

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ПОЛЕ В РАСТВОРЕ НА ГРАНИЦЕ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

В. И. Васильева, В. А. Шапошник, Э. М. Акберова, М. Д. Малыхин,
А. В. Жильцова, М. С. Кожевников

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.03.2011 г.

Аннотация. Измерены кинетические зависимости концентрационных профилей растворов хлорида натрия в секции деионизации электродиализатора в широком интервале плотностей тока. Определены размеры и соотношения между реальными диффузионными пограничными слоями и линейными приближениями к ним (слоями Нернста), необходимые для расчетов в кинетике электродиализа.

Ключевые слова: нестационарный электродиализ, ионообменные мембраны, лазерная интерферометрия.

Abstract. Kinetic dependences of concentration profiles of sodium chloride solutions are measured in deionization section of the electro dialysis cell in a wide interval of current density. The sizes and relations between real diffusive boundary layers and linear approximations to them (Nernst layers), necessary for calculations in kinetic of electro dialysis are defined.

Keywords: nonstationary electro dialysis, ion-exchange membranes, laser interferometry.

ВВЕДЕНИЕ

Среди наиболее эффективных и востребованных методов очистки и разделения водных растворов можно выделить электродиализ. Самым простым способом проведения электродиализа является нестационарный (периодический). Для его проведения секции аппарата заполняются раствором перед включением постоянного электрического тока. Во время электродиализа растворы в секции не подаются, а после пропускания тока обработанные растворы сливаются. Такому методу отдают предпочтение при лабораторных экспериментах, при извлечении ценных веществ и для сохранения малых габаритов аппарата для получения высокой степени деминерализации [1]. Теоретическому и экспериментальному исследованию процессов нестационарной электродиффузии в мембранных процессах посвящено сравнительно небольшое число публикаций [2—8].

Задачей настоящей работы является исследование кинетики нестационарного электродиализа и измерение концентрационных полей в секции деионизации электродиализатора с межмембранным расстоянием, типичным для серийных аппаратов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная работа была выполнена в электродиализной ячейке, состоящей из семи секций, которые были разделены чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами МК-40 и МА-40. В исследуемой камере деионизации (4) находился 0,01 моль/дм³ раствор хлорида натрия. В смежные камеры концентрирования (3, 5) подавался тот же раствор или в некоторых экспериментах дистиллированная вода. В секции (2) и (6) — 0,01 моль/дм³ раствор хлорида натрия, приготовленный по навеске. В электродные камеры (1,7) подавался 0,5 моль/дм³ раствор сульфата натрия.

Используемые в ячейке электроды были выполнены из платины. Общая высота секции деионизации составляла величину $2,6 \cdot 10^{-2}$ м, высота рабочей части мембран $2,2 \cdot 10^{-2}$ м, глубина секции деионизации равнялась $2,0 \cdot 10^{-2}$ м, ширина рабочей части мембран — $1,6 \cdot 10^{-2}$ м. Межмембранное расстояние h в исследуемой секции деионизации составляло $7 \cdot 10^{-4}$ м и $1,0 \cdot 10^{-3}$ м, во всех остальных секциях — $1,2 \cdot 10^{-2}$ м.

Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме. Для этого ячейку включали в электрическую цепь с источником питания постоянного тока Б5-50 с диапазоном тока $(1—299) \cdot 10^{-3}$ А и точностью поддержания тока 0,1 % от установлен-

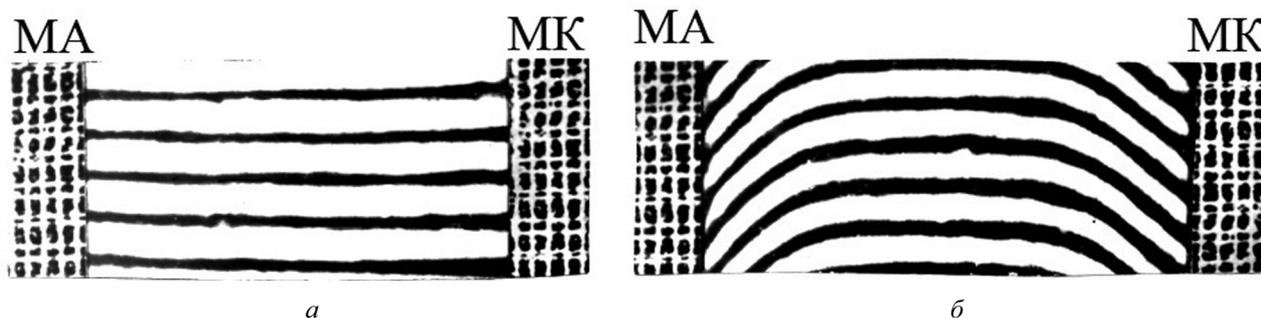


Рис. 1. Интерферограммы в секции деионизации электродиализатора при нестационарном электродиализе раствора хлорида натрия начальной концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ М, плотности тока $8,52 \text{ А/м}^2$, межмембранном расстоянии $1 \cdot 10^{-3}$ м, координате по высоте мембраны $1,5 \cdot 10^{-2}$ м, времени пропускания электрического тока: а — 0 с, б — 150 с

ного значения. Заданный постоянный ток фиксировался комбинированным цифровым универсальным прибором Щ43-13 с точностью $\pm 10^{-5}$ А. Разность потенциалов на клеммах электродиализатора измерялась вольтметром В7-35.

Особенность эксперимента заключалась в том, что семисекционный электродиализатор был изготовлен из оптического стекла и помещался в пучок лучей интерферометра Маха-Цендера, позволявший визуализировать концентрационные профили в виде интерференционных полос. Интерференционные полосы являются реальными концентрационными профилями, масштаб которых определяли градуировкой интерферометра по стандартным растворам [9].

Эффективная толщина диффузионного пограничного слоя в линейном приближении Нернста δ_N определялась как расстояние от межфазной границы до точки пересечения касательных к концентрационному профилю на границе раздела фаз и в глубине раствора. В качестве толщины реального диффузионного пограничного слоя принималось расстояние от границы до точки в растворе с концентрацией $0,99 C_0$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны интерферограммы, позволявшие проследить характер формирования концентрационного поля у поверхности вертикально ориентированных ионообменных мембран при нестационарном электродиализе раствора хлорида натрия.

Без наложения электрического поля интерференционная картина представляла собой прямые эквидистантные полосы, перпендикулярные поверхности мембран, что свидетельствовало об отсутствии концентрационного градиента (рис. 1а). При наложении на систему градиента электриче-

ского потенциала у поверхности мембран фиксировалось постепенное смещение интерференционных полос в диффузионном пограничном слое, пропорциональное изменению концентрации (рис. 1б). Выявлены области изменения концентрации в диффузионных пограничных слоях обеих мембран и область постоянной концентрации в середине секции.

Установлена несимметричность концентрационных профилей в растворе секции обессоливания, которая проявлялась в образовании большего градиента концентрации и, соответственно, скорости массопереноса у мембраны с большей разностью чисел переноса противоионов в мембране и растворе. Так как число переноса иона натрия в катионообменной мембране МК-40 равно 0,99, а в растворе 0,39 (разница 0,60), в то время как число переноса хлоридных ионов в мембране МА-40 равно 0,95, а в растворе 0,61 (разница 0,34), то концентрация хлорида натрия уменьшалась в большей степени у поверхности катионообменной мембраны.

Рис. 2 дает примеры экспериментально полученных концентрационных полей раствора хлорида натрия в секции обессоливания в зависимости от времени протекания процесса (а) и плотности тока (б).

В начальный период безразмерная концентрация $C^* = C(x)/C_0$ была равна 1,0. После пропускания электрического тока в течение 15 с начальное условие сохранялось только для безразмерной координаты 0,58, а поверхностная концентрация у катионообменной мембраны была равна $2,20 \cdot 10^{-2}$ М. У анионообменной мембраны понижение концентрации происходило медленнее и величина поверхностной концентрации равнялась $2,28 \cdot 10^{-2}$ М. Через 240 с процесса значения локальных концентраций составляли $1,0 \cdot 10^{-3}$ М и $4,0 \cdot 10^{-3}$ М на гра-

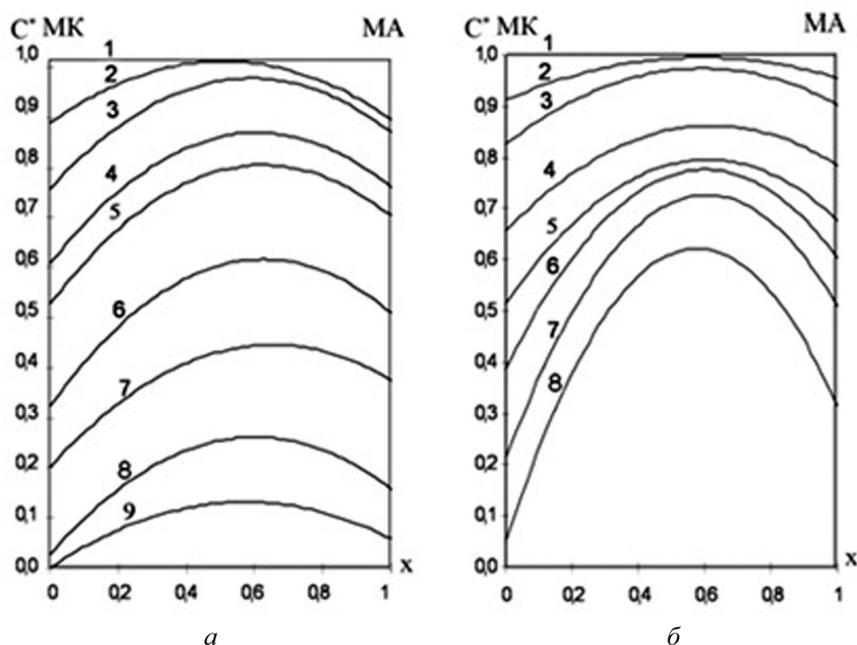


Рис. 2. Концентрационные профили хлорида натрия в растворе секции обессоливания при нестационарном электродиализе. Начальная концентрация хлорида натрия $2,5 \cdot 10^{-2}$ М, межмембранное расстояние $7 \cdot 10^{-4}$ м, координата по высоте мембраны $3,4 \cdot 10^{-2}$ м; а — плотность тока $11,1 \text{ А/м}^2$, время пропускания электрического тока: 1 — 0 с, 2 — 15 с, 3 — 30 с, 4 — 60 с, 5 — 90 с, 6 — 120 с, 7 — 180 с, 8 — 210 с, 9 — 240 с; б — время пропускания электрического тока 60 с, плотность тока: 1 — 0 А/м^2 , 2 — 2,8 А/м^2 , 3 — 5,6 А/м^2 , 4 — 8,3 А/м^2 , 5 — 11,1 А/м^2 , 6 — 16,7 А/м^2 , 7 — 22,2 А/м^2 , 8 — 27,8 А/м^2

нице с катионообменной и анионообменной мембранами соответственно.

Так как применялся электродиализатор с малым межмембранным расстоянием $7 \cdot 10^{-4}$ м, что значительно меньше суммы толщин двух диффузионных слоев, то поэтому уже в начале процесса происходило перекрывание диффузионных пограничных слоев. Концентрационные профили сохраняли свой вид, но концентрационные изменения происходили не только в примембранных областях, но и в середине секции деионизации, что визуализировалось смещением всей интерференционной картины вниз. Например, при времени процесса 90 с, точка интерференционной полосы, соответствующая максимуму концентрации в секции, опустилась на 5,5 полос, при этом максимум концентрации хлорида натрия в секции соответствовал $2,0 \cdot 10^{-2}$ М. После пропускания электрического тока в течение 360 с максимальная концентрация в секции составила 0,13 от начальной концентрации хлорида натрия, что соответствовало смещению интерференционной картины в центре секции на 24 полосы.

Отмечено, что со временем протекания процесса усиливалась асимметрия концентрационного поля. Максимум интерференционной полосы, соответствовавший максимуму концентрации, со

временем смещался в сторону анионообменной мембраны. Если в первоначальный момент он находился в середине секции ($0,58h$), то спустя 300 с было отмечено его перемещение по координате межмембранного расстояния до безразмерной координаты $0,70h$.

Увеличение плотности тока также вызывало заметное смещение пика интерференционной полосы (рис. 3б), что возможно было связано с изменением селективности ионообменных мембран при больших токах.

При кратковременном пропускании тока наблюдалась прямо пропорциональная зависимость толщины диффузионного слоя и поверхностной концентрации от $t^{1/2}$. Для катионообменной мембраны за время, равное 16 с, толщина диффузионного пограничного слоя увеличилась по линейному закону от нуля до $4,01 \cdot 10^{-4}$ м. Затем скорость роста уменьшалась и после 64 с толщина диффузионного слоя оставалась практически постоянной величиной, равной $4,60 \cdot 10^{-4}$ м (рис. 3б). Коэффициенты пропорциональности начального линейного участка роста толщин диффузионных пограничных слоев от $t^{1/2}$ составили $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{1/2}$ для катионообменной мембраны и $5,7 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{1/2}$ для анионообменной мембраны.

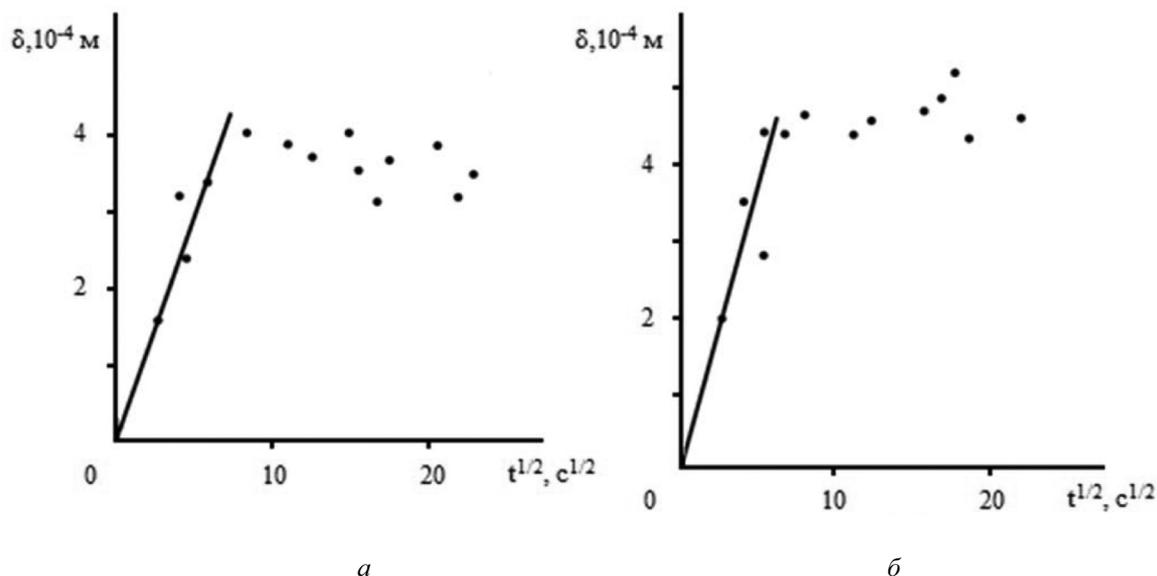


Рис. 3. Зависимости толщины диффузионного пограничного слоя у анионообменной мембраны МА-40 (а) и катионообменной мембраны МК-40 (б) от времени протекания электролиза при начальной концентрации хлорида натрия $5,0 \cdot 10^{-2}$ М, плотности тока $8,52$ А/м², координате по высоте канала $1,5 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранном расстоянии $1,0 \cdot 10^{-3}$ м

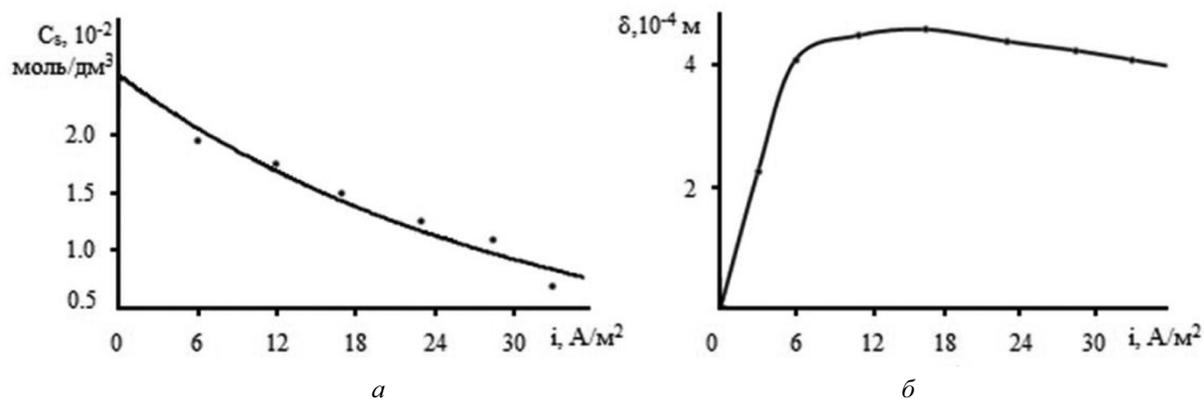


Рис. 4. Зависимости поверхностной концентрации хлорида натрия (а) и реальной толщины диффузионного пограничного слоя (б) у анионообменной мембраны МА-40 от плотности тока при начальной концентрации хлорида натрия $2,5 \cdot 10^{-2}$ М, времени пропускания электрического тока 45 с, межмембранном расстоянии $1,0 \cdot 10^{-3}$ м, координате по высоте мембраны $1,45 \cdot 10^{-2}$ м.

Полученные временные зависимости соответствовали электрохимическим системам с конвекцией, так как возникающее в процессе прохождения электрического тока изменение плотности раствора у поверхности вертикальных электрода или мембраны вызвало гравитационную (естественную) конвекцию, которая приводила к ограничению роста толщины диффузионного пограничного слоя.

В случае гравитационной конвекции для вертикального металлического электрода реальная величина толщины диффузионного пограничного слоя δ связана с толщиной диффузионного погра-

ничного слоя Нернста соотношением $\delta_N = 0,57 \delta$ [10, 11]. Для вертикально ориентированных мембран при допредельных токовых режимах в условиях гравитационной конвекции нами было получено среднее значение коэффициента пропорциональности $0,57 \pm 0,02$.

Зависимости параметров диффузионных пограничных слоев от плотности тока представлены на рис. 4.

При малых токах толщина диффузионного пограничного слоя у анионообменной мембраны МА-40 возрастала, достигая максимального значения $4,67 \cdot 10^{-4}$ м, а при плотности тока больше

11 А/м² наблюдалось ее уменьшение. В кинетике электродных реакций для случая естественной конвекции известна слабая зависимость между толщиной диффузионного слоя и плотностью тока $\delta_N = K \cdot i^{-0,2}$, теоретически и экспериментально установленная Ibl, Barrada, Trümpfer [11].

При исследовании количественных характеристик диффузионных пограничных слоев у изолированных катионообменных мембран в условиях гравитационной конвекции Lerche и Wolf получили гораздо меньшее значение показателя степени при токе $\delta_N = K \cdot i^{-0,071}$ [12]. В случае, представленном на рис. 4б, при токах, превышающих 11 А/м², была установлена зависимость $\delta_N = 4,1 \cdot 10^{-4} \cdot i^{-0,29}$. Влияние тока на диффузионный слой становится понятным, если учесть, что в одном и том же растворе увеличение тока вызывает все большее изменение плотности раствора, которое, в свою очередь, ведет к усилению конвекции и, тем самым, к уменьшению толщины слоя. Рассмотрение зависимости поверхностной концентрации от плотности тока показало, что для малых токов характерно более резкое ее уменьшение. Этот факт объясняется возникновением конвективного перемешивания раствора при токах больше 11,36 А/м².

Влияние явления гравитационной конвекции на процессы нестационарного массопереноса в электромембранных системах подтвердили опыты при различной ориентации ячейки в гравитационном поле (рис. 5).

Для вертикально расположенного мембранного канала и при верхнем горизонтальном положении мембраны МК-40 более сильные перепады концентрации возникают вблизи катионообменной мембраны. Однако при нижнем положении катионообменной мембраны отмечен факт изменения характера несимметричности концентрационного профиля хлорида натрия в мембранном канале. В данном случае концентрационные профили более развиты у анионообменной мембраны МА-40: величина концентрации у ее поверхности при пропускании тока в течение 480 с имеет значение $1,20 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, у поверхности мембраны МК-40— $1,50 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Таким образом, явление гравитационной конвекции оказывает влияние на концентрационные профили, сложившиеся в результате диффузии и миграции, приводит к изменению режима электромассопереноса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено систематическое исследование закономерностей формирования концентрационно-

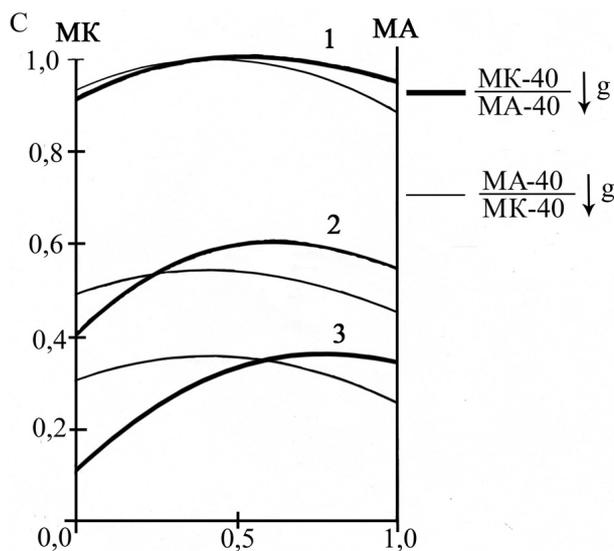


Рис. 5. Концентрационные профили хлорида натрия в растворе секции обессоливания при нестационарном электролизе для горизонтального положения мембранного канала. Начальная концентрация раствора хлорида натрия $5 \cdot 10^{-2}$ М, плотность тока $8,52$ А/м², межмембранное расстояние $1,0 \cdot 10^{-3}$ м, координата по высоте мембраны $1,5 \cdot 10^{-2}$ м. Время пропускания электрического тока, с: 1 — 30; 2 — 300; 3 — 480

го поля в секции деионизации при нестационарном электролизе. Измерены концентрационные профили раствора хлорида натрия и установлены зависимости толщины диффузионных пограничных слоев и величин поверхностной концентрации как функции времени процесса и плотности тока, зафиксировано уменьшение величины поверхностной концентрации до минимального, не равного нулю, значения (10^{-3} — 10^{-4} моль/дм³). Анализ полученных результатов показал, что при нестационарном электролизе с межмембранным расстоянием ($< 10^{-3}$ м), типичным для промышленных электролизаторов, в условиях гравитационной конвекции не оставалось зон, в которых не происходили концентрационные изменения.

Выявлено, что явление гравитационной конвекции влияет на концентрационные профили, сложившиеся в результате диффузии и миграции. Отмечается значительная разница в величинах толщин диффузионных пограничных слоев и поверхностных концентраций при различной ориентации мембран в гравитационном поле. При нижнем положении катионообменной мембраны установлен факт изменения характера несимметричности концентрационного профиля хлорида натрия в мембранном канале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шапошник В. А. Кинетика электродиализа / В. А. Шапошник. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1989. — 176 с.
 2. Pismenskiy A. V. Mathematical modeling of gravitational convection in electro dialysis processes / A. V. Pismenskiy, V. V. Nikonenko, M. Kh. Urtenov, G. Pourcelly // Desalination. — 2006. — V. 192. — P. 374—379.
 3. Уртенов М. Х. Моделирование гравитационной конвекции в электро мембранных системах очистки воды / М. Х. Уртенов, А. В. Письменский // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. — Краснодар: КубГУ, 2004. — №3. — С. 64—69.
 4. Уртенов М. Х. Математические модели электро мембранных систем очистки воды: Дисс. ... докт. физ. мат. наук: 03.00.16 / Кубанский государственный университет. — Краснодар, 2001. — 349 с.
 5. Коржов Е. Н. Модель электро диализа / Е. Н. Коржов // Химия и технология воды. — 1986. — Т.8, № 5. — С. 20—23.
 6. Карлин Ю. В. Эффекты нестационарности в начальный период электро диализа / Ю. В. Карлин, В. Н. Кропотов // Электро химия. — 1989. — Т. 25, № 12. — С. 1654—1658.
 7. Huguet P. The crossed interdiffusion of sodium nitrate and sulfate through an anion exchange membrane as studied by Raman spectroscopy / P. Huguet, T. Kiva, O. Nogra, P. Sstat, V. Nikonenko // New Journal of Chemistry. — 2005. — Vol. 29. — P. 955—961.
 8. Никоненко В. В. Нестационарный конкурирующий перенос ионов в электро мембранных системах / В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская, Е. И. Володина, Г. Ю. Лопаткова, В. В. Ганыч, Ю. В. Сенник, Т. И. Кива, О. М. Окулич // Наука Кубани. Краснодар : «Просвещение — Юг». — 2006. — № 4. — С. 84—88.
 9. Shaposhnik V. A. Concentration field of solutions under electro dialysis with ion-exchange membranes / V. A. Shaposhnik, V. I. Vasileva, D. V. Praslov // Journal of Membrane Science. — 1994. — Vol. 30, № 12. — P. 23—30.
 10. Ibl N. III Application of Mass Transfer Theory: the Formation of Powdered Metal Deposits / N. Ibl // Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. — 1962. — Vol. 2. — P. 49—143.
 11. Ibl N. Zur Kenetick der natürlichen Konvektion bei der Elektrolyse: Interferometrische Untersuchungen der Diffusionsschicht I / N. Ibl, Y. Barrada, G. Trümpler // Helv. Chim. Acta. — 1954. — Bd.37, № 69—70. — S.583—597.
 12. Lerche D. Quantitative characterization of current-induced diffusion layers at cation-exchange membranes. II. Determination of diffusion layer thickness and concentration polarization in dependence on current density / D. Lerche, H. Wolf // Bioelectrochemistry and bioenergetics. — 1975. — Vol. 2, № 4. — P.304—313.
-
- Васильева Вера Ивановна — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 220-88-28, e-mail: viv155@mail.ru
- Шапошник Владимир Алексеевич — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 255-15-52, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.ru
- Акберова Эльмара Маликовна — аспирантка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 220-88-28, e-mail: elmara_09@inbox.ru
- Малыхин Михаил Дмитриевич — к.х.н., докторант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 220-88-28, e-mail: platon1965@mail.ru
- Жильцова Анна Владимировна — аспирантка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 220-88-28, e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru
- Кожевников Михаил Сергеевич — инженер кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж; тел.: (473) 220-89-32
- Vasil'eva Vera I. — Dr. Sci. Chem., professor of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 220-88-28, e-mail: viv155@mail.ru
- Shaposhnik Vladimir A. — Dr. Sci. Chem., professor of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh; tel.: (473) 255-15-52, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.ru
- Akberova Elmara M. — graduate student of chemical faculty, Voronezh State University; e-mail: elmara_09@inbox.ru; tel.: (473) 220-88-28, e-mail: elmara_09@inbox.ru
- Malykhyn Mikhail D. — competitor for science degree of Dr. Sci. Chem. of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 220-88-28, e-mail: platon1965@mail.ru
- Zhiltsova Anna V. — graduate student of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (473) 220-88-28, e-mail: zhiltsova-ann@mail.ru
- Kozhevnikov Mikhail S. — engineer, department of analytical chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 220-89-32