

УДК 541.135.5

## ПРЕДЕЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ ТОКА НА ИОНИТОВЫХ МЕМБРАНАХ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© В.Б. Коробов, С.В. Мукин

*V.B. Korobov & S.V. Mukin. The ultimate current density on ionic membranes in the electro dialysis of one- and two-component solutions. The article looks at the results of the research into the effect of ultimate current density upon the nature and rate of the movement of solutions. The ultimate current density is found by means of analysing the volt-ampere characteristics. The investigations are carried out both with one- ( $H_2O+Na_2SO_4$ ,  $H_2O+H_2SO_4$ ) and two-component ( $H_2O+H_2SO_4+Na_2SO_4$ ) solutions. The concentration of the components in the solutions changes within limits from 0 to 0.5 kg-equivalent/m<sup>3</sup>. The rate of the movement of solutions in the electro dialyser's chambers is within limits from 0.01 to 0.06 m/sec. In their investigations, the authors use cation- (МК-40) and anion-exchange (МА-40) membranes.*

В последние годы в химической, нефтехимической, пищевой и других отраслях промышленности наметилась тенденция к использованию для разделения жидких сред методов мембранной технологии [1, 2], которые по многим показателям превосходят такие традиционные процессы разделения, как выпаривание, ионный обмен и др.

Одним из перспективных мембранных методов разделения является электродиализ, который давно уже используется во многих странах мира в широких масштабах для обессоливания воды [1 - 3]. В последнее же время многочисленными исследованиями различных авторов показана перспективность применения электродиализа в других отраслях промышленности для целей концентрирования и обессоливания разбавленных технологических растворов и сточных вод. Однако подавляющее большинство промышленных растворов и сточных вод имеют характерную особенность - они многокомпонентны. Многокомпонентность промышленных растворов существенно осложняет применение электродиализа для их разделения. Это связано с тем, что электродиализ однокомпонентных растворов сравнительно хорошо изучен [1 - 4]. Исследования же по многокомпонентному электродиализу явно недостаточно.

Одной из важнейших проблем электродиализа является проблема снижения концентрационной поляризации, в значительной степени определяющей экономичность процесса и конструкцию электродиализного аппарата. Поэтому нами были проведены исследования, посвященные изучению влияния различных факторов на концентрационную поляризацию гетерогенных ионитовых мембран МК-40 и МА-40 при электродиализе одно- и двухкомпонентных растворов электролитов, применяемых в производствах химикатов-добавок для полимерных материалов.

Важнейшим параметром, характеризующим поляризацию мембран при электродиализе, является предельная плотность тока.

В данной работе приводятся результаты исследований по определению зависимости предельной плотности тока для мембран МК-40 и МА-40 от вида, состава и концентраций электролита, а также от скорости его движения в камерах аппарата.

Известно несколько методов определения предельной плотности тока [5]. Нами использовался один из самых простых способов - метод анализа вольт-амперной характеристики электродиализного пакета.

Для снятия вольт-амперной характеристики использовалась установка, схема которой приведена на рис. 1. Основным элементом установки являлся электродиализный пакет (1), состоящий из 7 рабочих и двух электродных камер. В качестве электродов использовался платинированный титан. Рабочие рамки были изготовлены из полиэтилена толщиной 2,5 мм с площадью окна 24,7 см<sup>2</sup>. В рабочие рамки вкладывался турбулизатор из пленки ПГО-0,45 (ГОСТ 15976-81). Для снятия вольт-амперной характеристики в первую и последнюю рабочие камеры вводились измерительные электроды (2) из нержавеющей стали. Для поддержания постоянной концентрации раствора в рабочих камерах в электродиализном пакете устанавливались либо только анионитовые (МА-40), либо только катионитовые (МК-40) мембраны. Подача раствора в электродные и рабочие камеры осуществлялась насосами-дозаторами (3 - 5) типа РР 2-15. Скорость движения растворов по камерам регулировалась изменением подачи насоса. Напряжение на электроды аппарата подавалось от блока питания (6) и контролировалось вольтметром (7). Ток измерялся амперметром (8).

Методика проведения опытов по снятию вольт-амперной характеристики сводилась к следующему.

В емкости (9 - 11) заливали исходные растворы, которые насосами (3 - 5) закачивались в электродиализатор (1). В этом состоянии установку оставляли на 8 часов. После этого включали насосы и на электроды в течение 20-30 мин подавали напряжение, обеспечивающее плотность тока  $\approx 600$  А/м<sup>2</sup>.

Этот этап эксперимента необходим для приведения мембран в состояние равновесия с исследуемым раствором. Затем напряжение снижали до нуля и снималась вольт-амперная характеристика. При снятии вольт-амперной характеристики на электроды ступенчато подавали постоянное напряжение и измеряли силу тока в цепи. Таким образом, варьируя подаваемым напряжением, снимали полную вольт-амперную характеристику.

По полученным вольт-амперным характеристикам строились графики зависимости  $i = f(U)$ . Для всех вольт-амперных характеристик в начале кривой наблюдалась близкая к линейной зависимость плотности тока от напряжения, а затем скорость роста плотности тока снижалась. Предельную плотность тока находили графически по точке перегиба зависимости  $i = f(U)$ .

Исследования проводили для однокомпонентных ( $H_2O+H_2SO_4$ ,  $H_2O+Na_2SO_4$ ) и двухкомпонентных ( $H_2O+H_2SO_4+Na_2SO_4$ ) растворов электролитов. Концентрации компонентов в растворах меняли в пределах:  $Na_2SO_4$  от 0 до 0,5, а  $H_2SO_4$  от 0 до 0,35 кг-экв/м<sup>3</sup>. Скорости движения растворов в камерах электродиализатора варьировали в пределах от 0,01 до 0,061 м/с.

В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены графики зависимости предельной плотности тока ( $i_{np}$ ) от суммарной концентрации ( $C_{\Sigma} = C_{Na_2SO_4} + C_{H_2SO_4}$ ) компонентов при скорости движения растворов 0,061 м/с (при других скоростях движения растворов зависимости  $i = f(U)$  аналогичны).

Проанализируем более подробно влияние различных параметров на величину предельной плотности тока.

Сначала рассмотрим полученные данные для мембраны МК-40. Как следует из рис. 2, с увеличением концентрации растворенного вещества в однокомпонентных растворах предельная плотность

тока увеличивается приблизительно по линейному закону как для растворов  $H_2SO_4$ , так и для растворов  $Na_2SO_4$ . Эти результаты достаточно хорошо согласуются с данными других исследователей [6 - 10] и с общеизвестными формулами для расчета предельной плотности тока [4]

$$i_{np} = \frac{zFDC}{(\bar{t} - t)\delta} \quad (1)$$

где:  $z$  - заряд противоиона;  $D$  - коэффициент диффузии электролита;  $C$  - его концентрация с принимающей стороны;  $t$ ,  $\bar{t}$  - числа переноса в растворе и в мембране;  $\delta$  - толщина слоя Нернста;  $F$  - число Фарадея.

Из полученных нами данных следует, что предельная плотность тока для растворов серной кислоты гораздо выше, чем для сульфата натрия. Это также не противоречит формуле (1) (коэффициент диффузии серной кислоты в растворе составляет  $1,97 \cdot 10^{-9}$ , а сульфата натрия -  $1,042 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с; это и приводит к увеличению предельной плотности тока). При обработке экспериментальных данных было установлено, что для мембраны МК-40 для однокомпонентных растворов зависимость предельной плотности тока от концентрации и критерия Рейнольдса, характеризующего гидродинамику потока в камерах аппарата, можно аппроксимировать следующими уравнениями:

для растворов  $Na_2SO_4$

$$i_{np} = 40,20C \cdot Re^{0,34}; \quad (2)$$

для растворов  $H_2SO_4$ ,

$$i_{np} = 115,88C \cdot Re^{0,34}. \quad (3)$$

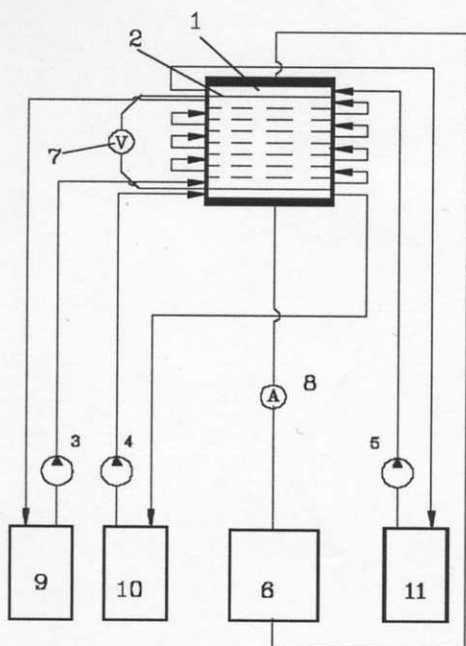


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

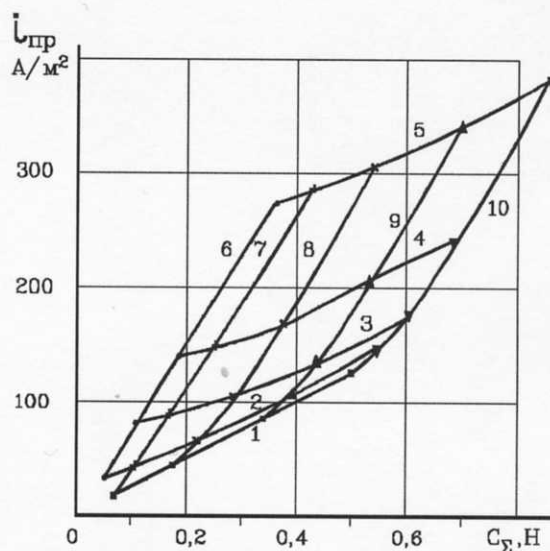


Рис. 2. Зависимость предельной плотности тока на катионитовой мембране МК-40 от суммарной концентрации компонентов в растворе (концентрация одного компонента фиксирована, второго варьируется). Фиксированные концентрации компонентов (Н) серная кислота; 1 - 0; 2 - 0,051; 3 - 0,106; 4 - 0,186; 5 - 0,363; сульфат натрия: 6 - 0; 7 - 0,088; 8 - 0,178; 9 - 0,34; 10 - 0,5.

В этих формулах обозначено:  $i_{np}$  - предельная плотность тока,  $A/m^2$ ;  $C$  - концентрация отдающего раствора,  $кг-экв/м^3$ ;  $Re = wd_3\rho/\mu$ ;  $d_3 = 4S/\Pi$ ;  $w$  - скорость движения раствора в камерах электродиализатора (с учетом турбулизатора),  $м/с$ ;  $d_3$ ,  $S$ ,  $\Pi$  - эквивалентный диаметр (м), площадь поперечного сечения ( $м^2$ ), смоченный периметр (м) камеры электродиализатора;  $\rho$ ,  $\mu$  - плотность ( $кг/м^3$ ) и динамическая вязкость ( $Па\cdot с$ ) раствора.

Для двухкомпонентных растворов предельная плотность тока зависит от концентраций обоих компонентов (рис. 2). При этом следует отметить появление нелинейности в зависимостях предельной плотности тока от концентрации в присутствии второго компонента (в отличие от линейных зависимостей, полученных в работе [11] из модельных представлений о стационарной электродиффузии в системе ионообменная мембрана - двухкомпонентный раствор). Особенно эти нелинейности проявляются на начальных участках концентрационных зависимостей  $i_{np} = f(C)$ .

Одной из причин этой нелинейности может быть снижение "среднего" коэффициента диффузии электролита в растворе. (Так, в работе [12] отмечается, что добавление в раствор электролита второго компонента приводит к уменьшению коэффициентов диффузии обоих компонентов). Для более детального анализа нами были построены графики зависимости предельной плотности тока от состава электролита в координатах  $i_{np} - C_{\Sigma}$  (рис. 2). Из этих графиков видно, что предельная плотность тока двухкомпонентного раствора лежит в интервале предельных плотностей тока для однокомпонентных растворов. Это, по нашему мнению, вполне логично и закономерно.

Далее нами была предпринята попытка описать зависимость предельной плотности тока  $i_{np}$  для двухкомпонентного раствора уравнением аддитивности

$$i_{np} = \varphi i_{np}^I + (1 - \varphi) \cdot i_{np}^{II} \quad (4)$$

где:  $i_{np}^I, i_{np}^{II}$  - предельная плотность тока однокомпонентных растворов,  $A/m^2$ ;  $\varphi = C^I/\Sigma C^N$  - доля  $Na_2SO_4$  в суммарной концентрации компонентов.

Однако вследствие имеющихся нелинейностей в зависимостях  $i_{np} = f(C^I, C^{II})$ , формула (4) оказалась непригодной (погрешности между экспериментальными и рассчитанными по этой формуле значениями  $i_{np}$  достигают  $\pm 30\%$ ). Поэтому нами предлагается уточненная аппроксимационная формула для расчета предельной плотности тока для мембраны МК-40 при электролизе одно- ( $H_2O + Na_2SO_4$ ,  $H_2O + H_2SO_4$ ) и двухкомпонентных ( $H_2O + H_2SO_4 + Na_2SO_4$ )

$$i_{np} = \varphi^{0,45} i_{np}^I + (1 - \varphi)^{0,55} i_{np}^{II} \quad (5)$$

где  $i_{np}^I, i_{np}^{II}, i_{np}$  - значения предельных плотностей тока ( $A/m^2$ ) в случае однокомпонентных растворов сульфата натрия (I), серной кислоты (II) и двухкомпонентного раствора. При расчете предельной

плотности тока для двухкомпонентного раствора, предельные плотности тока для однокомпонентных растворов, входящие в уравнение (5), рассчитываются по уравнениям (2) - (3), но вместо концентраций отдельных компонентов в них подставляется суммарная концентрация, выраженная в  $кг-экв/м^3$ .

Как показало сравнение расчетных и экспериментальных данных, погрешность аппроксимации не превышает  $\pm 15\%$ .

Далее рассмотрим явления поляризации мембран МА-40. Для этого типа мембран, так же как и для мембран МК-40, с увеличением концентрации предельная плотность тока для однокомпонентных растворов растет по линейному закону (рис. 3). Но для мембран МА-40, в отличие от МК-40, разница предельных плотностей тока для растворов  $H_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  при одинаковых концентрациях невелика. Это, вероятно, объясняется тем фактом, что через мембрану переносятся противоионы одного сорта ( $SO_4^{2-}$ ). После обработки экспериментальных данных были установлены аппроксимационные зависимости предельной плотности тока от концентрации в виде уравнений:

для растворов  $Na_2SO_4$

$$i_{np} = 53,66C \cdot Re^{0,32}; \quad (6)$$

для растворов  $H_2SO_4$

$$i_{np} = 59,70C \cdot Re^{0,32}. \quad (7)$$

(Здесь обозначения те же, что и в формулах 2 и 3). Так же, как и для катионитовых мембран в двухкомпонентных растворах, предельная плотность тока зависит от концентраций обоих компонентов. При увеличении концентрации любого компонента происходит и увеличение предельной плотности тока. Это, очевидно, связано с увеличением числа носителей заряда. Так же как и для катионитовых мембран, добавление второго компонента приводит к появлению нелинейностей на концентрационных зависимостях предельной плотности тока (особенно также на их начальных участках (рис. 3)). Причины этих нелинейностей, вероятно, те же, что и для катионитовых мембран). Для более детального анализа нами были построены графики зависимостей предельной плотности тока от суммарной концентрации компонентов (рис. 3) при скорости движения растворов  $0,061 м/с$ . (Для других скоростей движения растворов зависимости аналогичны.) Несмотря на то, что вид этих графиков носит линейный характер, оказалось целесообразным аппроксимировать концентрационную зависимость предельной плотности тока для мембран МА-40 в исследуемых растворах в форме уравнений (5).

При этом аппроксимационное уравнение было получено в следующем виде:

$$i_{np} = \varphi^{1,75} i_{np}^I + (1 - \varphi)^{1,05} i_{np}^{II} \quad (8)$$

(Обозначения в уравнении (8) те же, что и в формуле (5)).

Погрешность значений  $i_{np}$ , рассчитанных по формуле (8), по сравнению с экспериментальными данными не превышает  $\pm 15\%$ .

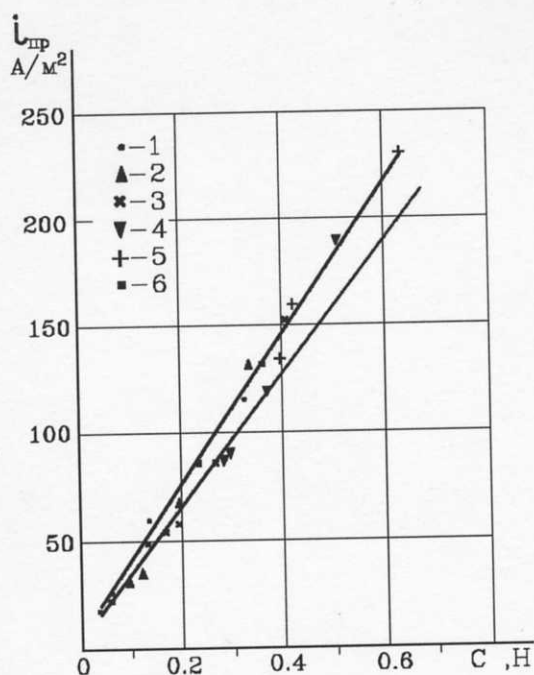


Рис. 3. Зависимость предельной плотности тока на анионитовой мембране МА-40 от суммарной концентрации компонентов в растворе (концентрация одного компонента фиксирована, второго варьируется). Фиксированные концентрации компонентов (Н) сульфат натрия: 1 - 0; 2 - 0,073; 3 - 0,164; 4 - 0,292; 5 - 0,449; серная кислота: 6 - 0.

В заключение кратко проанализируем влияние гидродинамической обстановки в камерах электролизатора на предельную плотность тока.

Из полученных уравнений (2 - 7) следует, что предельная плотность тока увеличивается с увеличением критерия Рейнольдса в степени 0,32-0,34 (как для одно-, так и для двухкомпонентных растворов). Такие численные значения показателей степеней при  $Re$  могут быть объяснены следующим образом. Значения критериев Рейнольдса в исследуемом диапазоне скоростей (от 0,01 до 0,061) изменяются в пределах от 30 до 210. Сопоставление этого диапазона изменения  $Re$  с литературными данными [13 - 16] показало, что, несмотря на присутствие турбулизаторов, движение растворов в камерах электроди-

лизатора соответствовало ламинарному и переходному режимам. А этим режимам, по данным [13 - 16], соответствует показатель степени при критерии Рейнольдса 0,32.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Технологические процессы с применением мембран / Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 372 с.
2. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения / Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 464 с.
3. Деминерализация методом электродиализа / Пер. с англ. М.: Госатомиздат, 1963. 350 с.
4. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. 176 с.
5. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Гнусин Н.П. Предельный электродиффузионный ток в мембранной системе. М., 1987. 26 с. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 7580-В87.
6. Исаев Н.И. Массоперенос при электродиализе с ионообменными мембранами: Дис. ... док. техн. наук. Воронеж, 1972. 354 с.
7. Певницкая М.В. Электрохимические свойства ионообменных мембран: Дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 1965. 129 с.
8. Варецков В.К. Физико-химические свойства ионообменных мембран и особенности их строения: Дис. ... канд. техн. наук. Новосибирск, 1971. 135 с.
9. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Предельный ток // Электрохимия. 1986. Т. 22. Вып. 3. С. 298-302.
10. Гребень В.П., Лацков В.Л., Коварский Н.Я., Родзик П.Г. Формирование предельного состояния на ионообменных мембранах в электролитах различной природы // Электрохимия. 1986. Т. 22. Вып. 2. С. 175-179.
11. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Исаев Н.И., Гнусин Н.П. Стационарная электродиффузия в ионообменной системе мембрана-раствор // Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 10. С. 1494-1502.
12. Герц Г. Электрохимия. Новые воззрения / Пер. с англ. М.: Мир, 1983. 231 с.
13. Бесман В.Л. Гидродинамические характеристики камер электродиализного аппарата // Ионообменные мембраны в электродиализе: Сб. ст. Л.: Химия, 1970. С. 132-138.
14. Бесман В.Л. Предельные условия массопереноса в электродиализном аппарате и их связь с гидродинамикой // Ионообменные мембраны в электродиализе: Сб. ст. Л.: Химия, 1970. С. 138-144.
15. Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Письменский В.Ф. Интенсификация массопереноса и эффект экранирования поверхностей массообмена инертными сетчатыми сепараторами // Электрохимия. 1990. Т. 26. Вып. 3. С. 278-286.
16. Zhong X.W., Zang W.R., Hu X.Y., Li X.C. Effect of Characterizations of Spacer in Electrodialysis Cells on Mass Transfer // Desalination. 1983. № 46. P. 243-252.

Поступила в редакцию 6 апреля 1998 г.