

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Методические указания

Составители: А.Г. Липин
А.А. Липин

Иваново 2017

УДК 66.087.97

Составители: А.Г. Липин, А.А. Липин

Исследование процесса электролиза: методические указания / сост.: А.Г. Липин, А.А. Липин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 31 с.

В методических указаниях рассмотрены теоретические основы процесса электролиза, конструкции электролизаторов, устройство и работа лабораторной электролизной установки периодического действия, методика проведения исследований и порядок обработки результатов, полученных при обессоливании водных растворов.

Предназначены студентам всех направлений подготовки ИГХТУ дневной и заочной форм обучения, выполняющим лабораторный практикум по дисциплинам «Процессы и аппараты химической технологии», «Процессы и аппараты защиты окружающей среды», «Процессы и аппараты биотехнологии», «Процессы и аппараты пищевых производств», «Процессы и аппараты отрасли», «Массообменные процессы и аппараты».

Табл.1. Ил. 13. Библиогр.: 11 назв.

Рецензент

доктор технических наук А.В. Балмасов (Ивановский государственный химико-технологический университет)

Оглавление

История развития электродиализа.....	4
Электродиализ.....	6
Электродиализ с биполярными мембранами.....	8
Ионообменные мембраны.....	12
Конструкции электродиализаторов	15
Цель работы.....	23
Схема и принцип работы установки.....	23
Методика проведения эксперимента.....	25
Обработка результатов эксперимента	26
Контрольные вопросы.....	27
Список библиографических источников.....	28
Приложение 1	29
Приложение 2	30

История развития электродиализа

Первая страница истории электродиализа была написана в 1890 г., когда кубинцы Е. Майгрот и Дж. Сабатес (E. Maigrot, J. Sabates) получили патент Германии на очистку сахарных растворов от солей. История исследования электродиализа в России начинается с 1932 г., когда И.И. Жуков, Б.П. Никольский, О.Н. Григоров и А.В. Маркович в Санкт-Петербургском государственном университете применили электродиализ с трубчатыми керамическими мембранами для обессоливания воды реки Невы. В качестве анионоселективной мембраны они использовали керамическую трубу из шамота, а катионселективная мембрана была изготовлена из глины угольного обжига (число переноса катионов 0,66). Несмотря на низкую селективность мембран, им удалось получить обессоленную воду с удельным электросопротивлением 1 МОм·см при затратах электроэнергии 6 кВт·ч/м³.

В 1934 г. Н.И. Гаврилов и В.Е. Балабуха-Попцова в Московском государственном университете предложили метод очистки аминокислот от дикетопиперазина электродиализом. Л.Т. Соловьёв в 1935 г. применил электродиализ для разделения смеси аминокислот и продуктов частичного гидролиза белка на три группы, а И.П. Макаров в 1936 г. электродиализом выделил алкалоид из растительного сырья.

О.Н. Григоров с сотрудниками в 1954 г. получили гетерогенные ионообменные мембраны прессованием измельчённых ионообменных смол с порошком полиэтилена, а в 1955–1958 гг. В.С. Титов, А.Б. Пашков и К.М. Салдадзе усовершенствовали этот метод и организовали в г. Щёкино Тульской области цех по производству гетерогенных катионообменных и анионообменных мембран.

Гомогенные мембраны в промышленном масштабе были освоены Б.И. Ласкориним, Н.М. Смирновой и М.Н. Гантман. Производство биполярных мембран на основе монополярных гетерогенных мембран было налажено Г.З. Нефёдовой и Ю.Г. Фрейдлиным.

В России многосекционный электродиализ с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами для обессоливания воды был впервые применён О.С. Ленчевским. К.М. Салдадзе с сотрудниками создали промышленные опреснительные электродиализные установки ЭОУ-НИИПМ-25 производительностью $1 \text{ м}^3/\text{ч}$ и ЭОУ-21У-НИИПМ производительностью $25 \text{ м}^3/\text{ч}$. Серийное производство этих установок было налажено на предприятии «Тамбовмаш».

В 1961 г. в лаборатории ионообменных смол Института химических наук АН Казахстана начались исследования электродиализного обессоливания. Алма-Атинский электромеханический завод с 1965 г. освоил производство электродиализных опреснительных установок ЭДМ-300 производительностью $25\text{--}50 \text{ м}^3/\text{сут}$, а в 1968 г. была задействована установка станции Моинты производительностью $200 \text{ м}^3/\text{сут}$.

В 1965 г. Н.П. Гнусин и В.Д. Гребенюк впервые создали лабораторную установку для получения глубокообессоленной воды на основе трёхсекционного электродиализатора с засыпкой средней секции смешанным слоем ионообменников. Установка работала в циркуляционном режиме и позволяла получать воду с удельным электросопротивлением $22,4 \text{ МОм}\cdot\text{см}$. Аппараты данного типа получили развитие в Кубанском госуниверситете и в созданном позже при нём центре «Мембранная технология». В конце 1970-х – начале 1980-х гг. в микроэлектронной промышленности были разработаны и внедрены комплексные установки по получению деионизованной воды производительностью $1, 2$ и $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. В 1968 г. В.А. Шапошник с сотрудниками создали установку УФЭ-250, позволявшую получать глубокообессоленную воду методом многосекционного проточного электродиализа с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами производительностью $250 \text{ л}/\text{ч}$. Секции обессоливания электродиализатора также заполняли смешанным слоем ионообменников. В 1980 г. в Воронежском государственном университете была создана установка для электродиализного получения глубокообессоленной воды производительностью $2 \text{ м}^3/\text{ч}$.

Электродиализ

Электродиализ – это процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля, приложенного к мембране. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Такой перенос может осуществляться против градиента концентрации.

Наложение электрического поля приводит к трудностям, связанным с реакциями на электродах, то есть с образованием щелочи около катода и кислоты у анода. В присутствии хлоридов на аноде образуется также хлор. В связи с этим должны быть предприняты специальные меры для удаления из аппарата жидкости, содержащей эти вещества. В некоторых случаях растворы из электродных камер могут вновь возвращаться в процесс (с контролем рН или без него).

Большинство ранних исследований в области электродиализа проводилось с трехкамерными ячейками с применением неселективных мембран. При этом обессоленный раствор получался в средней камере. В то же время этот раствор приобретал кислую реакцию из-за накапливания H^+ ионов. Это являлось главным недостатком такой системы. Долгое время не верили, что эту трудность можно разрешить при помощи ионитовых мембран. Поэтому до начала 1950 г. не было промышленного производства этих мембран. Кроме образования кислоты в камере обессоливания, процесс в трехкамерной ванне с применением неселективных мембран характеризуется низким выходом по току (n), который равен отношению числа грамм-эквивалентов удаленных солей к количеству прошедшего электричества, выраженному в фарадеях (сообщалось о значении $n=0,2$).

Главное преимущество процесса электродиализа с ионитовыми мембранами заключается в том, что все ионы, удаленные из камер обессоливания, или диализата, не должны обязательно выделяться на электродах, а могут собираться в камеры концентрирования, которые граничат со следующими камерами обессоливания. Эта идея лежит в основе многокамерного электродиализатора, предложенного Мейером и Штраусом в 1940 г. Число камер, которые можно

поместить между электродами в многокамерной ячейке, ограничено только инженерными соображениями, такими, например, как максимально достижимое падение напряжения через ячейку, размеры аппаратов, прочность системы и гидродинамические факторы, связанные с равномерным распределением жидкости по всем камерам и по поверхностям мембран. В аппарате применяются два вида мембран: мембраны, селективно проницаемые для катионов – катионитовые (катионообменные) мембраны, и мембраны, селективно проницаемые для анионов – анионитовые (анионообменные) мембраны. Они заключены между двумя электродами (рис.1).

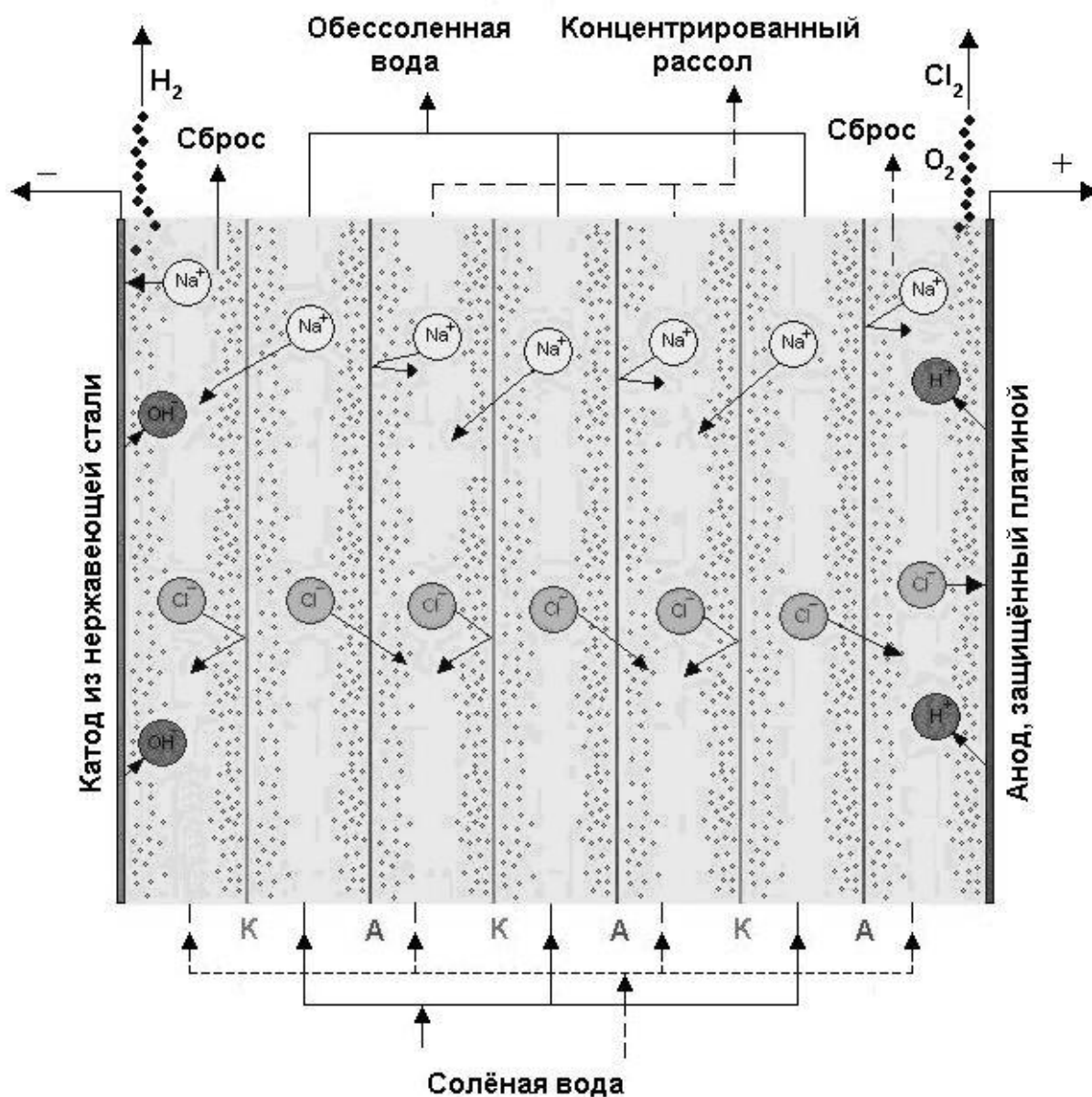


Рис. 1. Схема процесса электролиза

При достаточно высоком внешнем электрическом потенциале электрический ток переносит катионы из исходного раствора в поток концентрата через катионообменную мембрану, находящуюся со стороны катода. Анионы движутся в противоположном направлении и переносятся в поток концентрата через анионообменную мембрану. С другой стороны, катионы в потоке концентрата задерживаются анионообменной мембраной со стороны катода, а анионы – катионообменной мембраной с противоположной стороны.

Таким образом, в четных камерах происходит деминерализация раствора, а в нечетных – его концентрирование. В результате исходный раствор можно разделить на два потока – обессоленный (дилуат) и концентрированный (рассол).

Реверсивный электродиализ – тот же самый процесс, с изменением полярности постоянного тока через определенные периоды времени. В этом случае потоки обессоленной воды и концентрата меняются местами. Это обеспечивает самоочищение мембран от засоряющих их частиц, повышает удаление солей из исходной воды до 90 – 95 %.

Электродиализ с биполярными мембранами

Предположим, что анионообменная и катионообменная мембраны расположены как показано на рис. 2. Под действием электрического поля ионы электролита удаляются из пространства между двумя мембранами как в полости обессоливания при электродиализе. Когда все ионы соли удалены, единственными ионами, которые могут переносить электрический ток, являются протоны и гидроксил ионы, которые присутствуют в деионизированной воде с концентрацией около 10^{-7} моль/л. Удаленная таким образом вода из соединительного слоя восполняется диффундирующей через ионселективные слои в соединительный слой водой из раствора. Таким образом, диссоциация воды протекает в разы быстрее, чем можно было бы ожидать при простой равновесной диссоциации воды.

Желательными процессами при электродиализе являются транспорт анионов через анионообменную мембрану, катионов – через катионообменную мембрану и получение протонов и гидроксил-ионов в соединительном слое биполярной мембраны. Гидроксил-ионы и протоны направляются к положительно заряженному аноду и к отрицательно заряженному катоду соответственно. В идеальном случае они остаются в соседних с биполярной мембраной камерах, образуя в них щелочь и кислоту. Концентрированная кислота и щелочь, а также разбавленный соленый раствор собираются и выводятся из модуля.

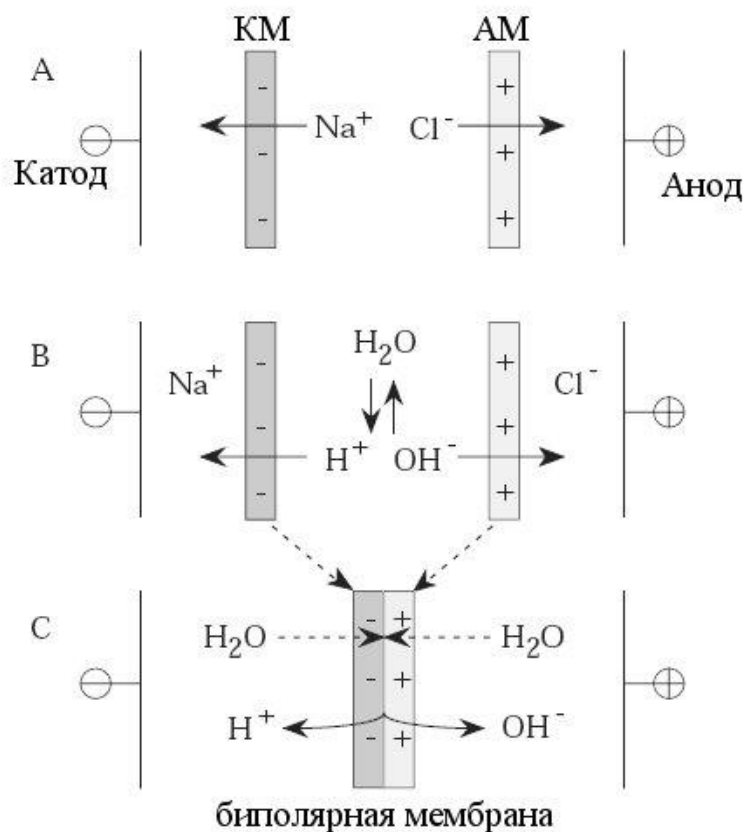


Рис. 2. Принцип работы биполярной мембраны: АМ – анионообменная мембрана, КМ – катионообменная мембрана

Таким образом, биполярная мембрана оказывается в контакте с концентрированной кислотой со стороны катионообменной мембраны и с концентрированной щелочью со стороны анионообменной мембраны. По своей природе мембраны содержат коионы, которые приводят к нежелательным потокам ионов, имеющих тот же заряд что и мембрана. Это снижает эффективность процесса и

приводит к загрязнению продукта, что ограничивает применение электродиализа с биполярными мембранами.

Применение биполярного электродиализа для получения высокочистых концентрированных растворов кислот и щелочей как конечного коммерческого продукта – производство сравнительно дорогое: для этого требуются либо высококачественные, но дорогие биполярные мембраны японского или американского производства, либо повышенные энергозатраты при использовании более дешевых российских мембран. Более перспективным представляется применение БЭД в технологических схемах, где его использование позволяет организовать ряд последовательных превращений и циркуляцию ценных веществ или воды без их потери в процессе производства.

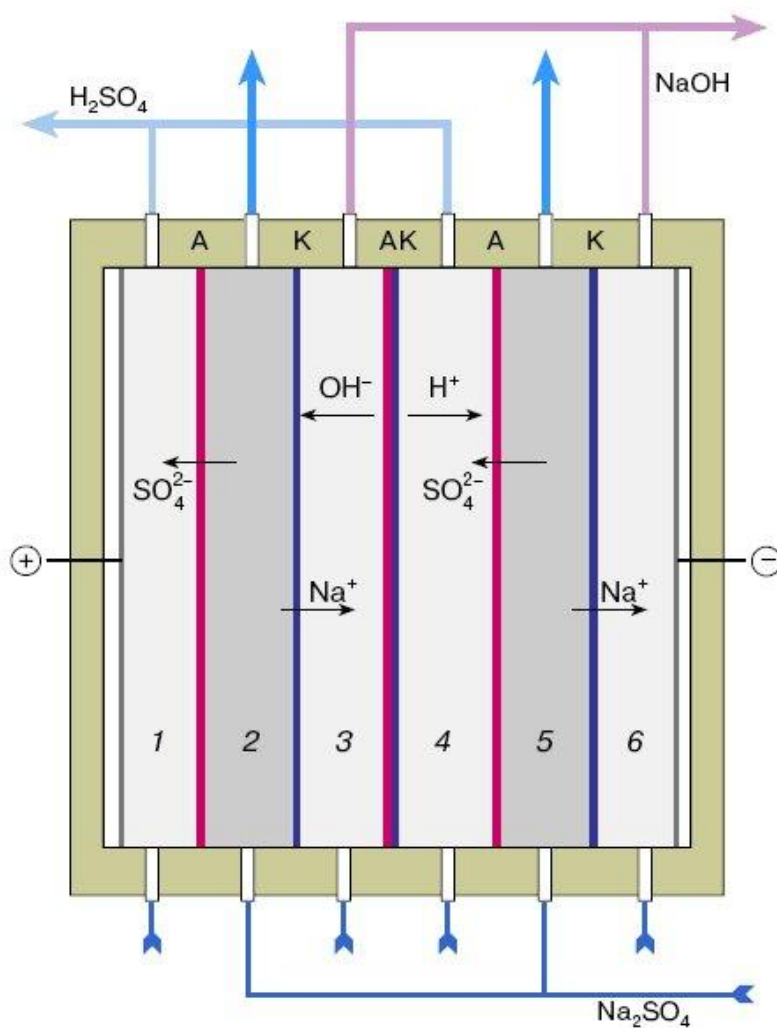


Рис. 3. Производство серной кислоты и гидроксида натрия методом электродиализа с биполярными мембранами: АК – биполярная мембрана; А – анионообменные, К – катионообменные мембраны; 1–6 – номера секций

Эффект в данном случае достигается за счет получения и последующего использования кислот и щелочей с примесью соответствующих солей (иногда существенной) или сдвига рН циркулирующего в процессе раствора. При таком подходе биполярный электродиализ может быть использован для получения аминокислот из их солей, для получения малорастворимых кислот или щелочей (оснований) из растворов их солей.

Следует отметить, что в многокамерном электродиализаторе происходит несколько процессов переноса.

Перенос противоиона составляет главное содержание электрического движения ионов в процессе; противоионы в результате электроосмоса переносят с собой определенное количество воды.

Перенос одноименных ионов относительно мал, он зависит от качества ионитовых мембран и от концентрации рассола. С одноименными ионами вода также переносится электроосмотически.

Диффузия электролита происходит из рассольной в обессоливающую камеру, так как существует большой градиент концентрации солей. С диффузией электролита также связан перенос воды.

Перенос воды благодаря осмосу происходит из камер обессоливания, где концентрация раствора низкая в рассольные камеры, где концентрация выше.

Одним из факторов, наиболее мешающих процессу электродиализа, является концентрационная поляризация мембран. Сущность концентрационной поляризации заключается в том, что на границе раздела различных фаз при плотностях тока выше предельного значения происходит сдвиг ионного равновесия в сторону диссоциации воды. Причиной возникновения поляризационных явлений на границах раздела мембрана – раствор является различие чисел переноса в свободном растворе и мембране. Так, числа переноса ионов в растворе составляют 0,4–0,6, а в мембране – 0,96–0,99. Поэтому при прохождении тока одно и то же количество электричества переносит из раствора в примембранный слой приблизительно в два раза меньше ионов, чем оно переносит из этого

же слоя через мембрану в рассольную камеру. При этом концентрация электролита в приембранном слое снижается. При малых плотностях тока электрический перенос ионов электролита невелик и градиенты концентраций почти целиком нивелируются диффузионными процессами. С увеличением плотности тока электрический перенос значительно возрастает и не компенсируется диффузией электролита. В результате этого концентрация солевых ионов в диффузионном слое может снизиться до нуля. В этих условиях диффузионный поток ионов достигает своего предельного значения и далее возрастать не может. Имеет место состояние предельной поляризации и через мембраны проходит предельный ток. В переносе тока начинают принимать участие ионы водорода и гидроксид-ионы. С увеличением плотности тока относительный перенос ионов воды возрастает, так как концентрация солевых ионов продолжает уменьшаться, а концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов поддерживается постоянной, благодаря смещению ионного равновесия в сторону диссоциации воды.

Поляризация в значительной степени зависит от гидродинамических условий и физико-химических свойств обрабатываемого раствора и мембран. В зависимости от критерия Рейнольдса течение в каналах может быть ламинарным или турбулентным, а профили скоростей «развивающимися» или полностью выраженными. Далее картина может быть изменена за счет геометрии каналов или под воздействием промоторов турбулентности (специальных вставок, осадений, засорений и т.д.) в каналах. Поляризация может быть существенно ослаблена путем повышения скорости потока в камерах или путем помещения в камерах турбулизаторов, способствующих пополнению диффузионных слоев ионами соли по механизму конвекции.

Ионообменные мембраны

Основным элементом электродиализатора являются мембраны. Если бы они не обладали селективностью по отношению к знаку заряда ионов, то эффекта очистки воды от солей не было бы. Ионитовые мембраны представляют собой полиэлектролиты, то есть хорошо набухающие пленки, несущие на по-

лимерной матрице фиксированные положительные или отрицательные заряды. Высокая плотность этих зарядов внутри макромолекулы создает так называемый пространственный заряд, который компенсируется эквивалентным числом зарядов противоположного знака — противоионами. Последние в окрестности пришитых, фиксированных зарядов создают ионную атмосферу и обеспечивают электронейтральность полимера. В мембране содержится также небольшое количество подвижных ионов, имеющих одинаковый знак заряда с фиксированными ионами, которые называются коионами. При контакте мембраны с разбавленным раствором электролита коионы практически полностью исключаются из фазы мембраны и не участвуют в переносе тока. Этот эффект называют “доннановским исключением” в честь пионерской работы выдающегося исследователя Ф.Дж. Доннана (1910 год), который предложил уравнение для термодинамического равновесия в системе мембрана/раствор электролита. Наложение на мембрану постоянного электрического поля вызывает направленное движение противоионов, или электромиграцию. Поэтому говорят, что набухшая в воде или растворе электролита идеальная мембрана является полиэлектролитом с униполярной проводимостью (в отличие от растворов электролитов, где ток переносят и катионы и анионы). Удельная электропроводность мембран сравнима с электропроводностью растворов электролитов. В сухом состоянии эти мембраны почти не проводят ток, и их относят к диэлектрикам. Сорбция воды или раствора электролита формирует специфическую рабочую структуру мембран. С физико-химической точки зрения набухание и электропроводность мембран – это следствия так называемого перколяционного эффекта (или эффекта протекания): достижение определенного, порогового значения влагосодержания в ходе гидратации заряженных групп вызывает скачкообразное возрастание проводимости, достигающее двух-трех порядков. Этот удивительный эффект превращает диэлектрик в проводник электрического тока или в твердый электролит.

Другое электрохимическое свойство ионообменных мембран – селективность, то есть избирательная проницаемость ионов определенного знака

(в электрическом поле). Например, идеально селективная катионообменная мембрана должна пропускать на 100 % только катионы, но служить барьером для потока анионов (анионов). Соответственно анионообменная мембрана в идеальном случае на 100 % проницаема для потока анионов. Вместе с ионами через мембрану переносится вода. Этот перенос обеспечивает так называемую электроосмотическую проницаемость мембран. Таким образом, высокая электропроводность и идеальная селективность мембран – это их основные транспортные свойства, обеспечивающие высокую производительность электромембранного процесса разделения.

Чтобы удовлетворить требованию минимального расхода электрической энергии, ионообменные мембраны должны обладать:

1) высокой ионной селективностью, то есть быть ничтожно проницаемыми по отношению к ионам того же знака, что и фиксированный ион мембраны. Селективность, выражаемая числом переноса противоиона в мембране, уменьшается с увеличением концентрации раствора, находящегося в контакте с мембраной;

2) высокой электрической проводимостью в наиболее разбавленных растворах, получающихся в рассматриваемом процессе. Этот фактор влияет на омическое сопротивление электродиализной ячейки;

3) ничтожной скоростью свободной диффузии электролита при разности концентраций, ожидаемой в процессе. Диффузия соли через мембрану действует в сторону, противоположную электролитическому переносу ионов, который является целью процесса, поэтому она снижает эффективность. Свободная диффузия определяется разностью концентраций с двух сторон мембраны; когда эта разность увеличивается, скорость диффузии повышается. На величину диффузии влияет селективность мембран: чем выше селективность, тем меньше относительное увеличение диффузии для данной разности концентрации;

4) низкой осмотической проницаемостью. Ионитовые мембраны проявляют аномальные осмотические свойства в системах электролита. Эффект за-

ключается в том, что в системе электролита они обладают ненормально высоким осмотическим током по сравнению с системой неэлектролита;

5) стабильностью формы – изгиб или растяжение мембраны при переходе из одной ионной формы в другую должны быть минимальными;

6) высокой механической прочностью и химической стойкостью;

7) иметь однородное качество и малую степень набухания.

Ионоселективные мембраны изготавливают из ионообменных полимеров или композиций на их основе. При необходимости ионообменные мембраны упрочняют (армируют) синтетическими тканями, сетками и неткаными материалами. По структуре различают следующие типы ионообменных мембран: гомогенные, состоящие из ионообменных полимеров; гетерогенные, содержащие смеси ионообменного полимера (55–70 % по массе) и пленкообразующего полимера - полиэтилена, полипропилена, ПВХ или др.; интерполимерные, состоящие из смеси ионообменного (15–30 % по массе) и пленкообразующего полимеров.

Фактор ионной селективности особенно важен при высокой концентрации электролита, в то время как свободная диффузия электролита и осмотическая проницаемость приобретают значение лишь при большой разности концентраций рассола и обессоленного потока.

Конструкции электродиализаторов

Конструкции электродиализаторов можно свести к двум основным типам – фильтр-прессовым и рамочным. Электродиализаторов, которые не могут быть отнесены ни к одному из указанных типов, существует немного. Это аппараты особой конструкции – винтовые, спиральные и некоторые другие. Электродиализаторы фильтр-прессового типа (рис. 4) содержат следующие конструктивные элементы: ионообменные мембраны; рамки; камеры обессоливания и концентрирования; сепараторы, которые помещают в камеры для предохранения мембран от соприкосновения; коллекторы для подвода и отвода рабочих растворов; питатели - устройства, соединяющие коллекторы подвода и отвода рабочих сред с камерами; прижимные плиты (с помощью стяжных болтов или

шпилек сжимают пакет чередующихся мембран и рамок в гидравлически плотный аппарат фильтр-прессового типа).

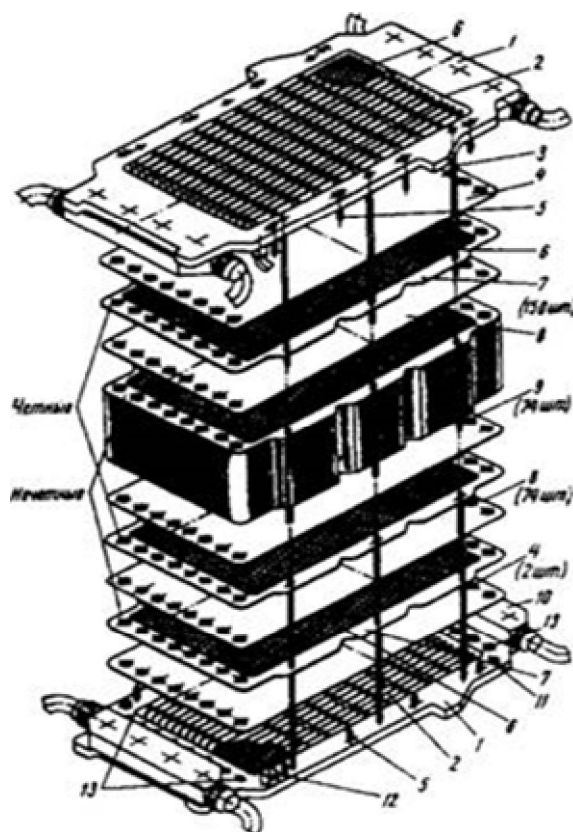


Рис. 4. Аппарат фильтр-прессового типа: 1 – рамная плита; 2 – решетка; 3 – стержень, 4 – анионитовая мембрана; 5 – стяжной болт; 6 – сетка; 7 – рамная прокладка; 8 – катионитовая мембрана; 9 – анионитовая мембрана; 10 – коллектор; 11 – пробка; 12 – штуцер; 13 – каналы в рамных плитах

В электродиализаторах фильтр-прессового типа формирование рабочих камер осуществляется с помощью рамок, которые помещают между ионоселективными мембранами. Рамки изготовляют из неэлектропроводных, негигроскопичных и эластичных материалов: паронита, резины, поливинилхлорида, полипропилена и др.

В зависимости от конструкции рамок различают два типа электродиализаторов фильтр-прессового типа: прокладочный и лабиринтный. Установки прокладочного типа имеют электромембранные пакеты с плоским течением растворов. Установки лабиринтного типа имеют пакеты с извилистой траекторией потока (рис. 5, 6). Скорости растворов в пакетах прокладочного типа обычно составляют 5–15 см/с, а в камерах пакетов лабиринтного типа 30–50 см/с. Для нормальной и эффективной работы электродиализаторов необходимо промывать камеры, находящиеся рядом с электродами, так как это предохраняет крайние мембраны от разрушения продуктами электролиза. Падение гидравлического давления в пакете лабиринтного типа вследствие более высокой скоро-

сти течения раствора, более длинного пути обычно выше падения гидравлического давления в пакете прокладочного типа. Небольшие поперечные планки в лабиринтных каналах обеспечивают опору для мембран и создают в протекающем растворе турбулентность, которая способствует перемешиванию обедненного или обогащенного раствора вблизи поверхностей мембран со всем раствором и уменьшает толщину граничных слоев у поверхностей мембран. Мембраны для пакетов лабиринтного типа должны быть достаточно жесткими, чтобы они сами удерживались над каналами для растворов. Мембраны в случае пакетов прокладочного типа удерживаются разделительными прокладками, поэтому можно использовать более тонкие мембраны. Отверстия для ввода и вывода растворов и рабочее положение мембраны в некоторых пакетах прокладочного типа расположены не в одной плоскости, и поэтому для достижения удовлетворительного уплотнения у разветвленных каналов необходимо использовать гибкие мембраны.

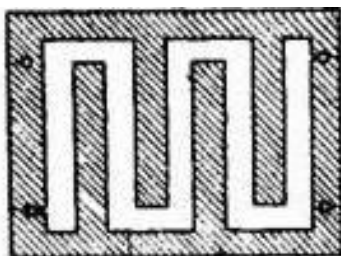


Рис. 5. Рамка лабиринтного типа

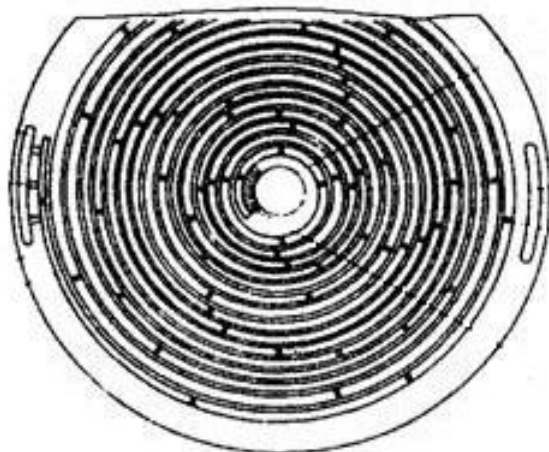


Рис. 6. Рамка лабиринтного типа с прорезью в виде спирали

По способу подачи в камеры и вывода из них обрабатываемых растворов электролизаторы подразделяют на три основные группы:

- 1) с распределительными и уплотнительными кольцами (рис. 7);

- 2) образующими коллекторы отверстиями и прорезями-питателями в рамках;
- 3) внешними коллекторами и свободным выходом растворов в рабочие камеры.

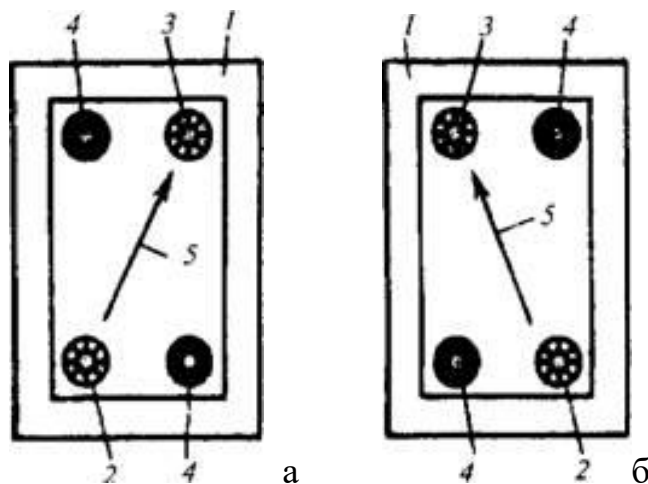


Рис. 7. Схема размещения распределительных и уплотнительных колец в камерах обессоливания (а) и концентрирования (б) электродиализатора:
 1 – рамка-прокладка; 2,3 – распределительное кольцо соответственно для ввода и вывода раствора; 4 – уплотнительное кольцо; 5 – направление движения раствора в камере

Достоинство аппаратов с распределительными и уплотнительными кольцами в том, что раствор поступает в камеру по всему периметру внутреннего трубопровода и упрощается конструкция прокладки. Недостатки установок: кольца в электродиализаторе могут смещаться, затруднено обеспечение точного соответствия высот рамок и колец, а это приводит к нарушению питания камер, целостности мембран.

Во второй группе электродиализаторов подача растворов в рабочие камеры первоначально осуществлялась по четырем внутренним каналам, образованным отверстиями в мембранах и прокладках, совмещающимися при сборке электродиализатора. Для предотвращения соприкосновения ионоселективных мембран применяют сепаратор (рис. 8).

Рамки-прокладки с питателями в виде прорезей, соединяющих рабочую камеру с отверстиями, выполненными в прокладках и являющимися составной частью канала коллектора, получили самое широкое распространение (рис. 9).

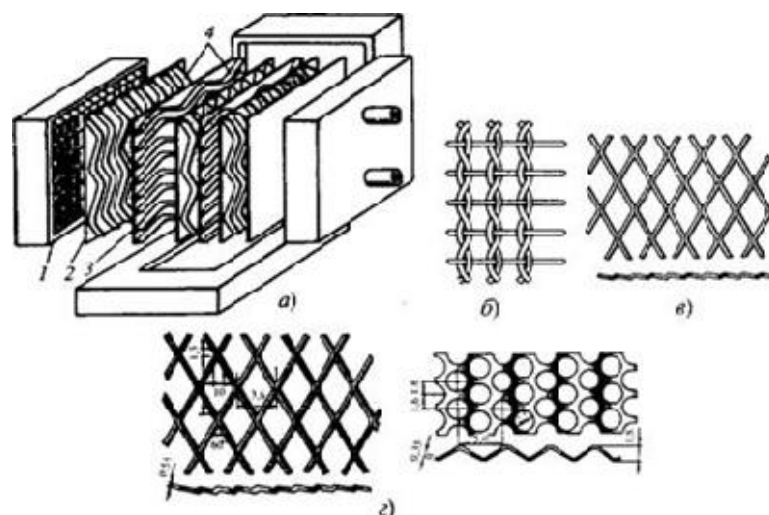


Рис. 8. Электродиализатор с сепараторами-турбулизаторами, выполненными в виде гофрированных пластин (а), тканой сетки из капроновой нити (б), сетки просечка-вытяжка (в) и из гофрированной перфорированной пленки (г): 1 – электродная камера; 2,3 – ионоселективные мембраны; 4 – сепараторы, выполненные в виде гофрированных пластин или выступов на мембране

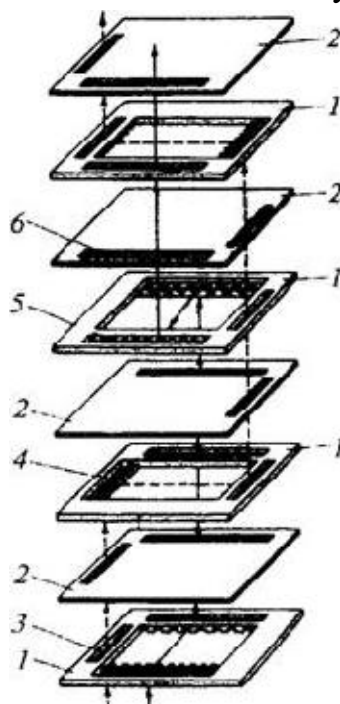


Рис. 9. Схема электродиализатора с рамками-прокладками: 1 – рамка-прокладка; 2 – ионоселективная мембрана; 3 – сквозное отверстие в прокладке для прохода раствора; 4, 5 – отверстия в прокладке соответственно для ввода и вывода раствора; 6 – сквозное отверстие в мембране

В электродиализаторах третьей группы с внешними коллекторами и свободным входом растворов в рабочие камеры рамка заменена двумя узкими пластинами из эластичного материала, размещенными с двух противоположных сторон рабочей камеры. В камерах обессоливания и концентрирования уплотнительные полосы повернуты под прямым углом друг относительно друга.

Между уплотнительными полосами проложена сетка-сепаратор. Растворы подаются в камеры обессоливания и концентрирования и выводятся из них через неуплотненные кромки камер, в которых проложены удлиненные концы сеток-сепараторов. Коллекторы ввода и вывода растворов выполнены в виде крышек, плотно прижатых к электродиализному пакету со стороны неуплотненных кромок рабочих камер.

В случае струнного электродиализатора безрамочного типа сепаратор выполнен в виде параллельно расположенных тонких нитей из неэлектропроводного материала (полиэтилена и др.), крайние нити выполняют роль уплотнителей рабочих камер (рис. 10). Растворы поступают в рабочие камеры и выводятся из них через коллекторы в крышках и свободные входы в камеры вдоль нитей.

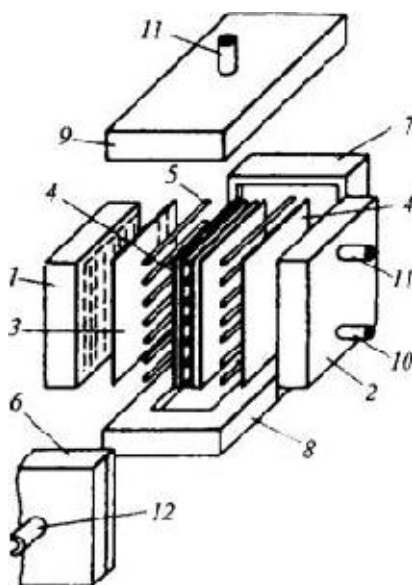


Рис. 10. Струнный электродиализатор: 1,2 – крышки электродных камер; 3, 4 – ионоселективные мембраны; 5 – струнные сепараторы; 6,9 – крышки коллектора; 10, 11 – соответственно входной и выходной патрубки электродной камеры; 12 – входной (выходной) патрубков крышек-коллекторов

Электродиализаторы специальной конструкции: спиральные, винтовые, с загрузкой камер ионитом и др. занимают особое место. При изготовлении аппарата с винтообразной мембраной (рис. 11) мембрану круглой формы разрезают по радиусу в одном месте. Затем мембраны закрепляют на стержне из диэлектрика и сваривают между собой в местах разрезов таким образом, что они образуют непрерывную винтообразную ленту. Мембраны могут быть плоскими или для увеличения эффективной площади гофрированными.

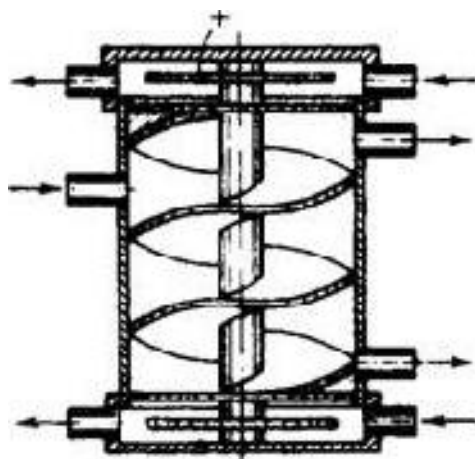


Рис. 11. Электродиализатор с винтообразной мембраной

Электродиализатор спирального типа (рис. 12) состоит из цилиндрического корпуса из диэлектрика, на внутренней вертикальной стороне которого размещен один из электродов, а другой расположен вдоль оси цилиндра. Камеры обессоливания представляют собой герметично соединенные по краям мембраны, свернутые спирально вместе с размещенными между ними сепараторами.

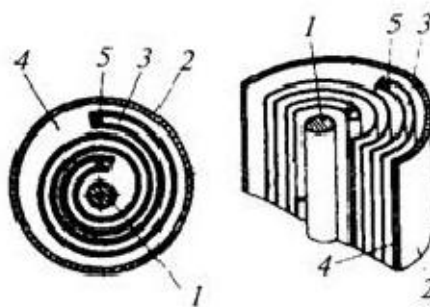


Рис. 12. Электродиализатор спирального типа: 1 – анод; 2 – корпус; 3 – спиральная камера обессоливания; 4 – катод; 5 – вход и выход дилуата и концентрата

Электроды, применяемые в электродиализаторах, должны обладать высокой электропроводностью, коррозионной стойкостью, механической прочностью и низкой стоимостью. В качестве катода в электродиализаторах используют нержавеющие стали, железо, никель, графит. Значительно сложнее выбрать материал для изготовления анода. В практике в качестве анодов используют платинированный титан, графит, титаноокисные материалы. Однако платинированный титан дорог и менее доступен, чем графит и титан. Основным недостатком графитовых электродов является их износ, обусловленный нерав-

номерным распределением тока и выделением кислорода внутри пор. Для повышения стойкости графитовые электроды пропитывают различными материалами – лаками, смолами, полимеризующимися маслами. В последнее время получили распространение титаноокисные электроды:

Ti-MnO₂, Ti-PbO₂, Ti-RuO₂.

Цель работы: практическое ознакомление со схемой и работой электродиализной установки периодического действия для разделения растворов неорганических солей. Составление материального баланса процесса. Определение параметров процесса электродиализа.

Схема и принцип работы установки

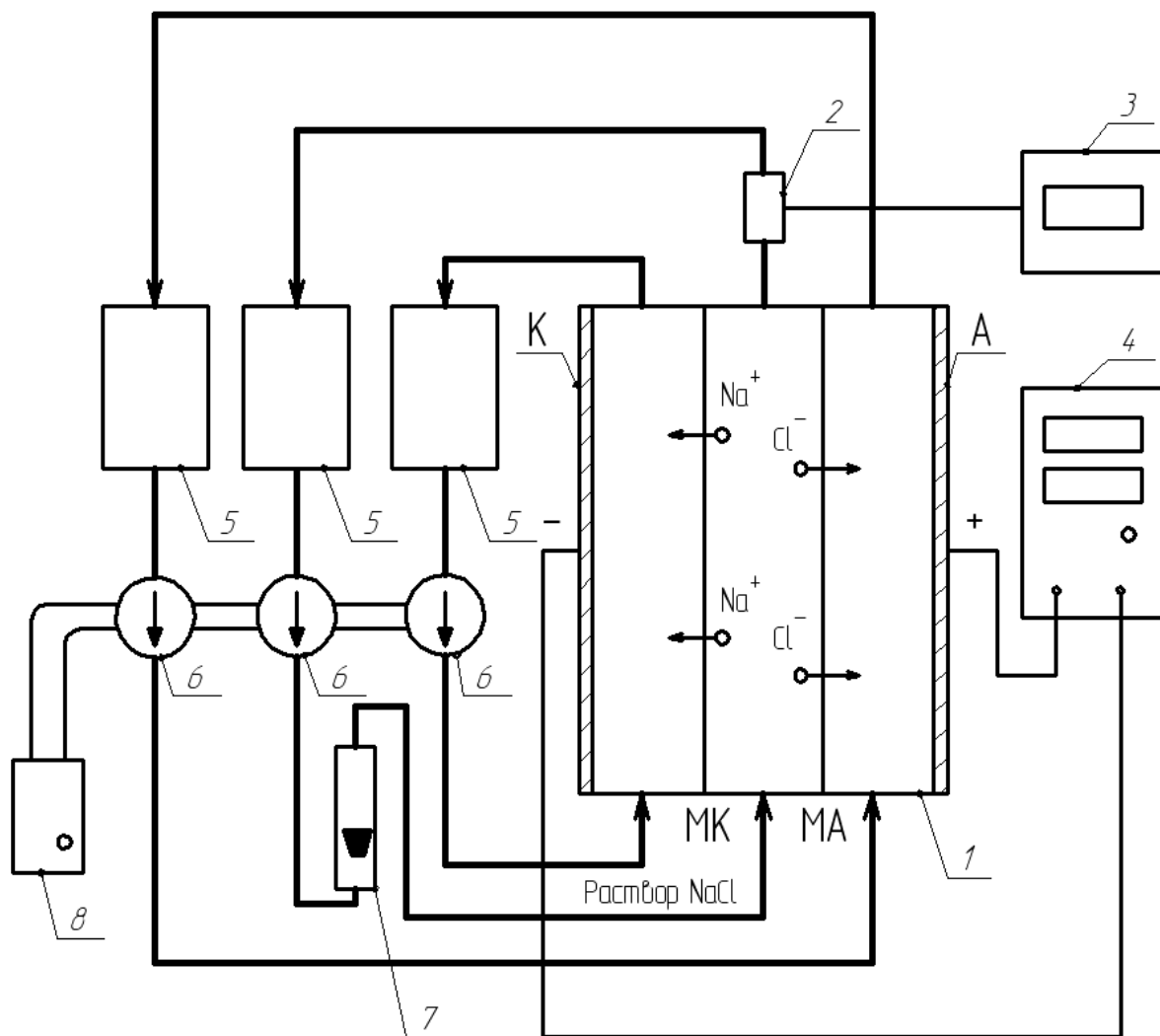


Рис. 13. Схема электродиализной установки: 1 – электромембранный аппарат; 2 – кондуктометрический датчик; 3 – анализатор жидкости кондуктометрический АЖК-3101; 4 – источник тока; 5 – емкости растворов; 6 – насосы; 7 – ротаметр; 8 – блок питания регулируемый; МК – катионообменная мембрана МК-40; МА– анионообменная мембрана МА-40; К – катод; А – анод

Изучение процесса электродиализа проводится на лабораторной установке, схема которой приведена на рис.13. Основным элементом лабораторной ус-

тановки является трехкамерный электромембранный аппарат 1 с анионообменной мембраной МА-40 и катионообменной мембраной МК-40. Электродиализатор пресс-камерного типа изготовлен из органического стекла, применены прокладки лабиринтного типа. Прокладки, изготовленные из химически стойкой резины, вместе с электродами и мембранами образуют камерное пространство электродиализного аппарата. Весь пакет скреплен шпильками. В качестве электродов используются оксидно-рутениевый титановый анод и катод из нержавеющей стали. Титановый анод с оксидно-рутениевым покрытием имеет высокую стойкость к воздействию кислот. Циркуляцию растворов через камеры электродиализатора обеспечивают насосы 6. Регулирование подачи насосов производится путем изменения напряжения питания электродвигателей постоянного тока, для чего предусмотрен регулируемый блок питания 8. Перерабатываемый раствор хлорида натрия с помощью насоса подается в среднюю камеру. Через анодную камеру циркулирует раствор соляной кислоты, а через катодную камеру – раствор гидроксида натрия. Расход раствора соли контролируется с помощью ротаметра 7. Для измерения концентрации раствора на выходе из средней камеры электродиализатора применяется анализатор жидкости кондуктометрический АЖК-3101 3 с проточным кондуктометрическим датчиком 2.

Процесс разделения раствора хлорида натрия протекает следующим образом. При наложении электрического поля в результате катодного процесса образуются ионы OH^- . Ионы Na^+ переносятся из средней камеры через катионообменную мембрану. Таким образом, в катодной камере повышается концентрация гидроксида натрия. Одновременно в анодной камере образуется и концентрируется соляная кислота, вследствие электромиграции ионов Cl^- через анионообменную мембрану и анодного процесса образования H^+ ионов. В средней камере аппарата в результате этих процессов происходит снижение концентрации соли хлорида натрия.

Конструктивные параметры электродиализной установки: длина канала камеры (L) – 1,15 м; высота канала камеры (H) – 0,01 м; ширина канала камеры (δ) – 0,002 м; активная площадь ионообменной мембраны (S_m) – 0,0115 м².

Методика проведения эксперимента

Перед включением установки в работу необходимо визуально проверить ее исправность, приготовить раствор соли заданной концентрации, слабые растворы щелочи и кислоты.

Включение установки проводится в следующей последовательности:

1. Залить растворы в соответствующие емкости 5. Включить блок питания 8 электродвигателей насосов и, вращая рукоятку регулятора напряжения, установить заданное преподавателем положение поплавка ротаметра 7. По калибровочному графику определить расход раствора. В дальнейшем в процессе работы расход раствора должен поддерживаться строго постоянным.

2. Включить источник тока 4 и, вращая рукоятку регулятора напряжения, установить заданную разность потенциалов на электродах электродиализатора 1, которая в дальнейшем автоматически поддерживается постоянной (потенциостатический режим).

3. Записывать в таблицу опытных данных величину силы тока по цифровому индикатору источника тока 4 и концентрацию раствора соли по индикатору кондуктометрического анализатора 3 с интервалом времени 3 минуты до достижения значения концентрации, заданного преподавателем.

4. По окончании работы выключить блок питания 8, источник тока 4 и слить растворы из емкостей 5 через сливные краны.

5. Промыть камеры электродиализатора, для чего залить в емкости 5 по одному литру дистиллированной воды и включить на 3 минуты блок питания 8 электродвигателей насосов.

6. Слить промывную воду из емкостей 5. Заполнить камеры электродиализатора дистиллированной водой.

7. Выключить установку.

Данные эксперимента заносятся в табл. 1.

Таблица 1

Значения экспериментальных данных

N n/n	Время, мин	Расход раствора		Сила тока I, А	Напря- жение U, В	Концентрация раствора, г/л
		Деления ротаметра	Кг/с			

Обработка результатов эксперимента

1. Строим графики зависимостей концентрации раствора соли и силы тока от времени процесса по данным таблицы 1.

2. Определяем массу соли, извлеченной из раствора:

$$m_3 = V \cdot (C_H - C_K),$$

где C_H – начальная концентрация соли NaCl, г/л; C_K – конечная концентрация соли NaCl, г/л; V – объем раствора соли, л.

3. Находим теоретическое значение массы извлеченной соли согласно закону Фарадея:

$$m_T = M \cdot \Delta t \cdot \Sigma I / (n_3 \cdot F),$$

где M – молярная масса вещества, г/моль; I – сила тока в текущий момент времени, А; Δt – интервал времени между замерами, с; n_3 – число участвующих в процессе электронов; $F=96500$ – число Фарадея, Кл/моль.

4. Рассчитываем выход по току:

$$\eta = m_3 / m_T.$$

5. Определяем среднее значение плотности тока:

$$i_{cp} = \Sigma I / (N \cdot S_m),$$

где N – число измерений, S_m – активная площадь ионообменной мембраны, м².

6. Находим среднюю за время опыта величину потока ионов:

$$j = (C_H - C_K) \cdot V / M \cdot \tau_{эксп},$$

где $\tau_{эксп}$ – время эксперимента.

7. Рассчитываем величину плотности потока ионов для текущего момента времени:

$$j_n = (C_n - C_{n+1}) \cdot V / (M \cdot \Delta\tau \cdot S_m), n=1 \dots N-1,$$

где n – номер замера, $\Delta\tau$ – шаг по времени.

8. Рассчитываем плотность тока для текущего момента времени:

$$i_n = I / S_m.$$

9. Строим график зависимости плотности потока ионов от плотности тока $j=f(i)$.

10. Рассчитываем линейную скорость движения раствора в камере обес-соливания:

$$W = Q / S_K,$$

где $S_K = H \cdot \delta$ – площадь поперечного сечения канала, m^2 ; H – высота канала, δ – расстояние между мембранами.

11. Определяем число Рейнольдса:

$$Re = W \cdot d_{ЭКВ} / \nu,$$

где $\nu = 10^{-6}$ – кинематический коэффициент вязкости раствора, m^2/c ;
 $d_{ЭКВ} = (4 \cdot H \cdot \delta) / 2 \cdot (H + \delta)$ – эквивалентный диаметр поперечного сечения канала, m .

12. Делаем выводы по работе.

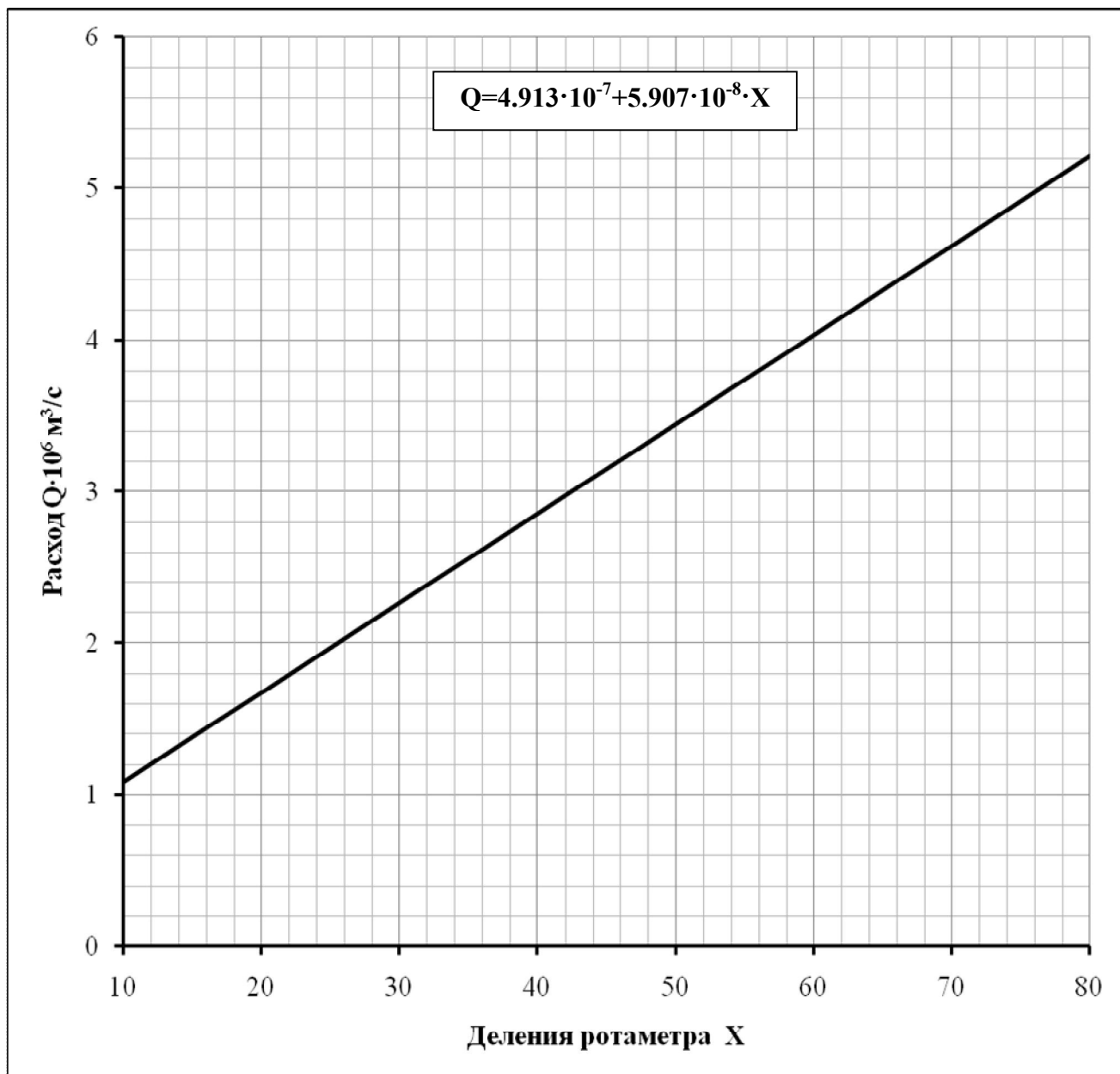
Контрольные вопросы

1. Физическая сущность процесса электродиализа. Движущая сила процесса.
2. Схема и принцип осуществления процесса электродиализа в многокамерном электродиализаторе.
3. Схема и принцип осуществления процесса электродиализа с биполярными мембранами.
4. Назовите процессы переноса, происходящие в многокамерном электродиализаторе.
5. Охарактеризуйте явление концентрационной поляризации.
6. Ионообменные мембраны и требования к ним.
7. Конструкции электродиализаторов фильтр-прессового типа.
8. Конструкции электродиализаторов рамочного типа.

СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ

1. Технологические процессы с применением мембран/ под ред. Ю. А. Мазитова. - М.: Мир, 1976. - 372 с.
2. Shaposhnik, V.A. An early history of electro dialysis with permselective membranes/ V.A. Shaposhnik, K. Kessore // J. Membr. Sci. – 1997. – v. 136. – p. 35–39.
3. Заболоцкий, В.И. Развитие электродиализа в России / В.И. Заболоцкий, Н.П. Березина, В.В. Никоненко и др. // РЖ Мембраны. – М., 1999. – С. 4-27.
4. Пилат, Б.В. Основы электродиализа: учеб. пособие / Б.В. Пилат. – М.: Аваллон, 2004. – 456 с.
5. Заболоцкий, В.И. Электродиализ разбавленных растворов электролитов: некоторые теоретические и прикладные аспекты: учеб. пособие / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 2.
6. Хванг, С.К. Мембранные методы разделения: учеб. пособие / С.К. Хванг, К. Камермейер // М.: Химия, 1981. – 464 с.
7. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах: учеб. пособие / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко // М.: Наука, 1996. - 388с.
8. Шапошник, В.А. Кинетика электродиализа: учеб. пособие для вузов / В.А. Шапошник. – Воронеж: ВГУ, 1989. – 176 с.
9. Мазанко, А.Ф. Промышленный мембранный электролиз: учеб. пособие / А.Ф. Мазанко. – М.: Химия, 1989 – 237с.
10. Электромембранные процессы. [Электронный ресурс]. Учебное пособие – М: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2007. (<http://www.membrane.msk.ru/books>).
11. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию/М. Мулдер. – М.: Мир, 1999. – 513 с.

Калибровочный график для определения расхода раствора по показаниям ротаметра



ГЕТЕРОГЕННЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ**МАРКА МК-44, МК-40 и МА-40, МА-41А**

Мембраны МК-40, МК-44 изготавливаются на основе катионитов КУ-2-8 и КУ-2-4, мембраны МА-40, МА-41А – на основе анионитов ЭДЭ-10П и АВ-17И соответственно. В качестве связующего используют полиэтилен низкого давления, армируются капроновой тканью.

БИПОЛЯРНЫЕ МАРКА МБ-1Э, МБ-3И (ТУ 113-03-42-21-90)

Изготавливаются на основе анионита ЭДЭ-10П, АВ-17И и катионита КУ-2-8, КФ-1. В качестве связующего используют полиэтилен низкого давления. Армируются капроновой тканью. Представляют собой армированный с обеих сторон двухслойный листовой материал, один слой которого состоит из композиции катионит-полиэтилен, а другой – анионит-полиэтилен.

ПРИМЕНЕНИЕ

Мембраны МК-40, МК-44 и МА-40, МА-41А предназначены для использования в электродиализных процессах опреснения минерализованных и солоноватых вод, для очистки сточных вод гальванических производств.

Мембраны МБ-1Э, МБ-2И и МБ-3И предназначены для применения в электроионитовых процессах очистки растворов с получением кислоты и (или) щелочи, для подкисления и подщелачивания рабочих растворов. Гетерогенные ионообменные биполярные мембраны МБ-1Э, МБ-2И, МБ-3И не имеют отечественных и зарубежных аналогов по химическому составу, а по толщине и поверхностному электросопротивлению приближаются к уровню зарубежных аналогов.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Мембраны МК-40, МК-44, МА-40, МА-41А, МБ-1Э, МБ-2И и МБ-3И представляют собой трудносгораемый материал, нетоксичны, не выделяют токсичных летучих продуктов при температуре до 50°C, не оказывают вредного воздействия на организм человека.

Таблица. Технические характеристики

Параметр	Норма для марки						
	МК-44	МА-41А	МК-40	МА-40	МБ-1Э	МБ-2И	МБ-3И
1.1. Внешний вид	Листы без проколов, трещин со сквозным нарушением ионообменного материала; непрозрачных посторонних включений размером более 2 мм и выступающих на поверхности мембран				Листы без проколов, трещин со сквозным нарушением ионообменного материала		
1.2. Размеры:							
длина, мм, не менее	1420	1420	1420	1420	1420	1420	1420
ширина, мм, не менее	450	450	450	450	450	450	450
толщина, мм	0,3-0,5	0,3-0,5	0,3-0,5	0,3-0,5	0,9	0,9	1
2. Прочность при разрыве, МПа, не менее	9	11	11,9	11,9	5,5	5,5	6,5
3. Изменение размеров при набухании, %							
по длине	7±3	7±3	7±3	7±3	7±3	8±4	9±4
по толщине	-	-	-	-	26±4	28±4	30±15
4. Поверхностное электрическое сопротивление, Ом·см ² , не более	8	10	10	10	18	18	22
5. Число переноса, доли, не менее	0,94	0,94	0,98	0,94	-	-	-

Учебное издание

Исследование процесса электролиза

Методические указания

Составители: **Липин** Александр Геннадьевич;
Липин Андрей Александрович

Редактор О.А. Соловьева
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический
университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр. 7