

УДК 544.6.018

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И СЕЛЕКТИВНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И СУЛЬФАТА НИКЕЛЯ С МЕМБРАНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАНИЛИНОМ

© 2023 г. С. А. Лоза^а, Н. А. Романюк^а, И. В. Фалина^а, Н. В. Лоза^а, *

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: nata_loza@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 28.03.2023 г.

Принята к публикации 07.04.2023 г.

На основе промышленных катионообменных гетерогенных мембран МК-40 и гомогенных мембран МФ-4СК в условиях электродиализа получены поверхностно модифицированные катионообменные материалы методом окислительной полимеризации анилина *in situ*. Изучены проводящие и диффузионные характеристики исходных и модифицированных мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля. Показано, что модифицирование мембран полианилином приводит к снижению их удельной электропроводности и диффузионной проницаемости при сохранении высокой селективности. Диффузионная проницаемость катионообменных мембран выше в растворах сульфата никеля по сравнению с растворами серной кислоты, тогда как для анионообменных мембран обнаружена обратная зависимость. Изучен конкурентный перенос серной кислоты и сульфата никеля при электродиализном разделении и концентрировании их смеси с использованием коммерческих и модифицированных катионообменных мембран в паре с анионообменной мембраной МА-41. Показано, что нанесение слоя полианилина с положительно заряженными группами на одну из поверхностей катионообменных мембран МК-40 или МФ-4СК приводит к уменьшению переноса двухзарядного катиона никеля во всем диапазоне плотностей тока как в режиме разделения, так и концентрирования. При этом наибольший барьерный эффект наблюдается при использовании гомогенных модифицированных мембран, где коэффициент избирательной проницаемости $P(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$ увеличивается с 0.7–1.7 до 32.5–19.7 в зависимости от плотности тока. Установлено, что использование катионообменных мембран, поверхностно модифицированных полианилином, позволяет сконцентрировать раствор, содержащий 0.1 моль-экв/л (4.9 г/л) H_2SO_4 и 0.1 моль-экв/л (7.7 г/л) NiSO_4 , с одновременным разделением на серную кислоту с концентрацией около 2.4 моль-экв/л (120 г/л) и раствор сульфата никеля. Содержание сульфата никеля в концентрате при этом не превышает 0.13 моль-экв/л (10 г/л).

Ключевые слова: ионообменная мембрана, полианилин, модифицирование, электродиализ, концентрирование, диффузионная проницаемость, удельная электропроводность, селективность, числа переноса

DOI: 10.31857/S221811722304003X, EDN: RSZCVY

ВВЕДЕНИЕ

Металлургическая и гальваническая промышленность развиваются быстрыми темпами обеспечивая возрастающие потребности экономики. О темпах роста этой отрасли можно косвенно судить по увеличению объемов добычи металлов. Так добыча никеля увеличилась в 2020 г. до 2.49 млн т по сравнению с 2.37 млн т в 2019 г. [1]. Одновременно увеличивается генерируемое этими предприятиями количество жидких отходов, которые содержат вредные для окружающей среды компоненты, такие как соединения железа, цветных металлов, кислоты или щелочи. Увели-

чение сброса жидких отходов также приводит к увеличению дефицита пресной воды. С другой стороны, эти отходы представляют собой ценное сырье, из которого можно извлекать полезные компоненты и возвращать их в производственный цикл [2–5]. Никелирование является наиболее распространенным способом обработки поверхностей металлических изделий, кроме того, никель широко используется в производстве нержавеющей стали, в литий-ионных и никель-металлогидридных аккумуляторах и других устройствах. Поэтому большой интерес вызывают вопросы выделения никеля из сточных вод [2, 6, 7].

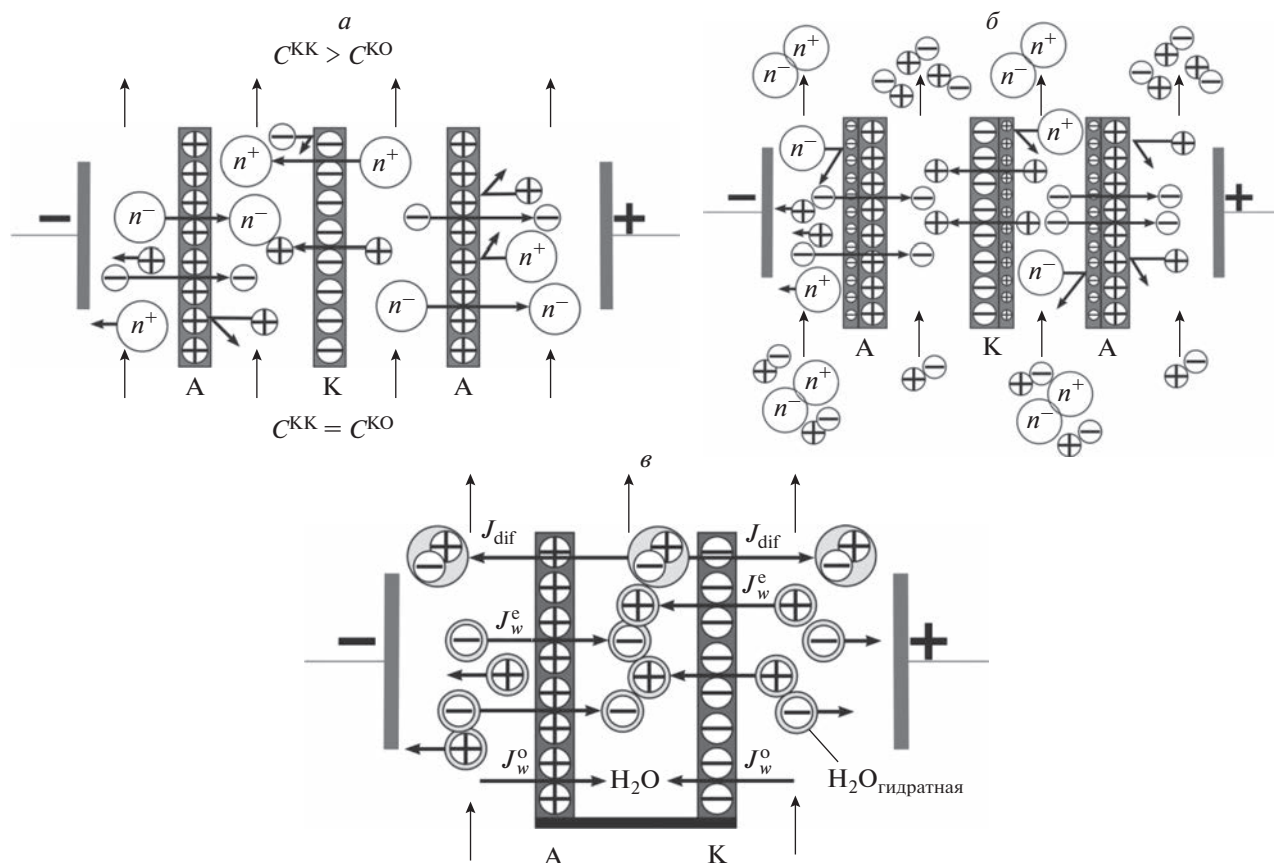


Рис. 1. Схема потоков ионов через мембраны в процессе электродиализного обессоливания (а), разделения (б) и концентрирования (в).

Существуют различные методы выделения никеля из сточных вод: адсорбционные, в том числе экстракция, химическая и электрокоагуляция, мембранное разделение, ионный обмен, электролиз и электродиализ, а также их комбинации [2–9]. Среди этих методов электродиализ, электролиз и мембранное разделение имеют большое преимущество, поскольку являются безреагентными. Электродиализные технологии разделения и концентрирования растворов электролитов появились в середине прошлого века [10–12]. В настоящий момент они и используются для создания производственных технологий с нулевым или минимальным сбросом [12–15]. Электродиализ с чередующимися проточными камерами концентрирования (КК) и обессоливания (КО) позволяет получить два потока с одинаковым качественным составом, но разными концентрациями компонентов [13, 16]. Поток из КО содержит раствор с более низкими концентрациями компонентов по сравнению с исходным, а из КК – с более высоким содержанием компонентов (рис. 1а). Элементарным звеном такого электродиализатора является парная камера, состоящая из смежных КО и КК (рис. 1). В случае регенерации промышленных

сточных вод задача заключается не просто в их обессоливании, но и в разделении компонентов. Это может быть достигнуто применением так называемых моноселективных мембран, обладающих избирательной селективностью не только по знаку заряда, но и по его величине, что обеспечивается в том числе нанесением на поверхность мембраны тонкого слоя, имеющего знак заряда как у противоионов. В этом случае в камере обессоливания будет уменьшаться концентрация того компонента, который будет лучше переноситься через мембраны в камеры концентрирования. На выходе из камер при этом будут образовываться потоки раствора, отличающиеся не только количественным, но и качественным составом (рис. 1б). Так в случае использования моноселективной анионообменной мембраны удастся разделить хлорид- и сульфат-анионы [17–19]. Применение моноселективных катионообменных мембран позволяет достаточно эффективно разделить моно- и полизарядные катионы [20–24]. Одновременное применение моноселективных катионо- и анионообменных мембран позволяет эффективно разделить одно- и двухвалентные катионы и анионы, находящиеся в морской воде [25]. Однако селек-

тивность мембран к однозарядным ионам проявляется главным образом в допредельном режиме электродиализа [26], что в большинстве случаев исключает использование плотностей токов выше предельного для этих мембран значения. Кроме того, существенно увеличить концентрацию раствора в таком режиме работы электродиализатора невозможно. Если требуется увеличение концентрации раствора свыше 0.5–1 моль/л целесообразным становится применение предельного электродиализного концентрирования.

Принципиальным отличием процесса предельного электродиализного концентрирования является использование непроточных камер концентрирования (КК) (рис. 1а), заполнение которых происходит в результате переноса ионов и молекул растворителя из камеры обессоливания (КО) в камеру концентрирования через ионообменные мембраны под действием внешнего электрического тока [27–32]. В отличие от обычного обессоливания в электродиализаторах с проточными камерами, где процесс переноса воды является не существенным, в электродиализном концентрировании этот процесс определяет выход по току, производительность и предельную концентрацию целевого компонента [33]. Перенос растворителя может осуществляться по различным механизмам: осмотическому и электроосмотическому.

Электроосмотическая проницаемость характеризует перенос растворителя под действием электрического тока с миграционным потоком, и количественно описывается числом переноса воды. Его экспериментальное определение является весьма трудоемким и длительным процессом, который сопряжен с рядом методических трудностей [34–36]. Существует два способа определения числа переноса воды для ионообменных мембран — гравиметрический и объемный. При использовании гравиметрического метода необходимо учитывать электродные реакции, а возможности объемного метода ограничены природой используемых обратимых электродов. Для определения осмотической проницаемости мембран также необходима постановка дополнительных экспериментов.

Оценить вклад осмотического и электроосмотического механизма переноса воды в процессе электродиализного концентрирования можно по модели предельного электродиализного концентрирования [37], согласно которой поток воды (J_w , моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$), поступающий в КК, записывают как

$$J_w = J_w^o + J_w^e = P_w(C^{\text{КК}} - C^{\text{КО}}) + \bar{i}_w \frac{i}{F}, \quad (1)$$

где J_w^o осмотический и J_w^e электроосмотический поток молекул растворителя, моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$; P_w — коэффициент осмотической проницаемости мем-

бранной пары, м/с; $C^{\text{КК}}$ и $C^{\text{КО}}$ — концентрация электролита в камерах концентрирования и обессоливания соответственно, моль/м³; i — плотность тока, А/м²; F — число Фарадея, 96500 Кл/моль; $\bar{i}_w$ — эффективное число переноса воды, количество моль воды, переносимое через мембранную пару при прохождении 1 F электричества. Значения P_w и $\bar{i}_w$ можно определить путем линеаризации уравнения делением его правой и левой частей на $(C^{\text{КК}} - C^{\text{КО}}) = \Delta C$:

$$\frac{J_w}{\Delta C} = P_w + \frac{\bar{i}_w}{F} \frac{i}{\Delta C}. \quad (2)$$

Таким образом, уравнение (2) позволяет оценить осмотическую проницаемость и число переноса воды через мембранную пару без выполнения дополнительных трудоемких экспериментов.

Многообразие приложений электродиализа приводит к необходимости подбора ионообменных мембран с оптимальным набором свойств, максимально отвечающим требованиям, предъявляемым конкретным технологическим процессом. Несмотря на имеющиеся коммерческие мембраны, обладающие моноселективностью, например, NEOSEPTA® CIMS и NEOSEPTA® ACS (ASTOM Co., Japan), Selemion® CSO и Selemion® ASV (ASAHI GLASS Co., LTD., Japan), требуется разработка новых типов мембран или модификаций имеющихся коммерческих для оптимизации их свойств. Так, например, применение мембран с моноселективностью в процессе предельного электродиализного концентрирования позволило бы сразу решить задачу разделения с одновременным концентрированием одного из компонентов. Однако такая мембрана должна обладать не только моноселективностью, но и иметь пониженную диффузионную и электроосмотическую проницаемости, поскольку это факторы, ограничивающие предельно достижимую этим методом концентрацию раствора [29, 33].

Известно, что катионообменные мембраны, одна из поверхностей которых модифицирована слоем полианилина (ПАНИ), имеют более низкую по сравнению с исходными мембранами диффузионную и электроосмотическую проницаемость [38], что позволило повысить эффективность концентрирования хлорида натрия [39]. Поскольку ПАНИ обладает анионообменными свойствами, его нанесение на поверхность катионообменных мембран придает им моноселективность за счет более сильного электростатического отталкивания поливалентных катионов [40, 41]. Это позволило успешно применить такие мембраны для электродиализного разделения поли- и однозарядных катионов [42–46]. Однако применение подобных мембран в процессах концентрирования с одновременным разделением для растворов, содержащих соли никеля, не описано,

Таблица 1. Физико-химические свойства мембран

Мембрана	l , мкм	Q , моль/г _{сух}	W , %
МК-40	500 ± 10	1.54	37
МК-40/ПАНИ	500 ± 10		40
МФ-4СК	300 ± 10	0.70	20
МФ-4СК/ПАНИ	300 ± 10		21
МА-41	420 ± 10	0.84	35.5

а информация о селективном концентрировании в литературе отсутствует.

В связи с этим целью данной работы является изучение свойств исходных и модифицированных ПАНИ мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля и определение основных массообменных и энергетических характеристик процессов электродиализного разделения и концентрирования растворов серной кислоты и сульфата никеля с исходными и модифицированными мембранами, что позволит сделать выводы об эффективности процессов с использованием модифицированных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембранные материалы

Во всех экспериментах в качестве анионообменной мембраны использовалась анионообменная гетерогенная мембрана МА-41 (ООО “Инновационное Предприятие Щекиноазот”, г. Щекино, Россия), изготовленная на основе высокоосновной анионообменной смолы АВ-17, содержащей преимущественно четвертичные аминогруппы. В качестве катионообменной мембраны использовалась гетерогенная мембрана МК-40 (ООО “Инновационное Предприятие Щекиноазот”, г. Щекино, Россия) или гомогенная перфторированная мембрана МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, г. Санкт-Петербург, Россия). Обе катионообменные мембраны содержат сульфогруппы в качестве ионогенных групп. Гетерогенная мембрана МК-40 изготовлена на основе сильнокислотной катионообменной смолы КУ-2. Полимерная матрица ионообменных смол АВ-17 и КУ-2 состоит из аминированного или сульфированного полистирола, сшитого дивинилбензолом. Гетерогенные мембраны представляют собой смесь мелкодисперсной ионообменной смолы и полиэтилена, которая для обеспечения механической прочности армирована капроновой тканью. Основные физико-химические свойства мембран приведены в табл. 1. Толщина (l) и влагосодержание (W) приведены для H^+ -формы катионообменных мембран и формы сульфат анионов для МА-41. Обменную емкость (Q) определяли методом смещения равновесия из H^+ -формы исходных кати-

онообменных и OH^- -формы анионообменных мембран по изменению количества щелочи или кислоты соответственно в контактирующем с мембранами растворе. Из независимых исследований известно, что величина Q катионообменных мембран практически не изменяется в результате модифицирования в таких условиях синтеза ПАНИ [42].

На основе мембран МК-40 и МФ-4СК были получены поверхностно модифицированные полианилином мембраны МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ. Модифицирование осуществляли непосредственно в электродиализном аппарате. Слой ПАНИ на поверхности катионообменной мембраны образовывался за счет окислительной полимеризации анилина (0.01 М анилин в 0.025 М серной кислоте) под действием бихромата калия (0.002 М в 0.025 М серной кислоте) в условиях электродиффузии мономера и окислителя [47, 48]. Модифицирование осуществлялось при различной плотности тока, продолжительностью 150 мин: 30 мин при плотности тока 1.5 А/дм² и 120 мин при плотности тока 1 А/дм².

Методики определения удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран

Удельная электропроводность мембран рассчитывалась из активной части импеданса мембраны. Измерения выполнялись ртутно-контактным методом с использованием Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab B.V., Utrecht, The Netherlands) с блоком импеданса FRA-32. Диффузионная проницаемость мембран определялась из диффузионного потока электролита через мембрану в деионизованную воду при непрерывном перемешивании раствора. Модифицированные ПАНИ мембраны располагались слоем модификатора в камеру с раствором электролита. Перед измерением мембраны уравнивались с исследуемым раствором электролита. Методики измерения подробно описаны в [49].

Перед измерением диффузионных и проводящих характеристик мембраны переводили в форму соответствующего противоиона погружением в 2 М раствор электролита, затем отмывали деионизованной водой, после чего приводили в равновесие с раствором этого электролита заданной концентрации. За установлением равновесия между мембраной и раствором электролита следили кондуктометрическим методом. Критерием наступления равновесия считалось равенство электропроводности исходного раствора электролита с электропроводностью раствора после не менее чем 12 ч контакта с исследуемой мембраной.

Таблица 2. Значения $U_{п.к.}$ и соответствующие им объемы раствора, питающего КО и КК при электродиализе с различными мембранами

$U_{п.к.}, \text{В}$	$V, \text{л}$			
	МК-40	МК-40/ПАНИ	МФ-4СК	МФ-4СК/ПАНИ
0.74	3	1.5	3	1
1.00	5	2	5	1.5
1.50	8	3	8	4
2.00	12	4	12	6
3.00	15	6	15	7
4.00	20	8	20	11
6.00	30	12	30	20

Установка для осуществления электродиализа

Эксперименты по изучению электродиализного разделения и концентрирования раствора, содержащего смесь серной кислоты и сульфата никеля, выполняли на электродиализном аппарате с рабочим размером каждой мембраны $5 \times 20 \text{ см}^2$. Такие размеры лабораторной ячейки позволяют масштабировать результаты испытаний на массообменные характеристики аппаратов промышленного образца [50, 51]. Электродиализный аппарат состоял из 5 парных камер, образованных чередующимися 5 катионо- и 6 анионообменными мембранами. Расстояние между мембранами задавалось сеткой-сепаратором толщиной 0.9 мм. Электроды были выполнены из платинированного титана.

Опыты по электродиализному разделению проводили в циркуляционном гидравлическом режиме, при котором электродные камеры (которые разделяют электроды и крайние ионообменные мембраны), КО и КК электродиализного аппарата запитывали из разных емкостей, рис. 2а. Раствор, прошедший через камеры электродиализного аппарата, возвращался в ту же емкость. Во время проведения процесса в таком режиме в емкости, из которой раствор подавали в камеры обессоливания электродиализного аппарата, концентрация веществ уменьшается, а в емкости КК увеличивается. Циркуляцию растворов обеспечивали перистальтическим многоканальным насосом Heidolph Pumpdrive 5101. Объемная скорость раствора через каждый тракт составляла 8.57 л/ч (линейная скорость 0.013 м/с через одну камеру аппарата).

Электродиализное концентрирование осуществляли с непроточными КК. Для КО и ЭК, также, как и при электродиализном разделении использовали циркуляционный режим со скоростью подачи раствора 8.57 л/ч, рис. 2б. Поляризацию рабочих электродов электродиализного аппарата обеспечивали с помощью источника по-

стоянного тока GPR-7510HD производства GW Instek (Тайвань), с встроенными вольтметром и амперметром, позволяющими контролировать значение напряжения и силы тока.

В ходе проведения экспериментов с мембранами МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ, они располагались в электродиализном аппарате таким образом, чтобы модифицированная ПАНИ поверхность была обращена в КО. В этом случае положительно заряженные азотсодержащие группы ПАНИ будут усиливать электростатическое отталкивание полизарядных ионов, обеспечивая тем самым моноselectивность мембран.

Протокол электродиализного разделения сульфата никеля и серной кислоты

Процесс электродиализного разделения раствора, содержащего 0.1 моль-экв/л сульфата никеля и 0.1 моль-экв/л серной кислоты, исследовали в потенциостатическом режиме при значениях напряжения 0.74, 1, 1.5, 2, 3, 4 и 6 В на парную камеру ($U_{п.к.}$). Для питания КК и КО в каждом опыте использовались одинаковые объемы раствора (V). Величина этого объема зависела от напряжения на электродиализном аппарате и подбиралась таким образом, чтобы за время опыта (6 ч) достигалась одинаковая степень обессоливания в КО при каждом значении напряжения. В табл. 2 представлены значения напряжения на парной камере аппарата и соответствующие им объемы КО и КК при проведении электродиализного разделения с использованием различных мембран.

Для определения концентрации серной кислоты и сульфата никеля через фиксированные промежутки времени (30 мин) отбирали пробы из трактов КК и КО на входе в аппарат. На основании изменения концентрации компонентов в ка-

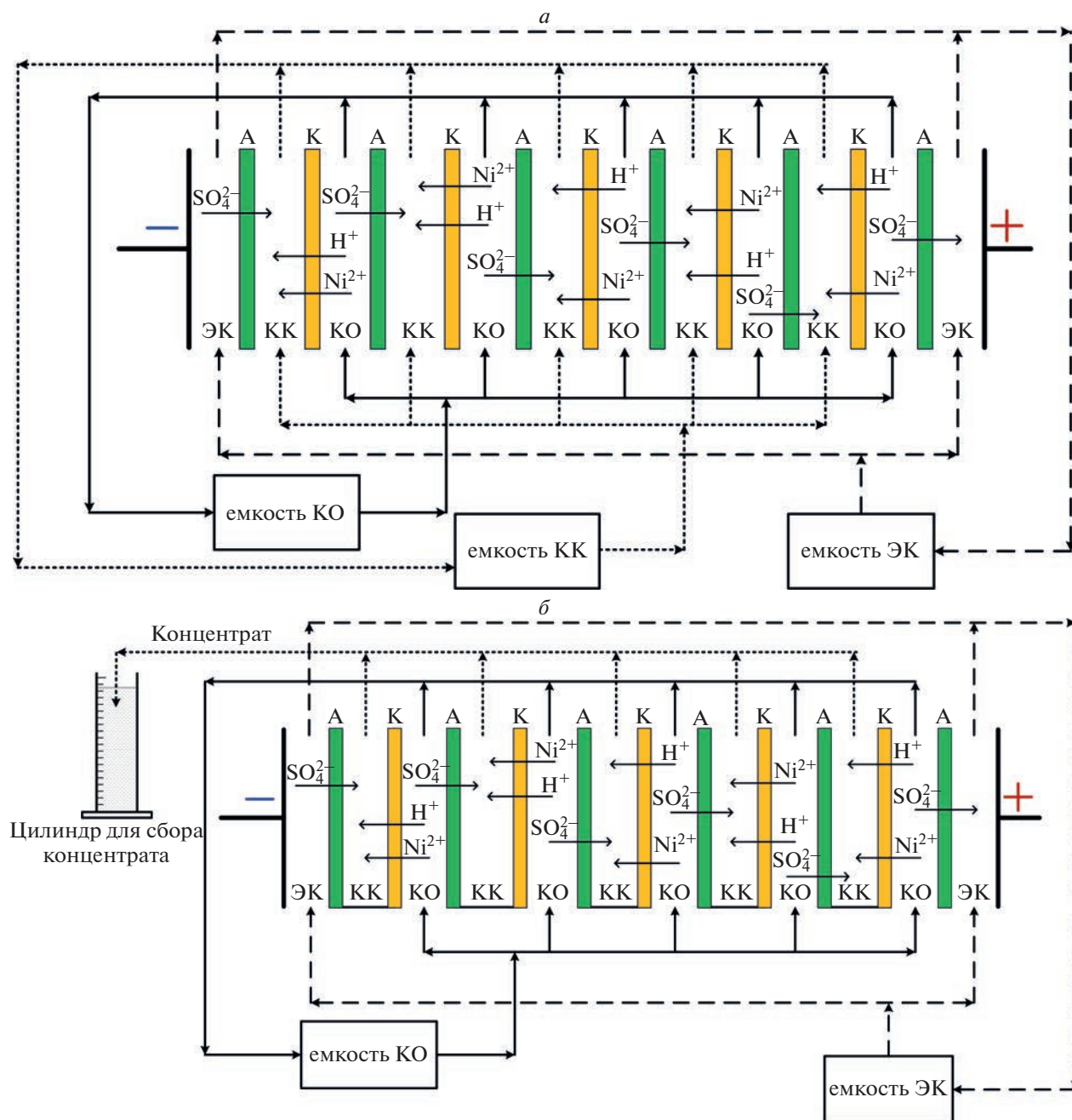


Рис. 2. Гидравлическая схема установки электродиализного обессоливания (а) и концентрирования (б): анионообменная мембрана (А), катионообменная мембрана (К).

мерах электродиализатора был рассчитан выход по току:

$$\eta_i = \frac{\Delta C_i V F}{N \int_0^t I dt}, \quad (3)$$

где η_i – выход по току по i -му компоненту; ΔC_i – изменение концентрации i -го компонента на входе в камеру электродиализного аппарата, моль-экв/л; I – сила тока, А; N – число парных

камер электродиализного аппарата; t – время, за которое произошло изменение концентрации на ΔC_i , ч. Величина выхода по току по противоположному эквивалентна числу переноса данного иона через мембрану.

Для оценки эффективности процесса электродиализного разделения был рассчитан коэффициент избирательной проницаемости $P(K_1/K_2)$:

$$P(K_1/K_2) = \frac{\eta_{K_1} C_{K_2}}{\eta_{K_2} C_{K_1}}, \quad (4)$$

где η_{K_1} и η_{K_2} — выход по току для компонента K_1 и K_2 , соответственно; C_{K_1} и C_{K_2} — средние концентрации компонента K_1 и K_2 в КО, моль-экв/л.

Затраты электрической энергии на перенос 1 моль-экв вещества в процессе электродиализного разделения рассчитывали по уравнению:

$$W = \frac{\int_0^t UI dt}{(\Delta C_{H^+} + \Delta C_{Ni^{2+}})V}, \quad (5)$$

где W — энергозатраты, Вт · ч/моль-экв; U — напряжение на электродиализном аппарате, В; ΔC_{H^+} и $\Delta C_{Ni^{2+}}$ — изменение концентрации катионов водорода и никеля на входе в камеру электродиализного аппарата, моль-экв/л.

Протокол предельного электродиализного концентрирования

Предельное электродиализное концентрирование раствора, содержащего смесь 0.1 моль-экв/л сульфата никеля и 0.1 моль-экв/л серной кислоты, проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока (i) 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 А/дм² на электродиализном аппарате с непроточными камерами концентрирования. Состав раствора в КО поддерживался постоянным. В ходе эксперимента с помощью мерного цилиндра определялся объем раствора, образовавшегося в КК, концентрация серной кислоты и сульфата никеля в этом растворе, концентрация серной кислоты и сульфата никеля на входе в КО, а также значение падения напряжения на электродиализаторе.

На основании полученных данных были рассчитаны выход по току:

$$\eta_i = \frac{C_i^{KK} V^{KK} F}{NI \Delta t}, \quad (6)$$

где C_i^{KK} — концентрация i -го компонента в КК, моль-экв/л; V^{KK} — объем полученного концентрата, л; Δt — время проведения электродиализного концентрирования, ч.

Поток воды в ходе электродиализного концентрирования определялся по следующему соотношению:

$$J_w = \frac{V_{H_2O}^{KK}}{S \Delta t M(H_2O)}, \quad (7)$$

где $V_{H_2O}^{KK}$ — объем занимаемый молекулами воды в полученном концентрате, л; S — суммарная площадь катионо- и анионообменных мембран, м²; $M(H_2O)$ — молярная масса воды, г/моль.

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

$$V_{H_2O}^{KK} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}, \quad (8)$$

где m_{H_2O} — масса воды в концентрате, г; ρ_{H_2O} — плотность воды, равная 1000 г/л. Массу воды в концентрате определяли по уравнению:

$$m_{H_2O} = V^{KK} \rho^{KK} - \left(\frac{C_{H_2SO_4}^{KK}}{2} M(H_2SO_4) + \frac{C_{NiSO_4}^{KK}}{2} M(NiSO_4) \right) V^{KK}, \quad (9)$$

где ρ^{KK} — плотность раствора концентрата, г/л; $C_{H_2SO_4}^{KK}$ и $C_{NiSO_4}^{KK}$ — концентрация серной кислоты и сульфата никеля в полученном концентрате, моль-экв/л; $M(H_2SO_4)$ и $M(NiSO_4)$ — молярная масса серной кислоты и сульфата никеля, г/моль.

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

Коэффициент избирательной проницаемости определялся по формуле (4). Энергозатраты на концентрирование 1 моль-экв вещества, рассчитывались по выражению:

$$W = \frac{UI \Delta t}{(C_{H_2SO_4}^{KK} + C_{NiSO_4}^{KK}) V^{KK}}. \quad (10)$$

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

$$Y_i = \frac{C_i^{KK}}{C_i^{KO}}, \quad (11)$$

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

Определение концентрации серной кислоты и сульфата никеля

Концентрацию серной кислоты определяли методом потенциометрического титрования 0.1 моль-экв/л раствором гидроксида натрия с использованием автоматического титратора Mettler Toledo EasyPlus (N.V. Mettler-Toledo S.A., Завентем, Бельгия).

Концентрацию сульфата никеля определяли методом прямой фотометрии при длине волны $\lambda = 394$ нм с помощью спектрофотометра UNICO 2800 в кювете из кварцевого стекла толщиной 10 мм на основании градуировочной зависимости концентрации сульфата никеля (20–1.7 г/л) от оптической плотности раствора.

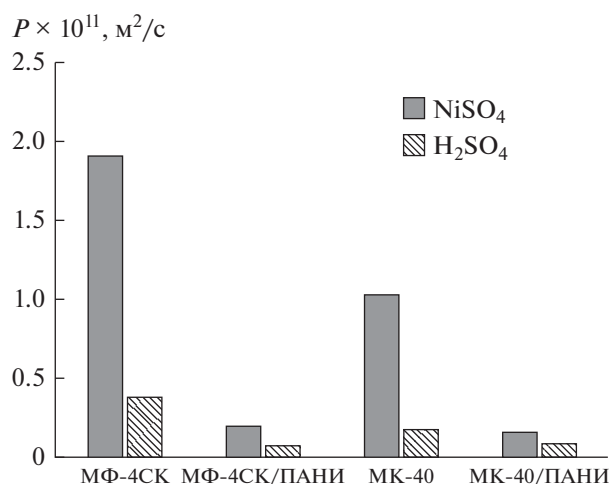


Рис. 3. Коэффициенты диффузионной проницаемости исходных и модифицированных полианилином катионообменных мембран в растворах NiSO_4 и H_2SO_4 с концентрацией 0.8 моль-экв/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диффузионные и проводящие характеристики мембран

Исследованы диффузионные и проводящие характеристики исходных и модифицированных полианилином катионообменных мембран, а также коммерческих анионообменных образцов в растворах серной кислоты и сульфата никеля. На рис. 3 представлены значения коэффициентов диффузионной проницаемости катионообменных мембран в растворах сульфата никеля и серной кислоты с концентрацией 0.8 моль-экв/л. Для всех образцов диффузионная проницаемость в растворе сульфата никеля выше по сравнению с раствором серной кислоты такой же концентрации. Возможной причиной наблюдаемого эффекта может быть более сильное взаимодействие двухзарядных катионов никеля с фиксированными ионами по сравнению с ионами водорода, что облегчает транспорт сульфат-анионов через мембрану. Сульфат-анионы являются коионами по отношению к катионообменной мембране и лимитируют диффузионный перенос в катионообменных мембранах.

Как видно из рис. 3, модифицирование мембран ПАНИ приводит к снижению диффузионной проницаемости мембран в 7–10 раз в растворе сульфата никеля и в 2–5 раз в растворе серной кислоты. Причем для гомогенной мембраны эффект снижения диффузионной проницаемости более выражен по сравнению с гетерогенной ввиду получения более однородного слоя модификатора на ее поверхности [42, 52]. Эти результаты хорошо согласуются с ранее наблюдаемыми для таких мембран в растворах хлоридов натрия и

кальция [42]. В результате этого диффузионная проницаемость образца МФ-4СК/ПАНИ сопоставима с МК-40/ПАНИ в растворе сульфата никеля, несмотря на то, что диффузионная проницаемость исходной МФ-4СК значительно выше по сравнению с МК-40. Таким образом, можно ожидать, что использование в электродиализе модифицированных образцов будет способствовать подавлению обратной диффузии электролита из камеры концентрирования в камеру обессоливания, и для гомогенной мембраны этот эффект будет более значимым.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности катионообменных мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля представлены на рис. 4. Электропроводность всех мембран в растворе серной кислоты значительно выше по сравнению с раствором сульфата никеля из-за более высокой подвижности протона в растворе (в 6.5 раз). Как и в случае диффузионной проницаемости, в результате модифицирования происходит уменьшение электропроводности мембран в 1.5 раза в растворе NiSO_4 и в 2–4 раза в растворе H_2SO_4 , причем для гомогенной мембраны этот эффект также более выражен, чем для гетерогенной.

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости коэффициента диффузионной проницаемости анионообменной мембраны МА-41 в растворах серной кислоты и сульфата никеля. Обе зависимости имеют убывающий характер, что обусловлено наличием двухзарядных ионов. Поскольку мембрана анионообменная, силы электростатического отталкивания между двухзарядным катионом никеля и аминокгруппами мембраны существенно выше по сравнению с катионом водорода. В результате происходит исключение двухзарядных катионов никеля и коэффициент диффузионной проницаемости сульфата никеля на порядок ниже по сравнению с серной кислотой, в отличие от катионообменных мембран, где более высокие значения закономерно имеют коэффициент диффузионной проницаемости сульфата никеля (рис. 3). В случае электродиализного разделения вклад обратной диффузии не очень существенный и главным образом будет отражаться в некотором повышении плотности предельного тока. Однако в случае концентрирования обратная диффузия будет приводить к некоторому снижению концентрации серной кислоты в камере концентрирования за счет ее диффузионного переноса в камеру обессоливания, в то время как для сульфата никеля этот вклад будет существенно ниже. В целом эти представления хорошо согласуются с концепцией трансмембранного переноса катионов через анионообменные мембраны по диффузионному механизму, что уменьшает эффективность разделения компонентов раствора [53–55].

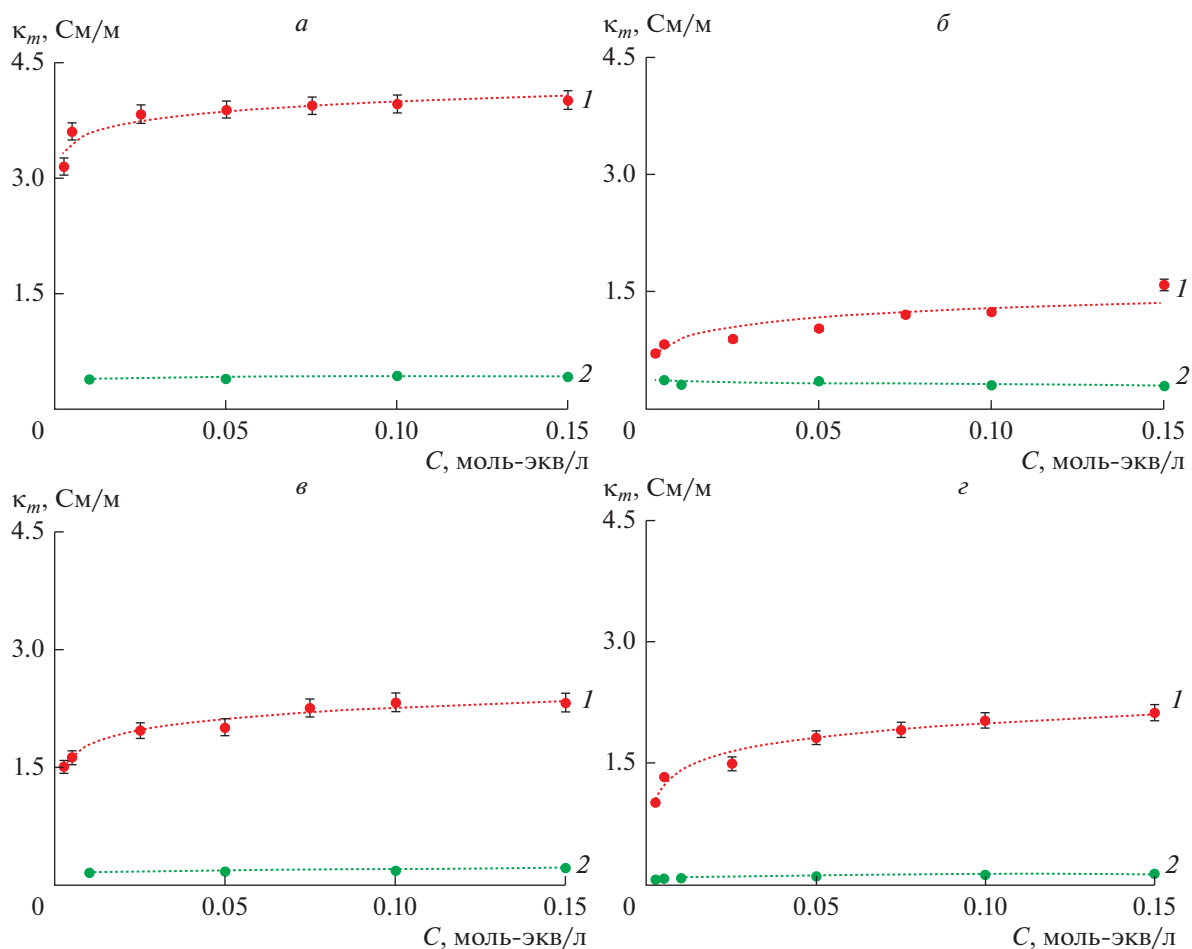


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК (а), МФ-4СК/ПАНИ (б), МК-40 (в) и МК-40/ПАНИ (г) в растворах серной кислоты (1) и сульфата никеля (2).

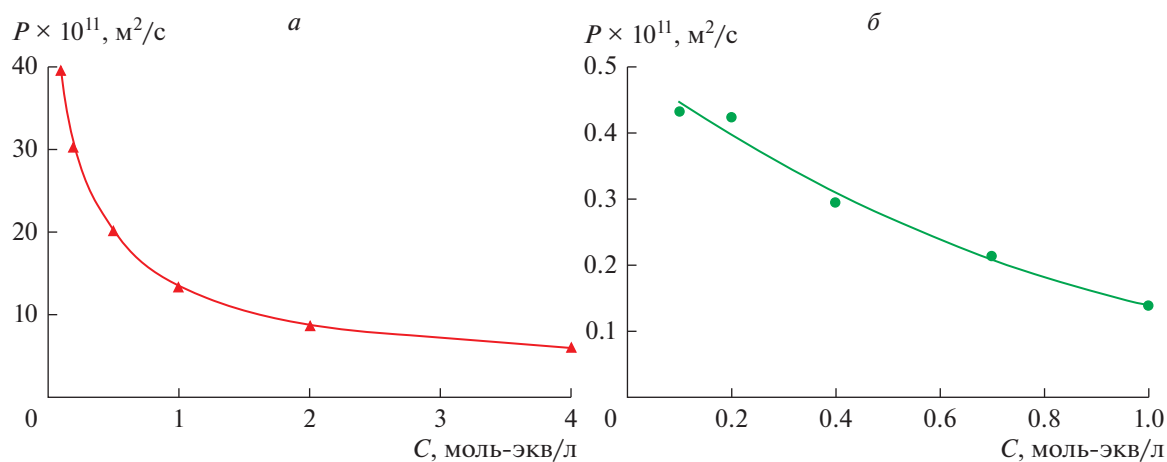


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МА-41 в растворах серной кислоты (а) и сульфата никеля (б).

Таблица 3. Значения транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели

Мембрана	κ_{iso} , См/м	f_1	α	a	b	c	d	e
H_2SO_4								
МК-40	2.27	0.84	0.44	0.30	0.68	0.015	0.46	0.54
МФ-4СК	4.03	0.97	0.34	0.072	0.93	1.76×10^{-5}	0.35	0.65
МК-40/ПАНИ	1.97	0.84	0.52	0.26	0.72	0.028	0.51	0.49
МФ-4СК/ПАНИ	1.09	0.82	0.52	0.28	0.69	0.035	0.51	0.49
NiSO_4								
МК-40	0.17	0.84	0.59	0.21	0.74	0.046	0.55	0.46
МФ-4СК	0.42	0.94	0.65	0.08	0.90	0.015	0.60	0.40
МК-40/ПАНИ	0.10	0.77	0.43	0.43	0.54	0.034	0.47	0.53
МФ-4СК/ПАНИ	0.31	—	—	—	—	—	—	—

Значение удельной электропроводности анионообменной мембраны в растворе 0.1 моль-экв/л серной кислоты составило 0.26 См/м, что на 20% выше, чем в растворе сульфата никеля с такой концентрацией эквивалентов. Это связано с более высокой электропроводностью раствора серной кислоты. Однако электропроводность анионообменной мембраны существенно ниже по сравнению с электропроводностью исходных катионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК, что обусловлено низкой величиной обменной емкости МА-41 (табл. 1).

*Транспортно-структурные параметры
и селективность катионообменных мембран*

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в индивидуальных растворах использованы для расчета транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели [56, 57]. Согласно данной модели, мембрана может быть представлена как микронеоднородный проводящий материал, состоящий из двух псевдофаз: фазы геля (фаза 1), который включает все компоненты полимерного материала помимо внутреннего равновесного раствора, по свойствам идентичного раствору за пределами мембраны, который выделяется в фазу 2. Каждая псевдофаза характеризуется объемной долей (f_1 и f_2) и проводимостью (κ_{iso} , κ_{sol}). Пространственная ориентация проводящих фаз описывается параметром α , характеризующим их взаимное расположение. В то же время с учетом пространственной ориентации проводящих фаз, ток в мембране может протекать по трем параллельным каналам: только через гель (канал b), только через раствор (канал c) и через последовательное чередование фаз геля и раствора (канал a). Рассчитать удельную электропроводность ионообменного

материала в рамках данной модели можно по формулам:

$$K_m = \frac{aK_d}{e + dK_d} + bK_d + c, \quad (12)$$

$$b = f_1^{1/\alpha}, \quad (13)$$

$$c = f_2^{1/\alpha}, \quad (14)$$

$$a = 1 - f_2^{1/\alpha} - f_1^{1/\alpha}, \quad (15)$$

$$d = 1 - (f - b)/a, \quad (16)$$

$$e = (f - b)/a, \quad (17)$$

где K_m и K_d — электропроводности мембраны и ее гелевой фазы, нормированные на электропроводность раствора: $K_m = \kappa_m/\kappa_{\text{sol}}$, $K_d = \kappa_{\text{iso}}/\kappa_{\text{sol}}$; κ_m , κ_{iso} , κ_{sol} — электропроводность мембраны, ее гелевых участков и внутреннего равновесного раствора соответственно; f_1, f_2 — объемные доли геля и раствора, $f_1 + f_2 = 1$; α — структурный параметр, отражающий взаимное расположение проводящих фаз в мембране: $\alpha = 1$ соответствует параллельному расположению фаз относительно транспортной оси, а $\alpha = -1$ — последовательному; a, b, c — геометрические параметры, характеризующие доли тока, проходящего через смешанный канал с последовательным чередованием фаз ионита и раствора, только через ионит и только через раствор ($a + b + c = 1$); d, e — доли раствора и ионита в смешанном канале ($d + e = 1$).

Рассчитанные значения модельных параметров представлены в табл. 3. Выполнить расчет модельных параметров для образца МФ-4СК/ПАНИ в растворе сульфата никеля не удалось, поскольку концентрационная зависимость имеет убывающий характер. На основании значений изоэлектропроводности мембран в различных растворах можно оценить соотношение подвижностей катионов водорода и никеля в гелевой фа-

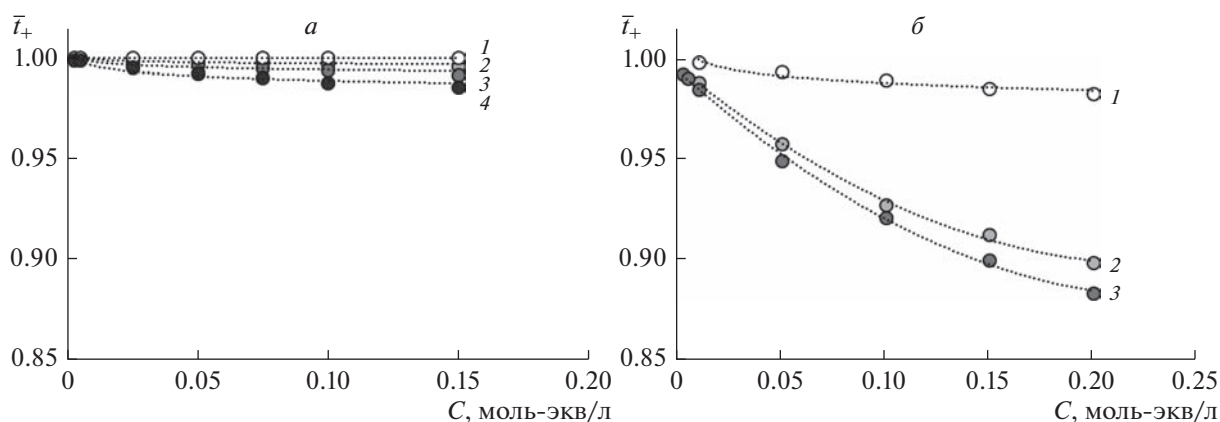


Рис. 6. Концентрационные зависимости чисел переноса катионов в растворах серной кислоты (а) и сульфата никеля (б) в исходных МФ-4СК (1), МК-40 (2) и модифицированных МК 40/ПАНИ (3), МФ-4СК/ПАНИ (4) катионообменных мембранах.

зе мембраны, которые составили 9.6 и 13 для мембран МФ-4СК и МК-40, что значительно превышает соотношение подвижностей этих ионов в растворе.

Природа электролита по-разному влияет на значения модельных параметров для гомогенной и гетерогенной мембран, и единой закономерности в изменении их значений не наблюдается. Во всех случаях величина вклада канала c несколько выше в растворе сульфата никеля по сравнению с серной кислотой.

Для модифицированных образцов величина объемной доли гелевой фазы и переноса по каналу геля (параметр b) ниже, по сравнению с немодифицированными образцами. При этом увеличивается доля раствора в смешанном канале a . Кроме того, в результате модифицирования мембран полианилином наблюдается возрастание параметра c . Исключение составляет образец МК-40/ПАНИ в растворе серной кислоты, для которого значения модельных параметров близки к исходной мембране в указанном растворе.

На основании значений параметра c , соответствующего переносу по каналу раствора, рассчитаны концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в исходных и модифицированных мембранах, которые представлены на рис. 6. Расчет чисел переноса противоионов выполняли в приближении, что транспорт коионов осуществляется только через канал раствора, а гелевая фаза является идеально селективной. Видно, что селективность мембран в растворах сульфата никеля ниже по сравнению с раствором серной кислоты. Это обусловлено, с одной стороны, более высокой подвижностью катиона водорода в растворе по сравнению с катионом никеля. С другой стороны, этот результат согласуется с предположением об облегчении транспорта катионов в мембране из-за взаимодействия двухзарядных ка-

тионов никеля с фиксированными группами, сделанном на основе результатов диффузионных исследований. Можно предположить, что при электродиализе смешанного раствора, содержащего катионы водорода и никеля, ионы никеля будут задерживаться мембраной, в то время как поток катионов водорода будет практически неизменным. В результате модифицирования происходит незначительное снижение селективности мембран, обусловленное появлением положительно заряженных цепей ПАНИ.

Конкурентный перенос ионов серной кислоты и сульфата никеля через исходные и модифицированные ионообменные мембраны в процессе электродиализного разделения

Было изучено электродиализное разделение компонентов раствора, содержащего серую кислоту и сульфат никеля, с исходными мембранами МК-40 и МФ-4СК. Поскольку в качестве анионообменной мембраны во всех случаях использовалась мембрана МА-41, все изменения характеристик процесса электродиализа будут обусловлены катионообменной мембраной. В ходе опытов были получены кинетические кривые изменения концентрации компонентов раствора на входе в КО и КК электродиализного аппарата (рис. 7). Концентрация ионов H^+ и Ni^{2+} на входе в камеры электродиализатора изменяется с постоянной скоростью, при этом соблюдается материальный баланс ионов между КО и КК (увеличение концентрации ионов на входе КК равно их убыли на входе КО).

На основании полученных кинетических зависимостей были рассчитаны выходы по току по отдельным катионам ($\eta_{Ni^{2+}}$ и η_{H^+}) (рис. 8). Анализ представленных данных показывает, что суммарный выход по току по катионам (η_+) (рис. 8, кр. 3),

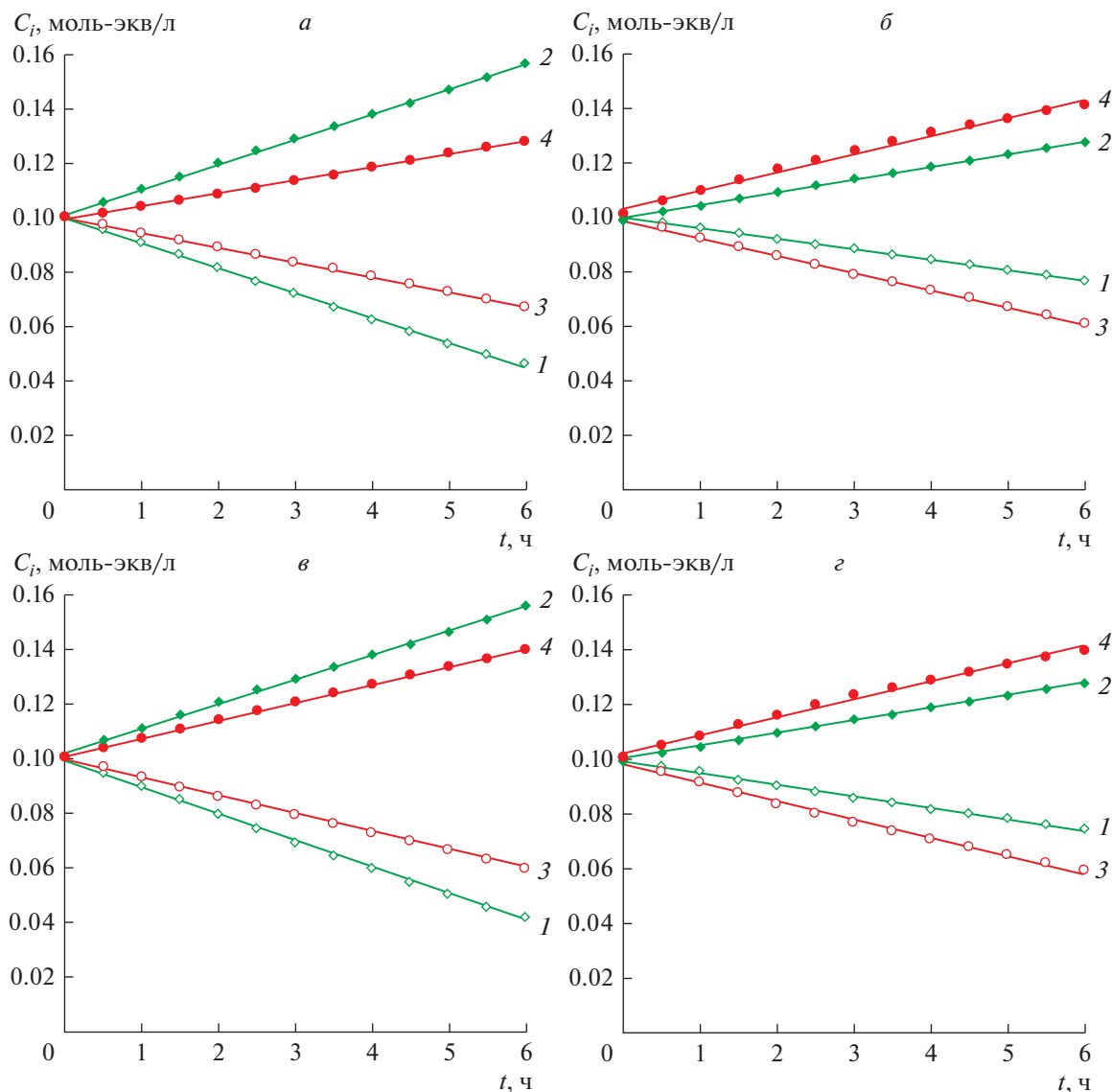


Рис. 7. Кинетические кривые изменения концентрации ионов Ni^{2+} (1, 2) и H^+ (3, 4) при электродиализном разделении на входе в КО (1, 3) и КК (2, 4) с использованием мембран МК-40 (а, б) и МФ-4СК (в, г) при $U_{\text{п.к}}$ 0.74 (а, в) и 6 В (б, г).

во всем диапазоне напряжений меньше единицы. Этот эффект объясняется тем, что часть катионов водорода, перенесенная в камеру концентрирования, продолжая движение в сторону отрицательно заряженного электрода, способна переноситься через анионообменные мембраны, попадая вновь в камеру обессоливания. При этом эффективное число переноса катионов водорода через катионообменную мембрану (выход по току) будет ниже фактического и тогда $\eta_{\text{H}^+} + \eta_{\text{Ni}^{2+}} < 1$.

Для исходных катионообменных мембран при низких напряжениях выход по току по катионам никеля больше, чем выход по току по катионам водорода (рис. 8), несмотря на более высокую подвижность последних в растворе. Это согласуется

с селективностью катионообменных мембран по отношению к полизарядным катионам по сравнению с однозарядными. Так при самом низком значении $U_{\text{п.к}}$ эта разница составляет 44% для мембран МК-40 и 29% для МФ-4СК. Однако с ростом напряжения происходит уменьшение значения $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$ вследствие уменьшения концентрации ионов никеля у поверхности катионообменных мембран в обедненном диффузионном слое. До значения $U_{\text{п.к}} = 1.5$ В перенос сульфата никеля преобладает над переносом серной кислоты. При значении $U_{\text{п.к}}$, равном 2 В, выходы по току по обоим катионам становятся одинаковыми. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к росту переноса катионов водорода, которые обладают

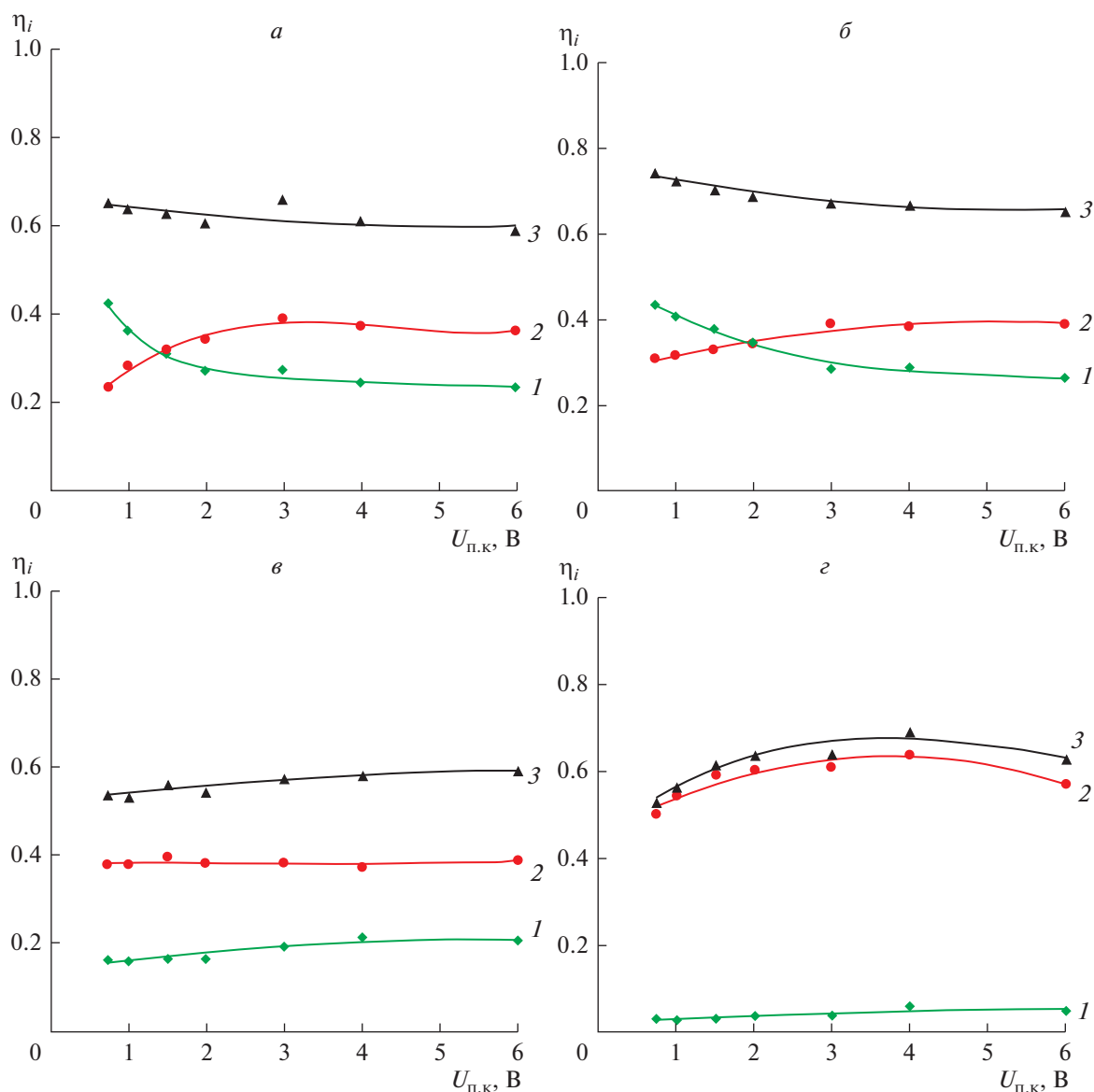


Рис. 8. Зависимости выходов по току по катионам Ni^{2+} (1), H^+ (2) и суммарного выхода по току $\text{H}^+ + \text{Ni}^{2+}$ (3) от $U_{п.к}$ в процессе электродиализного разделения с использованием мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40/ПАНИ (в) и МФ-4СК/ПАНИ (г).

большой подвижностью, и величина η_{H^+} превышает $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$. При $U_{п.к}$ равном 3 В значения выхода по току для обоих ионов практически не меняются и выходят на плато для обеих катионообменных мембран (рис. 8).

Появление слоя ПАНИ на поверхности катионообменных мембран приводит к снижению $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$ за счет их электростатического отталкивания положительно заряженным модификатором. При этом закономерно увеличивается выход по току по катионам водорода (рис. 8). Во всей области использованных напряжений выход по току по ионам никеля остается существенно ниже по

сравнению с выходом по току по ионам водорода в отличие от результатов, полученных с исходными мембранами. В случае гетерогенной мембраны МК-40/ПАНИ величины $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$ во всей исследованной области напряжений находятся в диапазоне 0.16–0.23, что соответствует значениям для исходной мембраны МК-40 в области значений напряжения больше 4 В на парную камеру. В целом нанесение слоя ПАНИ на поверхность гетерогенной мембраны МК-40 позволяет снизить выход по току ионов никеля в 2.5–1.2 раза, что недостаточно для эффективного разделения этих электролитов.

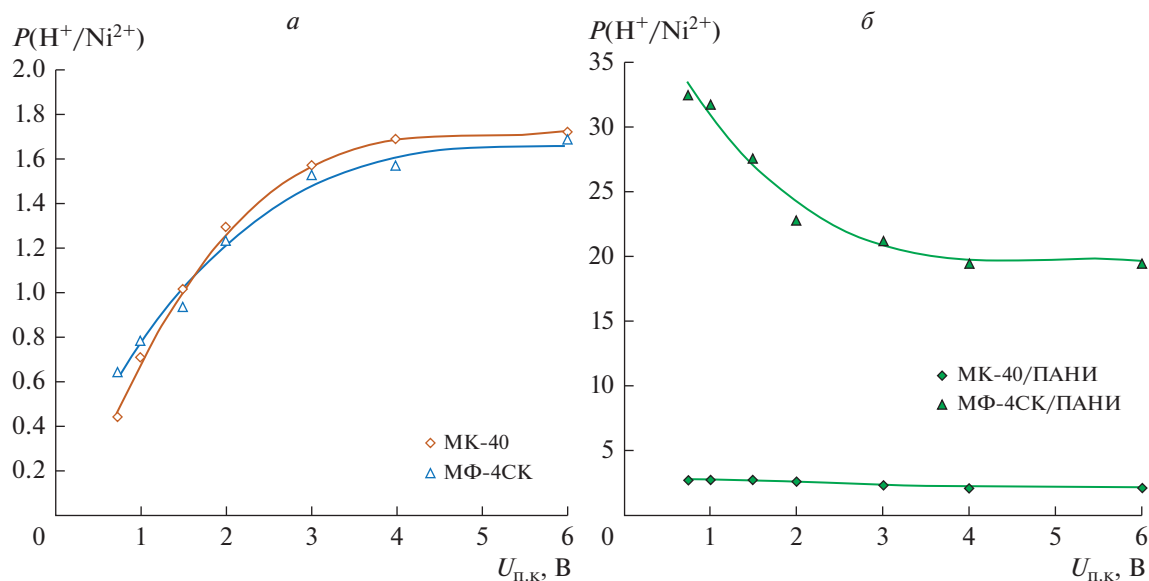


Рис. 9. Зависимость коэффициента избирательной проницаемости от напряжения на парной камере электродиализатора с исходными (а) и модифицированными (б) мембранами.

При электродиализном разделении с использованием модифицированной гомогенной мембраны выход по току катионов никеля, по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК, снижается в 15–5 раз в зависимости от приложенного напряжения. Максимальное значение $\eta_{Ni^{2+}}$ составляет 0.06 для МФ-4СК/ПАНИ, в то время как для МФ-4СК оно равно 0.43 (рис. 8г). Значение η_{H^+} для модифицированной мембраны слабо зависит от напряжения (рис. 8г) однако величина η_{H^+} находится в диапазоне 0.51–0.64, что примерно на 60% выше по сравнению со значениями, характерными для исходной мембраны (рис. 8б).

Коэффициент избирательной проницаемости для исходных мембран (рис. 9) увеличивается со значения 0.5–0.6 до 1.5–1.6 с увеличением значения $U_{п.к.}$ с 0.7 до 3 В. То есть при низких значениях напряжения (до 1 В) наблюдается селективный перенос сульфата никеля. Дальнейшее увеличение $U_{п.к.}$ до 3–6 В приводит к тому, что значения величины $P(H^+/Ni^{2+})$ для исходных катионообменных мембран перестают изменяться и зависимость выходит на плато рис. 9, как и в случае выходов по току. Это свидетельствует о наступлении сначала предельного, а затем и сверхпредельного состояния, когда процесс разделения ионов не зависит от величины приложенного напряжения, а определяется разницей коэффициентов диффузии электролитов в примембранном слое раствора [26, 58].

Величины коэффициентов избирательной проницаемости для мембраны МК-40/ПАНИ уменьшаются от 2.79 до 2.13 в исследованной об-

ласти напряжений. Это подтверждает невозможность эффективного разделения серной кислоты и сульфата никеля (рис. 9б). Наилучшее разделение катионов Ni^{2+} и H^+ достигается с использованием гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ при минимальном напряжении 0.74 В, где значение $P(H^+/Ni^{2+})$ составляет 32.5. По мере увеличения $U_{п.к.}$ коэффициент избирательной проницаемости уменьшается и имеет значение около 20 при 3–6 В. Таким образом, использование мембраны МФ-4СК/ПАНИ, позволяет обеспечить селективный перенос ионов водорода во всем диапазоне рабочих напряжений.

Причиной разной степени влияния модификатора на свойства мембран являются различия в микроструктуре их поверхности. Так на поверхности мембраны МФ-4СК, которая представляет собой сплошную среду ионообменного материала, образуются сплошной слой ПАНИ, препятствующий переносу двухзарядного катиона Ni^{2+} . В то время как на поверхности гетерогенной мембраны, которая содержит включения инертного связующего, ПАНИ образуется главным образом на зернах катионообменной смолы [48].

На рис. 10 представлены затраты электроэнергии при проведении электродиализного разделения с исходными и модифицированными мембранами. Анализ данных показывает, что несмотря на нанесение барьерного слоя ПАНИ, который приводит к уменьшению удельной электропроводности мембран, энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества для модифицированных мембран не увеличились по сравнению с исходными.

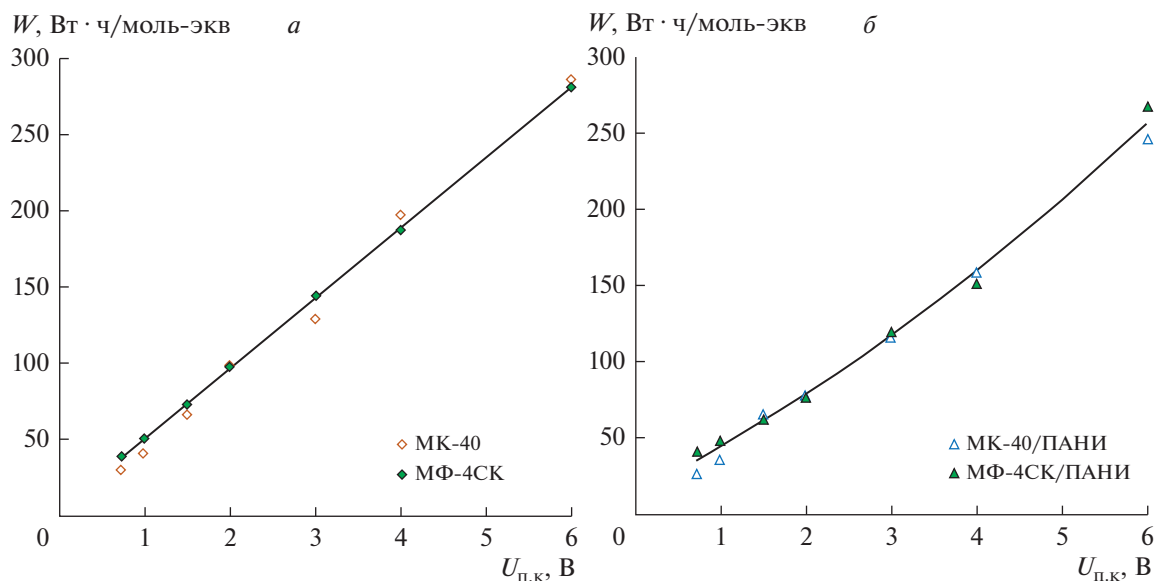


Рис. 10. Энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества в процессе электродиализного разделения с использованием гетерогенных (а) и гомогенных (б) катионообменных мембран.

Таким образом, слой ПАНИ, нанесенный на поверхность катионообменных мембран, способен удерживать двухзарядные ионы при электродиализном разделении кислоты и ее соли. Наибольший барьерный эффект достигается при использовании модифицированных гомогенных мембран, что связано с особенностями их структуры и образования на их поверхности сплошного слоя модификатора.

Предельное электродиализное концентрирование раствора сульфата никеля и серной кислоты

На рис. 11 представлена зависимость содержания серной кислоты и сульфата никеля в концентрате, полученном в ходе предельного электродиализного концентрирования раствора смеси 0.1 моль-экв/л серной кислоты и 0.1 моль-экв/л сульфата никеля с использованием исходных и модифицированных ПАНИ мембран МК-40 и МФ-4СК от плотности приложенного тока. Применение гетерогенных мембран МК-40 позволяет получить концентрат с суммарным содержанием H_2SO_4 и NiSO_4 2.9–4.6 моль-экв/л (рис. 11а). Суммарное содержание веществ в КК, получаемое с применением мембран МФ-4СК, существенно ниже и находится в диапазоне 1.6–2.9 моль-экв/л (рис. 11б).

При этом как для случая с гетерогенными, так и для случая с гомогенными мембранами в основном в КК переносится сульфат никеля (рис. 11а, 11б, кр. 1). Его концентрация в КК слабо зависит от плотности тока, и среднее значение $C_{\text{NiSO}_4}^{\text{КК}}$ составляет 2.5 при использовании МК-40 и 1.6 моль-

экв/л при использовании мембраны МФ-4СК. Содержание серной кислоты в КК зависит от плотности приложенного тока и увеличивается примерно в 5 раз для обеих мембран с увеличением значения i от 0.5 до 5 А/дм^2 (рис. 11а, 11б, кр. 2). При этом отношение концентрации сульфата никеля к серной кислоте в КК составляет 4.3–1.2 для МК-40 (рис. 11а) и 3.9–1.1 для МФ-4СК (рис. 11б) в исследованном диапазоне плотностей токов.

Применение в процессе предельного электродиализного концентрирования гомогенных мембран, поверхностно модифицированных слоем ПАНИ, позволяет увеличить содержание кислоты в получаемом концентрате в среднем в 2 раза по сравнению с концентрированием с применением исходных мембран, рис. 11г. При этом содержание сульфата никеля в КК снижается с 2.4 до 0.12 моль-экв/л по сравнению с исходной мембраной (рис. 11в, 11г, кр. 1). Для гетерогенных мембран МК-40/ПАНИ эффект уменьшения концентрации сульфата никеля по сравнению с исходной мембраной наблюдается только при низких плотностях тока (рис. 11а, 11б, кр. 1).

На основании данных о значениях концентраций веществ были рассчитаны выходы по току по серной кислоте и сульфату никеля для исходных и модифицированных мембран в процессе электродиализного концентрирования рис. 12. Величины η_{NiSO_4} и $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ при использовании исходных мембран МК-40 и МФ-4СК имеют близкие значения. При этом в случае мембраны МФ-4СК концентрация веществ, получаемая в КК ниже в 1.5 раза по сравнению с МК-40. Это может быть

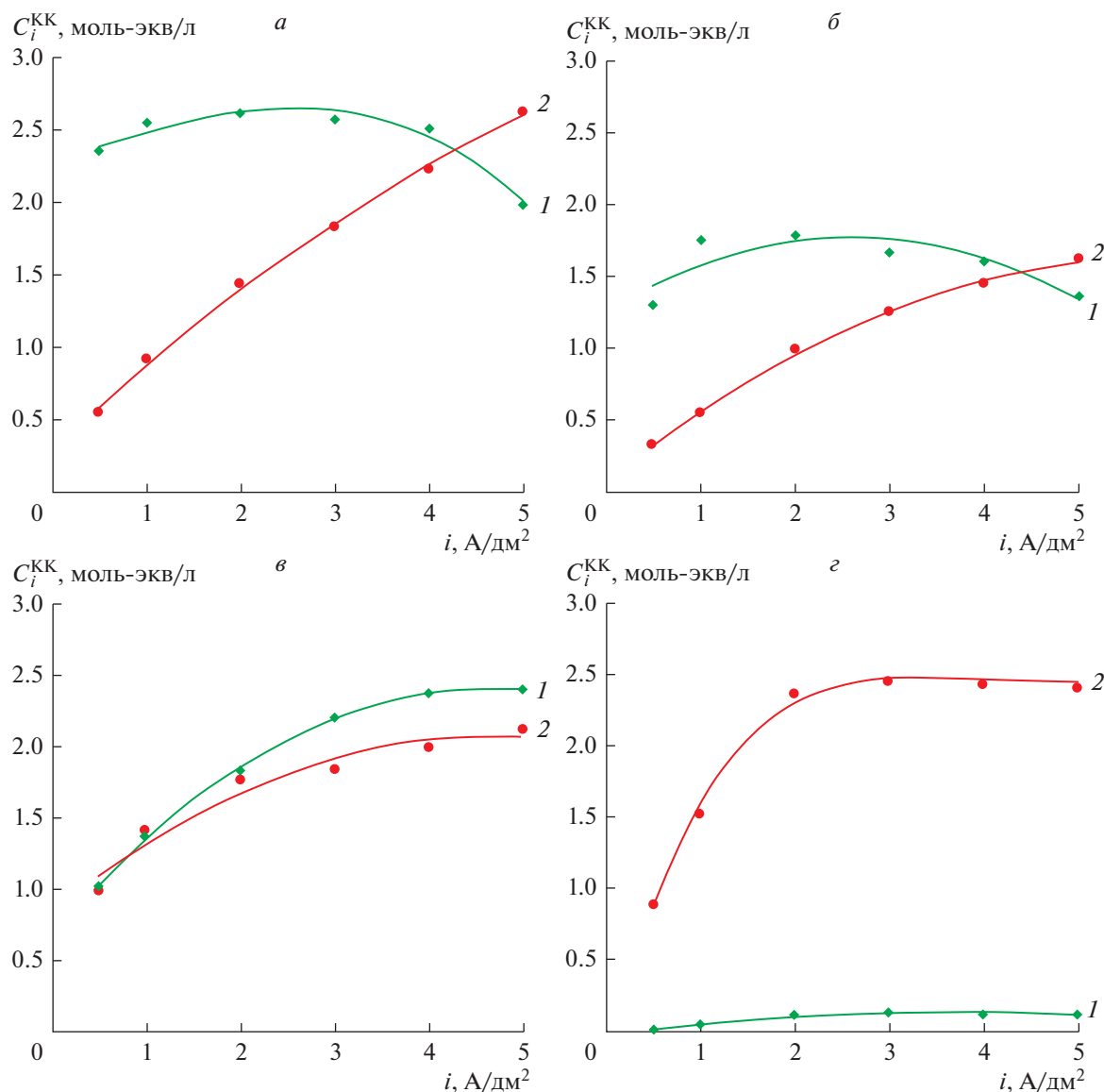


Рис. 11. Содержание сульфата никеля (1) и серной кислоты (2) в концентрате, получаемом с использованием мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40/ПАНИ (в) и МФ-4СК/ПАНИ (г).

обусловлено более высокими значениями диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК по сравнению с МК-40, что приводит к большему потоку обратной диффузии электролитов из КК в КО. Кроме того, возможен и более значительный поток воды в КК в случае гомогенных мембран.

Величины η_{NiSO_4} для обеих исходных мембран уменьшаются с ростом плотности тока. При этом при плотности тока до 3 А/дм² наблюдается преимущественный перенос в КК сульфата никеля, при $i = 4$ А/дм² значения η_{NiSO_4} и $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ становятся одинаковыми, а дальнейшее увеличение плотности тока приводит к некоторому увеличению $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ по сравнению с η_{NiSO_4} , которое не превышает 15% (рис. 12а, 12б).

Сравнение выходов по току по серной кислоте для модифицированных (рис. 12в, 12г) и исходных (рис. 12а, 12б) мембран показывает, что наблюдается уменьшение величины $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ во всем диапазоне плотностей тока, что должно приводить к возрастанию энергозатрат. При этом $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ для мембраны МК-40/ПАНИ практически не зависит от плотности тока, в то время как для МФ-4СК/ПАНИ наблюдается увеличение значения $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ в 1.5 раза (рис. 12в, 12г). Величина η_{NiSO_4} уменьшается в среднем в 1.5 раза для мембраны МК-40/ПАНИ и в 58 раз для МФ-4СК/ПАНИ по сравнению с соответствующими значениями для исходных мембран. Это приводит к тому, что суммарный выход по току в случае МФ-4СК/ПАНИ

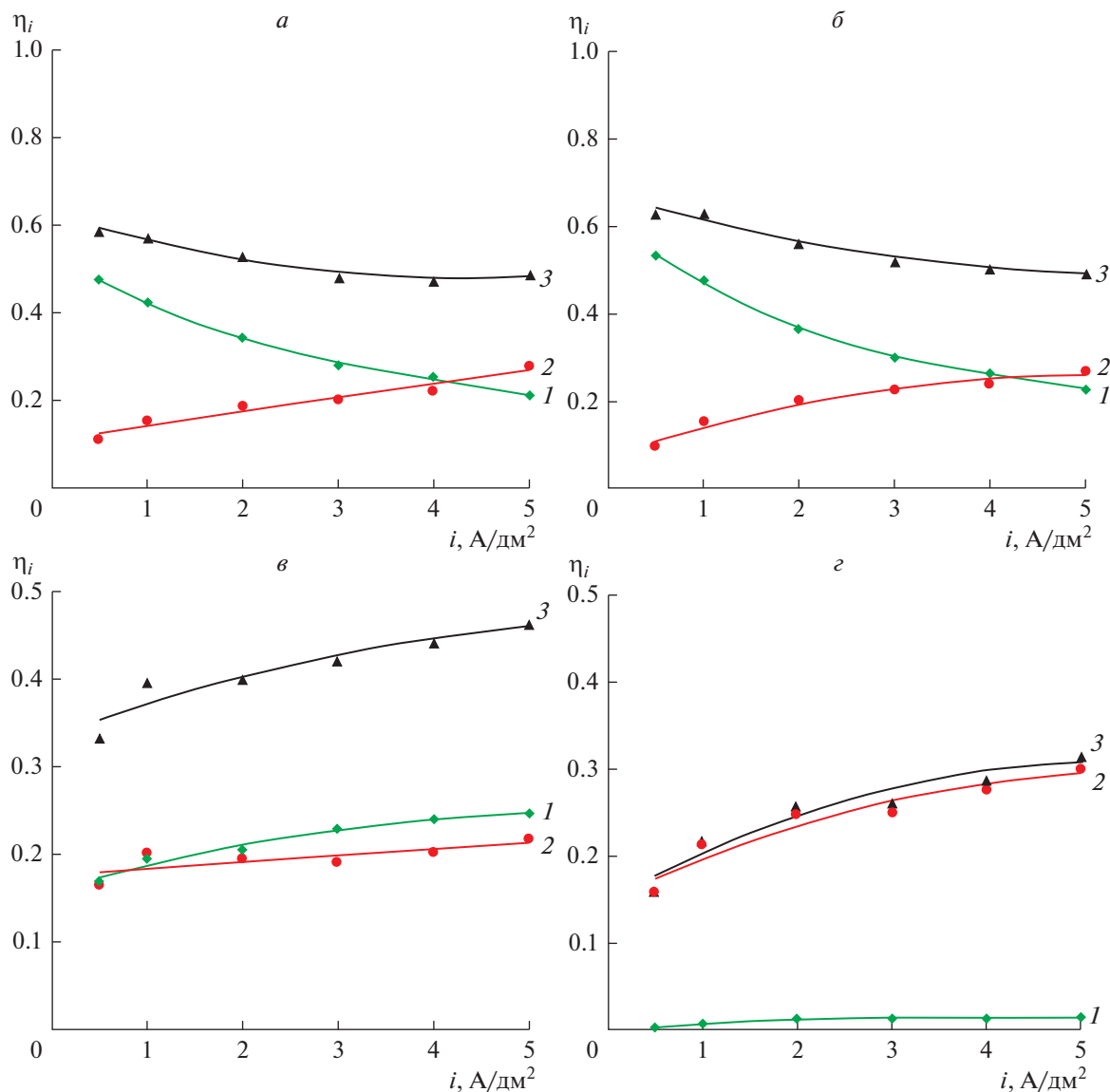


Рис. 12. Зависимости выходов по току по веществам: 1 – NiSO_4 , 2 – H_2SO_4 и 3 – суммарного выхода по току H_2SO_4 + NiSO_4 от плотности приложенного тока в процессе предельного электродиализного концентрирования, с использованием мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40/ПАНИ (в) и МФ-4СК/ПАНИ (г).

определяется выходом по току по серной кислоте, в то время как сульфат никеля практически не переносится в КК.

Для оценки вклада осмотического и электроосмотического потоков воды в процесс концен-

трирования использовали уравнения (1) и (2). Полученные результаты представлены в табл. 4. Поток воды в случае концентрирования с использованием гомогенной мембраны МФ-4СК в 1.6 раз больше, чем при использовании гетеро-

Таблица 4. Результаты расчета коэффициента осмотической проницаемости и числа переноса воды для различных мембранных пар

Мембранная пара	МК-40/МА-41	(МК-40/ПАНИ)/МА-41	МФ-4СК/МА-41	(МФ-4СК/ПАНИ)/МА-41
$P_w, 10^{-6} \text{ м/с}$	1.4	1.4	3.4	2.6
$\bar{t}_w$	2.1	2.2	3.4	2.0

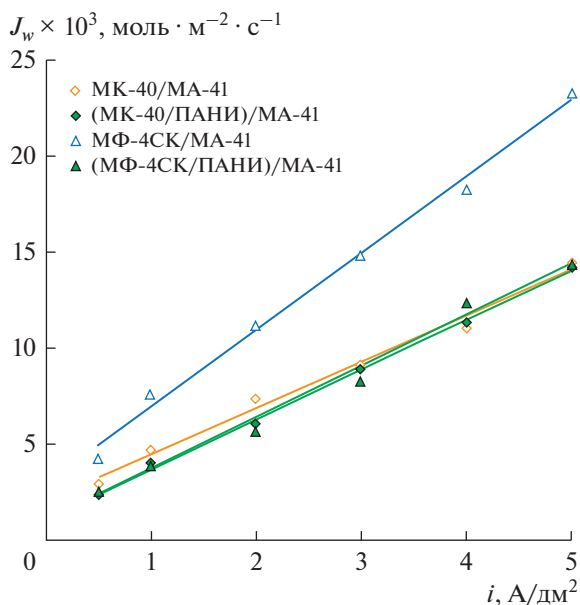


Рис. 13. Плотность потока воды при электродиализном концентрировании с использованием мембранных пар, состоящих из промышленных и модифицированных мембран.

генных мембран, что согласуется с результатами независимых исследований электроосмотической проницаемости [35, 59].

Обнаружено, что как для гетерогенных, так и для гомогенных мембран электроосмотический поток в 1.6–3.7 раза больше, чем осмотический в исследованном диапазоне плотностей токов. Полу-

ченные результаты о преимущественном переносе растворителя по электроосмотическому механизму в гидратных оболочках ионов хорошо согласуются с известными литературными данными [29–32]. Модифицирование гомогенных мембран ПАНИ приводит к снижению потока растворителя в 1.74 раза. Коэффициент осмотической проницаемости уменьшается при этом на 23%, а электроосмотическое число переноса воды – на 40%. При этом отношение потоков $J_w^o/J_w^e = 1.66$, тогда как в случае гетерогенных мембран модифицирование ПАНИ практически не оказывает влияния на перенос воды, рис. 13 и табл. 4.

Для оценки эффективности разделения был рассчитан коэффициент избирательной проницаемости для каждой мембраны (рис. 14). Анализ данных показывает, что использование коммерческих мембран МК-40 и МФ-4СК позволяет получить в КК преимущественно раствор сульфата никеля при низких плотностях тока (до 3 А/дм²). Однако с ростом плотности тока коэффициент избирательной проницаемости возрастает симбатно изменению выходам по току, и при плотности тока 4 А/дм² происходит изменение соотношения компонентов в растворе КК.

Модифицирование катионообменных мембран положительно заряженным слоем ПАНИ позволяет задержать двухзарядный катион никеля и увеличить значение $P(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$ (рис. 14). Более глубокое разделение компонентов смеси достигается в случае использования гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ, где коэффициент избирательной проницаемости составляет 39–19 в зависимо-

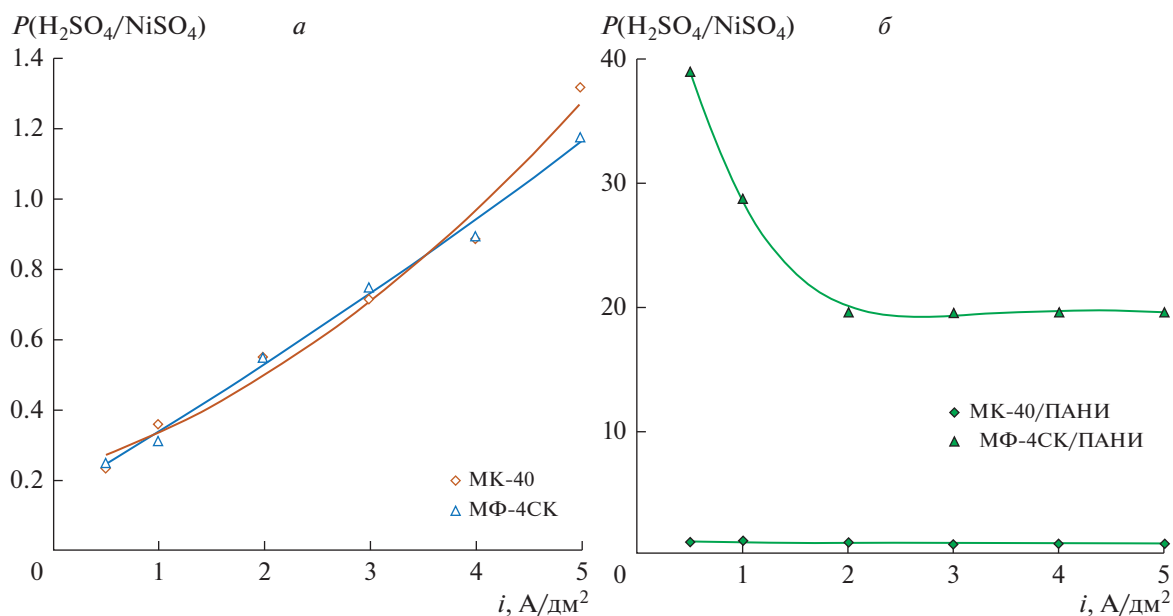


Рис. 14. Зависимость коэффициента избирательной проницаемости процесса предельного электродиализного концентрирования с применением исходных (а) и модифицированных (б) мембран от плотности приложенного тока.

Таблица 5. Значения энергозатрат (W , Вт · ч/моль-экв) и степени концентрирования (Y_i) в процессе электродиализного концентрирования для исходных и модифицированных мембран

Мембрана	i , А/дм ²	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
МК-40	W	34	46	70	97	125	344
	Y_i H ₂ SO ₄	5.5	9.2	14.4	18.3	22.2	26.2
	NiSO ₄	23.5	25.5	26.2	25.7	25.1	19.9
МК-40/ПАНИ	W	59	80	127	161	179	227
	Y_i H ₂ SO ₄	9.9	14.1	17.5	18.3	19.9	21.1
	NiSO ₄	10.2	13.7	18.3	22.0	23.6	24.0
МФ-4СК	W	39	41	67	99	154	246
	Y_i H ₂ SO ₄	3.3	5.5	9.9	12.6	14.5	16.2
	NiSO ₄	13.0	17.5	17.9	16.8	16.1	13.7
МФ-4СК/ПАНИ	W	124	125	178	507	662	799
	Y_i H ₂ SO ₄	8.8	15.2	23.7	24.5	24.2	24.0
	NiSO ₄	0.2	0.5	1.2	1.3	1.2	1.2

сти от плотности тока. При применении мембраны МК-40/ПАНИ значение $P(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$ находится в диапазоне 1.03–0.83, а суммарная концентрация веществ в КК составляет 2.0–4.5 моль-экв/л. Таким образом, использование гетерогенных модифицированных мембран позволяет сконцентрировать исходный раствор в соотношении $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{КК}}/C_{\text{NiSO}_4}^{\text{КК}} \approx 1$ во всем диапазоне плотностей тока.

Ранее в работе [42] было выполнено изучение конкурентного переноса в растворах HCl/CaCl₂ и NaCl/CaCl₂ с аналогичными мембранами. Было обнаружено, что более сильное торможение переноса катионов кальция происходит в случае HCl/CaCl₂. При этом, также как в данной работе, эффективное электродиализное разделение ионов кальция и водорода происходит во всей области исследованных значений $U_{\text{п.к}}$ (от 1 до 8 В). То есть барьерный эффект ПАНИ к переносу двухзарядных ионов проявляется в большей степени в том случае, когда конкурирующим однозарядным ионом является катион водорода. Независимые исследования мембран МФ-СК/ПАНИ и МК-40/ПАНИ показали, что на их вольтамперных характеристиках имеется два перегиба, первый из которых наступает при низких значениях падения напряжения на мембране (до 0.1–0.2 В) и соответствует обеднению внутренней границы мембрана/слой ПАНИ, затем наступает классическое для ионообменных мембран предельное состояние, связанное с развитием концентрационной поляризации и обеднением диффузионного слоя [48, 60, 61]. При этом наступление первого “квазипредельного” состояния сопровождается началом каталитической диссоциации воды на

биполярных контактах катионообменной исходной мембраны и анионообменного ПАНИ. Можно предположить, что основной причиной сильного торможения двухзарядных ионов при их конкурентном переносе с катионами водорода является именно реакция диссоциации воды на межфазной границе. В этом случае к потоку катионов водорода из раствора добавляется поток, образующийся внутри мембраны, а общая высокая концентрация катионов водорода обеспечивает протонированное состояние ПАНИ и соответственно дальнейшую диссоциацию воды.

Для процесса электродиализного концентрирования были рассчитаны энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества (табл. 5). Как и ожидалось, модифицирование обоих типов катионообменных мембран ПАНИ приводит к увеличению энергозатрат. Однако более существенно этот эффект проявляется в случае гомогенной мембраны МФ-4СК. Это связано в том числе с более существенным уменьшением удельной электропроводности гомогенных мембран в результате их модифицирования.

Сопоставление величин энергозатрат и достигаемых в процессе электродиализа концентраций серной кислоты и сульфата никеля позволяет определить оптимальный режим проведения процесса: 2 А/дм² с в случае мембран МФ-4СК/ПАНИ, при котором энергозатраты на перенос 1 моль-экв вещества равны 180 Вт · ч/моль-экв. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к существенному увеличению энергозатрат, при этом содержание серной кислоты в КК и величина $\eta_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ практически не изменяется (рис. 11г и рис. 12э).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе промышленных катионообменных гетерогенных мембран МК-40 и гомогенных мембран МФ-4СК в условиях электродиализа получены поверхностно модифицированные катионообменные материалы методом окислительной полимеризации анилина *in situ*. Изучены проводящие и диффузионные характеристики исходных и модифицированных мембран в растворах серной кислоты и сульфата никеля. Показано, что модифицирование мембран полианилином приводит к снижению их удельной электропроводности и диффузионной проницаемости при сохранении высокой селективности. При этом эффект более выражен для гомогенных мембран, что обусловлено особенностями распределения модификатора по их поверхности. Обнаружено, что диффузионная проницаемость всех катионообменных мембран выше в растворах сульфата никеля, по сравнению с растворами серной кислоты, тогда как для анионообменных мембран обнаружена обратная зависимость.

Полученные материалы применены для электродиализной переработки раствора, содержащего смесь серной кислоты и сульфата никеля в одинаковой концентрации 0.05 моль/л. В качестве анионообменной мембраны во всех случаях использована гетерогенная промышленная мембрана МА-41, что позволило выявить влияние природы катионообменных мембран на параметры процессов разделения и концентрирования. В ходе электродиализного разделения сульфата никеля и серной кислоты с исходными сульфокатионитовыми мембранами при низких значениях напряжения наблюдается селективный перенос сульфата никеля. Однако с увеличением рабочего напряжения происходит сначала полная потеря селективности к ионам никеля ($P(H^+/Ni^{2+}) = 1$) при 1.5 В на парную камеру, а затем увеличение селективного переноса кислоты с выходом значения $P(H^+/Ni^{2+})$ на плато в сверхпредельном токовом режиме.

Оценка значений коэффициента избирательной проницаемости показывает, что проведение электродиализа с катионообменными мембранами, модифицированными слоем ПАНИ, позволяет селективно извлекать из смеси серную кислоту. При этом процесс разделения наиболее эффективно проводить с использованием мембран МФ-4СК/ПАНИ при низких значениях напряжения, 0.74 В на парную камеру, когда коэффициент избирательной проницаемости максимален и составляет 32.5. С ростом напряжения селективность процесса разделения снижается и значение $P(H^+/Ni^{2+})$ с наступлением предельного состояния выходит на плато.

Изучено предельное концентрирование с исходными и модифицированными катионообменными мембранами и показано, что применение исходных и модифицированных полианилином гетерогенных мембран МК-40 позволяет эффективно концентрировать раствор, содержащий сульфат никеля и серную кислоту (степень концентрирования достигает 26). Применение мембран МК-40 при плотностях тока до 4 А/дм² позволяет концентрировать преимущественно сульфат никеля. Применение модифицированных мембран МК-40/ПАНИ позволяет получить концентрат с примерно равным содержанием серной кислоты и сульфата никеля во всем диапазоне исследуемых плотностей тока, что может иметь практическое применение. Использование гомогенных мембран МФ-4СК позволяет увеличить концентрацию исходного раствора в 30 раз с наименьшими энергозатратами. Ограничением в использовании данных мембран является высокий поток растворителя, который приводит к разбавлению концентрата. Применение модифицированных мембран МФ-4СК/ПАНИ позволяет с высокой эффективностью извлечь из смеси серную кислоту ($C_{H_2SO_4}^{KK}/C_{NiSO_4}^{KK} = 20.8$) с одновременным ее концентрированием от 0.1 до 2.5 моль-экв/л.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-38-20069 мол_а_вед.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Под ред. Петрова Е.И., Тетеньки Д.Д. О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов российской федерации в 2020 году: государственный доклад // М.: ФГБУ "ВИМС". 2021. С. 572. <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Files/File/7992.pdf>. Дата обращения: 05.03.2023.
2. Abidli A., Huang Y., Ben Rejeb Z. et al. // Chemosphere. 2022. V. 292. № 133102.
3. Rajoria S., Vashishtha M., Sangal V.K. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2022. V. 29. P. 72196.
4. Rawat A., Srivastava A., Bhatnagar A., Gupta A.K. // J. Cleaner Production. 2023. V. 383. № 135382.
5. Yu X., Hou Y., Ren X. et al. // J. Water Proc. Engin. 2022. V. 46. № 102577.
6. Li S., Dai M., Ali I. et al. // Process Safety and Environmental Protection. 2023. V. 172. P. 417.
7. Li C., Dai G., Liu R. et al. // Sep. Purif. Tech. 2023. V. 306. № 122559.
8. Cassayre L., Guzhov B., Zielinski M., Biscans B. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. V. 170. № 112983.

9. Yan K., Huang P., Xia M. et al. // Sep. Purif. Tech. 2022. V. 295. № 121283.
10. Shaposhnik V.A., Kesore K. // J. Memb. Sci. 1997. V. 136. P. 35.
11. Xu T. // J. Memb. Sci. 2005. V. 263. P. 1.
12. Campione A., Gurreri L., Ciofalo M. et al. // Desalination. 2018. V. 434. P. 121.
13. Benvenuti T., Rodrigues M.A.S., Bernardes A.M., Zopas-Ferreira J. // J. Cleaner Production. 2017. V. 155. P. 130.
14. Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V. et al. // Sep. Purif. Tech. 2017. V. 189. P. 74.
15. Achoh A., Petriev I., Melnikov S. // Membranes. 2021. V. 11. № 980.
16. Sedighi M., Usefi M.M.B., Ismail A.F., Ghasemi M. // Desalination. 2023. V. 549. № 116319.
17. Reig M., Valderrama C., Gibert O., Cortina J.L. // Desalination. 2016. V. 399. P. 88.
18. Ahmad M., Ahmed M., Hussain S. et al. // Desalination. 2023. V. 545. № 116159.
19. Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y., Xu T., Yaroslavtsev A.B. // Desalination. 2022. V. 531. № 115719.
20. Zhang S., Wang S., Guo Z. et al. // Sep. Purif. Tech. 2022. V. 300. № 121926.
21. Wang W., Hong G., Zhang Y. et al. // J. Memb. Sci. 2023. V. 675. № 121534.
22. Yan J., Wang H., Yan H. et al. // Desalination. 2023. V. 554. № 116513.
23. Stenina I.A., Yurova P.A., Novak L. et al. // Colloid. Polym. Sci. 2021. V. 299. P. 719–728.
24. Stenina I., Yurova P., Achoh A. et al. // Polymers (Basel). 2023. V. 15. № 647.
25. Zhang W., Miao M., Pan J. // Desalination. 2017. V. 411. P. 28.
26. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. // J. Memb. Sci. 2020. V. 608. № 118152.
27. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д. и др. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 916.
28. Gnusin N.P., Demina O.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2006. V. 40. P. 27.
29. Заболоцкий В.И., Демин А.В., Демина О.А. // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 349.
30. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. // Электрохимия. 2011. Т. 46. С. 1044.
31. Заболоцкий В.И., Письменский В.Ф., Демина О.А., Новак Л. // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 633.
32. Melnikov S.S., Mughtamov O.A., Zabolotsky V.I. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 235. № 116198.
33. Демин А.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1140.
34. Назырова Е.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 165.
35. Berezina N., Gnusin N., Dyomina O., Timofeyev S. // J. Memb. Sci. 1994. V. 86. P. 207.
36. Yeager H.L., O'Dell B., Twardowski Z. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. P. 85.
37. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 744.
38. Березина Н.П., Шкирская С.А., Колечко М.В. и др. // Электрохимия. 2011. Т. 47. С. 1066.
39. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 1209.
40. Котов В.В., Шапошник В.А. // Коллоидный журн. 1984. Т. 46. № 6. С. 1116.
41. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429.
42. Falina I., Loza N., Loza S. et al. // Membranes. 2021. V. 11. № 227.
43. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Memb. Sci. 2002. V. 206. P. 31.
44. Farrokhzad H., Darvishmanesh S., Genduso G. et al. // Electrochim. Acta. 2015. V. 158. P. 64.
45. Kumar M., Khan M.A., Alothman A.Z., Siddiqui M.R. // Desalination. 2013. V. 325. P. 95.
46. Reig M., Farrokhzad H., Van der Bruggen B. et al. // Desalination. 2015. V. 375. P. 1.
47. Лоза Н.В., Лоза С.А., Кононенко Н.А. Пат. РФ № 2566415, заявл. 18.07.2014; опубл. 27.10.2015.
48. Andreeva M., Loza N., Kutenko N., Kononenko N. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 101.
49. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
50. Zabolotsky V.I., Pismenskaya N.D., Laktionov E.V., Nikonenko V.V. // Desalination. 1996. V. 107. P. 245.
51. Заболоцкий В.И., Мельников С.С., Демина О.А. // Электрохимия. 2014. Т. 50.
52. Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D. et al. // Membranes. 2020. V. 10. № 145.
53. Li F., Jia Y., He J., Wang M. // J. Cleaner Production. 2021. V. 320. № 128760.
54. Lorrain Y., Pourcelly G., Gavach C. // J. Memb. Sci. 1996. V. 110. P. 181.
55. Liu M., Wang J., Liu J. et al. // Polymer. 2023. V. 268. № 125721.
56. Гнусин Н.П., Березина Н.П., Кононенко Н.А. и др. // Журн. физической химии. 2009. Т. 83. С. 122.
57. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. С. 83.
58. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М: Наука, 1996. 392 с.
59. Шкирская С.А., Сенчихин И.Н., Кононенко Н.А., Ролдугин В.И. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 89.
60. Лоза Н.В., Долгополов С.В., Кононенко Н.А., Андреева М.А., Коршикова Ю.С. // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 615.
61. Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Damtak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. 145.

Electrodialysis Separation and Selective Concentration of Sulfuric Acid and Nickel Sulfate Mixed Solution Using Membranes Modified by Polyaniline

S. A. Loza¹, N. A. Romanyuk¹, I. V. Falina¹, and N. V. Loza^{1, *}

¹Kuban State University, Stavropolskaya str., 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: nata_loza@mail.ru

The paper discusses the electrodialysis treatment of mixed nickel sulfate and sulfuric acid solution using polyaniline surface-modified cation exchange membranes. The modified membranes are obtained on the basis of industrial cation-exchange MK-40 heterogeneous and MF-4SK homogeneous membranes by in situ oxidative polymerization of aniline under electrodialysis conditions. The conductive and diffusion characteristics of the initial and modified membranes in solutions of sulfuric acid and nickel sulfate are studied. It is shown that the modification of membranes with polyaniline leads to a decrease in their electrical conductivity and diffusion permeability while maintaining high selectivity. The diffusion permeability of cation-exchange membranes is higher in nickel sulfate solutions compared to sulfuric acid one, while an inverse dependence is found for anion-exchange membranes. The competitive transfer of sulfuric acid and nickel sulfate during electrodialysis separation and concentration of their mixture using initial and modified cation-exchange membranes paired with anion-exchange MA-41 membrane are studied. It is shown that the applying a polyaniline layer with positively charged groups on the surface of the MK-40 or MF-4SK cation-exchange membranes suppresses the transport of doubly charged nickel ions both in the separation and concentration modes over the entire range of current densities. The greatest repulsion effect is observed for homogeneous modified membranes, where the selective permeability coefficient $P(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$ increases from 0.7–1.7 to 32.5–19.7 depending on the current density. It is established that the use of polyaniline modified cation-exchange membranes permits to concentrate the solution containing 0.1 mol-eq/L (4.9 g/L) H_2SO_4 and 0.1 mol-eq/L (7.7 g/L) NiSO_4 , with simultaneous separation into sulfuric acid with concentration about 2.4 mol-eq/L (120 g/L) and nickel sulfate solutions. The content of nickel sulfate in the concentrate does not exceed 0.13 mol-eq/L (10 g/L).

Keywords: ion-exchange membrane, polyaniline, modification, electrodialysis concentration, selectrodialysis, diffusion permeability, conductivity, selectivity, transport number