

УДК 621.359.7

СПОСІБ КОНЦЕНТРУВАННЯ РОЗЧИНІВ ЛУГУ ПРИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ ПЕРЕРОБЦІ ЕЛЮАТІВ, ЩО МІСТЯТЬ СОЛІ НАТРІЮ

І. М. Трус

Аспірант*

E-mail: inna.trus.m@gmail.com

М. Д. Гомеля

Доктор технічних наук, професор, завідувачий кафедрою*

E-mail: m.gomelya@kpi.ua

Я. В. Радовенчик

Асистент*

E-mail: r.yar@ukr.net

*Кафедра екології та

технології рослинних полімерів

Національний технічний університет України

"Київський політехнічний інститут"

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

Приведені результати, отримані при електрохімічному концентруванні розчинів лугу, що утворюються в процесах електролізу розчинів хлориду або сульфату натрію. Встановлено, що при використанні двокамерного електролізера, міжелектродний простір якого розділено мембраною МК-40, можна підвищувати концентрацію лугу від 0,1-1,0 г-екв/дм³ до 13 г-екв/дм³. Встановлено, що ефективність процесу залежить як від лужності в катодній та анодній області, так і від густини струму

Ключові слова: електродіаліз, католіт, аноліт, густина струму, вихід за струмом, знесолення, діаліз

Приведены результаты, полученные при электрохимическом концентрировании растворов щелочи, которые образуются в процессах электролиза растворов хлорида или сульфата натрия. Установлено, что при использовании двухкамерного электролизера, межэлектродное пространство которого разделено мембраной МК-40, можно повысить концентрацию щелочи от 0,1-1,0 г-экв/дм³ до 13 г-экв/дм³. Установлено, что эффективность процесса зависит как от щелочности в катодной и анодной области, так и от плотности тока

Ключевые слова: электродиализ, католит, анолит, плотность тока, выход по току, обессоливание, диализ

1. Вступ

Проблема мінералізації поверхневих водойм на сьогодні досить гостро стоїть в промислово-розвинутих регіонах України з обмеженими водними ресурсами. Це обумовлено скидом засолених стоків із промислових підприємств та шахт, що в свою чергу обумовлено відсутністю ефективних, економічно-доцільних маловідходних технологій знесолення води. Всі відомі методи демінералізації води – зворотній осмос, нанофільтрування, електродіаліз, іонний обмін, дистиляція супроводжуються утворенням концентратів, відпрацьованих регенераційних розчинів або кубових залишків із високим вмістом солей, які скидаються в водойми або зберігаються в шламосховищах, що є потенційно екологічно-небезпечними об'єктами [1 – 3]. Реагентні методи переробки концентратів та елюатів ефективні в тому випадку, коли компоненти розчину висаджуються у вигляді нерозчинних сполук [4 – 7]. Складніше вирішувати проблему утилізації елюатів, що містять сполуки, добре розчинні у воді – кислоти, луг, хлорид та сульфат натрію тощо. Одним із напрямків, що забезпечує ефективну переробку концентрованих розчинів солей – відходів процесів підготовки або очищення води, є електроліз цих розчинів в електролізерах із іонообмінними мембранами з отриманням розчинів

лугу та розчинів кислот [8 – 11]. Дані процеси в значній мірі вирішують проблему створення маловідходних технологій знесолення води при застосуванні іонного обміну, так як отримані розведені розчини кислот та лугу можна використовувати для повторної регенерації іонообмінних смол. В разі мембранних методів опріснення води безпосередньо на станціях водоочищення кислоти та луг використовують в обмеженій кількості. Транспортувати ж розведені розчини недоцільно. Прямим електролізом розчинів солей важко отримати розчини лугу або кислот із концентрацією більше 5-10 % (1,25-2,50 Н по лугу) [9 – 11]. Тому при створенні маловідходних технологій опріснення води актуальною є проблема концентрування отриманих при електролізі розведених розчинів лугу та кислот.

Метою даної роботи було вивчення процесів електрохімічного концентрування розчинів лугу, розробка ефективного методу отримання концентрованих розчинів лугу із відпрацьованих елюатів баромембранного знесолення води.

2. Методи та результати досліджень

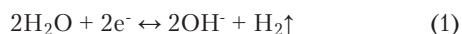
В даній роботі в якості модельних розчинів використовували 1-12 Н розчини лугу. Як вихідний розчин

в анодній області електролізера використовували 1Н розчин лугу, так як розчини даної концентрації були отримані при електролізі нейтральних, кислих та лужних розчинів хлориду та сульфату натрію [9 – 11]. Експериментальні дані були оброблені на основі методу найменших квадратів [12 – 13]. Як показав проведений статистичний аналіз, усі коефіцієнти регресії – значимі, а розрахунок F-критерію Фішера дозволив зробити висновок про адекватність отриманих регресійних рівнянь.

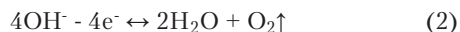
Для електролізу використовували двохкамерний електролізер, міжелектродний простір якого було розділено катіонною мембраною МК-40. Об'єм камери 70 см³, об'єм розчину в камері – 50 см³. Катод – пластина із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т, анод – титанова пластина, покрита оксидом рутенію. Площа електродів та площа мембрани 0,1 дм². Електроліз проводили при анодній густині струму 10-30 А/дм² при напрузі 4-5 В.

В процесі електролізу контролювали лужність в катодній та анодній камерах, об'єми розчинів в них. Вихід за струмом розраховували, як відношення реальної кількості речовини, перенесеної при електролізі до теоретично розрахованої за законом Фарадея [9].

В даних досліджах концентрування лугу відбувалось в катодній камері. При цьому катіони натрію мігрували через катіонну мембрану із анодної камери в катодну. Їх заряд компенсувався за рахунок утворення на катоді гідроксид аніонів при електрохімічному відновленні води, що протікає з виділенням водню:



Надлишок гідроксид аніонів в анодній камері розкладався на аноді з виділенням кисню:



Слід відмітити, що в даному процесі електропрвідність системи обумовлена дифузією через мембрану катіонів натрію, так як концентрація протонів в лужному середовищі дуже низька.

Результати електролізу розчинів в двохкамерному електролізері з лужністю в анодній області 1 г-екв/дм³ та лужністю в катодній області 1-12 г-екв/дм³ приведені на рис. 1 - 3. Як видно із даних рисунків в усіх випадках при анодній густині струму 10 А/дм² за 90-150 хвилин лужність розчину в катодній області зростала на 0,650-0,927 г-екв/дм³ при зниженні лужності аноліту з 1 г-екв/дм³ до 0,044-0,102 г-екв/дм³. При цьому при концентраціях лугу в анодній камері > 0,1 г-екв/дм³ швидкість концентрування лугу в катодній області майже не залежала від лужності аноліту. При подальшому зниженні лужності аноліту швидкість процесу падала, очевидно за рахунок зниження концентрації іонів натрію в анодній камері та сповільнення їх дифузії з анодної в катодну область. Не дивлячись на те, що із підвищенням лужності в катодній камері загальний опір системи зростає, суттєвого сповільнення процесу електрохімічного концентрування лугу в даному випадку не спостерігається. За лужності католіту 1-8 г-екв/дм³ підвищення лужності в катодній області на ~ 0,7 г-екв/дм³ відбувається за 90-100 хв. При початковій лужнос-

ті католіту 10 г-екв/дм³ підвищення лужності на 0,720 г-екв/дм³ відбулось за 140 хвилин, а при 12 г-екв/дм³ підвищення лужності на 0,650 г-екв/дм³ відбулось за 150 хвилин. В цілому, якщо судити по даних, приведених на рис. 1 – 3, зниження ефективності процесу обумовлено електроосмотичним перенесенням води. Даний процес був причиною збільшення об'єму розчину в катодній області на 3-5 см³ за рахунок перенесення відповідної кількості води з анодної камери. Це пояснює невідповідність в зміні концентрації лугу в катодній та анодній області. Так, при проведенні електролізу розчинів 1 Н лугу (рис. 1, крива 1; рис. 2, крива 1) в катодній камері лужність зросла на 0,777 г-екв/дм³, тоді як в анодній камері цей показник знизився на 0,937 г-екв/дм³. Але при врахуванні початкових об'ємів розчинів в катодній та анодній камері та об'єму перенесеної води за рахунок електроосмосу встановлено, що зменшення кількості лугу в анодній камері еквівалентно збільшенню кількості лугу в катодній області. В подальшому, при визначенні виходу лугу за струмом враховували розведення розчинів в катодній камері електролізера за рахунок електроосмотичного перенесення води. Як видно з рис. 4 вихід лугу за струмом на початковому етапі електролізу сягає 68-79% при початковій лужності розчину в катодній камері 1-8 г-екв/дм³. З часом, по мірі зниження лужності в анодній камері, вихід лугу за струмом падає до 50-60% і далі до 23-47%. При початковій лужності 10 та 12 г-екв/дм³ вихід за струмом на початку електролізу сягав ~ 50% і з часом знижувався до 17-27%. Пояснити це можна тим, що по мірі зростання концентрації лугу в катодній камері та її зниження в анодній камері опір системи зростає, що спричиняє підвищення втрат електроенергії на нагрівання розчину.

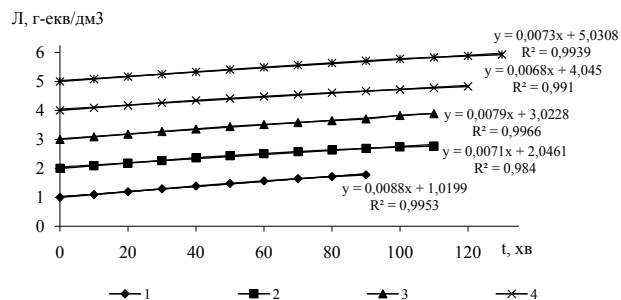


Рис. 1. Залежність лужності в катодній області від часу електролізу в двохкамерному електролізері (мембрана МК-40) при густині струму (j) 10 А/дм² при лужності в анодній області 1 г-екв/дм³

Примітка: 1 – лужність в катодній області 1 г-екв/дм³; 2 – 2 г-екв/дм³; 3 – 3 г-екв/дм³; 4 – 4 г-екв/дм³; 5 – 5 г-екв/дм³

Подібні результати отримали при проведенні електролізу при анодній густині струму 10 А/дм² за відносно постійної лужності розчину в анодній камері (0,81-1,00 г-екв/дм³). При цьому лужність в катодній камері зросла з 1,000 г-екв/дм³ до 10,580 г-екв/дм³, вихід лугу за струмом поступово знижувався з 75 до 20%. Дані результати ще раз підтверджують той факт, що при лужності аноліту > 0,1 г-екв/дм³ концентрація лугу в анодній області мало впливає на ефективність електролізу (рис. 5).

Цікаво відмітити, що при підвищенні анодної густини струму до 20 А/дм² зростає не лише швидкість процесу концентрування лугу в катодній області (рис. 6), але і збільшився вихід лугу за струмом. В даному випадку лужність католіту зростає з 4,9 г-екв/дм³ до 12,9 г-екв/дм³ за 8 годин. При цьому практично на всіх стадіях електролізу вихід лугу за струмом сягав 67-71%, незалежно від лужності розчину в катодній камері. В анодній камері лужність підтримували на рівні 0,8-1,0 г-екв/дм³. В даному випадку вихід лугу за струмом при лужності католіту при 10-12 г-екв/дм³ був такий же, як і при лужності 5-6 г-екв/дм³. Лужність розчину 12,94 г-екв/дм³ відповідає концентрації лугу 51,8%. Такої ж концентрації лугу було досягнуто і при густині струму 30 А/дм². В даному випадку (рис.6, крива 2) не спостерігалось підвищення швидкості процесу, але відбувалось нагрівання розчину. Вихід за струмом в порівнянні з попереднім випадком знизився на 22-30% (до 32-52%). Очевидно це пов'язано із концентраційною поляризацією на поверхні мембрани за великих значень анодної густини струму, що спричиняє підвищення електричного опору системи та нагрівання розчинів.

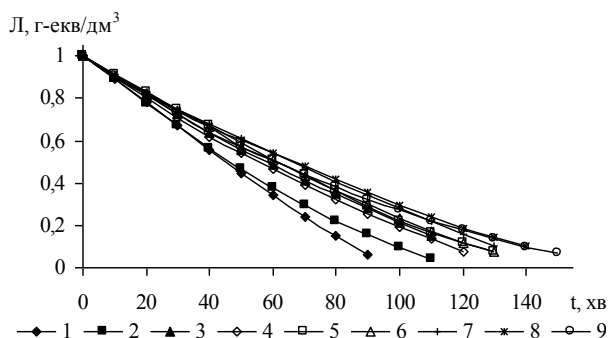


Рис. 2. Зміна лужності в анодній області двохкамерного електролізера (мембрана МК-40, $j = 10$ А/дм²) в залежності від часу електролізу

Примітка: 1 – лужність в катодній області 1 г-екв/дм³; 2 – 2 г-екв/дм³; 3 – 3 г-екв/дм³; 4 – 4 г-екв/дм³; 5 – 5 г-екв/дм³; 6 – 6 г-екв/дм³; 7 – 8 г-екв/дм³; 8 – 10 г-екв/дм³; 9 – 12 г-екв/дм³

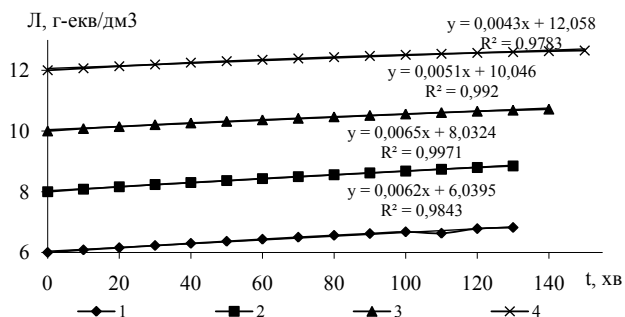


Рис. 3 Вплив часу електролізу на лужність розчину в катодній області (мембрана МК-40, $j = 10$ А/дм²) при початковій лужності розчину в анодній області 1 г-екв/дм³

Примітка: 1 – лужність в катодній області 6 г-екв/дм³; 2 – 8 г-екв/дм³; 3 – 10 г-екв/дм³; 4 – 12 г-екв/дм³

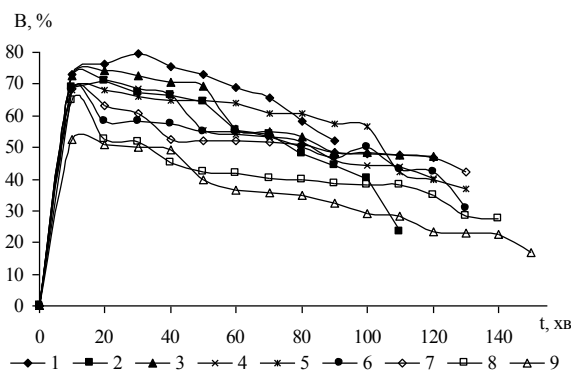


Рис. 4. Зміна виходу лугу за струмом з часом електролізу в двохкамерному електролізері (мембрана МК-40, $j = 10$ А/дм²) при початковій лужності в анодній області 1 г-екв/дм³

Примітка: 1 – лужність в катодній області 1 г-екв/дм³; 2 – 2 г-екв/дм³; 3 – 3 г-екв/дм³; 4 – 4 г-екв/дм³; 5 – 5 г-екв/дм³; 6 – 6 г-екв/дм³; 7 – 8 г-екв/дм³; 8 – 10 г-екв/дм³; 9 – 12 г-екв/дм³

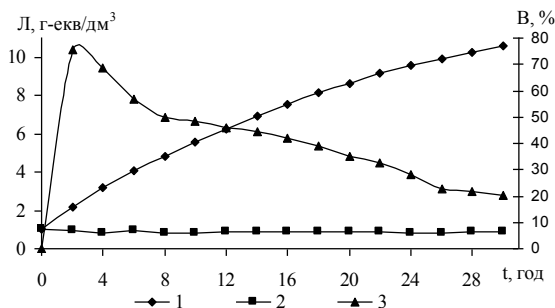


Рис. 5. Зміна лужності та виходу лугу за струмом в залежності від часу електролізу в двохкамерному електролізері (мембрана МК-40, $j = 10$ А/дм²) при початковій лужності в катодній області 1 г-екв/дм³ та лужності в анодній області 0,78-1,00 г-екв/дм³

Примітка: 1 – в катодній області; 2 – в анодній області; 3 – вихід лугу за струмом

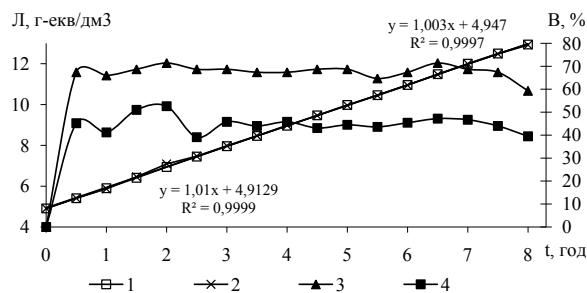


Рис. 6. Зміна лужності розчину та виходу лугу за струмом в залежності від часу електролізу в двохкамерному електролізері (мембрана МК-40) при початковій лужності в катодній області 4,909 г-екв/дм³ при лужності аноліту 0,8-1,0 г-екв/дм³

Примітка: 1, 2 – лужність в катодній області; 3, 4 – вихід лугу за струмом; 1, 3 – густина струму 20 А/дм²; 2, 4 – 30 А/дм²

В цілому, із приведених даних видно, що при використанні двохкамерного електролізера концентрацію лугу можна підвищити із 5-10% до 50%.

3. Висновки

1. Розроблено метод концентрування розчинів луку при використанні двохкамерного електролізера з катіонообмінною мембраною МК-40, що дозволяє в процесі електролізу підвищити концентрацію луку з 1 г-екв/дм³ до 10-13 г-екв/дм³.
2. Визначено вплив лужності аноліту та католіту на швидкість процесу концентрування луку та вихід його за струмом. Показано, що при лужності аноліту $> 0,1$ г-екв/дм³ при анодній густині струму 20 А/дм² ефективність електролізу не залежить від концентрації розчину в анодній області та катодній області в межах 1-13 г-екв/дм³.
3. Встановлено, що зниження ефективності електрохімічного концентрування луку обумовлене електроосмотичним перенесенням води через мембрану та концентраційною поляризацією на поверхні мембрани за високих значень анодної густини струму.

Література

1. Кучерик, Г. В. Исследование процессов умягчения при деминерализации шахтных вод на анионите АВ-17-8 [Текст] / Г. В. Кучерик, Ю. А. Омельчук, Н. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/11 (62). – С. 35-38.
2. Коваленко, А. И. Целесообразность применения метода обратного осмоса для комплексной переработки минерализованных сточных вод [Текст] / А. И. Коваленко // Хим. технология. – 1980. – № 1. – С. 50-53.
3. Пилипенко, А. Т. Комплексная переработка шахтных вод [Текст] / А. Т. Пилипенко, И. Т. Горонковский, В. Д. Гребенюк, А. К. Запольский, Д. Д. Кучерук, В. И. Максин, А. М. Рудь, А. К. Загороднюк. – Киев.: Наук.думка, 1985. – 183 с.
4. Шаблій, Т. А. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления [Текст] / Т. А. Шаблій, И. Н. Макаренко, Е. В. Голтвяницкая // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010. – № 1. – С. 53-58.
5. Рисухін, В. В. Переробка концентратів, що утворюються при нанофільтраційному очищенні вод з підвищеною мінералізацією [Текст] / В. В. Рисухін, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 5/3 (53). – С. 51-55.
6. Трус, І. М. Застосування алюмінієвих коагулянтів для очищення стічних вод від сульфатів при їх пом'якшенні [Текст] / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 6. – С. 13-17.
7. Трус, І. М. Очищення високомінералізованих шахтних вод від сульфатів при використанні вапна та металічного алюмінію [Текст] / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, А. І. Петриченко, М. Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2012. – № 2. – С. 77-79.
8. Писарска, Б. Анализ условий получения H₂SO₄ и NaOH из растворов сульфата натрия методом электролиза [Текст] / Б. Писарска, Р. Дилевски // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 8. – С. 1311-1316.
9. Шаблій, Т. О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів [Текст] / Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, Е. М. Панов // Экология и промышленность. – 2010. – № 2. – С. 33-38.
10. Шаблій, Т. О. Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та луку [Текст] / Т. О. Шаблій, В. В. Іванюк, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1 (II). – С. 67-71.
11. Голтвяницка, О. В. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води [Текст] / О. В. Голтвяницка, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, С. С. Ставська // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1. – С. 40-44.
12. Серая О. В. Оценивание параметров уравнения регрессии в условиях малой выборки [Текст] / О. В. Серая, Д. А. Дёмин // Восточно-Европейский журнал передовых технологий – 2009. – №6/4(42). – С. 14–19.
13. Bychkov O. S. Possibilistic Modeling of Dynamic Uncertain Processes [Текст] / O. S Bychkov, Ie. V. Ivanov // Nonlinear Dynamics and Systems Theory– 2013. – №13(3). – P. 229–241.