4СК значения $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ и η_{Na^+} отличаются в 2 раза и равны 0,58 и 0,27, соответственно. При увеличении рабочего напряжения происходит уменьшение выхода по току катионов кальция и увеличение η_{Na^+} . При превышении рабочего напряжения свыше 2 В выходы по току катионов кальция и натрия выходят на плато и имеют близкие значения (около 0,44-0,48). Суммарный выход по току катионов кальция и натрия близок к единице, во всем диапазоне рабочих напряжений.



1 – выходы по току по катионам Ca^{2+} ; 2 – выход по току по катионам Na^+ ; 3 – суммарный выход по току по Ca^{2+} и Na^+ ; 4 – выход по току по катионам H^+ ; 5 – суммарный выход по току по Ca^{2+} и H^+ ;

а, в – данные, полученные с использованием мембран МК-40;

б, г – данные, полученные с использованием мембран МФ-4СК

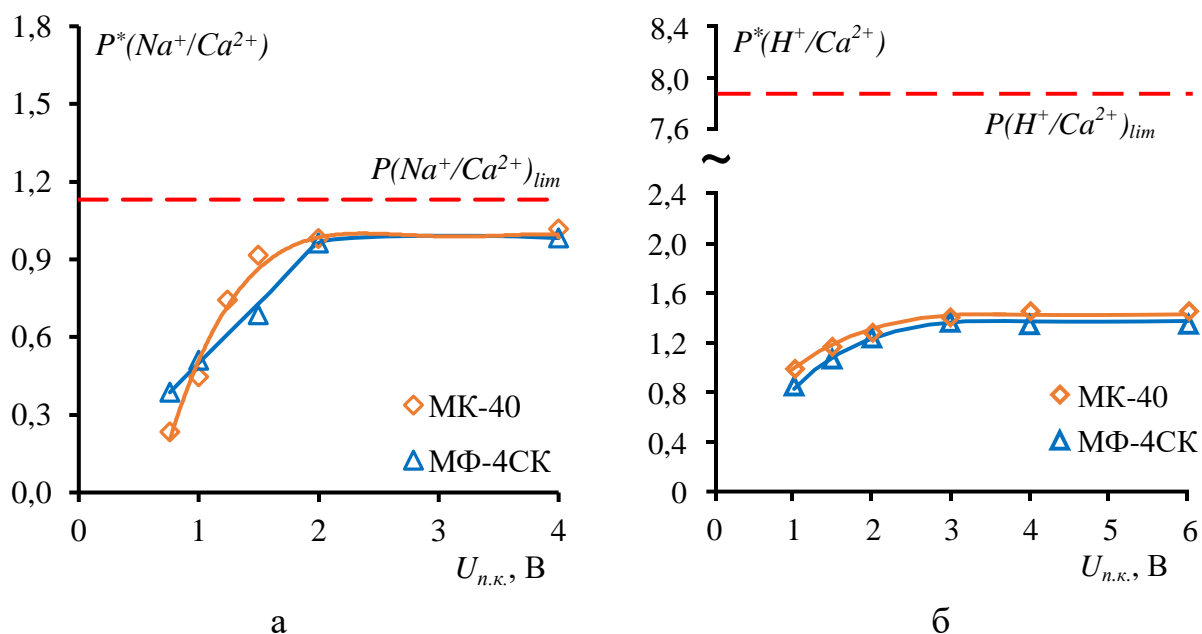
Рисунок 32 – Зависимость выходов по току катионов от напряжения на парной камере при электродиализном разделении $NaCl/CaCl_2$ и $HCl/CaCl_2$ с использованием исходных мембран

При проведении электродиализного разделения соляной кислоты и хлорида кальция с использованием мембран МК-40 при напряжении 1 В на парную камеру выходы по току катионов водорода и кальция примерно одинаковы и составляют значение 0,45 (рисунок 32 в). При более высоком

напряжении ток через катионообменную мембрану в основном переносят катионы водорода. Их выход по току на 20-37 % больше, чем $\eta_{Ca^{2+}}$, в зависимости от напряжения. В случае использования гомогенной мембраны МФ-4СК при низком напряжении ($U_{н.к.}=1$ В) выход по току катионов Ca^{2+} на 15 % больше, чем катионов водорода. Однако с ростом напряжения на парной камере электродиализатора происходит рост η_{H^+} с значения 0,34 до 0,41 и уменьшение $\eta_{Ca^{2+}}$ с 0,40 до 0,31.

Анализ данных показывает, что суммарный выход по току катионов (рисунок 32, кривая 5), во всем диапазоне напряжений меньше единицы. Этот эффект объясняется тем, что часть катионов водорода, перенесенных в камеру концентрирования, продолжая движение в сторону отрицательно заряженного электрода, способны переноситься через анионообменные мембраны, попадая вновь в камеру обессоливания. При этом эффективное число переноса катионов водорода через катионообменную мембрану (выход по току) будет ниже фактического и сумма $\eta_{H^+} + \eta_{Ca^{2+}} < 1$.

Анализ данных коэффициента специфической селективной проницаемости мембранной пары (рисунок 33 а) показывает, что в случае электродиализного разделения солей хлорида натрия и кальция с использованием исходных сульфокатионитовых мембран, двухзарядный катион кальция предпочтительнее переносится через катионообменные мембраны при низких значениях напряжения (0,75-2 В). При напряжении 2 В на парную камеру происходит потеря селективности и значение $P^*(Na^+/Ca^{2+})=1$. При дальнейшем увеличении напряжения значение коэффициента специфической селективной проницаемости выходит на плато. Это свидетельствует о наступлении предельного состояния, когда процесс разделения ионов не зависит от величины приложенного напряжения, а определяется диффузией электролита в примембранном слое раствора [59].



а – данные полученные при разделении NaCl и CaCl₂;
 б – данные полученные при разделении HCl и CaCl₂

Рисунок 33 – Значения коэффициента специфической селективной проницаемости при разделении NaCl/CaCl₂ и HCl/CaCl₂ с использованием коммерческих мембран

Экспериментальное значение коэффициента специфической селективной проницаемости в предельном состоянии при разделении NaCl и CaCl₂ стремится к теоритическому значению $P(Na^+/Ca^{2+})_{lim}=1,13$.

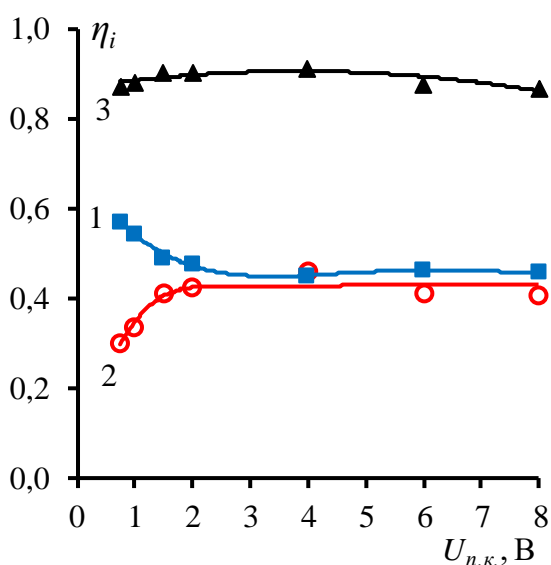
При разделении раствора соляной кислоты и хлорида кальция, при низких напряжениях значение $P^*(H^+/Ca^{2+})$ близко к единице (отсутствие селективного переноса), (рисунок 33 б). Однако с ростом напряжения происходит уменьшение переноса двухзарядных ионов кальция, вследствие уменьшения их концентрации у поверхности катионообменных мембран в обедненном диффузионном слое, и значение $P^*(H^+/Ca^{2+})$ увеличивается до 1,3 для обеих мембран с выходом на плато (рисунок 33 б). При этом экспериментальные значения коэффициента специфической селективной проницаемости при использовании исходных мембран ниже теоретического значения в 5,5 раз ($P(H^+/Ca^{2+})_{lim}=7,88$). Это объясняется также переносом катионов водорода из КК в КО через анионообменную мембрану.

Значения коэффициентов специфической селективной проницаемости с применением исходных мембран при разделении соответствующих смешанных растворов имеют близкие значения (рисунок 33). Это объясняется тем, что при использовании исходных коммерческих мембран МК-40 и МФ-4СК, для разделения эквимольных растворов $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ и HCl/CaCl_2 , процесс конкурентного переноса одно- и двухзарядных катионов в большей степени определяется их числами переноса в диффузионном слое, а не структурой и свойствами ионообменной мембраны.

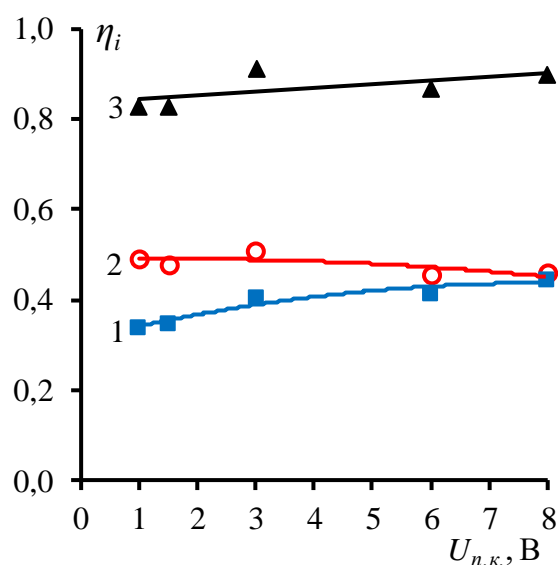
Поверхностное модифицирование мембран МК-40 слоем ПАНИ позволяет снизить значение $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ на 22-5 % в зависимости от напряжения на парной камере, при разделении катионов натрия и кальция (рисунок 34 а). При этом коэффициент специфической селективной проницаемости с использованием гетерогенных модифицированных мембран при напряжении 1 В снижается в 2 раза по сравнению с исходными (рисунок 35 а). Однако при $U_{н.к.} \geq 1,5$ В значение $P^*(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ становится близким к значению коэффициента специфической селективной проницаемости, полученного с исходными мембранами, и стремится к предельному значению.

Применение мембран МФ-4СК/ПАНИ снижает выход по току катионов кальция при разделении смешанного раствора $\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$ на 41-16 % по сравнению с исходными мембранами (рисунок 34 б). Коэффициент специфической селективной проницаемости увеличивается при этом в 4-1,2, а максимальное его значение соответствует 1 В на парную камеру и составляет 1,53. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к увеличению выхода по току катионов кальция и уменьшению селективности к катионам натрия.

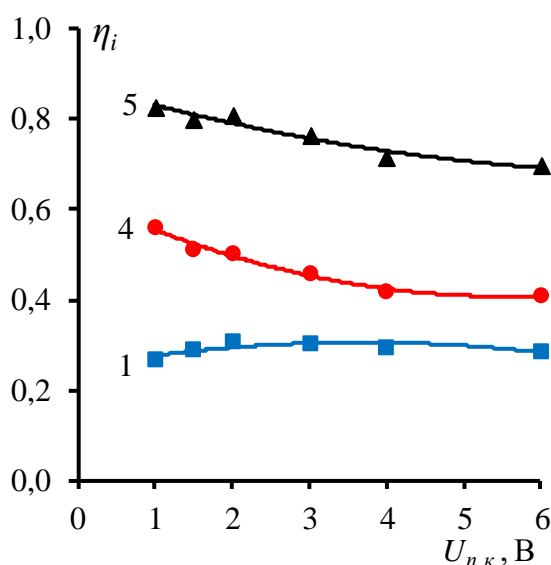
Использование в качестве катионообменных мембран МК-40/ПАНИ при разделении HCl и CaCl_2 , при низких напряжениях (1 В) приводит к снижению $\eta_{\text{Ca}^{2+}}$ на 30 % и увеличению на 20 % выхода по току катионов водорода (рисунок 34 в).



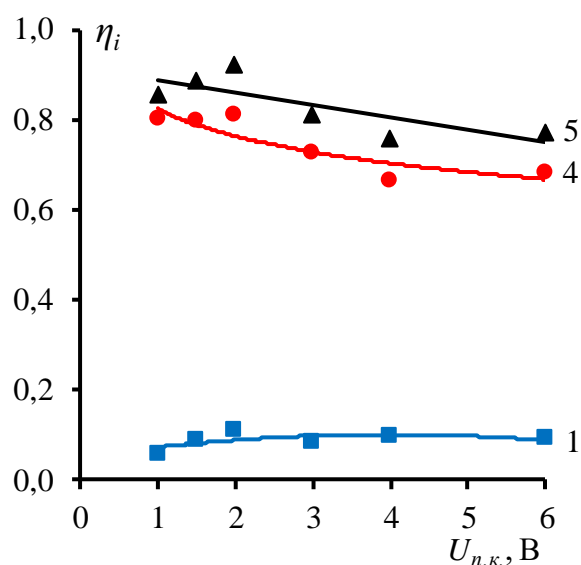
а



б



в



г

1 – выходы по току по катионам Ca^{2+} ; 2 – выход по току по катионам Na^+ ; 3 – суммарный выход по току по Ca^{2+} и Na^+ ; 4 – выход по току по катионам H^+ ; 5 – суммарный выход по току по Ca^{2+} и H^+ ;

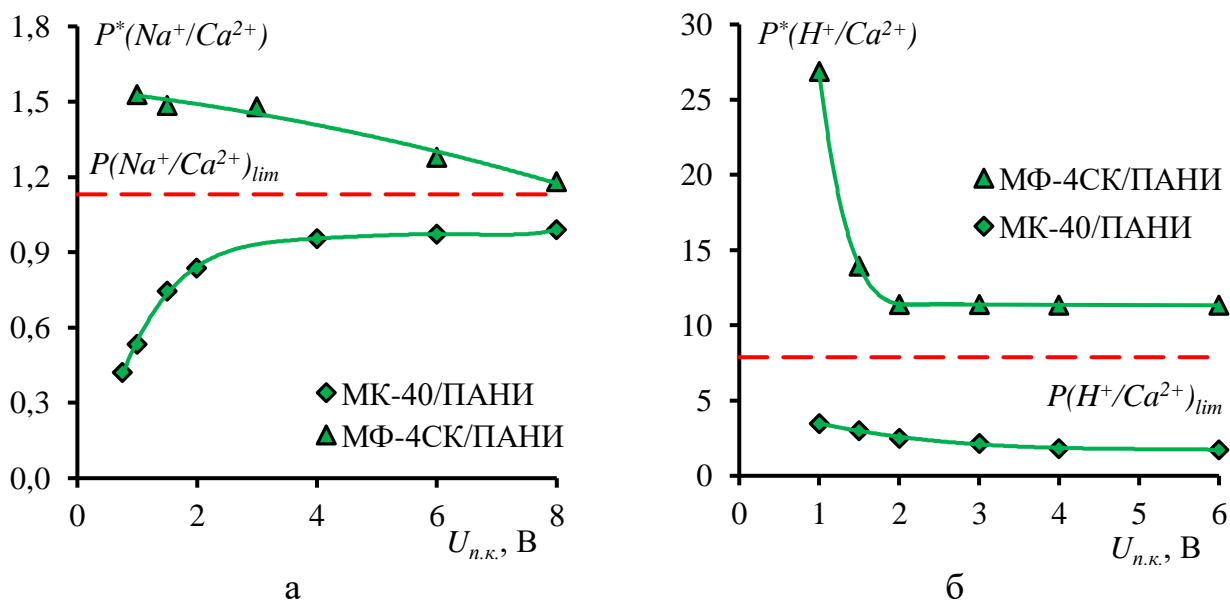
а, в – данные, полученные с использованием мембран МК-40/ПАНИ;

б, г – данные, полученные с использованием мембран МФ-4СК/ПАНИ

Рисунок 34 – Зависимость выхода по току катионов водорода и кальция от напряжения на парной камере электродиализного аппарата с мембранами, модифицированными полианилином

С ростом напряжения происходит рост выхода по току катионов кальция с 0,26 до 0,31 и уменьшение выхода по току катионов водорода с 0,56 до 0,41. При напряжении 3 В значения $\eta_{Ca^{2+}}$ и η_{H^+} становятся равными значениям полученным при разделении с использованием исходных мембран

МК-40. Также при этом напряжении значение коэффициента специфической селективной проницаемости с использованием МК-40/ПАНИ выходит на плато и равен 1,87, что соответствует $P^*(H^+/Ca^{2+})$ с использованием исходных мембран (рисунок 35 б).



данные полученные в процессе разделения: а – NaCl и CaCl₂; б – HCl и CaCl

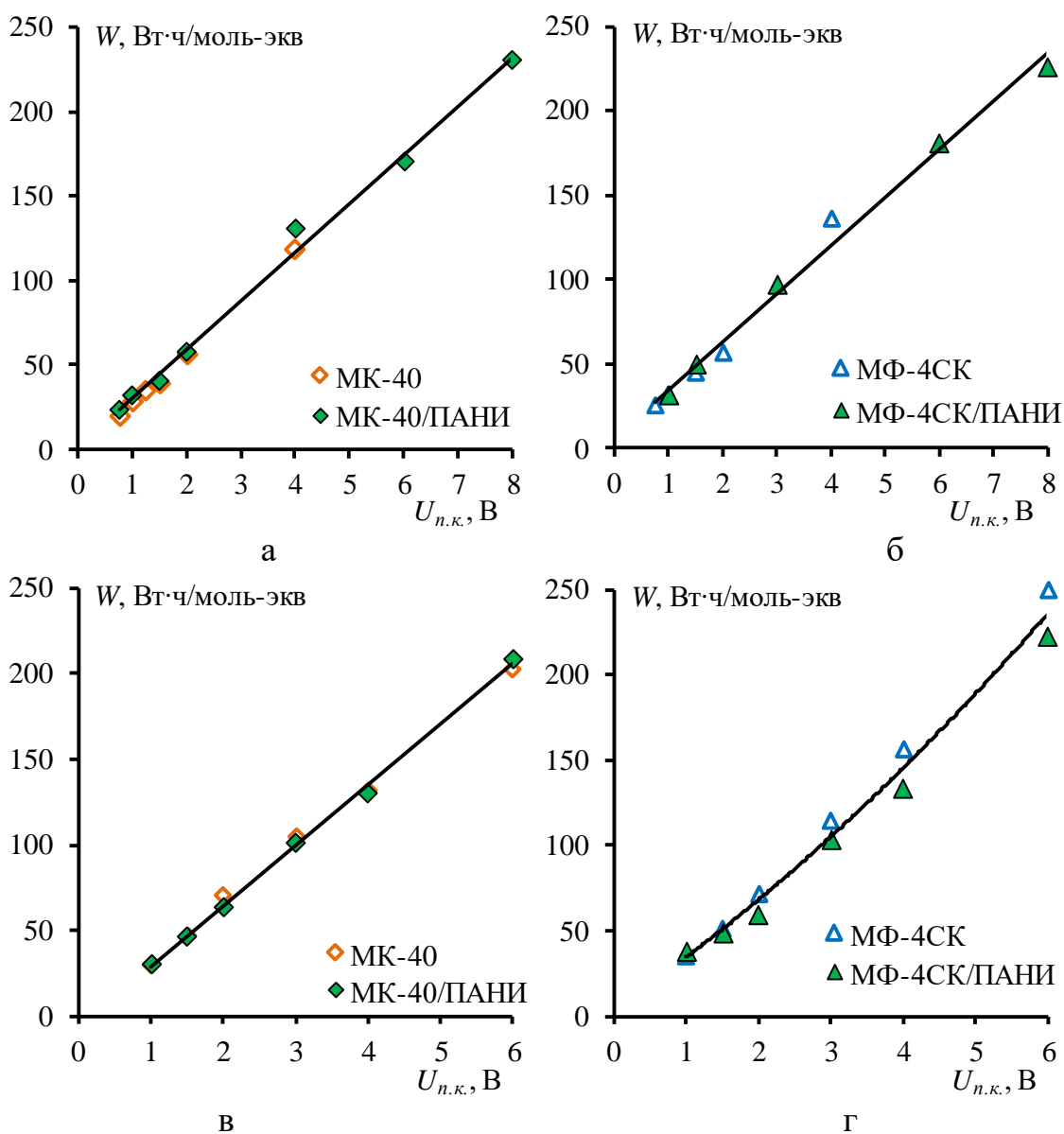
Рисунок 35 – Значения коэффициента специфической селективной проницаемости при разделении NaCl/CaCl₂ и HCl/CaCl₂ с использованием мембран, модифицированных полианилином

Таким образом, поверхностное модифицирование гетерогенных мембран ПАНИ позволяет увеличить селективность к катионам водорода в 3-1,5 раза при низких значениях напряжения (1-2 В). Однако с ростом напряжения свыше 3 В и наступлением в системе сверхпредельного состояния происходит потеря селективности модифицирующего слоя и значение $P^*(H^+/Ca^{2+})$ с использованием модифицированных гетерогенных мембран становится равным значению коэффициента специфической селективной проницаемости с использованием исходных мембран.

Применение при разделении гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ позволяет увеличить выход по току по катионам водорода в 2,3-1,7 раза в зависимости от напряжения. При этом значение выхода по току катионов кальция уменьшается в 7-3,5 раза, по сравнению с исходной мембраной, и находится в диапазоне (0,06-0,09).

Селективность к катионам водорода в случае использования мембраны МФ-4СК/ПАНИ увеличивается в 32-8 раза, по сравнению с исходными мембранами. При этом наиболее эффективно проводить разделение при низком значении напряжения, 1 В на парную камеру, когда $P^*(H^+/Ca^{2+})=32,5$, дальнейшее увеличение напряжения приведет уменьшению селективности к катионам водорода и снижению $P^*(H^+/Ca^{2+})$ до значения 11,4.

На рисунке 36 представлены энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества с использованием коммерческих и модифицированных мембран.

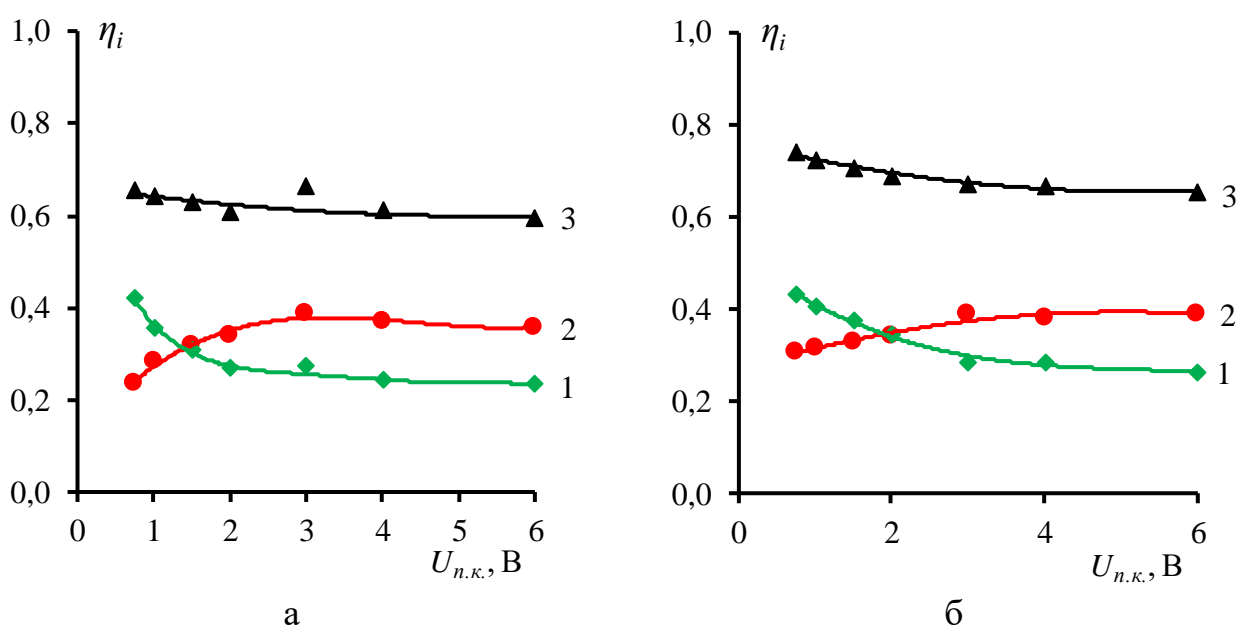


данные полученные при разделении: а, б – NaCl и CaCl₂; в, г – HCl и CaCl₂
 Рисунок 36 – Энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества в процессе электродиализного разделения NaCl/CaCl₂ и HCl/CaCl₂

Анализ данных показывает, что поверхностное модифицирование катионообменных мембран ПАНИ, снижает выход по току двухзарядных ионов кальция, однако энергозатраты с использованием исходных и модифицированных мембран одинаковые.

4.2 Конкурентный перенос ионов серной кислоты и сульфата никеля через гетерогенные и гомогенные ионообменные мембраны

Было изучено электродиализное разделение смешанного раствора, содержащего серую кислоту и сульфат никеля, с исходными мембранами МК-40 и МФ-4СК. В ходе опытов были получены кинетические кривые изменения концентрации компонентов раствора на входе в КО и КК электродиализного аппарата. На основании полученных кинетических зависимостей были рассчитаны выходы по току катионов (рисунок 37).



1 – выходы по току по катионам Ni^{2+} ; 2 – выход по току по катионам H^+ ; 3 – суммарный выход по току по Ni^{2+} и H^+ ;

а – данные, полученные с использованием мембран МК-40;

б – данные, полученные с использованием мембран МФ-4СК

Рисунок 37 – Зависимость выхода по току от напряжения на парной камере электродиализного аппарата в процессе электродиализного разделения с использованием коммерческих мембран

Для исходных сульфокатионитовых мембран при низких напряжениях выход по току по катионам никеля больше, чем выход по току катионов водорода (рисунок 37). Так при самом низком значении $U_{н.к.}$ эта разница составляет 44 % для мембран МК-40 и 29 % для МФ-4СК. Однако с ростом напряжения происходит уменьшение значения $\eta_{Ni^{2+}}$, вследствие уменьшения концентрации ионов никеля у поверхности катионообменных мембран в обедненном диффузионном слое. До увеличения значения $U_{н.к.}$ до 1,5 В перенос сульфата никеля преобладает над серной кислотой. При $U_{н.к.}$ равном 2 В выходы по току по обоим катионам становятся одинаковыми. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к увеличению переноса катионов водорода, которые обладают большей подвижностью, и их выход по току возрастает. При этом происходит увеличение значения коэффициента специфической селективной проницаемости с значения 0,5 до 1,5 (рисунок 38).

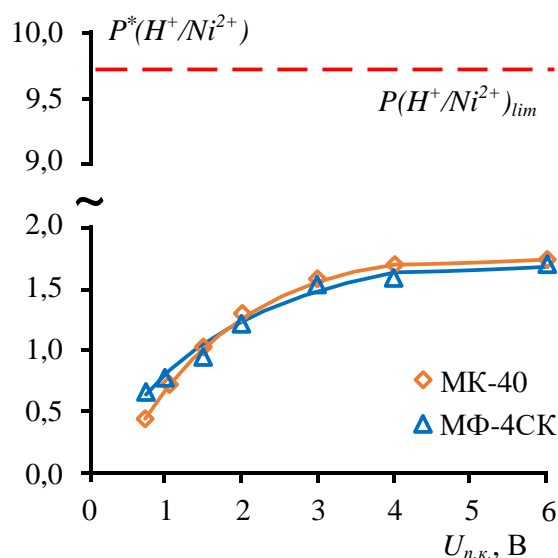


Рисунок 38 – Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости от напряжения на парной камере электродиализатора с исходными мембранами при разделении раствора сульфата никеля и серной кислоты

При напряжении 3 В на парную камеру значение выхода по току для обоих ионов практически не меняется и выходит на плато для обеих катионообменных мембран (рисунок 37). Значение величины $P^*(H^+/Ni^{2+})$ для

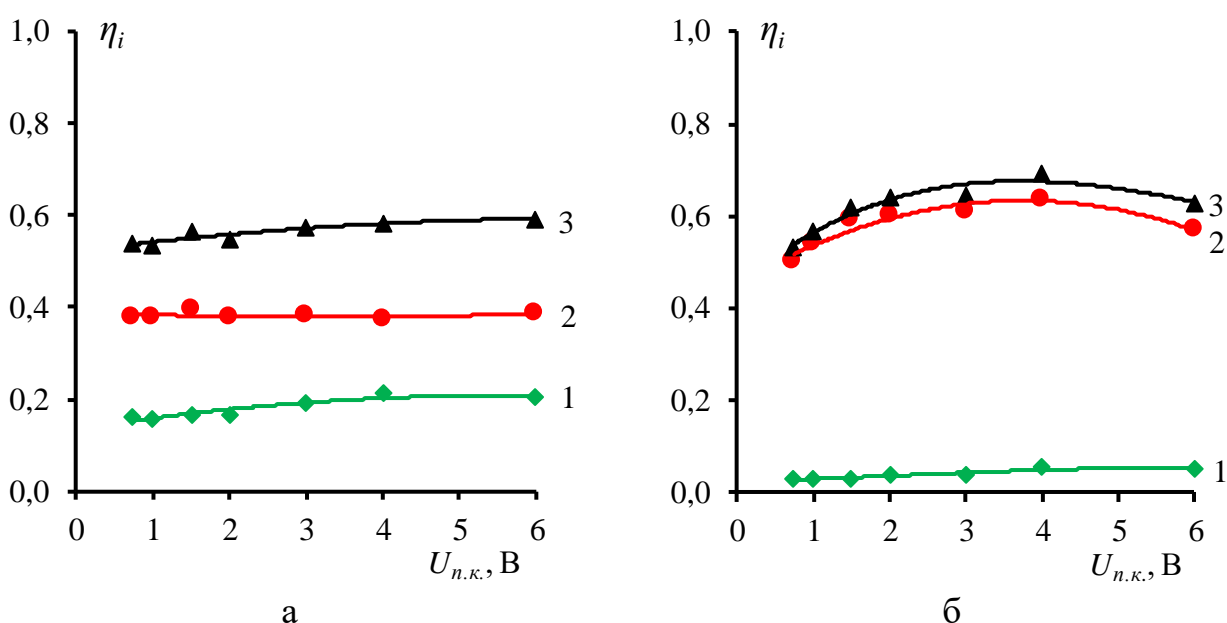
коммерческих катионообменных мембран при значении $U_{н.к.}$ равном 3-6 В также выходит на плато (рисунок 38). Что свидетельствует о наступлении предельного состояния в электромембранной системе.

Таким образом, в ходе электродиализного разделения сульфата никеля и серной кислоты с исходными сульфокатионитовыми мембранами при низких значениях напряжения наблюдается селективный перенос сульфата никеля. Однако с увеличением рабочего напряжения происходит сначала полная потеря селективности ($P^*(H^+/Ni^{2+}) = 1$) при 1,5 В на парную камеру (рисунок 38), а затем увеличение селективного переноса кислоты с выходом значения $P^*(H^+/Ni^{2+})$ на плато в сверхпредельном токовом режиме. При этом также как и в случае с разделением соляной кислоты и хлорида кальция экспериментальное значение $P^*(H^+/Ni^{2+})_{lim}$ ниже теоретического равного 8,65. Этот эффект также объясняется «утечкой» катионов водорода из КК через анионообменную мембрану. При этом эффективное число переноса катионов водорода через катионообменную мембрану будет ниже фактического и соответственно экспериментальное предельное значение $P^*(H^+/K_2)_{lim}$ меньше расчетного.

На рисунок 39 приведены выходы по току по катионам водорода и никеля в процессе электродиализа раствора серной кислоты и сульфата никеля с использованием модифицированных катионообменных мембран МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ.

Поверхностное модифицирование катионообменных мембран слоем ПАНИ позволило снизить выход по току двухзарядных ионов никеля за счет их электростатического отталкивания от положительно заряженных азотсодержащих центров ПАНИ. При этом закономерно увеличился выход по току катионов водорода (рисунок 39). Во всей области изученных напряжений выход по току по ионам никеля остается существенно ниже по сравнению с выходом по току по ионам водорода в отличие от результатов, полученных с исходными мембранами.

В случае модифицированной гетерогенной мембраны МК-40/ПАНИ выход по току по катионам никеля во всей исследованной области напряжений находится в диапазоне 0,16-0,23, что соответствует значениям для исходной мембраны МК-40 в области значений напряжения больше 4 В на парную камеру. В целом модифицирование поверхности гетерогенной мембраны МК-40 полианилином позволяет снизить выход по току ионов никеля в 2,5-1,2 раза, что недостаточно для разделения этих электролитов. Подтверждением этого является значение коэффициента $P^*(H^+/Ni^{2+})$ (рисунок 40), которое уменьшается от 2,79 до 2,13 в исследованной области напряжений.



1 – выходы по току по катионам Ni^{2+} ; 2 – выход по току по катионам H^+ ; 3 – суммарный выход по току по Ni^{2+} и H^+ ;

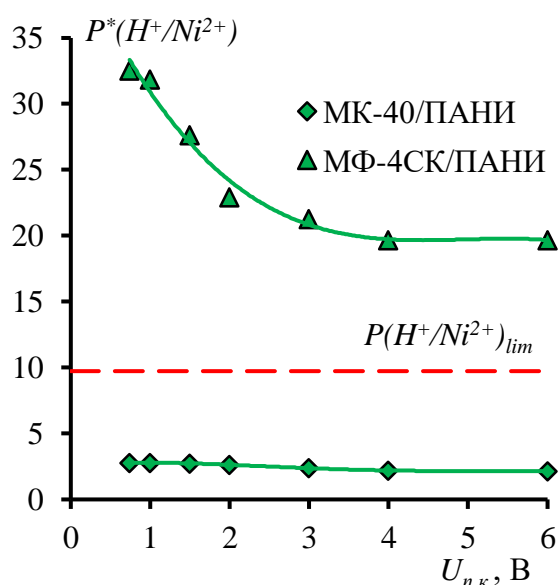
а – данные, полученные с использованием мембран МК-40/ПАНИ;

б – данные, полученные с использованием мембран МФ-4СК/ПАНИ

Рисунок 39 – Зависимость выхода по току от напряжения на парной камере электродиализного аппарата в процессе электродиализного разделения с использованием мембран, модифицированных ПАНИ

При электродиализном разделении с использованием гомогенной модифицированной мембраны выход по току катионов никеля, по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК, снижается в 15-5 раз в зависимости от приложенного напряжения, максимальное его значение составляет 0,06

(рисунок 37). В тоже время выход по току ионов водорода при применении модифицированной мембраны возрастет в среднем на 60 % и находится в диапазоне 0,51-0,64. Наибольшее разделение катионов Ni^{2+} и H^+ с использованием гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ достигается при минимальном напряжении 0,74 В, где значение $P^*(H^+/Ni^{2+})$ составляет 32,5. По мере увеличения рабочего напряжения коэффициент специфической селективной проницаемости уменьшается и имеет значение около 20 при 3-6 В. Таким образом, использование мембраны МФ-4СК/ПАНИ, позволяет обеспечить селективный перенос ионов водорода во всем диапазоне рабочих напряжений.

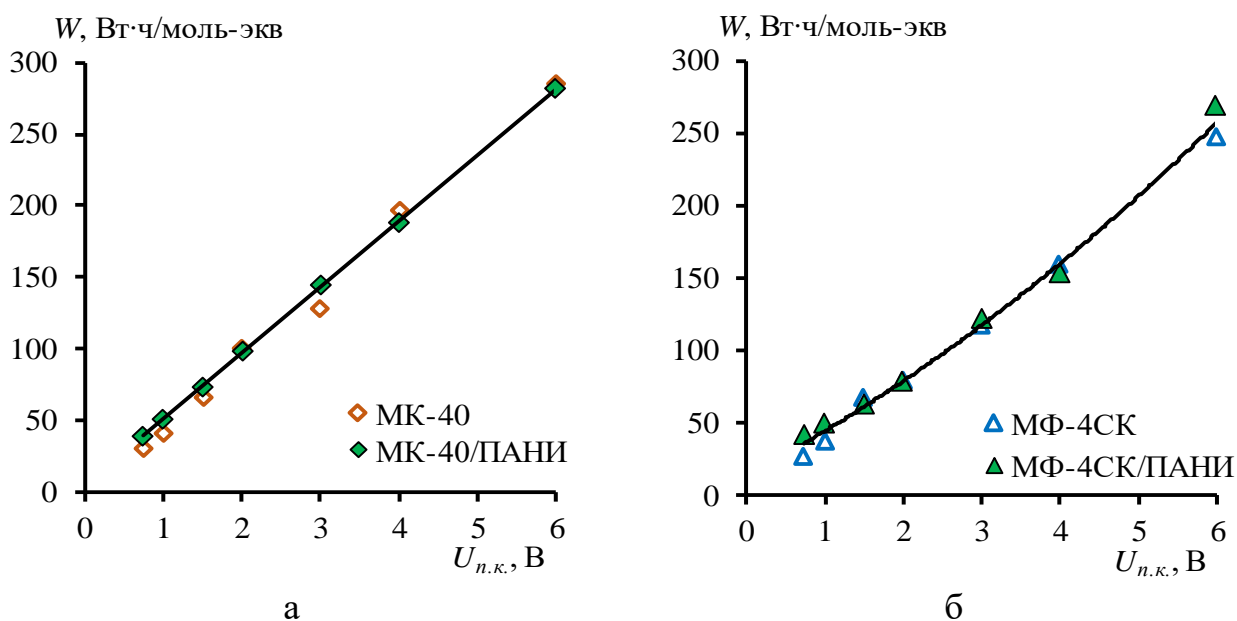


1 – данные полученные с мембранами МК-40/ПАНИ;

2 – данные полученные с мембранами МФ-4СК/ПАНИ

Рисунок 40 – Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости от напряжения на парной камере электродиализатора с модифицированными мембранами

На рисунок 41 представлены затраты электроэнергии при проведении электродиализного разделения с исходными и модифицированными мембранами. Анализ данных показывает, что, несмотря на нанесение барьерного слоя ПАНИ, как и в случае разделения соляной кислоты и хлорида кальция, энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества для модифицированных мембран не увеличились по сравнению с исходными.



а – данные для гетерогенных мембран; б – данные для гомогенных мембран
 Рисунок 41 – Энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества в процессе электродиализного разделения серной кислоты и сульфата никеля

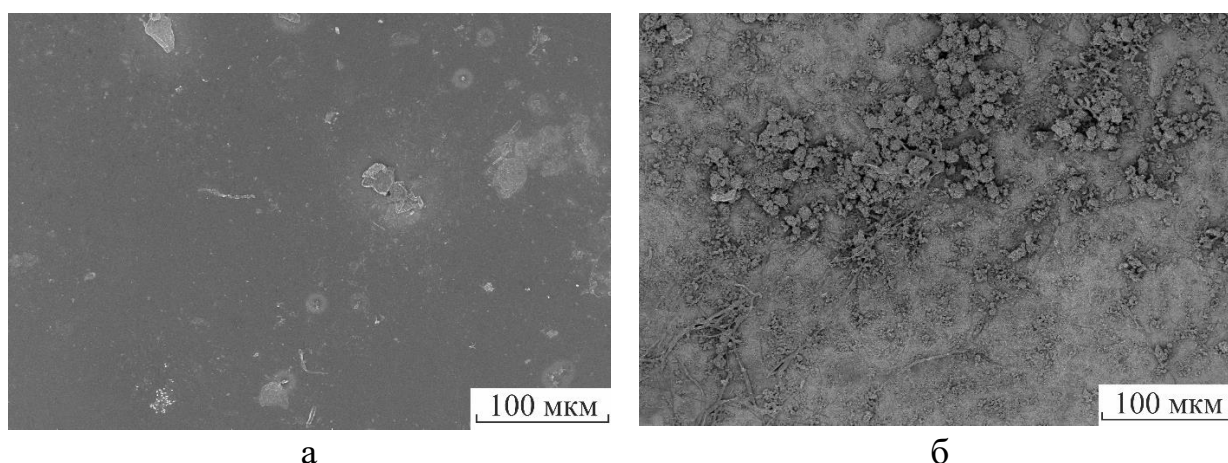
Таким образом, поверхностное модифицирование ПАНИ катионообменных мембран, позволяет снизить перенос двухзарядных катионов при электродиализном разделении кислоты и ее соли. При этом наибольший эффект достигается при использовании модифицированных гомогенных мембран.

4.3 Особенности переноса ионов через гетерогенные и гомогенные мембраны, модифицированные ПАНИ

Сравнение коэффициентов специфической селективной проницаемости мембран МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ показывает, что гомогенные модифицированные мембраны обладают большей селективностью к переносу однозарядных катионов по сравнению с гетерогенными модифицированными мембранами (рисунки 35 и 40). Причина разной степени влияния модификатора на свойства ионообменных мембран заключается в различии их микроструктур.

Ионообменные мембраны не являются типичными пористыми телами [179]. Система полостей и каналов в фазе ионообменной мембраны, через которую происходит перенос ионов и молекул растворителя, формируется в результате ее набухания в растворителе [180]. При этом вместе с микро- и мезопорами возникают макропоры. Согласно рекомендациям ИЮПАК, микропоры имеют диаметр до 2 нм, мезопоры – от 2 до 50 нм и макропоры имеют размеры свыше 50 нм [181]. По данным метода эталонной контактной порометрии в структуре гомогенных мембран присутствуют поры с эффективным радиусом до 250 нм, в то время как в гетерогенных мембранах обнаружены макропоры с эффективным радиусом до 1000 нм [179, 182].

Поверхность гомогенной мембраны довольно однородная (рисунки 42 а). Имеющиеся в структуре перфторированной мембраны кристаллиты размером около 4 нм [183] не препятствуют полимеризации анилина. В результате модифицирования полианилин образуется на всей поверхности мембраны. На изображении сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) хорошо видно, что вся модифицированная поверхность мембраны покрыта глобулами размерами 4-6 мкм и нитевидными образованиями ПАНИ толщиной 0,7-2 мкм (рисунок 42 б) [184].



а – МФ-4СК; б – МФ-4СК/ПАНИ

Рисунок 42 - Изображение поверхности исходной мембраны МФ-4СК и модифицированной поверхности композита МФ-4СК/ПАНИ [184]

В процессе электродиализа двухзарядные катионы будут отталкиваться положительно заряженным слоем ПАНИ, в то время как однозарядные катионы будут проходить через него. Таким образом, происходит разделение одно- и двухзарядных катионов. В случае если в качестве однозарядного катиона выступает катион водорода, можно предположить еще один механизм переноса. Известно, что на биполярных контактах между положительно заряженными азотсодержащими центрами ПАНИ и сульфогруппами мембраны происходит каталитическая диссоциация воды. В случае исходных мембран МФ-4СК каталитическая диссоциация наблюдается при переходе электромембранной системы в сверхпередельное состояние, что соответствует падению напряжения на мембране более 1,2-1,3 В [185]. Однако для модифицированной мембраны диссоциация воды начинается при более низких значениях падения напряжения на мембране [185]. Это связано с обеднением внутренней границы между более плотным слоем ПАНИ и материалом базовой мембраны, что приводит к наступлению «псевдопредельного» состояния. На вольтамперной характеристике поверхностно модифицированной мембраны это отражается формированием 2-х экстремумов. Первый, соответствующий «псевдопредельному» состоянию появляется при малых значениях падения напряжения на мембране (до 0,05 В) и второй, соответствующий наступлению сверхпередельного состояния на внешней границе мембрана/раствор электролита [186, 187]. При этом катионы водорода будут переноситься в камеру концентрирования. Анионы гидроксила будут переноситься по направлению к аноду и рекомбинировать с катионами водорода в диффузионном слое (рисунок 43).

Поскольку скорость реакции диссоциации воды на границах биполярных контактов очень высокая, можно предположить, что вклад этого механизма в общий перенос протонов через мембрану будет значительным. При наступлении сверхпредельного состояния на внешней границе

мембрана/раствор происходит еще большее увеличение интенсивности диссоциации молекул воды и появление катионов водорода. Наличие дополнительного потока водорода приводит к тому, что экспериментальное значение коэффициента специфической селективной проницаемости при разделении H^+/Ca^{2+} (рисунок 35 б) и H^+/Ni^{2+} (рисунок 40) с использованием мембраны МФ-4СК/ПАНИ больше значения рассчитанного по формуле 10, при которой рассматривается только конкурентный перенос катионов в примембранном диффузионном слое и не учитывается возможность образования катионов водорода непосредственно внутри ионообменной мембраны. В то время как при разделении ионов Na^+ и Ca^{2+} экспериментальное значение коэффициента специфической селективной проницаемости с использованием мембраны МФ-4СК/ПАНИ стремится к теоретическому пределу (рисунок 35 а).

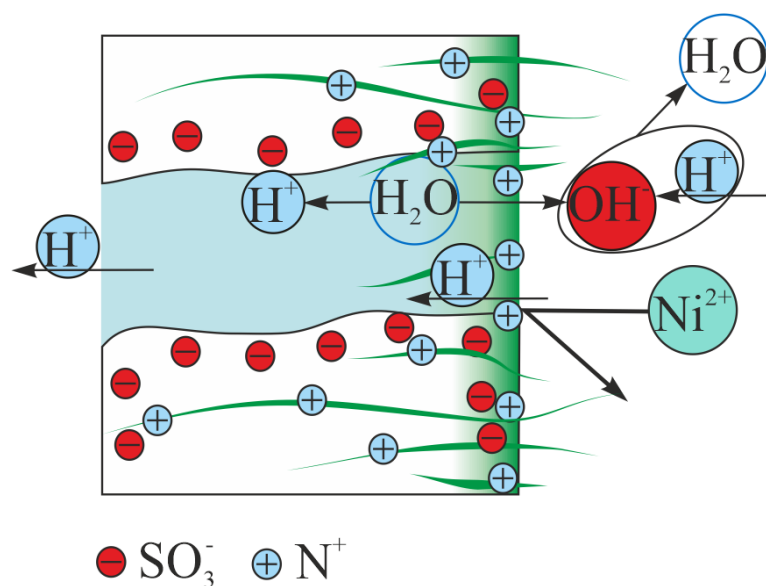
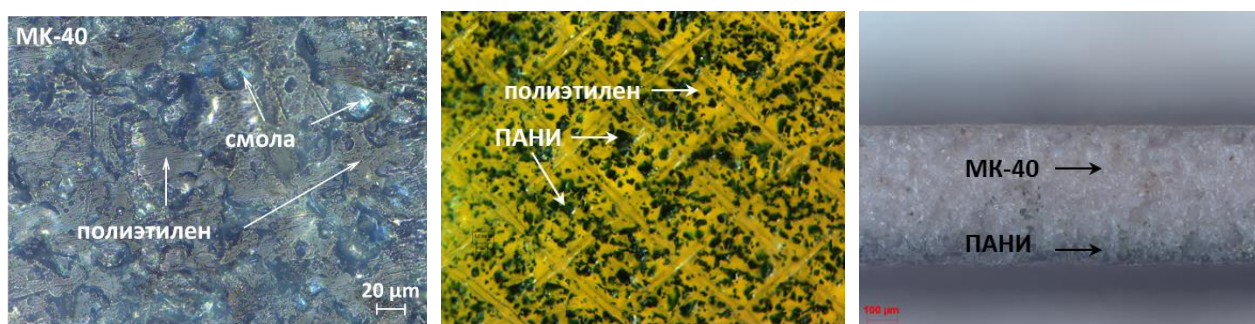


Рисунок 43 - Схема переноса катионов водорода и никеля через поверхностно модифицированную мембрану МФ-4СК/ПАНИ. Зеленым цветом обозначен ПАНИ

Поверхность гетерогенной мембраны состоит из чередующихся проводящих участков, которые представляют собой частицы катионообменной смолы и непроводящего полиэтилена. Зерно ионообменной смолы в процессе набухания довольно сильно увеличивается в размерах.

Полиэтилен, который окружает зерно ионообменной смолы, не поглощает воду и не изменяет свои размеры. В результате в месте стыка полиэтилена и зерна ионообменной смолы при набухании образуются крупные дефекты. Эти дефекты хорошо видны на СЭМ изображениях поверхности набухших, а затем высушенных мембран [188, 189]. Размеры выходов зерен катионообменной смолы на поверхность колеблются в довольно широком диапазоне от 5 до 30 мкм и расстояние между ними не превышает 50 мкм. Такие размеры неоднородностей на поверхности гетерогенной мембраны существенно превышают имеющиеся на поверхности гомогенной мембраны. При этом большая часть поверхности гетерогенной мембраны представляет собой полиэтилен (рисунок 44 а).



а – МК-40 [184]; б – модифицированная поверхность МК-40/ПАНИ;
в – срез МК-40/ПАНИ

Рисунок 44 – Изображение мембраны МК-40 и МК-40/ПАНИ [184]

Доля проводящей поверхности набухшей мембраны МК-40 составляет около 0,2 [188, 190–192]. Аналогичным образом образуются крупные полости и в объеме мембраны вокруг зерен ионообменной смолы. В целом сеть таких крупных пор формирует часть каналов с неселективным переносом в мембране [179].

ПАНИ образуется на зернах катионообменной смолы и отсутствует на полиэтилене и армирующей сетке (рисунок 44 б, в) [184, 193]. Также, как и в случае МФ-4СК/ПАНИ имеется градиентное распределение модификатора от поверхности вглубь мембраны (рисунок 44 в). Однако в отличие от

МФ-4СК/ПАНИ на поверхности гетерогенной мембраны отсутствует плотный слой модификатора. Это приводит к тому, что транспорт ионов через макропоры будет идти аналогично исходной мембране и разделение одно- и двухзарядных ионов будет проходить только в селективных каналах непосредственно в катионообменной смоле (рисунок 45).

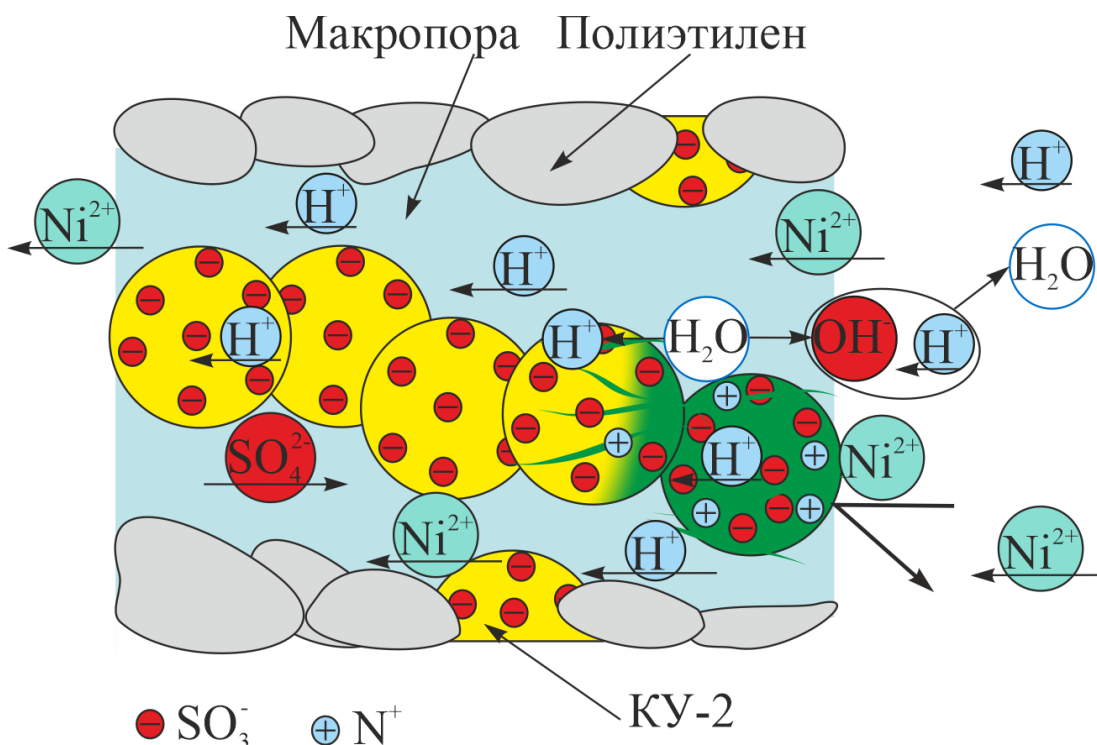


Рисунок 45 – Схема переноса катионов водорода и никеля через поверхность модифицированную мембрану МК-40/ПАНИ. Зеленым цветом обозначен ПАНИ

Подтверждением малого влияния ПАНИ на транспорт ионов в композите МК-40/ПАНИ является незначительное изменение формы и параметров вольтамперных кривых этих композитов по сравнению с исходными мембранами. На ВАХ МК-40/ПАНИ отсутствует «псевдопредельный» ток и практически нет асимметрии кривой в зависимости от ориентации мембраны к потоку противоионов [184].

Наличие в структуре гетерогенной мембраны каналов с неселективным переносом, а также отсутствие сплошного слоя ПАНИ на поверхности мембраны объясняет тот факт, что значения $P^*(K_1/K_2)$ для мембраны МК-40/ПАНИ значительно меньше соответствующих значений при

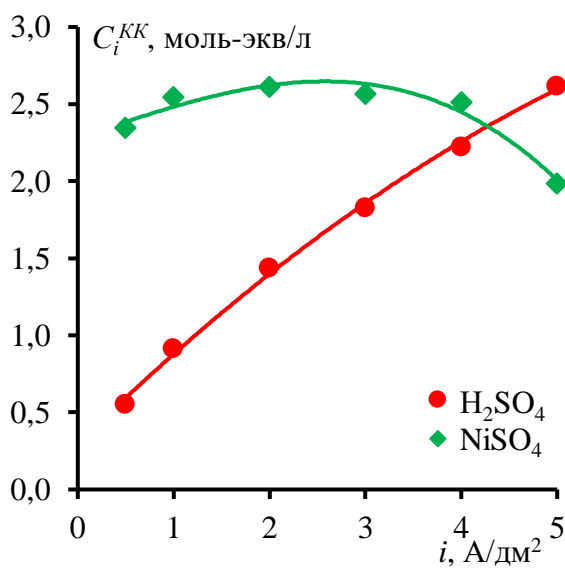
использовании мембраны МФ-4СК/ПАНИ (рисунки 35 и 40). По этой же причине селективность модифицированной мембраны МК-40/ПАНИ увеличивается незначительно по сравнению с исходной мембраной.

4.4 Предельное электродиализное концентрирование раствора сульфата никеля и серной кислоты

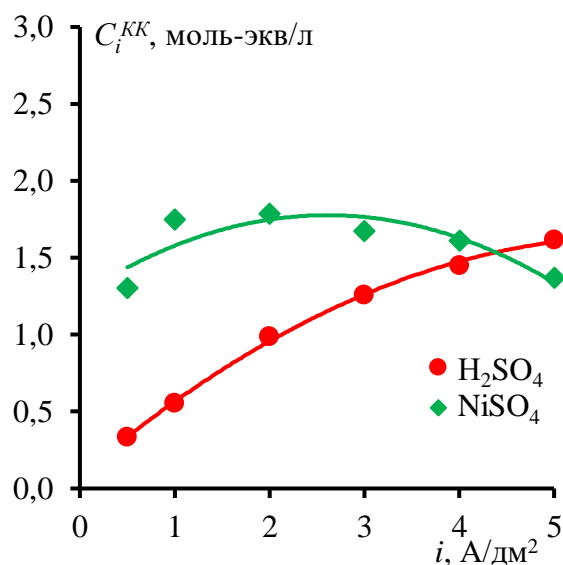
На рисунке 46 представлена зависимость содержания серной кислоты и сульфата никеля в концентрате, полученном в ходе предельного электродиализного концентрирования раствора смеси 0,1 моль-экв/л серной кислоты и 0,1 моль-экв/л сульфата никеля с использованием исходных мембран МК-40 и МФ-4СК от плотности приложенного тока. С применением гетерогенных мембран МК-40, удалось получить концентрат с суммарным содержанием H_2SO_4 и $NiSO_4$ 2,9-4,6 моль-экв/л в зависимости от i . Суммарное содержание веществ в КК получаемое с применением мембран МФ-4СК существенно ниже и находится в диапазоне 1,6-2,9 моль-экв/л. При этом как для случая с гетерогенными, так и для случая с гомогенными мембранами в основном в КК переносится сульфат никеля. Его концентрация в КК слабо зависит от плотности тока и среднее значение $C_{NiSO_4}^{KK}$ составляет 2,5 (при использовании МК-40) и 1,6 моль-экв/л (при использовании МФ-4СК). Содержание серной кислоты в КК зависит от плотности тока и увеличивается примерно в 5 раз при применении исходных мембран с увеличением значения i от 0,5 до 5 А/дм². При этом отношение концентрации сульфата никеля к серной кислоте в КК составляет 4,3-1,2 для случая с МК-40 и с 3,9-1,1 для случая с МФ-4СК в зависимости от плотности тока.

При этом как для случая с гетерогенными, так и для случая с гомогенными мембранами в основном в КК переносится сульфат никеля. Его концентрация в КК слабо зависит от плотности тока, и среднее значение $C_{NiSO_4}^{KK}$ составляет 2,5 при использовании МК-40 и 1,6 моль-экв/л при

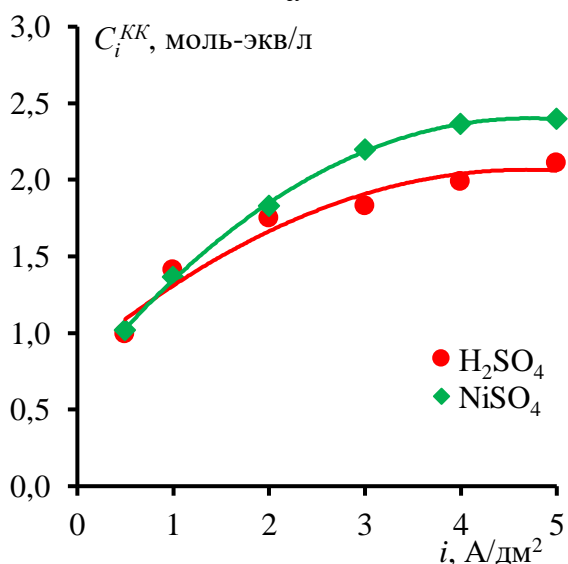
использовании мембраны МФ-4СК. Содержание серной кислоты в КК зависит от плотности приложенного тока и увеличивается примерно в 5 раз для обеих мембран с увеличением значения i от 0,5 до 5 А/дм². При этом отношение концентрации сульфата никеля к серной кислоте в КК составляет 4,3 – 1,2 для МК-40 (рисунке 46 а) и 3,9 – 1,1 для МФ-4СК (рисунок 46 б) в исследованном диапазоне плотностей токов.



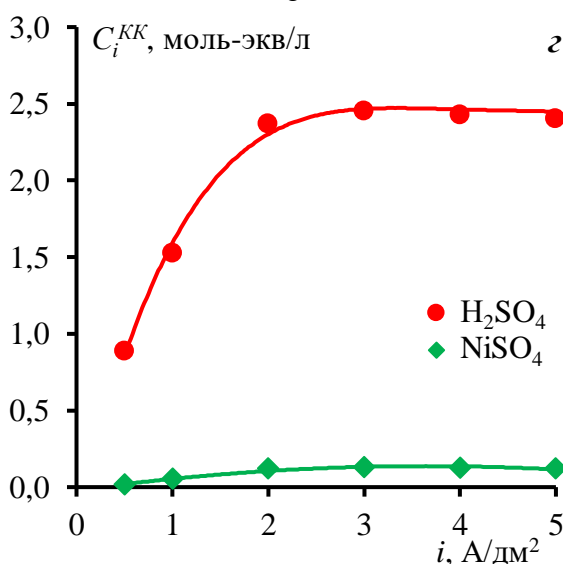
а



б



в



г

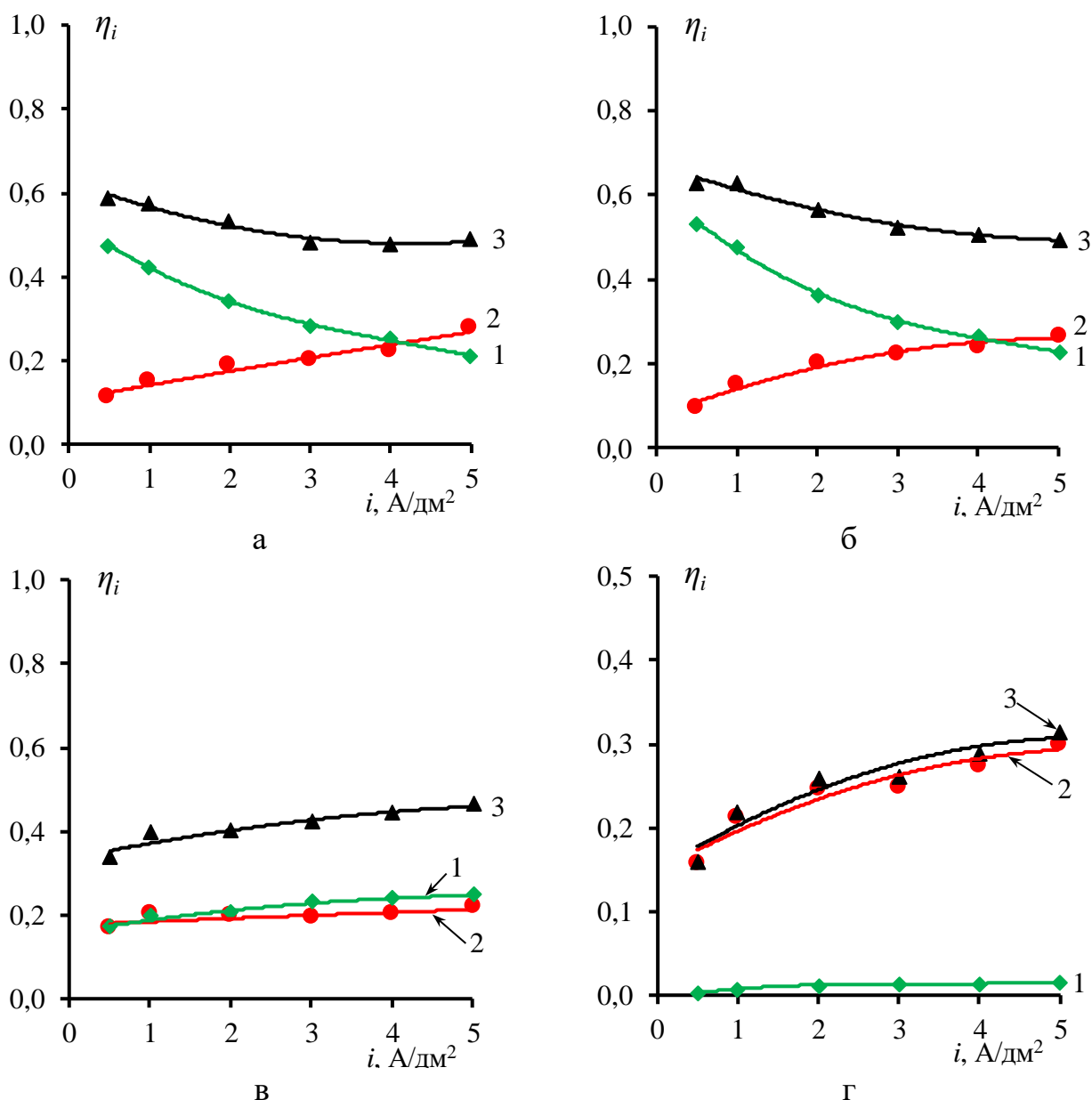
данные, полученные с использованием мембран: а – МК-40; б – МФ-4СК; в – МК-40/ПАНИ; г – МФ-4СК/ПАНИ

Рисунок 46 – Состав концентрата получаемого в процессе предельного электродиализного концентрирования 0,1 моль-экв/л H₂SO₄ и 0,1 моль-экв/л NiSO₄ с применением различных мембран

Применение в процессе предельного электродиализного концентрирования гомогенных мембран, поверхностно модифицированных слоем ПАНИ, позволяет увеличить содержание кислоты в получаемом концентрате в среднем в 2 раза по сравнению с концентрированием с применением исходных мембран (рисунок 46 г). При этом содержание сульфата никеля в КК снижается с 1,6 до 0,12 моль-экв/л. Для гетерогенных мембран МК-40/ПАНИ эффект увеличения концентрации кислоты и уменьшения концентрации сульфата никеля, по сравнению с исходной мембраной, наблюдается только при низких плотностях тока.

На основании данных о значениях концентраций веществ были рассчитаны выходы по току по серной кислоте и сульфату никеля для исходных и модифицированных мембран в процессе электродиализного концентрирования (рисунок 47). Величины η_{NiSO_4} и $\eta_{H_2SO_4}$ при использовании исходных мембран МК-40 и МФ-4СК имеют близкие значения. При этом в случае мембраны МФ-4СК концентрация веществ, получаемая в КК ниже в 1,5 раза по сравнению с МК-40. Это может быть обусловлено более высокими значениями диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК по сравнению с МК-40, что приводит к большему потоку обратной диффузии электролитов из КК в КО. Кроме того, возможен и более значительный поток воды в КК в случае гомогенных мембран.

Величины η_{NiSO_4} для обеих исходных мембран уменьшаются с ростом плотности тока. При этом при плотности тока до 3 А/дм² наблюдается преимущественный перенос в КК сульфата никеля, при $i = 4$ А/дм² значения η_{NiSO_4} и $\eta_{H_2SO_4}$ становятся одинаковыми, а дальнейшее увеличение плотности тока приводит к некоторому увеличению $\eta_{H_2SO_4}$ по сравнению с η_{NiSO_4} , которое не превышает 15 % (рисунок 47 а, б).



1 – выходы по току по NiSO₄; 2 – выход по току по H₂SO₄;
 3 – суммарный выход по току по сульфату никеля и серной кислоте;
 данные, полученные с использованием мембран: а – МК-40; б – МФ-4СК;
 в – МК-40/ПАНИ; г – МФ-4СК/ПАНИ

Рисунок 47 – Зависимости выходов по току от плотности приложенного тока в процессе предельного электродиализного концентрирования, с использованием различных мембран

Сравнение выходов по току по серной кислоте для модифицированных (рисунок 47 в, г) и исходных (рисунок 47 а, б) мембран показывает, что наблюдается уменьшение величины $\eta_{H_2SO_4}$ во всем диапазоне плотностей тока, что должно приводить к возрастанию энергозатрат. При этом $\eta_{H_2SO_4}$ для

мембраны МК-40/ПАНИ практически не зависит от плотности тока, в то время как для МФ-4СК/ПАНИ наблюдается увеличение значения $\eta_{H_2SO_4}$ в 1,5 раза (рисунок 47 в, г). Величина η_{NiSO_4} уменьшается в среднем в 1,5 раза для мембраны МК-40/ПАНИ и в 58 раз для МФ-4СК/ПАНИ по сравнению с соответствующими значениями для исходных мембран. Это приводит к тому, что суммарный выход по току в случае МФ-4СК/ПАНИ определяется выходом по току по серной кислоте, в то время как сульфат никеля практически не переносится в КК.

Поток воды в случае концентрирования с использованием гомогенной мембраны МФ-4СК (рисунок 48) в 1,6 раз больше, чем при использовании гетерогенных мембран, что согласуется с результатами независимых исследований переноса молекул воды [157].

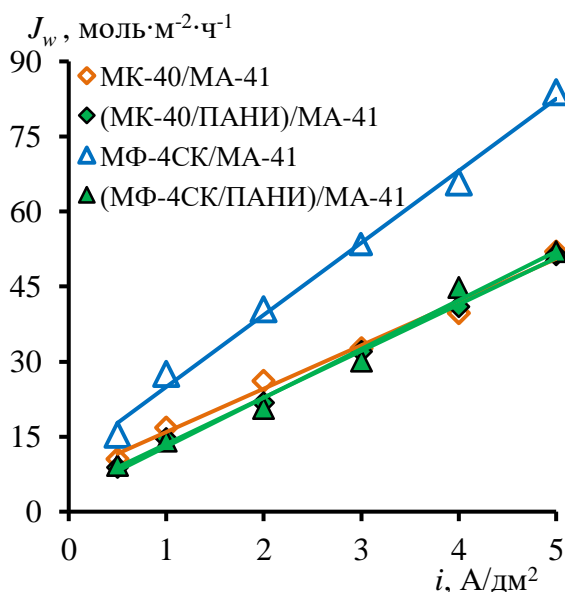
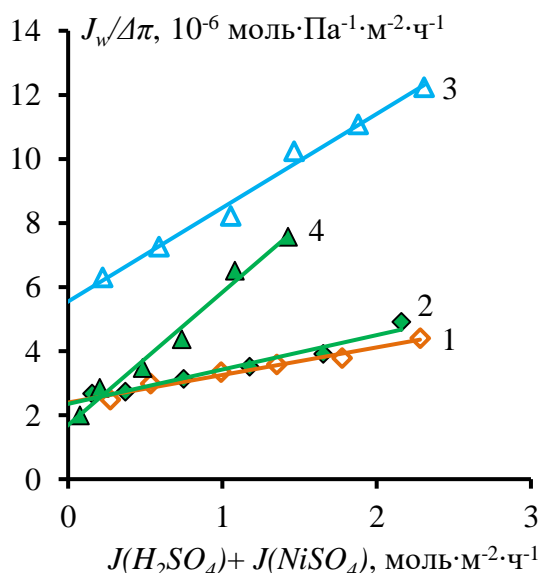


Рисунок 48 – Плотность потока воды при электродиализном концентрировании

Оценим вклад осмотического и электроосмотического механизмов в перенос молекул воды в КК. Общий поток воды в КК складывается из осмотического и электроосмотического потоков через катионообменную и анионообменную мембрану. Электроосмотический поток воды будет равен нулю, а перенос молекул воды в КК будет осуществляться за счет осмоса.

Значение коэффициента осмотической проницаемости можно найти построив зависимость $J_w/\Delta\pi$ от $J(H_2SO_4)+J(NiSO_4)$, как показывает рисунок 49 она имеет линейный характер. Эта прямая при ее экстраполяции будет отсекают на оси $J_w/\Delta\pi$ значение P_{os} при $J(H_2SO_4)+J(NiSO_4)=0$.



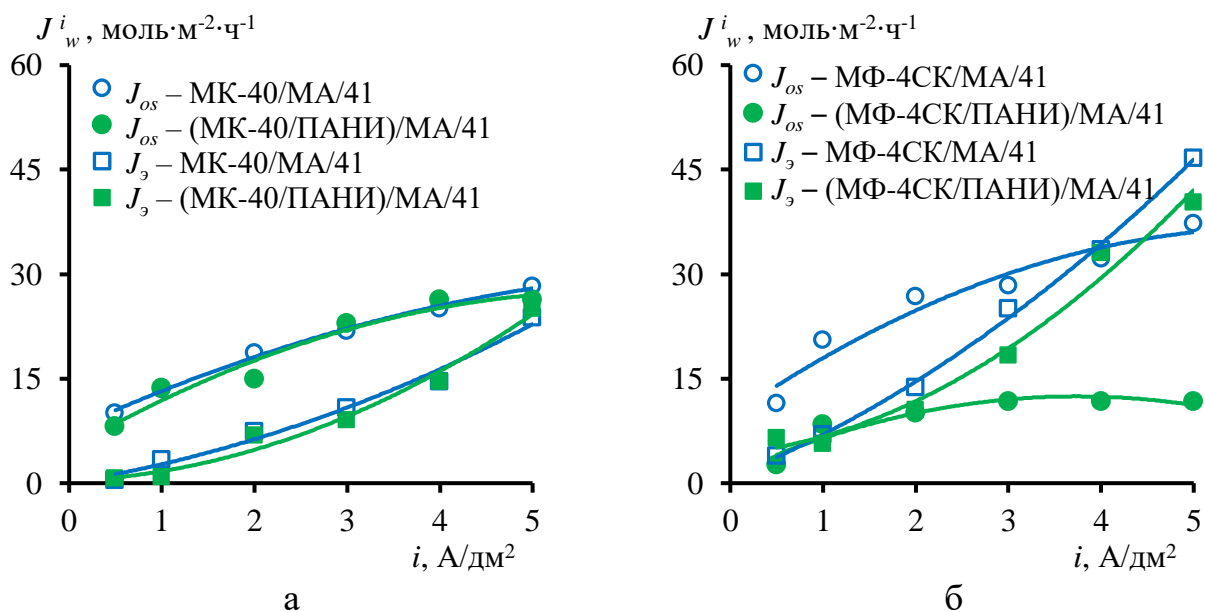
1 – МК-40/МА-41; 2 – (МК-40/ПАНИ)/МА-41; 3 – МФ-4СК/МА-41;
4 – (МФ-4СК/ПАНИ)/МА-41

Рисунок 49 – Зависимость значения $J_w/\Delta\pi$ от суммарной плотности потока серной кислоты и сульфата никеля

Значения эффективного коэффициента осмотической проницаемости мембранной пары представлены в таблице 7. Таким образом, подставив эти значения в формулу 31 рассчитаем осмотический поток воды, электроосмотический поток рассчитывается как разность общего и осмотического потока воды (рисунок 50).

Таблица 7 – Результаты расчета эффективного коэффициента осмотической проницаемости для различных мембранных пар

Мембранная пара	МК-40/МА-41	(МК-40/ПАНИ)/МА-41	МФ-4СК/МА-41	(МФ 4СК/ПАНИ)/МА-41
$P_{os}, 10^{-6}$ моль·Па ⁻¹ ·м ⁻² ·ч ⁻¹	2,39±0,16	2,51±0,12	5,43±0,25	1,71±0,09



а – данные для гетерогенных мембран; б – данные для гомогенных мембран

Рисунок 50 – Значения осмотического и электроосмотического потока в процессе предельного электродиализного концентрирования

Обнаружено, что для гетерогенных ионообменных мембран осмотический поток воды при плотности тока 0,5 A/dm² в 24 раза больше чем электроосмотический (рисунок 50 а), это объясняется тем, что низким значениям плотности электрического тока соответствуют низкие значения плотности потока серной кислоты и сульфата никеля, которые переносят воду в составе сольватных оболочек. С ростом тока, происходит увеличение плотности потока серной кислоты и сульфата никеля и наблюдается увеличение роли электроосмотического переноса. Осмотический поток воды также возрастает, так как с ростом тока происходит увеличение концентрации веществ и осмотического давления в КК. Модифицирование гетерогенных катионообменных мембран ПАНИ практически не влияет на перенос воды. Значение эффективного коэффициента осмотической проницаемости исходных и модифицированных гетерогенных мембран с учетом погрешности имеет одно и то же значение (таблица 7). Электроосмотический поток воды при использовании исходных и модифицированных мембран также имеет близкое значение. При использовании модифицированных мембран МК-40/ПАНИ происходит

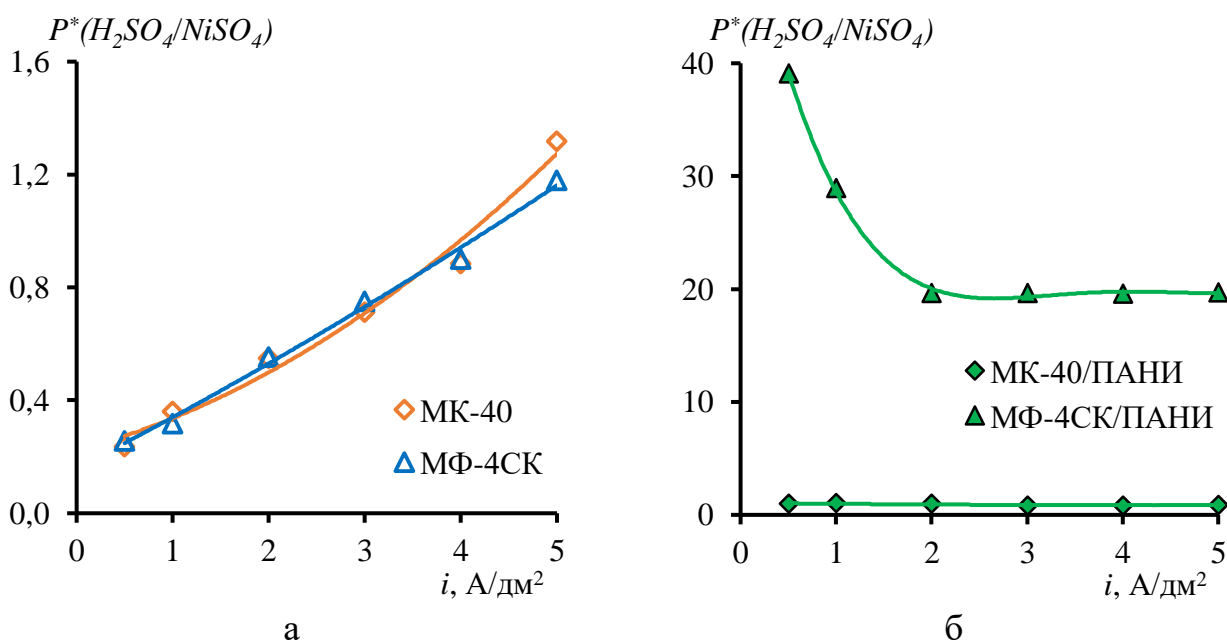
уменьшение выхода по току сульфата никеля при плотностях тока 0,5-2 А/дм² в 2,8-1,67 раз, одновременно с этим происходит рост выхода по току серной кислоты в 1,5-1,1 раз. Вероятно, увеличение переноса воды совместно с серной кислотой компенсирует уменьшение переноса молекул Н₂О с сульфатом никеля и значение J_3 для исходных и модифицированных гетерогенных мембран имеет одно и тоже значение.

Модифицирование гомогенных мембран ПАНИ приводит к снижению потока растворителя в 1,74 раза (рисунок 48). Коэффициент осмотической проницаемости уменьшается при этом на 68 % (таблица 7), так как концентрация веществ и соответственно осмотическое давление в КК уменьшается за счет удержания двухзарядных катионов никеля слоем ПАНИ и снижения потока NiSO₄ (рисунок 47 г). Электроосмотический поток модифицированных гомогенных мембран при этом уменьшается в среднем на 20 % (рисунок 50 б).

Для оценки эффективности разделения был рассчитан коэффициент специфической селективной проницаемости для каждой мембраны (рисунок 51). Анализ данных показывает, что использование коммерческих мембран МК-40 и МФ-4СК позволяет получить в КК преимущественно раствор сульфата никеля при низких плотностях тока (до 3 А/дм²). Однако с ростом плотности тока коэффициент специфической селективной проницаемости возрастает симбатно изменению выходам по току, и при плотности тока 4 А/дм² происходит изменение соотношения компонентов в растворе КК.

Модифицирование катионообменных мембран положительно заряженным слоем ПАНИ позволяет задержать двухзарядный катион никеля и увеличить значение $P^*(H_2SO_4/NiSO_4)$ (рисунок 51). Более глубокое разделение компонентов смеси достигается в случае использования гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ, где коэффициент специфической селективной проницаемости составляет 39 – 19 в зависимости от плотности

тока. При применении мембраны МК-40/ПАНИ значение $P^*(H_2SO_4/NiSO_4)$ находится в диапазоне 1,03 – 0,83, а суммарная концентрация веществ в КК составляет 2,0 – 4,5 моль-экв/л. Таким образом, использование гетерогенных модифицированных мембран позволяет сконцентрировать исходный раствор в соотношении $C_{H_2SO_4}^{KK} / C_{NiSO_4}^{KK} \approx 1$ во всем диапазоне плотностей тока.



а
б
данные для: а – исходных мембран; б – модифицированных мембран
Рисунок 51 – Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости процесса предельного электродиализного концентрирования с применением исходных и модифицированных мембран от плотности приложенного тока

Для процесса электродиализного концентрирования были рассчитаны энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества (таблица 8).

Модифицирование обоих типов катионообменных мембран ПАНИ приводит к увеличению энергозатрат, однако более существенно этот эффект проявляется в случае гомогенной мембраны МФ-4СК. Это связано в том числе с более существенным уменьшением удельной электропроводности гомогенных мембран в результате их модифицирования.

Таблица 8 – Значения энергозатрат (W , Вт·ч/моль-экв) и степени концентрирования (Y_i) в процессе электродиализного концентрирования для исходных и модифицированных мембран

Мембрана	i , А/дм ²	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	
МК-40	W	34	46	70	97	125	344	
	Y_i	H ₂ SO ₄	5,5	9,2	14,4	18,3	22,2	26,2
		NiSO ₄	23,5	25,5	26,2	25,7	25,1	19,9
МК-40/ПАНИ	W	59	80	127	161	179	227	
	Y_i	H ₂ SO ₄	9,9	14,1	17,5	18,3	19,9	21,1
		NiSO ₄	10,2	13,7	18,3	22,0	23,6	24,0
МФ-4СК	W	39	41	67	99	154	246	
	Y_i	H ₂ SO ₄	3,3	5,5	9,9	12,6	14,5	16,2
		NiSO ₄	13,0	17,5	17,9	16,8	16,1	13,7
МФ-4СК/ПАНИ	W	124	125	178	507	662	799	
	Y_i	H ₂ SO ₄	8,8	15,2	23,7	24,5	24,2	24,0
		NiSO ₄	0,2	0,5	1,2	1,3	1,2	1,2

Сопоставление величин энергозатрат и достигаемых в процессе электродиализа концентраций серной кислоты и сульфата никеля позволяет определить оптимальный режим проведения процесса: 2 А/дм² с в случае мембран МФ-4СК/ПАНИ, при котором энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества равны 178 Вт·ч/моль-экв. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к существенному увеличению энергозатрат, при этом содержание серной кислоты в КК и величина $\eta_{H_2SO_4}$ практически не изменяется (рисунки 46 г и 47 б).

Таким образом, на основании проведенного исследования по предельному концентрированию с различными мембранами можно сделать вывод о том, что применение исходных мембран МК-40 и мембран МК-40/ПАНИ позволяет эффективно сконцентрировать раствор, содержащий сульфат никеля и серную кислоту (степень концентрирования Y до 46). При этом при использовании мембран МК-40 при плотностях тока до 4 А/дм²

преимущественно переносится сульфат никеля. Применение мембран МК-40/ПАНИ позволяет получить концентрат с примерно равным содержанием серной кислоты и сульфата никеля во всем диапазоне исследуемых плотностей тока, что может иметь практическое применение. Использование мембран МФ-4СК, позволяет сконцентрировать исходный раствор в 30 раз с наименьшими энергозатратами. Ограничением в использовании данных мембран, является высокий поток растворителя, который приводит к разбавлению концентрата. Применение гомогенных модифицированных мембран МФ-4СК/ПАНИ позволят с высокой эффективностью извлечь из смеси кислоту ($C_{H_2SO_4}^{KK} / C_{NiSO_4}^{KK} = 20,8$), с одновременным ее концентрированием (с 0,1 до 2,5 моль-экв/л).

4.5 Разделение высококонцентрированных тернарных растворов электролитов с гетерогенными мембранами, модифицированными ПАНИ

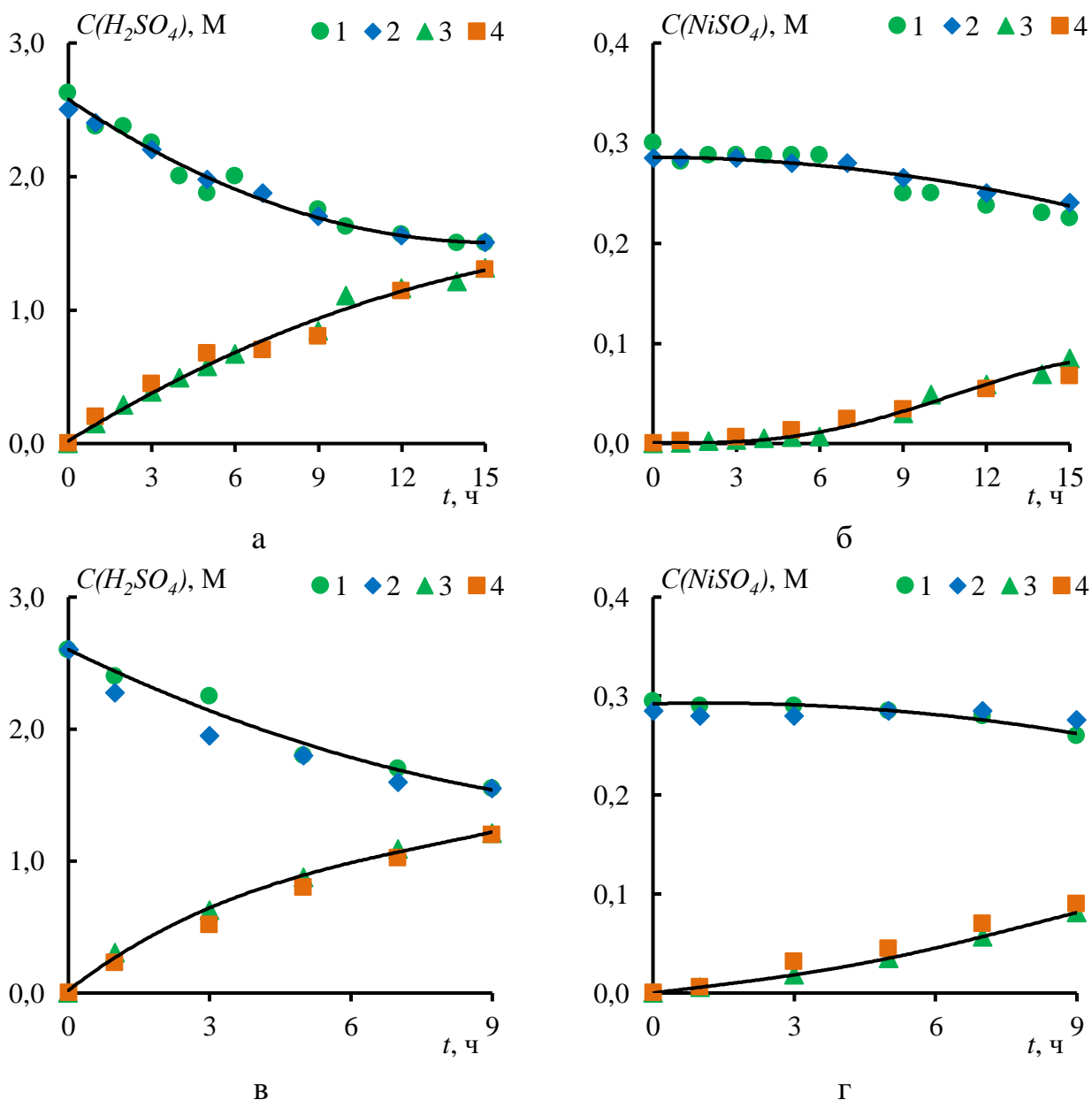
Разделение компонентов растворов электролитов имеет большую практическую значимость: водоподготовка, разделение ионов в ионной хроматографии, добыча полезных ископаемых из геотермальных вод и соленых озер и т. д. В настоящее время особо остро стоит проблема утилизации отработанных технологических растворов, содержащих кислоты и соли тяжелых металлов. Технологические растворы в основном имеют высокую концентрацию.

Катионообменные мембраны, поверхностно модифицированные слоем ПАНИ, хорошо зарекомендовали себя при электродиализном разделении, а также при селективном концентрировании смешанных растворов. Наилучший результат по разделению кислот и их солей показали гомогенные модифицированные мембраны, однако исходная мембрана МФ-4СК, на основе которой была изготовлена модифицированная мембрана, имеет

высокую стоимость, поэтому использование мембраны МФ-4СК/ПАНИ в электродиализных аппаратах для переработки отработанных технологических растворов не целесообразно. Данные мембраны могут найти применение для разделения одно- и многозарядных катионов в тех областях, где их использование более рационально, например, в мембранных сенсорах, топливных элементах, для аналитических целей и т.д.

Поверхностное модифицирование электродиализной гетерогенной мембраны МК-40 слоем ПАНИ увеличивает селективность данной мембраны к однозарядным катионам, при электродиализном разделении растворов кислот и их солей с низкой концентрацией (раздел 4.1 и 4.2). Была выполнена попытка использовать эти мембраны при электродиализном разделении высококонцентрированного смешанного раствора, моделирующего раствор-отход ванны рафинирования меди, содержащий 2,5 М H_2SO_4 и 0,29 М $NiSO_4$. На рисунке 52 представлены кинетические кривые изменения концентрации серной кислоты и сульфата никеля при использовании исходных и модифицированных гомогенных катионообменных мембран, при $U_{н.к} = 0,76$ и 1,24 В. Анализ данных рисунка 52 показывает, что изменение концентрации компонентов раствора с использованием исходных и модифицированных мембран ложатся на одну прямую. В высококонцентрированных растворах слой ПАНИ, нанесенный на поверхность катионообменной мембраны, не способен обеспечить селективность. Как уже отмечалось ранее гетерогенная ионообменная мембрана в своей структуре имеет достаточно крупные поры >1000 нм [179, 194]. Часть пор образуют сеть каналов с неселективным переносом ионов. Полианилин образуется на участках катионообменного материала, в то время как пространство крупных пор мембраны остаются не покрытыми. Таким образом, макропоры, имеющиеся в исходной мембране, сохраняются и на модифицированном образце. По всей видимости, основной перенос ионов в высококонцентрированных растворах осуществляется по каналам, которые образуют крупные поры, в то время как в

низкоконцентрированных растворах покрытие катионообменных участков ПАНИ позволило снизить перенос двухзарядных ионов.



данные для: а, б – 0,76 В; в, г – 1,24 В;

а, в – серной кислоты; б, г – сульфата никеля;

1 – КО с мембраной МК-40; 2 – КО с мембраной МК-40/ПАНИ;

3 – КК с мембраной МК-40; 4 – КК с мембраной МК-40/ПАНИ

Рисунок 52 – Изменение концентрации веществ в процессе электродиализного разделения смешанного раствора 0,29 М сульфата никеля и 2,5 М серной кислоты при различных напряжениях на парной камере

Рассчитанное среднее значение коэффициента специфической селективной проницаемости составляет 2,11 для 0,76 В и 2,06 для 1,24 В. При

этом при извлечении из исходного раствора 45 % серной кислоты в КО переносится около 23 и 28 % сульфата никеля, соответственно при 0,76 и 1,24 В. Эти результаты свидетельствуют о низкой эффективности процесса электродиализного разделения высококонцентрированного раствора.

Таким образом, методом электродиализа с гетерогенными мембранами, модифицированными ПАНИ не удастся с высокой эффективностью произвести разделение высококонцентрированных растворов. Решения этой задачи необходимо осуществлять с применением других методов, перспективным является метод диффузионного диализа с анионообменной мембраной.

5 Исследование селективного извлечения кислоты из смешанного раствора методом диализа с одновременным электродиализным концентрированием

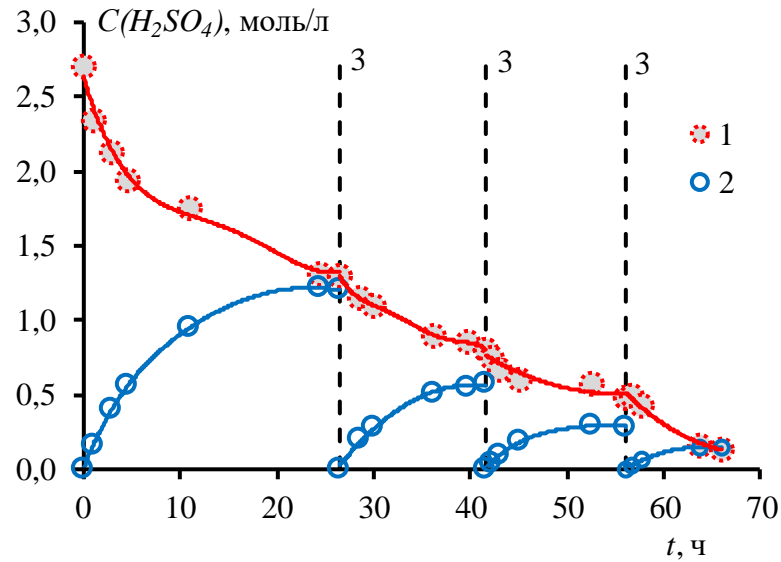
Разделение смешанных растворов электролитов возможно осуществлять не только методом электродиализа с использованием мембран, обладающих специфической селективностью, но и применяя другие мембранные методы. Перспективным методом для переработки смешанных растворов кислот и их солей является метод диффузионного диализа с анионообменной мембраной, в процессе которого происходит селективное извлечение из смешанного раствора кислоты, в то время как другие ионы, находящиеся в растворе, остаются в нем.

5.1 Исследование разделения смешанного раствора кислоты и ее соли методом диализа с анионообменной мембраной

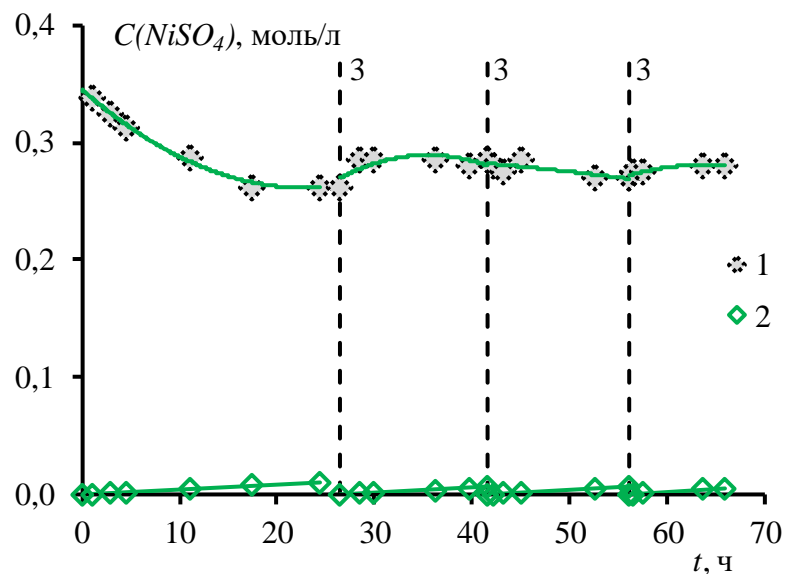
Движущей силой процесса диализа является градиент концентрации растворенного вещества по обе стороны мембраны. Было выполнено диализное разделение раствора 2,5 М серной кислоты и 0,29 М сульфата никеля, моделирующего технологический раствор-отход ванны рафинирования меди. Изначально был выполнен опыт с соотношением объемов камеры с ретентатом и пермеатом 0,5:1 л. Процесс диализа проводился до тех пор, пока не произойдет выравнивание концентраций в обеих камерах диализного аппарата, затем раствор в камере с пермеатом заменялся на свежую порцию дистиллята. На рисунке 53 показано изменение концентрации серной кислоты и сульфата никеля в камерах диализного аппарата в процессе проведения диализного разделения.

Анализ полученных данных показывает, что по мере проведения процесса диализа разность концентрации кислоты в ретентате и диализате

уменьшается и процесс замедляется (рисунок 53 а). После смены диализата на свежую порцию дистиллированной воды (показано вертикальными пунктирными линиями 3 на рисунке 53) процесс интенсифицируется.



а



б

1 – данные для камеры ретентата; 2 – данные для камеры пермеата;
3 – смена раствора в камере пермеата на свежую порцию дистиллированной воды;

а – данные по серной кислоте; б – данные по сульфату никеля

Рисунок 53 – Измерение концентрации серной кислоты и сульфата никеля в камерах диализного аппарата в процессе проведения диализного разделения, соотношение объёмов камеры с ретентатом и пермеатом 0,5:1 л

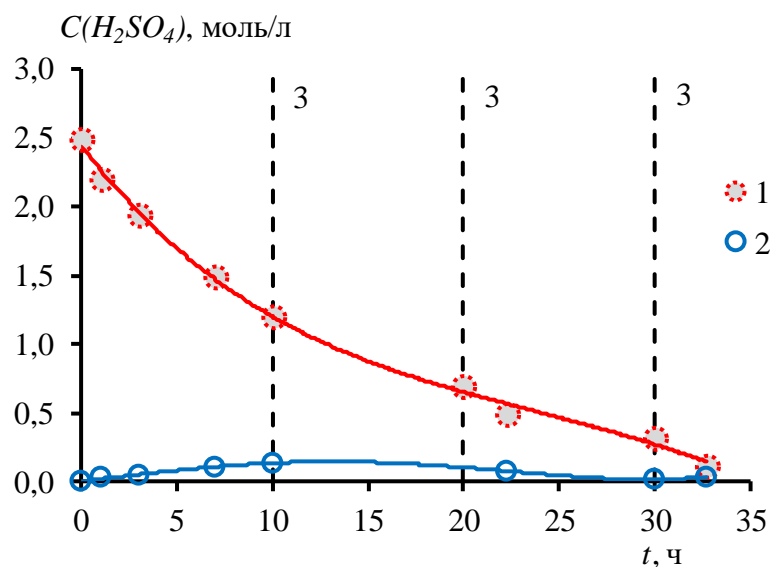
В ходе опыта методом диализа удалось снизить концентрацию серной кислоты в исходном растворе с 2,7 до 0,14 моль/л. Концентрация никеля на начальном этапе незначительно уменьшалась за счет сорбции никеля мембранами, а затем оставалась примерно постоянной. При этом концентрация сульфата никеля в пермеате практически всегда не превышала 0,0065 моль/л (1 г/л) (рисунок 53 б кривая 2).

Среднее отношение концентрации серной кислоты к концентрации сульфата никеля составило 36,8 раз, при том, что в исходном растворе отношение концентраций $C_{H_2SO_4} / C_{NiSO_4} = 3,7$.

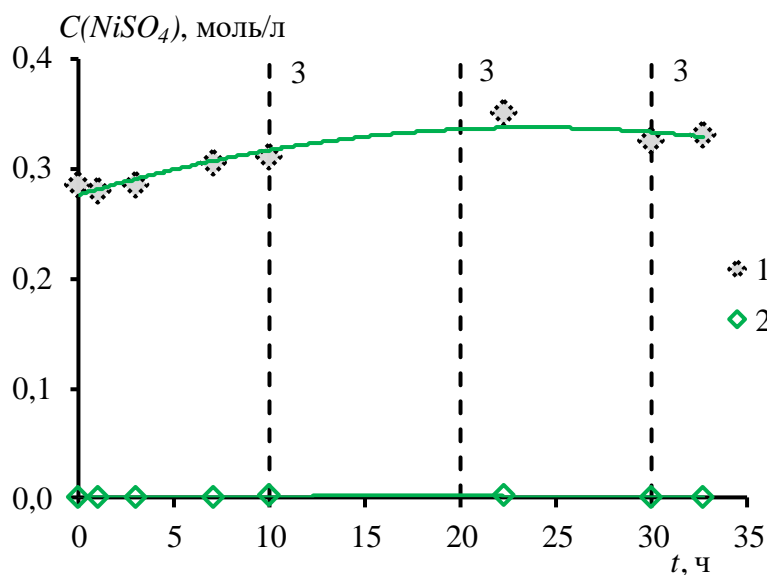
Средний удельный поток серной кислоты через мембрану составил 0,195 моль·м⁻²·ч⁻¹. В этом опыте, несмотря на высокую степень разделения никеля и серной кислоты, скорость диализа периодически замедлялась из-за уменьшения градиента концентрации между камерами.

Для увеличения скорости извлечения H₂SO₄ был проведён аналогичный эксперимент, но объём исходного раствора составлял 0,5 л, а объём камеры пермеата – 5 л, причём раствор в камере пермеата достаточно часто заменялся на свежую порцию дистиллята (каждые 10 ч). При этом обеспечивался максимальный градиент концентрации между камерами. Данные по концентрационным зависимостям от времени для серной кислоты и сульфата никеля приведены на рисунке 54.

В ходе данного опыта концентрация серной кислоты в очищаемом растворе уменьшалась значительно быстрее за счёт большего градиента концентраций между камерами диализатора. Среднее отношение концентрации серной кислоты к концентрации сульфата никеля в диализате составило 136. Средний удельный поток серной кислоты через мембрану составил 0,40 моль·м⁻²·ч⁻¹, что в 2 раза выше, чем в опыте с небольшим объёмом камеры пермеата и редкими сменами дистиллята.



а



б

1 – данные для камеры ретентата; 2 – данные для камеры пермеата;
3 – смена раствора в камере пермеата на свежую порцию дистиллированной воды;

а – данные по серной кислоте; б – данные по сульфату никеля

Рисунок 54 – Измерение концентрации серной кислоты и сульфата никеля в камерах диализного аппарата в процессе проведения диализного разделения, соотношение объёмов камеры с ретентатом и пермеатом 0,5:5 л

Следует так же отметить тот факт, что в камере с исходным раствором уменьшался объём в процессе проведения опыта. За 30 часов объём уменьшился на 25%, то есть у мембран Ralex-AMH-PES при таких условиях работы «отрицательная» осмотическая проницаемость. Поток воды в камеру с ретентатом при этом составил $3,94 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Этот позитивный эффект

приводит к тому, что концентрация никеля в исходном растворе при извлечении серной кислоты несколько возрастает (рисунок 54).

Для оценки переноса сульфата никеля в процессе диализа были рассчитаны средние потери сульфата никеля от исходного содержания в час (таблица 9). Поток сульфата никеля при высоком градиенте концентрации, когда соотношения камер ретентата и пермеата составляет 0,5:5 л, почти в 2 раза больше, чем при редкой замене промывной воды, однако он в 42 раза ниже чем соответствующий поток кислоты $J(H_2SO_4)=0,40$ моль·м⁻²·ч⁻¹. Частая смена раствора в камере пермеата приведет к интенсификации процесса переноса серной кислоты (поток H₂SO₄ увеличился в 2,1 раза по сравнению с редкой сменой дистиллята), при этом будет обеспечиваться достаточно высокая селективность процесса разделения.

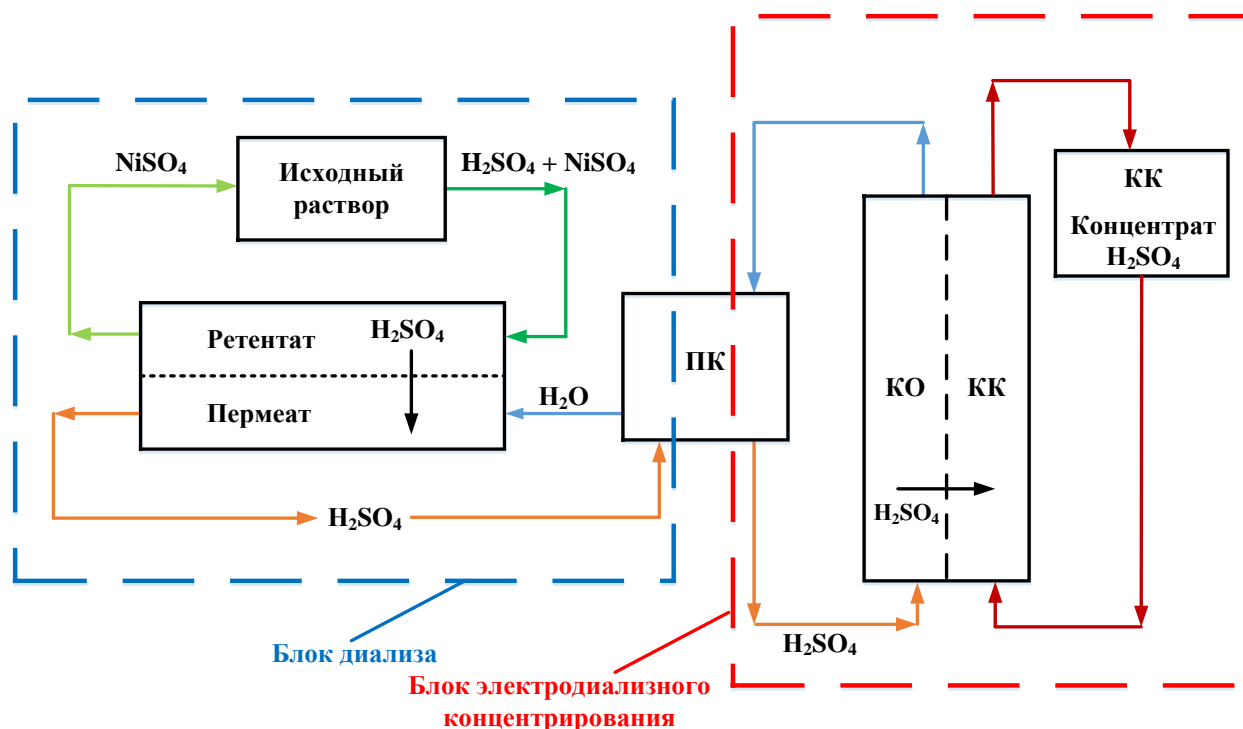
Таблица 9 – Сводные характеристики параметров процесса диализа

Соотношение объёма трактов ретентат: пермеат, л	$J(H_2SO_4)$, моль·м ⁻² ·ч ⁻¹	$J(Ni_2SO_4)$, ммоль·м ⁻² ·ч ⁻¹
0,5: 1	0,195	5,3
0,5:5	0,40	9,6

Таким образом, методом диализа с анионообменной мембраной можно с высокой эффективностью разделять серную кислоту и сульфат никеля. Примерно 87 % никеля при этом остаётся в исходном растворе, однако на выходе образуется большое количество разбавленной серной кислоты, концентрация которой низка для ее повторного использования и которую необходимо утилизировать. Попытка уменьшить количество раствора, содержащего разбавленную серную кислоту, за счёт уменьшения объёма камеры с пермеатом, приведёт к снижению потока H₂SO₄. Решением этой проблемы может быть концентрирование серной кислоты с применением мембранных методов.

5.2 Исследование диализного извлечения кислоты из смешанного раствора, содержащего кислоту и ее соли тяжелых металлов с последующим электродиализным концентрированием

Для непрерывного отвода кислоты перенесенной в камеру пермеата диализного аппарата и поддержания высокого градиента концентрации между камерами ретентата и пермеата в контур промывки диализного аппарата был подключен электродиализный аппарат с мембранами Ralex CMH и AMH изображенный на рисунке 16 и описанном в разделе 2.3. Оба мембранных модуля работали в циркуляционном гидравлическом режиме (рисунок 55).



ПК – промежуточная камера; КО – камера обессоливания электродиализатора-концентратора; КК – камера концентрирования электродиализатора-концентратора

Рисунок 55 – Схема диализа с одновременным электродиализным концентрированием

Исходный раствор подавался в камеру ретентата диализного аппарата, находящаяся в растворе серная кислота под действием градиента

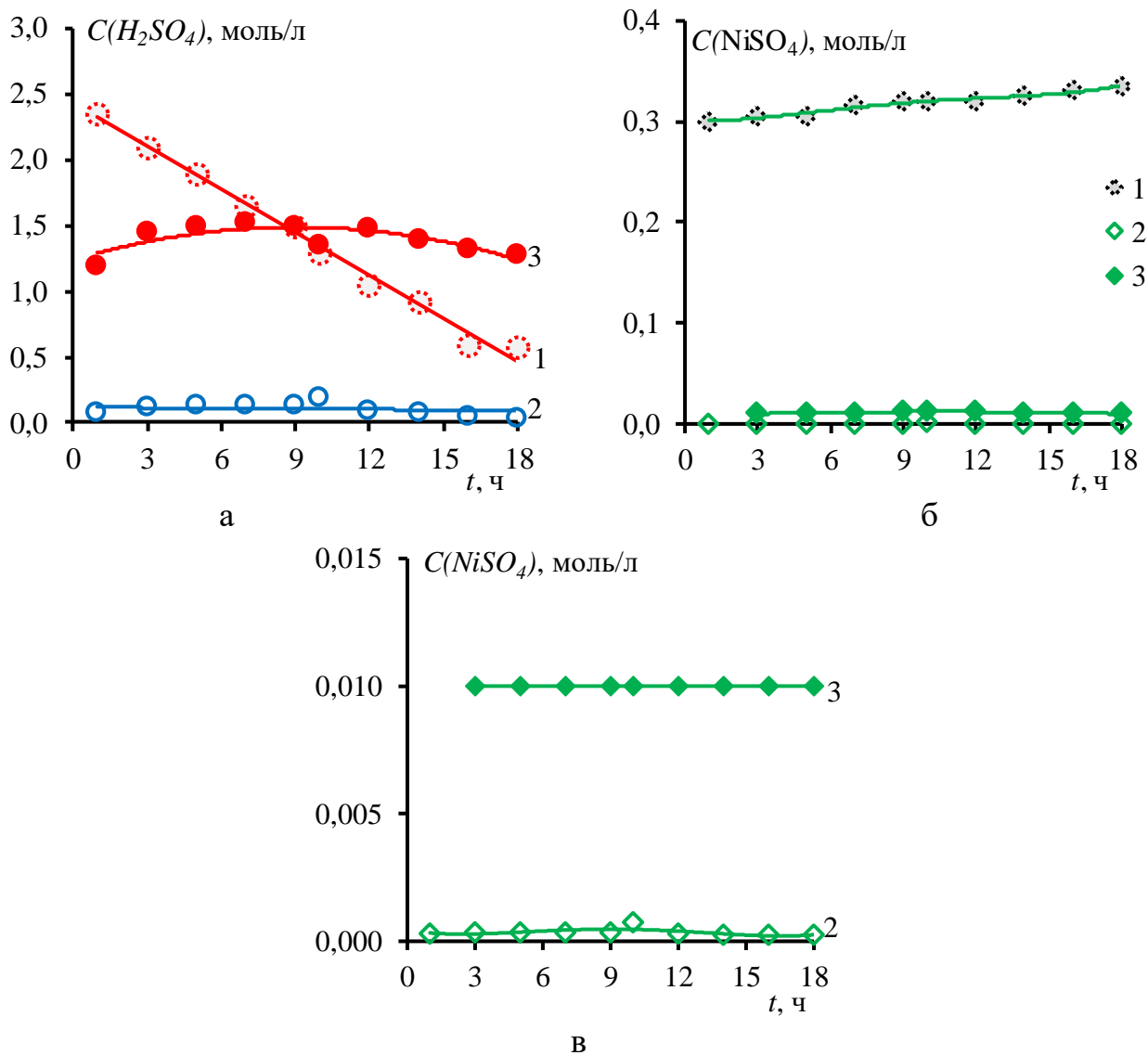
концентрации переносится через анионообменные мембраны диализатора в камеру пермеата. Двухзарядные ионы никеля преимущественно остаются в исходном растворе. Образующийся в ходе диализа пермеат подается в промежуточную емкость, из которой запитывается камера обессоливания электродиализного аппарата. Таким образом, модуль электродиализа обеспечивает непрерывную очистку промывной воды камеры пермеата диализного аппарата с одновременным концентрированием регенерированной серной кислоты.

Опыты проводились при постоянном значении напряжения, так как в потенциостатическом режиме выполняется «саморегулирование» системы – при повышении концентрации кислоты в промежуточном тракте ток на концентраторе возрастает за счёт увеличения электропроводности раствора. И наоборот, если производительность концентратора становится избыточной, то за счёт уменьшения концентрации кислоты в промежуточном тракте ток на нём уменьшается.

На рисунке 56 показаны кинетические кривые изменения концентрации серной кислоты и сульфата никеля в процессе проведения мембранной переработки раствора. Анализ данных показывает, что средний поток кислоты, прошедший через диализные мембраны, составляет 0,052 моль/ч, а поток через электродиализатор-концентратор составляет 0,049 моль/ч, что свидетельствует об оптимальном режиме работы системы, обеспечивающийся «саморегулированием».

При использовании диализа совместно с электродиализным концентрированием, за счет постоянного отвода кислоты электродиализным аппаратом из промежуточной емкости (рисунок 55), обеспечивается высокий градиент концентрации, как и в случае с частой заменой воды в камере с пермеатом (рисунок 54). При этом плотность потока кислоты через диализные мембраны составляет $0,52 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, что в 2,7 раз больше, чем при проведении диализа с редкой заменой промывной воды камеры

пермеата. Скорость потерь никеля при этом составляет $9,4 \text{ ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, такая же, как и в случае с частой сменой дистиллята (таблица 9). В ходе опытов получается концентрат с содержанием серной кислоты $1,5 \text{ моль/л}$, при этом содержание сульфата никеля не превышает $0,1 \text{ моль/л}$.



1 – данные для камеры с ретентатом; 2 – данные для промежуточной камеры;
3 – данные для камеры концентрирования

а – данные по серной кислоте; б – данные по сульфату никеля;

в – увеличенный фрагмент рисунка б

Рисунок 5б – Зависимость концентрации серной кислоты и сульфата никеля от времени при совместном проведении диализа и электродиализного концентрирования

Таким образом, применение диализа с одновременным электродиализным концентрированием позволяет решить проблемы: селективного извлечения кислоты из смешанного раствора, поддержания высокого градиента концентрации между камерой с ретентатом и пермеатом, а также устранить основной недостаток метода диализа – образование большого количества разбавленной кислоты.

5.3 Переработка кислых отработанных технологических растворов ванн травления и омеднения методом диализа совместно с электродиализным концентрированием

Данные полученные при селективном извлечении кислоты из смешанного раствора, содержащего H_2SO_4 и $NiSO_4$ методом диализа с одновременным электродиализным концентрированием на лабораторных ячейках были использованы для переработки отработанных технологических растворов ванн травления и омеднения метизного цеха ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод». На рисунке 57 показана схема установки переработки технологических растворов, включающая блок диализа и электродиализного концентрирования. В ходе опытов использовались диализные и электродиализные аппараты характеристики которых описаны в разделе 2.6.

Опыты по разделению проводились непосредственно в метизном цехе ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» и делились на два этапа. Первый этап, предварительный, длился до тех пока в концентрате не будет достигнута постоянная концентрация кислоты, при этом объем камеры с исходным раствором составлял 100 л. Объем емкости камеры концентрирования ЭД аппарата составлял 35 л и был заполнен 0,15 М раствором кислоты. Наличие изначально кислоты в емкости КК обеспечивает электропроводность, необходимую для запуска процесса электродиализного

концентрирования. Промежуточная емкость была заполнена 200 л технической воды, используемой на ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод», ее объем поддерживался постоянным.

На втором этапе объем КК был уменьшен до первоначального объема 35 л, а раствор, подаваемый в камеру ретентата диализатора, был заменен на свежую порцию отработанного технологического раствора (50 л в случае использования в блоке диализа мембран Ralex AMH и 100 л при использовании мембран TWDDA3), в то время как состав растворов в промежуточной емкости и емкости КК оставался прежним. Через определенные промежутки времени определяли объем и состав раствора в исходной, промежуточной емкости и камере концентрирования.

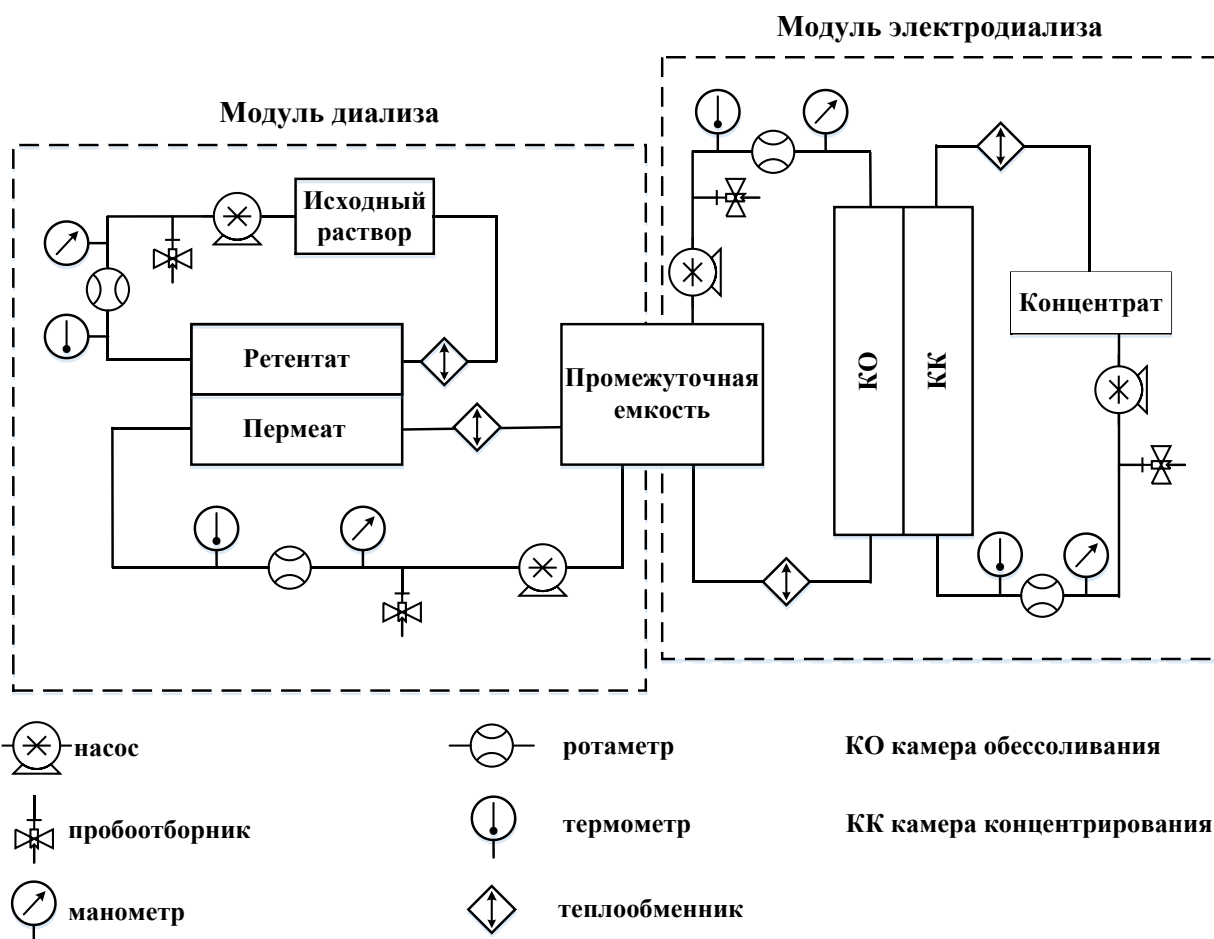
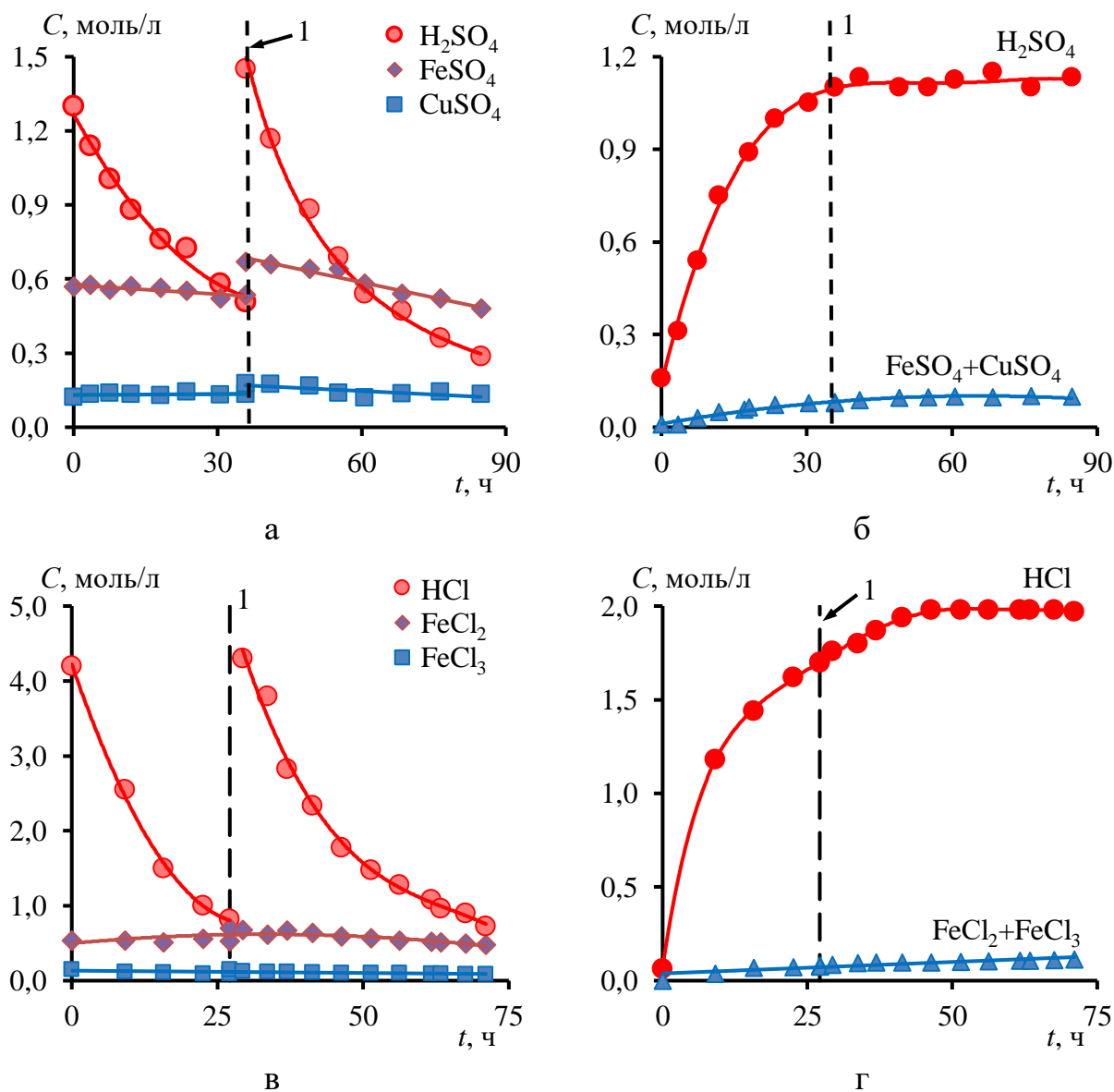


Рисунок 57 – Схема установки, включающей блок диализа и электродиализного концентрирования

На рисунках 58 и 59 показаны изменения концентрации компонентов в емкости с исходным раствором и КК, при извлечении кислот из реальных отработанных технологических растворов с использованием в блоке диализа мембран Ralex AMH (рисунок 58) и TWDDA3 (рисунок 59).

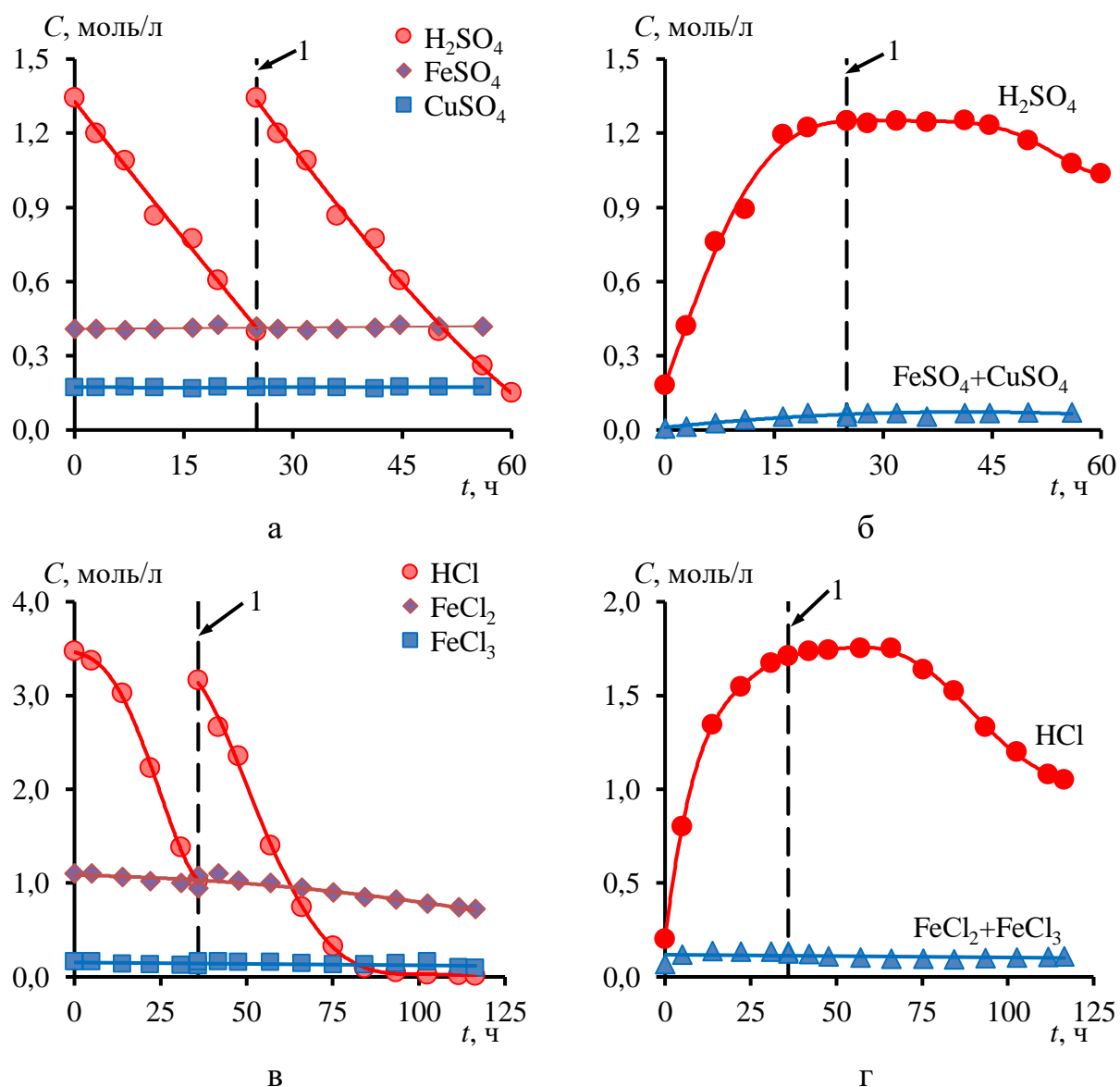


1 – замена раствора в емкости с ретентатом;

данные для: а, в – емкости с исходным раствором; б, г – КК;

а, б – разделение раствора ванны омеднения; в, г – разделение раствора ванны травления

Рисунок 58 – Изменение концентрации веществ в процессе переработки растворов ванны травления и омеднения при использовании в блоке диализа мембран Ralex AMH



1 – замена раствора в емкости с ретентатом;
 данные для: а, в – емкости с исходным раствором; б, г – КК;
 а, б – разделение раствора ванны омеднения; в, г – разделение раствора
 ванны травления

Рисунок 59 – Изменение концентрации веществ в процессе переработки растворов ванн травления и омеднения при использовании в блоке диализа мембран TWDDA3

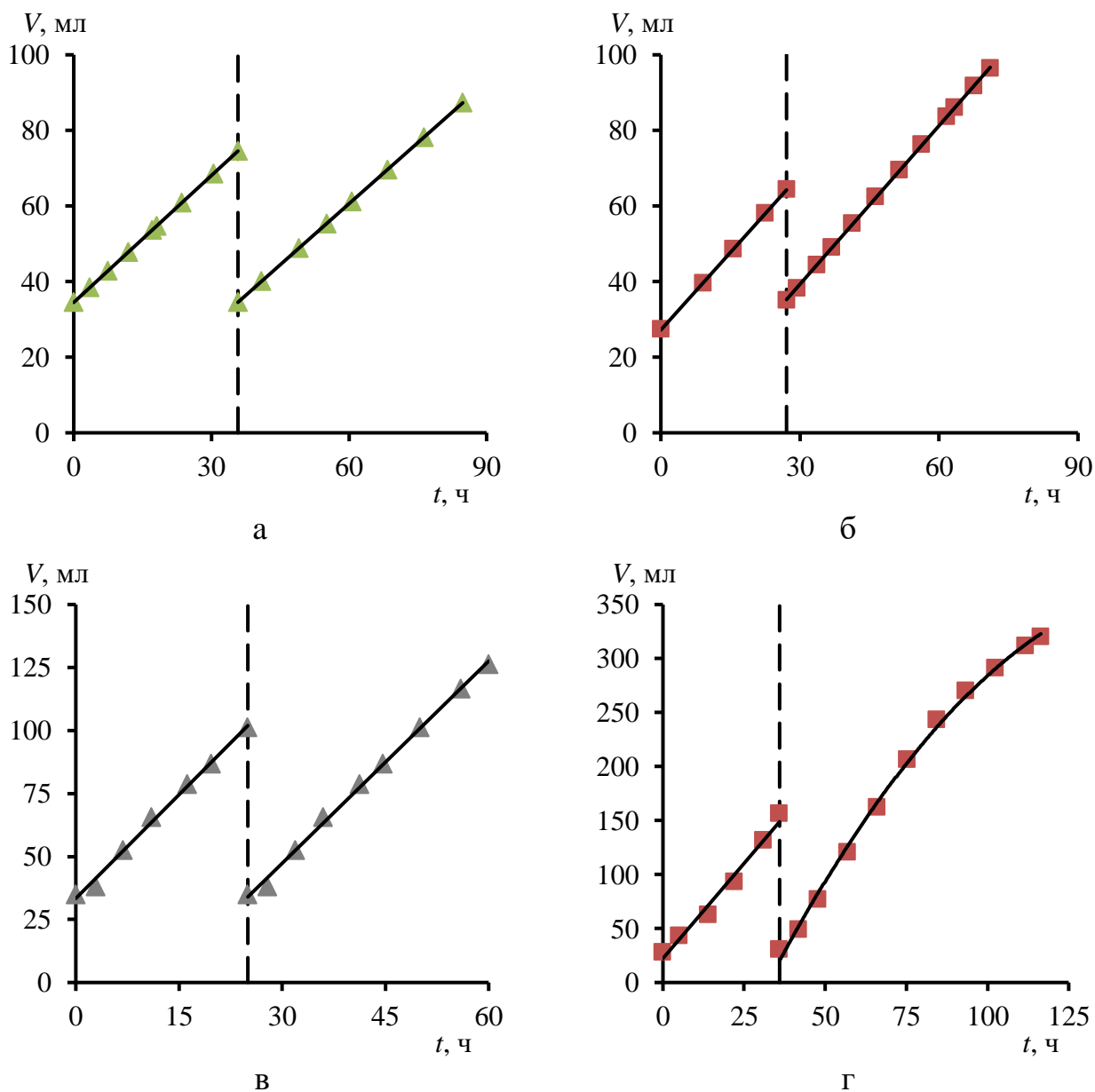
Анализ данных показывает, что в емкости с исходным раствором происходит снижение концентрации серной и соляной кислот за счет их диффузии через анионообменные мембраны в процессе диализа, как на первом этапе, так и после смены раствора в камере с ретентатом. В тоже время концентрация солей металлов в ретентате практически не меняется.

Образующийся в процессе диализа пермеат, содержащий извлеченную из исходного раствора кислоту, циркулирует через промежуточную емкость, из которой запитываются камеры обессоливания электродиализатора. Электродиализный аппарат в непрерывном режиме обеспечивает перенос кислоты из промежуточной емкости в КК. На начальном этапе наблюдается высокая скорость накопления кислоты в КК электродиализного аппарата, затем скорость прироста замедляется, и концентрация кислот в КК практически перестает меняться. Выход значения концентрации кислоты на плато может быть обусловлено совокупностью причин: наличие миграционного переноса катионов водорода через анионообменные мембраны из КК в КО; обратный диффузионный поток кислоты из КК в ПК; электроосмотический и осмотический перенос воды из промежуточной емкости в КК. Увеличение объема раствора в камере концентрирования подтверждает наличие значительного переноса растворителя (рисунок 60).

На рисунке 61 показано изменение объема раствора камеры с ретентатом в процессе проведения извлечения кислот во время второго этапа. Увеличение объема во всех опытах свидетельствует о преобладающем осмотическом потоке через анионообменные мембраны диализного аппарата из камеры пермеата в камеру с ретентатом.

При использовании в диализе мембран Ralex АМН на второй стадии из исходного раствора было извлечено около 75 % серной и 83 % соляной кислот (в пересчете на количество вещества), при этом суммарные потери солей металлов составляют 6,8 % и 19 % соответственно. Поток серной кислоты в процессе диализа составляет $0,96 \text{ моль-эвл}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, при этом получается раствор серной кислоты с концентрацией 1,1 моль/л с содержанием сульфата железа (II) 0,08 моль/л и сульфата меди 0,02 моль/л. При разделении раствора ванны травления получается 1,98 моль/л раствор соляной кислоты, содержащий 0,1 моль/л сульфата железа. Поток соляной

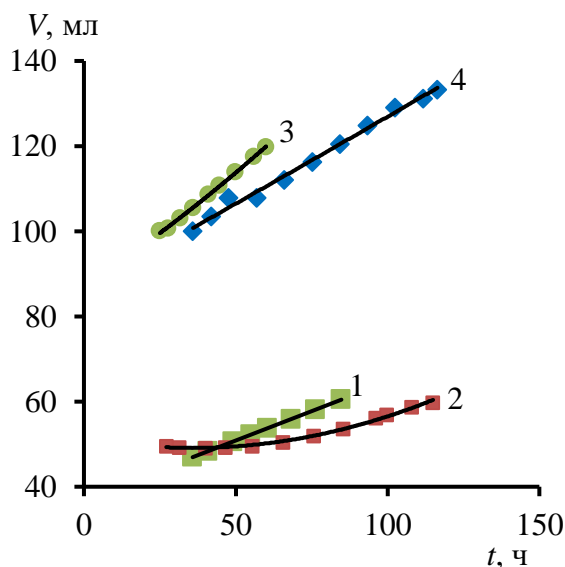
кислоты через диализные мембраны при этом составляет $1,16 \text{ моль-эвл} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.



пунктирной линией показано время замены раствора в камере ретентата и уменьшения объема в КК;

данные полученные при разделении раствора: а – ванны омеднения с диализными мембранами Ralex AMH; б – травления с диализными мембранами Ralex AMH; в – ванны омеднения с диализными мембранами TWDDA3; г – травления с диализными мембранами TWDDA3

Рисунок 60 – Изменение объема раствора камеры концентрирования в процессе переработки растворов ванн травления и омеднения



данные полученные при переработке раствора ванны:
 1 – омеднения с мембранами Ralex AMH; 2 – травления с мембранами Ralex AMH; 3 – омеднения с мембранами TWDDA3;
 4 – травления с мембранами TWDDA3

Рисунок 61 – Изменение объема раствора камеры ретентата во процессе второго этапа разделения растворов ванн травления и омеднения

При использовании в диализе мембран TWDDA3 концентрация кислот в КК сначала выходит на плато, а затем уменьшается (рисунок 59 б, г). Уменьшение концентрации кислоты в КК происходит, когда ее концентрация в емкости ретентата снижается до значений $C(H_2SO_4)=0,26$ моль/л, $C(HCl)=0,32$ моль/л, при этом падает интенсивность переноса кислоты в процессе диализа вследствие уменьшения градиента ее концентрации из камеры ретентата в камеру пермеата. Дальнейшее проведение процесса извлечения кислоты не целесообразно, так как в основном через ионообменные мембраны начинают переноситься соли металлов. Таким образом, оптимальная степень извлечения серной кислоты из исходного раствора составляет 78 %, а соляной 88 %.

При разделении растворов с использованием мембран TWDDA3 средний поток кислот в 5-6 раз превышает значения, полученные с применением мембран Ralex AMH (таблица 10). Значение потоков кислот

через мембраны TWDDA3 составляет $J(H_2SO_4)=5,8$ моль-эвл·м⁻²·ч⁻¹ и $J(HCl)=5,1$ моль-эвл·м⁻²·ч⁻¹.

Таблица 10 – Характеристики анионообменных мембран в процессе разделения растворов кислот и их солей тяжелых металлов

Мембрана	$J(H_2SO_4)$, моль-эquiv/(м ² ч)	β	$J(HCl)$, моль-эquiv/(м ² ч)	β
	ванна омеднения		ванна травления	
Ralex AMH	0,96	23,7	1,16	18,8
TWDDA3	5,8	17,6	5,1	19,2

Для обеих мембран наблюдаются достаточные высокие коэффициенты разделения кислот и солей тяжелых металлов (β), составляющие около 20 (таблица 10).

При использовании диализных мембран TWDDA3 получается раствор регенерированной серной кислоты 1,25 моль/л, с содержанием солей металлов: 0,04 моль/л FeSO₄ и 0,03 моль/л CuSO₄. При разделении отработанного солянокислого раствора травления получается раствор, содержащий 1,7 моль/л соляной кислоты и 0,1 моль/л сульфата железа.

Растворы кислот, извлеченные установкой, включающей блок диализа и электродиализного концентрирования возможно использовать повторно, что подтверждается актом проведения испытаний (приложение А).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было выполнено исследование электрохимических свойств и специфической селективности ионообменных мембран в тернарных растворах сильных, а также смешанных растворах сильных и слабых электролитов. На основании выполненной работы сделаны следующие выводы:

1. Установлен механизм переноса борной кислоты через ионообменные мембраны при различных значениях pH. Показано, что в слабощелочных растворах перенос H_3BO_3 через анионообменную мембрану осуществляется по двум параллельным механизмам. Первый связан с последовательным электродиффузионным переносом через диффузионный слой и мембрану анионов $B(OH)_4^-$, которые присутствуют в растворе. Второй механизм включает в себя химическую реакцию диссоциации борной кислоты с образованием аниона тетрагидроксидбората и его последующий перенос по электродиффузионному механизму. В растворах с нейтральным значением pH перенос борной кислоты через катионо- и анионообменную мембраны в допредельном токовом режиме отсутствует. Однако при достижении плотности предельного тока на анионообменной мембране, начинается интенсивная диссоциация воды, перенос ионов гидроксила вглубь анионообменной мембраны. При этом сорбированная мембраной борная кислота образует анионы $B(OH)_4^-$, которые начинают интенсивно переноситься через анионообменную мембрану.

2. На основании результатов исследований механизмов переноса борной кислоты и нитрата натрия предложен и реализован процесс электродиализного разделения в допредельном токовом режиме, в результате которого достигается извлечение 90 % нитрата натрия при минимальных потерях борной кислоты, не превышающих 4 %.

3. Поверхностное модифицирование катионообменной мембраны позволяет задерживать двухзарядные катионы благодаря более сильному по

сравнению с однозарядными катионами электростатическому отталкиванию от положительных азотсодержащих центров полианилина и повысить степень разделения компонентов растворов электролитов при проведении электродиализа. При этом эффект наиболее выражен в случае использования гомогенных модифицированных мембран, что связано с особенностями их структуры. При конкурентном переносе катионов водорода и двухзарядных ионов через гомогенные мембраны, модифицированные полианилином селективность к переносу катионов водорода обеспечивается также за счет особого механизма их переноса, связанного с образованием ионов H^+ непосредственно в фазе мембраны на границе биполярных контактов между сульфогруппами и азотсодержащими центрами полианилина.

4. Установлено, что модифицирование гомогенных мембран полианилином позволяет уменьшить осмотический и электроосмотический поток растворителя, а также существенно снизить поток двухзарядных ионов в процессе концентрирования смешанного раствора серной кислоты и сульфата никеля, что позволяет селективно извлекать из смеси серную кислоту с одновременным ее концентрированием. Показано, что наиболее эффективным режимом селективного электродиализного концентрирования является гальваностатический режим при плотности тока 2 A/дм^2 , что обеспечивает концентрирование серной кислоты от $0,05$ до $1,25 \text{ M}$, содержание сульфата никеля в концентрате при этом не превышает $0,06 \text{ M}$.

5. Применение двухступенчатой технологии, включающей диффузионный диализ, на стадии которого происходит селективное разделение кислоты и солей тяжелых металлов и электродиализное концентрирование кислоты, позволяет извлечь $78\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $88\% \text{ HCl}$ из отработанного технологического раствора ванн омеднения и травления. При этом концентрация полученных кислот ($1,7 \text{ M HCl}$ и $1,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) и содержание в них ионов тяжелых металлов позволяют использовать их повторно в технологическом процессе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. – 2010. – Vol. 264. – P. 268–288.
- 2 Xu, T. Electrodialysis-based separation technologies: a critical review. / T. Xu, C. Huang, // *J. American institute of chemical engineers*. – 2008 – Vol. 54. – P 3147–3159.
- 3 Electrodialysis desalination for water and wastewater: a review / S. Al-Amshawee, M. Y. B. M. Yunus, A. A. M. Azoddein [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 380. – № 122231.
- 4 Fidaleo, M. Electrodialysis applications in the food industry / M. Fidaleo, M. Moresi // *Advances in food and nutrition research*. – 2006. – Vol. 51. – P. 265–360.
- 5 Bazinet, L. Electrodialytic processes: market overview, membrane phenomena, recent developments and sustainable strategies / L. Bazinet, T. R. Geoffroy // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – № 221.
- 6 Alhéritière, C. Metathesis of magnesium and sodium salt systems by electrodialysis / C. Alhéritière, W. R. Ernst, T. A. Davis // *Desalination*. – 1998. – Vol. 115. – P. 189–198.
- 7 Jaroszek, H. Potassium nitrate synthesis by electrodialysis-metathesis: the effect of membrane type / H. Jaroszek, P. Dydo // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 549. – P. 28–37.
- 8 Jaroszek, H. Transport of impurities and water during potassium nitrate synthesis by electrodialysis metathesis / H. Jaroszek, A. Lis, P. Dydo // *Sep. Purif. Technol.* – 2016. – Vol. 158. – P. 87–93.
- 9 Camacho, L. M. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology / L. M. Camacho, J. A. Fox, J. O. Ajedegba // *Desalination*. – 2017. – Vol. 403. – P. 136–143.

10 Nishiwaki, T. Concentration of electrolytes prior to evaporation with a electromembrane process // Industrial processing with membranes / Editors: R. E. Lacey, S. Loed. - New York, - 1972. - 83–106 p.

11. Electrodialysis of coal mine water / K. Mitko, A. Noszczyk, P. Dydo, M. Turek // Water Resour. Ind. - 2021. - Vol. 25. - № 100143.

12 Concentration of seawater reverse osmosis brines using electrodialysis for a zero discharge system / S. Casas, C. Aladjem,; J. L. Cortina [et al.] // Procedia eng. - 2012. - Vol. 44. - P. 1749–1750.

13 Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis / M. Reig, S. Casas, C. Aladjem [et al.] // Desalination. - 2014. - Vol. 342. - P. 107–117.

14 RO concentrate treatment by a hybrid system consisting of a pellet reactor and electrodialysis / A. T. K. Tran, Y. Zhang, N. Jullok [et al.] // Chem. Eng. Sci. - 2012. - Vol. 79. - P. 228–238.

15 Cost and energy requirements of hybrid RO and ED brine concentration systems for salt production / K. G. Nayar, J. Fernandes, R. K. McGovern [et al.] // Desalination. - 2019. - Vol. 456. - P. 97–120.

16. Concentration and purification of chromate from electroplating wastewater by two-stage electrodialysis processes / S.-S. Chen, C.-W. Li, H.-D. Hsu, [et al.] // J. Hazard. Mater. - 2009. - Vol. 161, № 2–3. - P. 1075–1080.

17 Multistage-batch electrodialysis to concentrate high-salinity solutions: Process optimisation, water transport, and energy consumption / H. Yan, Y. Wang, L. Wu [et al.] // J. Memb. Sci. - 2019. - Vol. 570–571. - P. 245–257.

18 Электродиализное концентрирование имитата коллекторно-дренажных вод / В. Д. Гребенюк, Б. К. Вейсов, Р. Д. Чеботарева [и др.] // Журн. прикл. химии. - 1986. - Т. 59. - С. 916–918.

19 Gnusin, N. P. Modeling of transfer in electrodialysis systems / N. P. Gnusin, O. A. Demina, // Theor. Found. Chem. Eng. - 2006. - Vol. 40, № 1. - P. 27–31.

20 Демин, А. В. Верификация модели предельного электродиализного концентрирования раствора электролита / А. В. Демин, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1140–1146.

21 Заболоцкий, В. И. Транспорт ионов и воды при электродиализном концентрировании хлорида лития из водно-органических растворов / В. И. Заболоцкий, А. В. Демин, О. А. Демина // Электрохимия. 2011. – Т. 47, № 3. – С. 349–357.

22 Заболоцкий, В. И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, К. В. Протасов, М. В. Шарафан // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 9. – Р. 1044–1051.

23 Влияние концентрационной поляризации на процесс предельного электродиализного концентрирования разбавленных растворов NaCl и NH_4NO_3 / В. И. Заболоцкий, В. Ф. Письменский, О. А. Демина, Л. Новак // Электрохимия. – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 633–641.

24 Melnikov, S. S. Study of electro dialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electro dialysis / S. S. Melnikov, O. A. Mugtarnov, V. I. Zabolotsky, // Sep. Purif. Technol. – 2020. – Vol. 235. – № 116198.

25 Tailoring ion exchange membranes to enable low osmotic water transport and energy efficient electro dialysis / S. Porada, W. J. van Egmond, J. W. Post [et al.] // J. Memb. Sci. 2018. – Vol. 552. – P. 22–30.

26 Kononenko, N. A. Electrokinetic phenomena in sulfonated cation-exchange membranes with tetraalkylammonium ions / N. A. Kononenko, N. P. Berezina, S. A. Shkirskaya // Colloid J. – 2005. – Vol. 67, № 4. – P. 437–444.

27 Патент 2451540 Российская Федерация, МПК В01D 71/00 (2006.01), H01M 2/16 (2006.01). Способ получения модифицированной катионообменной мембраны : № 2010150228/05 : заявлено 07.12.2010 :

опубликовано 27.05.2012 / Заболоцкий В. И., Протасов К. В., Шарафан М. В., Ярославцев А. Б. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО КубГУ. – 4 с. : ил.

28 Composite sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electro dialysis / K. V. Protasov, S. A. Shkirskaya, N. P. Berezina, V. I. Zabolotskii // Russ. J. Electrochem. – 2010. – Vol. 46, № 10. – P. 1131–1140.

29 Патент 2398618 Российская Федерация, МПК В01D 61/42 (2006.01), В01D 61/46 (2006.01). Способ концентрирования растворов электролитов и электродиализатор для его осуществления : № 2008137905/15 : заявлено 22.09.2008 : опубликовано 27.03.2010 / Заболоцкий В. И., Демин А. В., Окулич О. М., Лакунин В. Ю., Слугин И. В. ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Инновационное предприятие «Мембранная технология». – 4 с. : ил.

30 Sata, T. Monovalent cation permselective exchange membrane / T. Sata // Kolloid-zeitschrift und zeitschrift für polym. – 1972. – Vol. 250, № 10. – P. 980–982.

31 Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte / V. I. Zabolotsky, A. R. Achoh, K. A. Lebedev, S. S. Melnikov // J. Memb. Sci. – 2020. – Vol. 608. – № 118152.

32 Bernèche, S. Energetics of ion conduction through the K⁺ channel / S. Bernèche, B. Roux // Nature. – 2001. – Vol. 414, № 6859. – P. 73–77.

33 Selectrodialysis: Fractionation of divalent ions from monovalent ions in a novel electro dialysis stack / Y. Zhang, S. Paepen, L. Pinoy [et al.] // Sep. Purif. Technol. – 2012. – Vol. 88. – P. 191–201.

34 Dlask, O. Electro dialysis with ultrafiltration membranes for peptide separation / O. Dlask, N. Václavíková // Chem. Pap. – 2018. – Vol. 72, № 2. – P. 261–271.

35 Electrodialysis with porous membrane for bioproduct separation: Technology, features, and progress / L. Sun, Q. Chen, H. Lu [et al.] // *Food research international*. – 2020. – Vol. 137. – № 109343.

36 Bazinet, L. Coupling of porous filtration and ion-exchange membranes in an electrodialysis stack and impact on cation selectivity: A novel approach for sea water demineralization and the production of physiological water / L. Bazinet, M. Moalic // *Desalination*. – 2011. – Vol. 277, № 1–3. – P. 356–363.

37 Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation / L. Ge, B. Wu, Q. Li [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2016. – Vol. 498. – P. 192–200.

38 How overlimiting current condition influences lactic acid recovery and demineralization by electrodialysis with nanofiltration membrane: comparison with conventional electrodialysis / M. Beaulieu, V. Perreault, S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10 (6). – № 113.

39 Bipolar membranes: a review on principles, latest developments, and applications / R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 617. – № 118538.

40 Bazinet, L. Bipolar-membrane electrodialysis: Applications of electrodialysis in the food industry / L. Bazinet, F. Lamarche, D. Ippersiel // *Trends Food Sci. Technol.* – 1998. – Vol. 9, № 3. – P. 107–113.

41 Raucq, D. Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electroelectrodialysis and electrodialysis on bipolar membrane / D. Raucq, G. Pourcelly, C. Gavach // *Desalination*. – 1993. – Vol. 91, № 2. – P. 163–175.

42 Achoh, A. Conversion of water-organic solution of sodium naphthenates into naphthenic acids and alkali by electrodialysis with bipolar membranes / A. Achoh, V. Zabolotsky, S. Melnikov // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – Vol. 212. – P. 929–940.

43 Boyaval, P. Concentrated propionic acid production by electrodialysis / P. Boyaval, J. Seta, C. Gavach // *Enzyme Microb. Technol.* – 1993. – Vol. 15, № 8. – P. 683–686.

44 Нифталиев, С. И. Применение биполярного электродиализа с модифицированными мембранами при очистке хромсодержащих сточных вод гальванического производства / С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким // *Экология и промышленность России.* – 2021. – Т. 25, № 10. – С. 4-9.

45 Production of ultrapure water by continuous electrodeionization / J. Wood, J. Gifford, J. Arba, M. Shaw // *Desalination.* – 2010. – Vol. 250, № 3. – P. 973–976.

46 Electrodeionization: Principle, techniques and factors influencing its performance / P. Senthil Kumar, M. Varsha, B. Senthil Rathi, G. Rangasamy // *Environmental Research.* – 2023. – Vol. 216. – № 114756.

47 The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of the anion-exchange membrane permselectivity / A. Grabowski, G. Zhang, H. Strathmann, G. Eigenberger // *J. Memb. Sci.* – 2006. – Vol. 281, № 1–2. – P. 297–306.

48 Tanaka, Y. Exchange Membranes fundamentals and applications. Second edition. Chap.16: Electrodialysis Reversal / Y. Tanaka. – Elsevier, 2015. – 345–367 p.

49 Allison, R. P. Electrodialysis reversal in water reuse applications / R. P. Allison // *Desalination.* – 1995. – Vol. 103, № 1–2. – P. 11–18.

50 Mishchuk, N. A. Intensification of electrodialysis by applying a non-stationary electric field / N. A. Mishchuk, L. K. Koopal, F. Gonzalez-Caballero // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2001. – Vol. 176, № 2–3. – P. 195–212.

51 Mei, Y. Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: a review / Y. Mei, C. Y. Tang // *Desalination*. – 2018. – Vol. 425. – P. 156–174.

52 Unique applications and improvements of reverse electro dialysis: a review and outlook / H. Tian, Y. Wang, Y. Pei, J. C. Crittenden // *Appl. Energy*. – 2020. – Vol. 262. – № 114482.

53 Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electro dialysis / V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. I. Belova [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 160, № 1–2. – P. 101–123.

54 Coupled transport phenomena in overlimiting current electro dialysis / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 1998. – Vol. 14, № 1–3. – P. 255–267.

55 Шапошник, В. А. Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока / В. А. Шапошник, О. А. Козадерова // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. – С. 870–875.

56 Desalination at overlimiting currents: state-of-the-art and perspectives / V. V. Nikonenko, A. V. Kovalenko, M. K. Urtenov [et al.] // *Desalination*. – 2014. – Vol. 342. – P. 85–106.

57 Деминерализация растворов гетероциклической аминокислоты электро мембранным методом / Т. В. Елисеева, А. Ю. Харина, Е. Н. Черникова, О. Е. Чарушина // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2021. – Т. 21, № 4. – С. 492–497.

58 Evaluation of the ideal selectivity and the performance of selectrodialysis by using TFC ion exchange membranes / W. Wang, R. Liu, M. Tan [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2019. – Vol. 582. – P. 236–245.

59 Заболоцкий, В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – Москва : Наука, 1996. – 392 с.

60 Лазерная интерферометрия в исследовании кинетики электродиализа / В. И. Васильева, В. А. Шапошник, О. В. Григорчук, М. Д. Малыхин // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – С. 949–955.

61 Shaposhnik, V. A. Concentration fields of solutions under electro dialysis with ion-exchange membranes / V. A. Shaposhnik, V. I. Vasil'eva, D. B. Praslov // J. Memb. Sci. – 1995. – Vol. 101, № 1–2. – P. 23–30.

62 Систематические погрешности локально-распределительного анализа растворов методом одночастотной лазерной интерферометрии / В. И. Васильева, М. Д. Малыхин, А. В. Жильцова, Э. М. Акберова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – С. 703–713.

63 The membrane–solution interface under high-performance current regimes of electro dialysis by means of laser interferometry / V. I. Vasil'eva, V. A. Shaposhnik, O. V. Grigor chuk, I. P. Petrunya // Desalination. – 2006. – Vol. 192, № 1–3. – P. 408–414.

64 Левич, В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – Москва : Физматгиз, 1959. – 700 с.

65 Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска / В. И. Заболоцкий, М. В. Шарафан, Н. В. Шельдешов, Е. Г. Ловцов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 155–160.

66 Шарафан, М. В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском / М. В. Шарафан, В. И. Заболоцкий, В. В. Бугаков // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 10. – P. 1252–1260.

67 Гребенюк, В. Д. Электродиализ / В. Д. Гребенюк. – Киев : Техніка, 1976. – 160 с.

68 Шапошник, В. И. Кинетика электродиализа / В. И. Шапошник. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1989. – 176 с.

69 Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis / S. Melnikov, S. Loza, M. Sharafan, V. Zabolotskiy // Sep. Purif. Technol. – 2016. – Vol. 157. – P. 179–191.

70 Micro-structured membranes for electricity generation by reverse electrodialysis / E. Güler, R. Elizen, M. Saakes, K. Nijmeijer // J. Memb. Sci. – 2014. – Vol. 458. – P. 136–148.

71 Improved fluid mixing and power density in reverse electrodialysis stacks with chevron-profiled membranes / S. Pawlowski, T. Rijnaarts, M. Saakes [et al.] // J. Memb. Sci. – 2017. – Vol. 531. – P. 111–121.

72 Pawlowski, S. Profiled ion exchange membranes: a comprehensible review / S. Pawlowski, J. G. Crespo, S. Velizarov // International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – Vol. 20, № 1. – P. 165.

73 Yaroslavtsev, A. B. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials / A. B. Yaroslavtsev, V. V. Nikonenko, V. I. Zabolotsky // Russ. Chem. Rev. – 2003. – Vol. 72, № 5. – P. 393–421.

74 Sata, T. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis / T. Sata, T. Sata, W. Yang // J. Membr. Sci. Sci. – 2002. – Vol. 206. – P. 31–60.

75 Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments and perspectives / L. Ge, B. Wi, D. Yu [et al.] // J. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 25(11). – P. 1606–1615.

76 Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: a review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // J. Memb. Sci. – 2018. – Vol. 555. – P. 429-454.

77 Sata, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange

membranes on permselectivity of anions / T. Sata // *J. Membr. Sci.* – 2000. – Vol. 167. – P. 1-31.

78 UiO-66-(COONa)₂ membrane with programmable ionic channels for lithium ion-selective transport / H. Xiao, M. Chai, A. Hosseini [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2023. – Vol. 670. – № 121312.

79 Preparation of proton selective membranes through constructing H⁺ transfer channels by acid-base pairs / L. Ge, X. Liu, G. Wang [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2015. – Vol. 475. – P. 273–280.

80 Enhanced proton conductivity in sulfonated poly(ether ether ketone) membranes by incorporating sodium dodecyl benzene sulfonate / Z. Xu, H. Tang, N. Li [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2020. – Vol. 610. – № 118227.

81 Host-guest interaction induced ion channels for accelerated oh⁻ transport in anion exchange membranes / Ch. Wie, Y. Weisheng, X. Liang, Y. Zhang // *J. Membr. Sci.* – 2022. – Vol. 655. – № 120580.

82 Preparation and electrochemical characterizations of cation-exchange membranes with different functional groups / R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi, R. Rangarajan // *Colloids Surfaces a Physicochem. Eng. Asp.* – 2004. – Vol. 251. – P. 133–140.

83 Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes / M. Boucher, N. Turcotte, V. Guillemette [et al.] // *Hydrometallurgy.* – 1997. – Vol. 45. – P. 137–160.

84 Separation of H⁺/Cu²⁺ cations by electrodialysis using modified proton conducting membranes / C. Vallois, P. Sizat, S. Roualdès, G. Pourcelly // *J. Membr. Sci.* – 2003. – Vol. 216. – P. 13–25.

85 Electrotransport of proton and divalent cations through modified cation-exchange membranes / A. Chapotot, G. Pourcelly, C. Gavach, F. Lebon // *J. Electroanal. Chem.* – 1995. – Vol. 368. – P. 25-37.

86 Space charge effect on competitive ion transport through ion-exchange membranes / V. I. Zabolotsky, J. A. Manzanares, V. V. Nikonenko [et al.] // *Desalination*. – 2002. – Vol. 147. – P. 387–392.

87 Separation of divalent ions from seawater concentrate to enhance the purity of coarse salt by electrodialysis with monovalent-selective membranes / W. Zhang, M. Miao, J. Pan [et al.] // *Desalination*. – 2017. – Vol. 411. – P. 28–37.

88 Geraldes, V. Limiting current density in the electrodialysis of multi-ionic solutions / V. Geraldes, M. D. Afonso // *J. Membr. Sci.* – 2010. – Vol. 360. – P. 499–508.

89 Fíla, V. The effect of convection in the external diffusion layer on the results of a mathematical model of multiple ion transport across an ion-selective membrane / V. Fíla, K. Bouzek // *J. Appl. Electrochem.* – 2008. – Vol. 38. – P. 1241–1252.

90 Касаточкин, В. И. Физическая и коллоидная химия / В. И. Касаточкин, А. Г. Пасынский. – Москва : Медгиз, 1960. – 291 с.

91 Weissman, S. I. Mechanism of conductance by hydrogen and hydroxyl ions in aqueous solutions / S. I. Weissman // *Nature*. – 1948. – Vol. 161. – P. 241–242.

92 Zeis, R. Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells / R. Zeis // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2015. – Vol. 6. – P. 68–83.

93 Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes / M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, № 17. – P. 3646–3662.

94 Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells / M. Saito, N. Arimura, K. Hayamizu, T. Okada // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108, № 41. – P. 16064–16070.

95 Water and thermal management of proton exchange membrane fuel cells. Chap. 2: Transport phenomena in proton exchange membrane fuel cell / K. Jiao, B. Wang, Q. Du [et al.]. – Elsevier, 2021. – 25–65 p.

96 Diffusion dialysis-concept, principle and applications / J. Luo, C. Wu, T. Xu, Y. Wu, // J. Memb. Sci. – 2011. – Vol. 366, № 1–2. – P. 1–16.

97 Xu, J. Recovery of hydrochloric acid from the waste acid solution by diffusion dialysis / J. Xu, S. Lu, D. Fu // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 165, № 1–3. – P. 832–837.

98 Palatý, Z. Separation of $H_2SO_4+CuSO_4$ mixture by diffusion dialysis / Z. Palatý, A. Žáková // J. Hazard. Mater. – 2004. – Vol. 114, № 1–3. – P. 69–74.

99 Chamoulaud, G. Modification of ion-exchange membrane used for separation of protons and metallic cations and characterization of the membrane by current–voltage curves / G. Chamoulaud, D. Bélanger // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 281, № 1. – P. 179–187.

100 Chamoulaud, G. Chemical modification of the surface of a sulfonated membrane by formation of a sulfonamide bond / G. Chamoulaud, D. Bélanger // Langmuir. – 2004. – Vol. 20, № 12. – P. 4989–4995.

101 Feasibility study on surface modification of cation exchange membranes by quaternized chitosan for improving its selectivity / Y. Hu, M. Wang, D. Wang [et al.] // J. Memb. Sci. – 2008. – Vol. 319, № 1–2. – P. 5–9.

102 Fabrication of proton permselective composite membrane for electro dialysis-based waste acid reclamation / P. Song, M. Wang, B. Zhang [et al.] // J. Memb. Sci. – 2019. – Vol. 592. – № 117366.

103 Diazonium-induced anchoring process: an application to improve the monovalent selectivity of cation exchange membranes / X. T. Le, P. Viel, P. Jégou [et al.] // J. Mater. Chem. – 2010. – Vol. 20(18). – № 3750.

104 Electrochemical modification of cation exchange membrane with polyaniline for improvement in permselectivity / P. Sivaraman, J. G. Chavan,

A. P. Thakur [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52, № 15. – P. 5046–5052.

105 Tan, S. Chemical polymerization of aniline on a poly(styrene sulfonic acid) membrane: controlling the polymerization site using different oxidants / S. Tan, J. H. Tieu, D. Bélanger // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109, № 29. – P. 14085–14092.

106 Self-assembled polyelectrolyte multilayer modified Nafion membrane with suppressed vanadium ion crossover for vanadium redox flow batteries / J. Xi, Z. Wu, X. Teng [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18(11). – № 1232.

107 Membranes with well-defined ions transport channels fabricated via solvent-responsive layer-by-layer assembly method for vanadium flow battery / W. Xu, X. Li, J. Cao [et al.] // *Scientific reports.* – 2015. – Vol. 4(1). – № 4016.

108 Decher, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites / G. Decher // *Science.* – 1997. – Vol. 277, № 5330. – P. 1232–1237.

109 Performance of vanadium redox flow battery with a novel amphoteric ion exchange membrane synthesized by two-step grafting method / J. Qiu, M. Zhai, J. Chen [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2009. – Vol. 342, № 1–2. – P. 215–220.

110 Preparation of proton permselective composite membrane and its application in waste acid reclamation by ion substitution electro dialysis / F. Li, Y. Jia, T. Bai, M. Wang // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 564. – P. 267–274.

111 Preparation of monovalent cation selective membranes through annealing treatment / L. Ge, L. Wu, B. Wu [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2014. – Vol. 459. – P. 217–222.

112 Advanced charged membranes with highly symmetric spongy structures for vanadium flow battery application / H. Zhang, H. Zhang, F. Zhang [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – Vol. 6, № 3. – P. 776–781.

113 Graphene oxide proton permselective membrane for electro dialysis-based waste acid reclamation: Simulation and validation / P. Wang, Y. X. Jia, R. Yan, M. Wang // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 640. – № 119853.

114 Porous poly(benzimidazole) membrane for all vanadium redox flow battery / T. Luo, O. David, Y. Gendel, M. Wessling // *J. Power Sources.* – 2016. – Vol. 312. – P. 45–54.

115 Advanced porous membranes with ultra-high selectivity and stability for vanadium flow batteries / Z. Yuan, Y. Duan, H. Zhang [et al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9, № 2. – P. 441–447.

116 Sata, T. Modification of transport properties of ion-exchange membranes VIII. Changes in properties of anion exchange membranes on introduction of hydrophobic groups / T. Sata, Y. Yamamoto // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* – 1989. – Vol. 27, № 11. – P. 2229–2241.

117 Tuning the length of aliphatic chain segments in aromatic poly(arylene ether sulfone) to tailor the micro-structure of anion-exchange membrane for improved proton blocking performance / Q. Chen, J. Luo, J. Liao [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 641. – № 119860.

118 Proton blockage PVDF-co-HFP-based anion exchange membrane for sulfuric acid recovery in electro dialysis / S. Yu, H. Qian, J. Liao [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 653. – № 120510.

119 Sata, T. Properties of composite membranes from ion exchange membranes and conducting polymers. III. Changes in acid transport / T. Sata // *J. Memb. Sci.* – 1993. – Vol. 84, № 3. – P. 259–269.

120 Pourcelly, G. Electrotransport of sulphuric acid in special anion exchange membranes for the recovery of acids / G. Pourcelly, I. Tugan, C. Gavach // *J. Memb. Sci.* – 1994. – Vol. 97. – P. 99–107.

121 Proton blockage membrane with tertiary amine groups for concentration of sulfonic acid in electro dialysis / L. Wang, Z. Li, Z. Xu [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 555. – P. 78–87.

122 Acid enrichment via electrodialyser fabricated with poly(vinyl chloride)-based anion exchange membrane: Effect of hydrophobicity of aliphatic side-chains tethered on imidazolium groups / C. Zhu, J. Li, J. Liao [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2022. – Vol. 293. – № 120907.

123 Exploring the acid enrichment application of piperidinium-functionalized cross-linked poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) anion exchange membranes in electrodialysis / J. Liao, H. Ruan, X. Gao [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 621. – № 118999.

124 Polymer inclusion membrane (PIM) containing ionic liquid as a proton blocker to improve waste acid recovery efficiency in electrodialysis process / N. Zhang, Y. Liu, R. Liu [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2019. – Vol. 581. – P. 18–27.

125 Ionic liquid electrolytes for next-generation electrochemical energy devices / Y. Zheng, D. Wang, S. Kaushik [et al.] // *EnergyChem.* – 2022. – Vol. 4(3). – № 100075.

126 Lightfoot, E. N. Ion exchange membrane purification of organic electrolytes / E. N. Lightfoot, I. J. Friedman, // *Ind. Eng. Chem.* – 1954. – Vol. 46, № 8. – P. 1579–1583.

127 Transport properties of tartrate ions through an anion-exchange membrane / M. L. Vásquez-Garzón, G. Bonotto, L. Marder [et al.] // *Desalination.* – 2010. – Vol. 263, № 1–3. – P. 118–121.

128 Yazicigil, Z. Boron removal by electrodialysis with anion-exchange membranes / Z. Yazicigil, Y. Oztekin // *Desalination.* – 2006. – Vol. 190, № 1–3. – P. 71–78.

129 Ayyildiz, H. F. Boron removal by ion exchange membranes / H. F. Ayyildiz, H. Kara // *Desalination.* – 2005. – Vol. 180, № 1–3. – P. 99–108.

130 Ammonia separation from wastewater using bipolar membrane electrodialysis / M. Mohammadi, H. Guo, P. Yuan [et al.] // *Electrochem. Sci. Adv.* – 2021. – Vol. 1. – № 4.

131 Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes current–voltage characteristics / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly // *J. Membr. Sci.* – 2001. – Vol. 189. – P. 129–140.

132 Tracking homogeneous reactions during electro dialysis of organic acids via EIS / M. C. Martí-Calatayud, E. Evdochenko, J. Bär [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 595. – № 117592.

133 Turek, M. The influence of concentrate alkalinity on electro dialytic boron transport / M. Turek, B. Bandura, P. Dydo // *Desalination.* – 2008. – Vol. 223, № 1–3. – P. 119–125.

134 Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment / E. D. Belashova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko [et al.] // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 542. – P. 177–185.

135 Effect of ampholyte nature on current-voltage characteristic of anion-exchange membrane / E. D. Melnikova, N. D. Pismenskaya, L. Bazinet [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2018. – Vol. 285. – P. 185–191.

136 Partial fluxes of phosphoric acid anions through anion-exchange membranes in the course of NaH_2PO_4 solution electro dialysis / O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova [et al.] // *International journal of molecular sciences.* – 2019. – Vol. 20(14). – № 3593.

137 Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values / C. Gally, M. García-Gabaldón, E. M. Ortega [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – Vol. 238. – № 116421.

138 Chandra, A. A critical analysis on ion transport of organic acid mixture through an anion-exchange membrane during electro dialysis / A. Chandra, E. Bhuvanesh, S. Chattopadhyay // *Chemical Engineering Research and Design.* – 2022. – Vol. 178. – P. 13–24.

139 Елисеева, Т. В. Особенности транспорта карбонатов через анионообменную мембрану при электродиализе / Т. В. Елисеева, В. А. Шапошник // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 8. – С. 1022–1025.

140 Electrodialysis of solutions of tartaric acid and its salts / T. V. Eliseeva, E. V. Krisilova, V. P. Vasilevsky, E. G. Novitsky // Petroleum chemistry. – 2012. – Vol. 52, № 8. – P. 609–613.

141 Shaposhnik, V. A. Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes / V. A. Shaposhnik, T. V. Eliseeva // J. Memb. Sci. – 1999. – Vol. 161, № 1–2. – P. 223–228.

142 Козадерова, О. А. Перенос ионов при электродиализе нитрата аммония / О. А. Козадерова, С. И. Нифталиев, К. Б. Ким // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – P. 416–422.

143 Кинетика электромассопереноса катионов натрия и глицина с учетом реакции протонирования цвиттерионов в условиях предельной концентрационной поляризации электромембранных систем с катионитовыми мембранами / Л. А. Загородных, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов, И. В. Аристов // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 310–316.

144 Влияние гетерогенной реакции протонирования на транспорт аминокислоты в системах с катионитовыми мембранами и солянокислыми растворами глицина / Л. А. Загородных, О. В. Бобрешова, П. И. Кулинцов, И. В. Аристов // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 1. – P. 68–71.

145 Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices / K. Gurunathan, A. V. Murugan, R. Marimuthu [et al.] // Mater. Chem. Phys. – 1999. – Vol. 61, № 3. – P. 173–191.

146 Stejskal, J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC Technical Report) / J. Stejskal, R. G. Gilbert // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74, № 5. – P. 857–867.

147 Sata, T. Properties of composite membranes prepared from ionexchange membranes and conducting polymers. II. Electrical potential generation from cell composed of a cation exchange membrane-polypyrrole composite membrane and ferric ion form cation exchange membrane / T. Sata // *J. Memb. Sci.* – 1993. – Vol. 82. – P. 247–253.

148 Sata, T. Preparation and transport properties of composite membranes composed of cation exchange membranes and polypyrrole / T. Sata, T. Funakoshi, K. Akai // *Macromolecules.* – 1996. – Vol. 29. – P. 4029–4035.

149 Composite Membranes Prepared from Cation Exchange Membranes and Polyaniline and Their Transport Properties in Electrodialysis / T. Sata, Y. Ishii, K. Kawamura, K. Matsusaki // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 146, № 2. – P. 585–591.

150 Polyaniline modified organic–inorganic hybrid cation-exchange membranes for the separation of monovalent and multivalent ions / M. Kumar, M. A. Khan, Z. A. AlOthman, M. R. Siddiqui // *Desalination.* – 2013. – Vol. 325. – P. 95–103.

151 Preparation and electrochemical characterization of cation- and anion-exchange/polyaniline composite membranes / R. K. Nagarale, G. S. Gohil, V. K. Shahi [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 277, № 1. – P. 162–171.

152 Malik, M. S. Structural and electrochemical studies of heterogeneous ion exchange membranes based on polyaniline-coated cation exchange resin particles / M. S. Malik, A. A. Qaiser, M. A. Arif // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 6, № 116. – P. 115046–115054.

153 Синтез анионообменной мембраны на основе полианилина для выделения молочной кислоты электродиализом / Хуррам, Р. Салем, А. Гаффар [и др.] // *Электрохимия.* – 2020. – Т. 56, № 7. – С. 639–648.

154 Fabrication of mixed matrix anion exchange membrane decorated with polyaniline nanoparticles to chloride and sulfate ions removal from water /

S. M. Hosseini, M. M. Behvand Usefi, M. Habibi [et al.] // Ionics. – 2019. – Vol. 25, № 12. – P. 6135–6145.

155 Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, М. В. Колечко [и др.] // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – С. 1066–1077.

156 Исследование электроосмотических свойств композитных мембран на основе МФ-4СК и полианилина / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, А. А. Сычёва [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7. – С. 544–547.

157 Влияние полианилина на стабильность электротранспортных характеристик и термохимические свойства сульфокатионитовых мембран с разной природой полимерной матрицы / С. А. Шкирская, И. Н. Сенчихин, Н. А. Кононенко, В. И. Ролдугин // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – С. 89–96.

158 Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, А. Н. Филиппов [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 5. – С. 515–524.

159 Патент 2612269 Российская Федерация, МПК В01Д 71/60 (2006.01). Способ получения композитной анионообменной мембраны : № 2015150444 : заявлено 24.11.2015 : опубликовано 03.03.2017 / Шкирская С. А., Кононенко Н. А., Лоза Н. В., Фалина И. В. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО КубГУ. – 12 с. : ил.

160 Патент 2411070 Российская Федерация, МПК В01Д 71/60 (2006.01). Композиционная ионообменная мембрана : № 2009131427/05 : заявлено 18.08.2009 : опубликовано 10.02.2011 / Шкирская С. А., Сычева А. А.-Р., Березина Н. П., Тимофеев С. В., Криштопа М. В. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «КубГУ». – 6 с. : ил.

161 Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, A. A.-R. Sytcheva [et al.] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54, № 8. – P. 2342–2352.

162 Березина, Н. П. Электрохимия мембранных систем : учебное пособие / Н. П. Березина. – Краснодар : Кубан. гос., 2009. – 137 с.

163 Патент 2487145 Российская Федерация, МПК C08J 5/22 (2006.01), B01D 69/12 (2006.01), B01D 71/32 (2006.01), H01M 4/94 (2006.01), C08J 5/20 (2006.01), B01D 67/00 (2006.01). Способ получения композиционной катионообменной мембраны : № 2011149509/05 : заявлено 05.12.2011 : опубликовано 10.07.2013 / Кононенко Н. А., Березина Н. П., Долгополов С. В., Половинко Т. П., Фалина И. В. ; заявитель ФГБОУ ВПО «КубГУ». – 8 с. : ил.

164 Патент 2566415 Российская Федерация, МПК B01D 61/00 (2006.01), B01D 71/06 (2006.01), B01D 61/46 (2006.01). Способ изменения характеристик электродиализатора с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами : № 2014129703/05 : заявлено 18.07.2014 : опубликовано 27.10.2015 / Лоза Н. В., Лоза С. А., Кононенко Н. А. ; заявитель ФГБОУ ВПО «КубГУ». – 8 с. : ил.

165 Физико-имические свойства ионообменных материалов / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов. – Краснодар : Кубан. гос., 1999. – 82 с.

166 Emeleus, H. J. *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry* / H. J. Emeleus, A. G. Sharpe. – New York : Academic Press, 1981. – 372 p.

167 The structure of the aqueous borate ion / J. O. Edwards, G. C. Morrison, V. F. Ross [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77. – P. 266–268.

168 Polyborates in aqueous borate solution: a raman and DFT theory investigation / Y. Zhou, Ch. Fang, Y. Fang, F. Zhu // *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* – 2011. – Vol. 83. – P. 82–87.

169 Prediction of the behavior of long electro dialysis desalination channels through testing short channels / V. I. Zabolotsky, N. D. Pismenskaya, E. V. Laktionov, V. V. Nikonenko // Desalination. – 1996. – Vol. 107. – P. 245–250.

170 Электрохимические характеристики модифицированной гетерогенной биполярной мембраны и электромембранного процесса рекуперации азотной кислоты и гидроксида натрия из раствора нитрата натрия и борной кислоты / Н. В. Ковалев, Т. В. Карпенко, Н. В. Шельдешов, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2021. – Т. 57. – С. 96–109.

171 Мулдер, М. Введение в мембранную технологию : Пер. с англ. А. Ю. Алентьева, Г. П. Ямпольская / М. Мулдер. – Москва : Мир, 1999. – 513 с.

172 Робинсон, Р. Растворы электролитов : Пер. с англ. под ред. А. Н. Фрумкина / Р. Робинсон, Р. Стокс. – Москва : Издательство иностранной литературы, 1963. – 644 с.

173 Determination of the activities of mixed aqueous H_2SO_4 solutions containing $MnSO_4$ $NiSO_4$ or $CoSO_4$ / Y. Awakura, S. K. Park, Sh. Morinaga, H. Majima // Denki Kagaku. – 1986. – Vol. 54. – P. 240–244.

174 Pitzer, K. S. Thermodynamics of electrolytes. 7. Sulfuric acid / K. S. Pitzer, R. N. Roy, L. F. Silvester // J. Amer. Chem. Soc. – 1977. – Vol. 99. – P. 4930–4936.

175 Speciation and reaction equilibrium constant modelling of aqueous hydrometallurgical systems at elevated temperatures: a review / O. V. Dickson, T. Deleau, Ch. Coquelet, F. Espitalier // Chemical thermodynamics and thermal analysis. – 2023. – Vol. 11. – № 100117.

176 Методические указания по фотометрическому измерению концентраций анилина в воздухе рабочей зоны : утверждено Минздравом СССР от 12 декабря 1988 г. № 4731-88.

177 ГОСТ 14021.1-78. Ферробор. Методы определения бора межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 августа 1978 г. № 2330 : введен впервые : дата введения 1980-01-01 / разработан Министерством черной металлургии СССР.

178 Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование : Пер с нем. Ю. И. Ванштейн / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – Москва : Химия, 1970. – 360 с.

179 Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques / N. Kononenko, V. Nikonenko, D. Grande [et al.] // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 246. – P. 196–216.

180 Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution / G. Gebel // *Polymer (Guildf).* – 2000. – Vol. 41. – P. 5829-5838.

181 Recommendations for the characterization of porous solids (technical report) / J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 1994. – Vol. 66. – P. 1739–1758.

182 Kononenko, N. A. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / N. A. Kononenko, M. A. Fomenko, Y. M. Volkovich // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 222. – P. 425–435.

183 Mauritz, K. A. State of understanding of Nafion / K. A. Mauritz, R. B. Moore // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. P. 4535–4585.

184 Влияние электрического поля при химическом синтезе полианилина на поверхности гетерогенных сульфокатионитовых мембран на их структуру и свойства / Н. А. Кононенко, Н. В. Лоза, М. А. Андреева [и др.] // *Мембраны и мембранные технологии.* – 2019. – Т. 9, № 4. – P. 266–276.

185 Эффекты изменения pH растворов в условиях поляризации мембраны МФ-4СК, поверхностно модифицированной полианилином /

Н. А. Кононенко, С. В. Долгополов, Н. В. Лоза, Н. В. Шельдешов // Электрохимия. – 2015. – Т.51, № 1. – С. 23–29.

186 Влияние поверхностного модифицирования перфторированных мембран полианилином на их поляризационное поведение / Н. В. Лоза, С. В. Долгополов, Н. А. Кононенко [и др.] // Электрохимия. – 2015. – Т. 51, № 6. – С. 615–623.

187 Polymerization of aniline in perfluorinated membranes under conditions of electrodiffusion of monomer and oxidizer / M. Andreeva, N. Loza, N. Kutenko, N. Kononenko // J. Solid State Electrochem. – 2020. – Vol. 24. – 101–110.

188 Неднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ И АСМ / В. И. Васильева, Н. А. Кранина, М. Д. Малыхин [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 2. – С. 51–61.

189. Effect of surface profiling of a cation-exchange membrane on the phenylalanine and NaCl separation performances in diffusion dialysis / V. Vasil'eva, E. Goleva, N. Pismenskaya [et al.] // Sep. Purif. Technol. – 2019. – Vol. 210. – P. 48–59.

190 Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 285, № 1. – P. 247–258.

191 Akberova, E. M. Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva // Electrochem. commun. – 2020. – Vol. 111. – № 106659.

192 Effect of the sulfocation-exchanger dispersity on the surface morphology, microrelief of heterogeneous membranes and development of electroconvection in intense current modes / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, V. I. Zabolotsky, L. Novak // J. Memb. Sci. – 2018. – Vol. 566. – P. 317–328.

193 Бровкина, М. А. Электрохимическое поведение модифицированных полианилином катионообменных гетерогенных мембран

в растворах, содержащих одно- и двухвалентные катионы / М. А. Бровкина, Н. А. Кутенко, Н. В. Лоза // Мембраны и мембранные технологии. – 2023. – Т. 13, № 3. – Р. 205–220.

194 Транспортные характеристики гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран в растворах NaCl, CaCl₂ И Na₂SO₄. / В. В. Сарапулова, В. Д. Титорова, В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9, № 3. – Р. 198–213.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю доктору химических наук Заболоцкому Виктору Ивановичу за возможность подготовить данную работу под его руководством. Своему первому научному руководителю и соавтору публикаций кандидату химических наук Лозе Сергею Алексеевичу, кандидату химических наук Лозе Наталье Владимировне и доктору химических наук Фалине Ирине Владимировне за оказанную помощь и постоянное внимание к данной работе. А также всем сотрудникам и студентам «Лаборатории проектирования и оптимизации электромембранных процессов» кафедры физической химии КубГУ за поддержку и создание творческой атмосферы.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт проведения опытно-промышленных испытаний экспериментальной мембранной установки рекуперации кислот при производстве стальной проволоки

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО «Кувшинский
государственный университет»



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «Абинский
ЭлектроМеталлургический завод»



А К Т

проведения опытно-промышленных испытаний
экспериментальной мембранной установки рекуперации
кислот при производстве стальной проволоки

Абинск 2022

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗДЕЛИЯ

1.1 Назначение

Экспериментальная мембранная установка предназначена для рекуперации кислот путем их предварительной очистки от примесей волоочильной смазки, отделения кислот от солей тяжелых металлов и дальнейшего концентрирования очищенных кислот для возврата в производственный цикл.

1.2 Состав установки

В состав экспериментальной мембранной установки входят:

- блок фильтрации;
- мембранный диализный блок;
- мембранный блок электродиализного концентрирования;
- источник постоянного тока (500В, 90А);
- 6 хим. стойкий насосов
- блок контроля температуры, давления, расхода раствора и отбора проб.



Рисунок 1 – Внешний вид экспериментальной мембранной установки

2. ЦЕЛЬ ИСПЫТАНИЙ

Целью проведения испытаний являлось изучение возможности рекуперации кислот для возврата их в производственный цикл, Повторное использование кислот в метизном цехе позволит сократить потребности в закупке концентрированных кислот за счёт частичного возврата неиспользованных кислот в технологический процесс. Кроме того, значительно уменьшатся затраты на закупку извести и щелочи, которые в настоящее время используются при переработке отходов, пропорционально упадет экологическая нагрузка на окружающую среду при утилизации отходов.

3. МЕСТО И ВРЕМЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Испытания проводились в Метизном цехе ООО «Абинский электрометаллургический завод» на соляной кислоте из агрегатов №1 и №2 в период с 26.04.2021 по 30.04.2021 (фильтрация); с 31.03.2022 по 08.04.2022 и 25.04.2022 по 04.05.2022 (мембранная рекуперация).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

4.1 Результаты по фильтрации.

Испытания по отделению частиц механических примесей от соляной кислоты проводились в два этапа:

- 1) установка испытывалась на солянокислом растворе с температурой 40-50°C, подаваемой непосредственно из агрегата №2;
- 2) установка испытывалась на остывшем солянокислом растворе с температурой 20-25°C, подаваемой из емкости, объемом 1 м³.

Был использован раствор из агрегата №2, так как в нем проволока не проходит предварительный отжиг, за счет чего наблюдается высокая концентрация частиц смазочных материалов.

Мутность проб определяли на турбидиметре HANNA HI 93703 при длине волны 890 нм. Использование инфракрасного диапазона позволяет измерять мутность сильноокрашенных растворов. Результаты испытаний приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Результаты испытания установки на растворе из ванны травления агрегата №2 с температурой $T_{исх}=40-50^{\circ}C$

Номер пробы	Описание пробы	Скорость фильтрации, л/ч	Мутность, NTU	Визуальный анализ пробы
1	исходный раствор из агрегата 2 (из верхней части ванны)	-	1,10	наблюдаются частицы смазки
2	раствор №1 после фильтра 1	400	0,00	частиц смазки не наблюдается*
3	раствор №1 после фильтров 1 и 2	400	0,00	частиц смазки не наблюдается*
4	исходный раствор из агрегата 2 (из нижней части ванны)	-	11,54	наблюдаются частицы смазки
5	раствор №4 после фильтров 1 и 2	100	0,00	частиц смазки не наблюдается*
6	раствор №4 после фильтров 1 и 2	200	0,00	частиц смазки не наблюдается*
7	раствор №4 после фильтров 1 и 2	400	0,00	частиц смазки не наблюдается*

* – после охлаждения выпало незначительное количество частиц смазки.

Анализ таблицы 1 показывает, что экспериментальная установка УФ-1 обеспечивает фильтрацию солянокислого раствора с производительностью до 400 л/ч. После охлаждения отфильтрованных растворов наблюдается вторичное выпадение стеаратов, количество которых находится ниже порога чувствительности тудбидиметра.

Пробы растворов №4 (исходный раствор со дна ванны травления) и №7 (раствор со дна ванны после двухступенчатой фильтрации) были проанализированы в ЦЗЛ ООО «АЭМЗ» на содержание стеаратов (Приложение 1. Протокол ЦЗЛ №54 28.04.2021 г.). Содержание экстрагируемых органических примесей составило: раствор №4 – 12,41 мг/л, раствор №7 – 0,31 мг/л, т.е. содержание смазки после фильтрации уменьшилось в 40 раз. Внешний вид проб, содержащих органические вещества, экстрагированные четыреххлористым углеродом показан на рисунке 2.

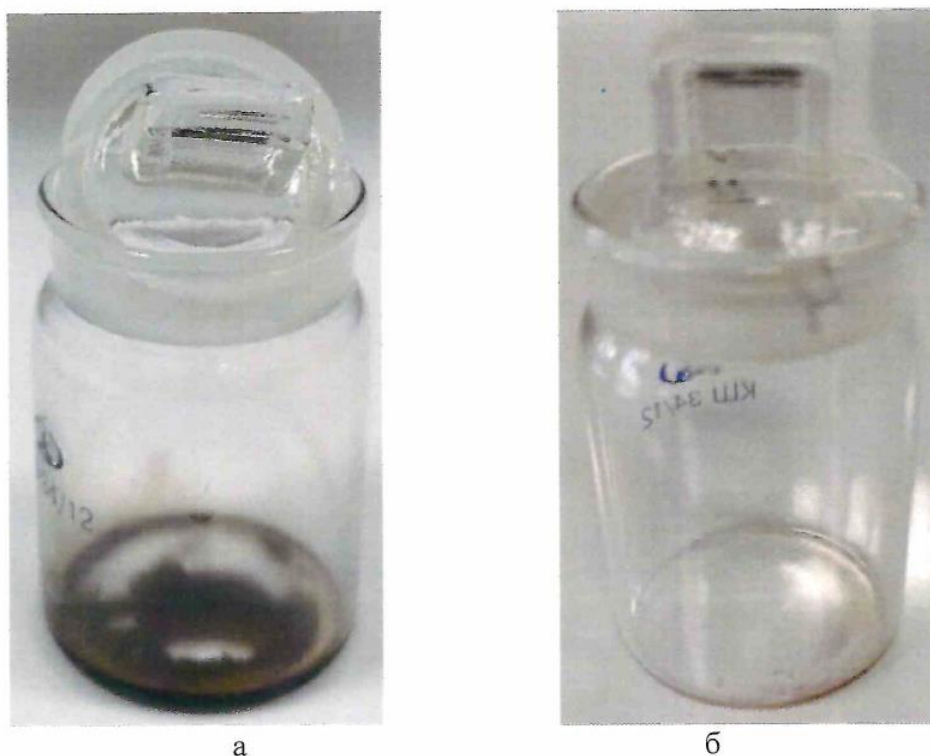


Рисунок 2 – Внешний вид проб до (а) и после (б) проведения анализа

Таблица 2. Результаты испытания установки на охлажденном растворе из ванны травления агрегата №2 с температурой $T_{исх}=20-25^{\circ}C$

Номер пробы	Описание пробы	Скорость фильтрации, л/ч	Мутность, NTU	Визуальный анализ пробы
8	исходный охлажденный раствор из агрегата 2 (из верхней части ванны)	-	11,85	наблюдаются частицы смазки
9	раствор №8 после фильтров 1 и 2	100	0	частиц смазки не наблюдается
10	раствор №8 после фильтров 1 и 2	200	0	частиц смазки не наблюдается
11	раствор №8 после фильтров 1 и 2	400	0	частиц смазки не наблюдается
12	раствор, полученный при регенерации фильтра 1	-	186	наблюдается значительное количество частиц смазки

После фильтрования 3 м³ солянокислого раствора производительность установки не уменьшилась, падение давления на фильтрах ниже чувствительности манометров. Несмотря на это была произведена пробная регенерация фильтра 1 путем обратной промывки водой. Полученный раствор (№12) содержал значительное количество частиц смазки.

4.2 Выводы по фильтрации.

1. Экспериментальная установка обеспечивает очистку солянокислого раствора от частиц смазки.
2. Перепад давлений на фильтрационном модуле не превышает 0.1 атм при расходе раствора до 400 л/ч. Производительность установки может быть увеличена при увеличении давления.
3. При остывании отфильтрованного раствора возможно вторичное выпадение стеаратной смазки из-за её сильной температурной зависимости растворимости.
4. Расход воды при регенерации фильтров составил около 250 л. Время регенерации – 30 минут.
5. Фильтрация предварительно охлажденного солянокислого раствора позволит более полно удалить стеараты.

4.3 Результаты по мембранной рекуперации

Предварительно отфильтрованный раствор соляной кислоты перерабатывали на мембранной установке. Для проверки эффективности мембранного разделения была использована соляная кислота из агрегата №1, в котором происходит отжиг стальной проволоки перед солянокислой ванной, что приводит к высокому содержанию растворенного железа. На первой ступени происходит отделение соляной кислоты от раствора солей железа на мембранном диализном модуле с анионообменными мембранами, при этом образуется очищенная сильно разбавленная кислота. Затем кислота происходит концентрирование очищенной кислоты на блоке электродиализа. Периодически производился отбор проб и определение концентрации соляной кислоты и железа (II и III). На рисунках 3 и 4 показана зависимость содержания соляной кислоты и хлоридов железа от времени работы установки в исходном растворе и концентрате.

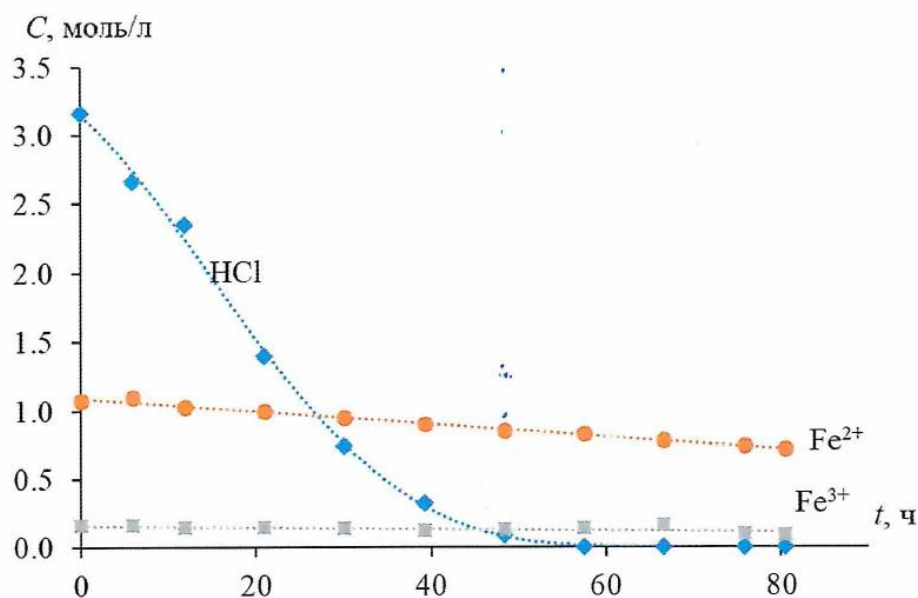


Рисунок 3 – Изменение концентрации компонентов в исходном растворе от времени работы установки

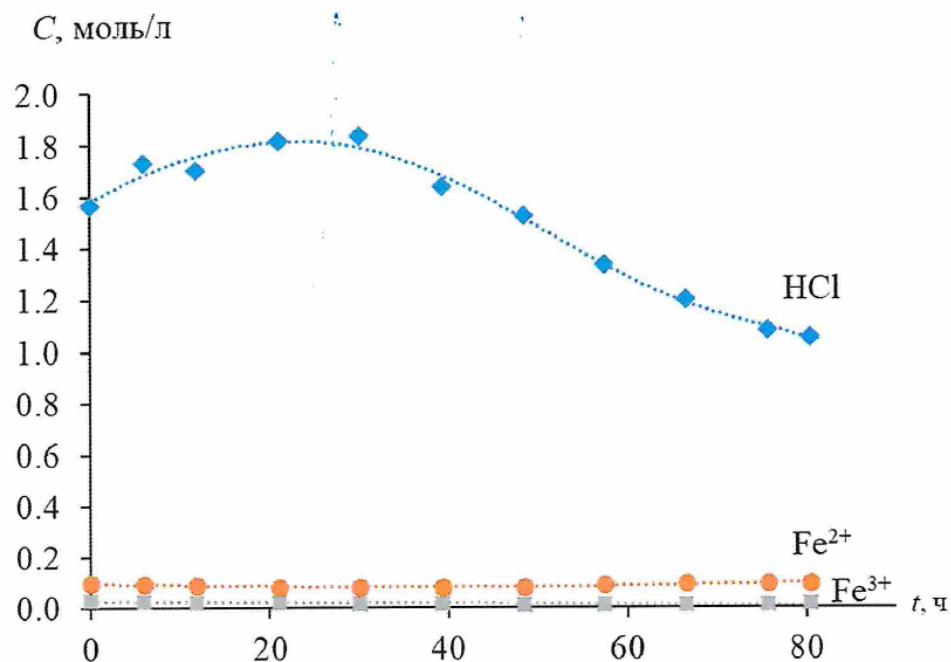


Рисунок 4 – Изменение концентрации компонентов в получаемом концентрате от времени работы установки

Анализ рисунка 3 показывает, что концентрация соляной кислоты в исходном растворе быстро уменьшается и после 40 часов работы установки не превышает 10% от исходного количества, за то же время из раствора уходит 12% железа. Дальнейшая очистка раствора нецелесообразна, т.к. происходит в основном перенос хлорида железа через мембраны.

Концентрация соляной кислоты в очищенном концентрате достигает максимума к 30 часам работы, а в дальнейшем снижается. Средняя концентрация при времени работы 40 часов достигает 1,7 моль/л. Содержание железа в концентрате к 40 часам работы не превышает 8% от исходного количества. Таким образом, полученный концентрат пригоден для повторного использования в технологическом процессе для приготовления раствора ванны травления, однако требует доукрепления концентрированной соляной кислотой

5. ВЫВОДЫ КОМИССИИ

1. Экспериментальная установка обеспечивает очистку солянокислого раствора от частиц смазки на модуле фильтрации. Предварительное охлаждение раствора увеличивает эффективность фильтрации. Фильтры могут быть использованы многократно после промывки водой под давлением.
2. При мембранной переработке отфильтрованного раствора с концентрацией соляной кислоты 3,2 моль/л и хлорида железа 1,24 моль/л возможно получение рекуперированной соляной кислоты с концентрацией 1,7 моль/л с остаточным содержанием железа не более 0,095 моль/л.
3. Использовании рекуперированной соляной кислоты для приготовления раствора ванны травления возможно только после ее доукрепления концентрированной соляной кислотой. При этом возврат кислоты в технологический процесс составит 54%. Концентрация остаточного железа не превышает 8% от количества, содержащегося в отработанном растворе.

4. Комиссия рекомендует провести испытания установки с двухступенчатым концентрированием кислоты с целью максимального возврата кислоты в технологический процесс. При использовании двухступенчатой системы концентрирования соляной кислоты ее предполагаемый возврат составит не менее 70%.

6. ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ПРОЕКТУ

Разработанная гибридная мембранная позволяет очищать кислоты от частиц механических примесей и солей тяжелых металлов, что позволит частично возвращать кислоты в технологический процесс при производстве стальной проволоки.

Состав комиссии:

Д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой
физической химии ФБОУ ВО «КубГУ»

Заболоцкий В.И.

Канд. хим. наук, доцент кафедры
физической химии ФБОУ ВО «КубГУ»

Лоза С.А.

Аспирант кафедры
физической химии ФБОУ ВО «КубГУ»

Романюк Н.А.

Зам. начальника метизного цеха
по производству ООО «АЭМЗ»

Мещеряков С.С.

Начальник лаборатории
(ЦЗЛ и ЛФМИ) ООО «АЭМЗ»

Окушев С.Б.

Начальник метизного цеха
ООО «АЭМЗ»

Жилин Е.А.

ООО «АЭМЗ»

Лаборатория химических анализов воды ЦЗЛ

E-mail: lxa@abinmetall.ru

**ПРОТОКОЛ № 54 от 28.04.2021 г.
результатов количественного химического анализа**

Наименование материала: раствор HCl
№ лабораторной пробы: 2855 до фильтрования
 2856 после фильтрования
Место отбора: Участок горячего оцинкования проволоки
Заказчик: Старший мастер Мирошниченко А.И.
Ответственный за отбор проб: Мирошниченко А.И.
Дата поступления материала в лабораторию 28.04.2021
Дата начала анализа: 28.04.2021
Дата окончания анализа: 28.04.2021

Результаты анализа

№ п / п	Наименование определяемых характеристик	НД на методику измерения	Проба до фильтрования, результат, мг/дм ³	Проба после фильтрования, результат, мг/дм ³
1	2	3	4	5
	Общее содержание экстрагируемых веществ, мг/дм ³	ПНДФ 14.1:2.116-97	12,41	0,31

Примечание: экстракция проводилась четыреххлористым углеродом (ЧДА)

Измерение провел

Инженер-лаборант:

Начальник ЦЗЛ и ЛФМИ:

Дата выдачи протокола



А.С. Губарева

С.Б. Окушев

28.04.2021г.