

ПЕРЕНОС ИОНОВ CrO_4^{2-} И Na^+ ЧЕРЕЗ КЕРАМИЧЕСКУЮ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ

Ю.С. Дзязько¹, Ф. Ланик², А. Махмуд², В.Н. Беляков¹, Н.В. Стефаняк¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев,
² Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS-ENSIC, Nancy, France

Исследован перенос CrO_4^{2-} и Na^+ через трубчатую композиционную керамическую мембрану, содержащую неорганическую ионообменную составляющую – гидратированный диоксид циркония. Показано, что характер транспорта обусловлен кислотностью хромсодержащего раствора: при $\text{pH} \leq 7$ через мембрану переносятся, в основном, анионы, в то время как при $\text{pH} > 7$ - катионы. Найдено, что при pH католита 5-7 числа переноса CrO_4^{2-} достигают 0,26-0,51, в то время как для Na^+ соответствующие величины на 2 порядка меньше.

Ключевые слова: хромат, керамические мембраны, электродиализ, обессоливание

CrO_4^{2-} and Na^+ transport through tube composite ceramic membrane, which contained inorganic ion exchange component, namely hydrated zirconium dioxide, have been investigated. It was shown that the transport depends on acidity of chromium-containing solution: anions are mainly transported through the membrane at $\text{pH} \leq 7$, while the cation transport is realized at $\text{pH} > 7$. Chromate anion transport numbers was found to reach 0,26-0,51 at catholyte pH 5-7. Simulaneously the corresponding values for Na^+ are less by 2 orders of magnitude.

Key words: chromate, ceramic membranes, electrodialysis, desalination.

1. Введение

Сфера применения неорганических мембран включает каталитические процессы [1], первапорационное разделение органических веществ [2], обезвоживание органических растворителей [3], очистку жидких или газообразных веществ от механических или коллоидных примесей [4], разделения газов [5]. Кроме того, неорганические мембраны используются в топливных элементах [6] и биореакторах [7]. Актуальной также является задача создания неорганических мембран, характеризующихся зарядовой селективностью, ввиду перспективности их использования в качестве сепараторов в различ-

ных электрохимических устройствах, в частности, в электродиализных аппаратах [8].

К преимуществам неорганических ионселективных мембран перед органическими, особенно анионселективными, следует отнести их высокую химическую стабильность, в частности, по отношению к щелочам и окислителям. Целью настоящей работы является оценка возможности использования неорганических композиционных мембран для электродиализной очистки растворов, содержащих хромат-анионы.

2. Экспериментальная часть

Исследуемая мембрана представляла инертную керамическую матрицу, в которую

была введена ионообменная составляющая – гидратированный диоксид циркония (ГДЦ), отвечающий составу $ZrO_m(OH)_p$, где m и p – целые числа. В состав керамической матрицы входили Al_2O_3 (70 %) и ZrO_2 (30 %), диаметр пор составлял 0,19 мкм, удельная поверхность – 4,5-5 м²/г. Мембрана имела форму трубки, внутренний диаметр которой составлял 1 см, толщина стенки – 1 мм, а длина – 130 мм.

Для введения ионообменной составляющей керамическую матрицу выдерживали в золе ГДЦ, обрабатывали раствором аммиака и высушивали при 423 К. Цикл операций введения ГДЦ повторяли 4 раза. Как было установлено, полная анионообменная емкость мембраны по ионам Cl^- составляла $9,6 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г, электропроводность в 0,01 0,001 М растворах H_2SO_4 – 0,67 и 0,17 См/м соответственно.

Экспериментальная установка состояла из электродиализной ячейки, двух независимых жидкостных цепей и измерительной аппаратуры. Цилиндрическая ячейка (внутренний диаметр – 1,6 см, длина – 13 мм) изготовленная из нержавеющей стали, содержала родиевый стержень (диаметр – 0,5 см, длина – 13 см), расположенный в центре цилиндра и совпадающий с его аксиальной осью. На внутреннюю поверхность цилиндра был нанесен слой шероховатой платины (50 мкм). Цилиндр выполнял роль катода, в то время как стержень служил анодом. Катодное и анодное отделения были разделены мембраной. В соответствии с геометрическими параметрами ячейки и мембраны эффективная поверхность последней составляла $4,9 \cdot 10^{-3}$ м².

Через анодное отделение со скоростью 1,38 см³/с циркулировал раствор (200 см³), содержащий смесь 0,005 М H_2SO_4 и 0,005 М Na_2SO_4 . Раствор, содержащий 2 моль м⁻³ Cr, приготовленный с использованием $K_2Cr_2O_7$, в проточном режиме подавали в катодное отделение. Эксперименты осуществляли в гальваностатическом режиме при 298 К. Регистрировали следующие характеристики системы: содержание Cr (атомно-абсорбционным методом), K^+ , Na^+ (пламенного-фотометрическим методом) в анолите и растворе на выходе из катодного отделения, pH этого раствора, а также содержание Cr^{3+} в анолите и католите. После каждого эксперимента мембрану обрабатывали 0,1 М NaOH и

промывали деионизированной водой до нейтральной реакции.

В первой серии экспериментов исследовали влияние тока на интенсивность переноса хромат-анионов через мембрану при скорости потока католита 0,93 см³/с.

Предварительно было установлено, что при напряжении на ячейке (E) менее 2,4 В ток (i) не изменялся, а при $E > 2,4$ пропорционально возрастал по мере увеличения напряжения. Таким образом, сумма потенциалов двух электродов составляет 2,4 В. Небольшой ток при $E < 2,4$ В обусловлен наличием в растворах кислорода и продуктов его восстановления. При $E > 2,4$ реализуется перенос ионов через мембрану под воздействием электрического поля.

Содержание хромат-анионов в анолите ($n_{Cr,a}$) как функция времени электролиза (τ) при различных плотностях тока представлено на рис. 1а. При условии разомкнутой цепи некоторое количество хрома проникало в анолит вследствие диффузии. В этом случае скорость

переноса анионов $\left(\frac{dn_{Cr,a}}{d\tau}\right)$ уменьшалась практически до нуля в интервале 0-1800 с. В гальваностатическом режиме величина $\left(\frac{dn_{Cr,a}}{d\tau}\right)$ не

изменялась во времени, о чем свидетельствует линейный характер кривых $n_{Cr,a}-\tau$. Анализ данных рис. 1а позволяет заключить, что скорость переноса анионов хрома через мембрану медленно возрастала в интервале 2-4 А/м², резко увеличивалась при 4-8 А/м² и стабилизировалась при $i > 8$ А/м². Скорость переноса Na^+ в катодное отделение ($n_{Na,k}$) оценивали по убыли концентрации этих ионов в анолите (при 2-4 А/м² содержание Na^+ в анодном отделении не изменялось). Скорость транспорта Na^+ в католит равномерно увеличивалась по мере возрастания тока (рис. 1б). Следует отметить, что

$$\frac{dn_{Cr,a}}{d\tau} \gg \frac{dn_{Na,k}}{d\tau}$$

Напряжение на ячейке и величина pH раствора на выходе из катодного отделения практически не изменялось во времени. Величина pH диализата увеличивалась по мере возрастания тока от 5,3 до 7. Изменение объема анолита вследствие электроосмоса не наблюдалось. В

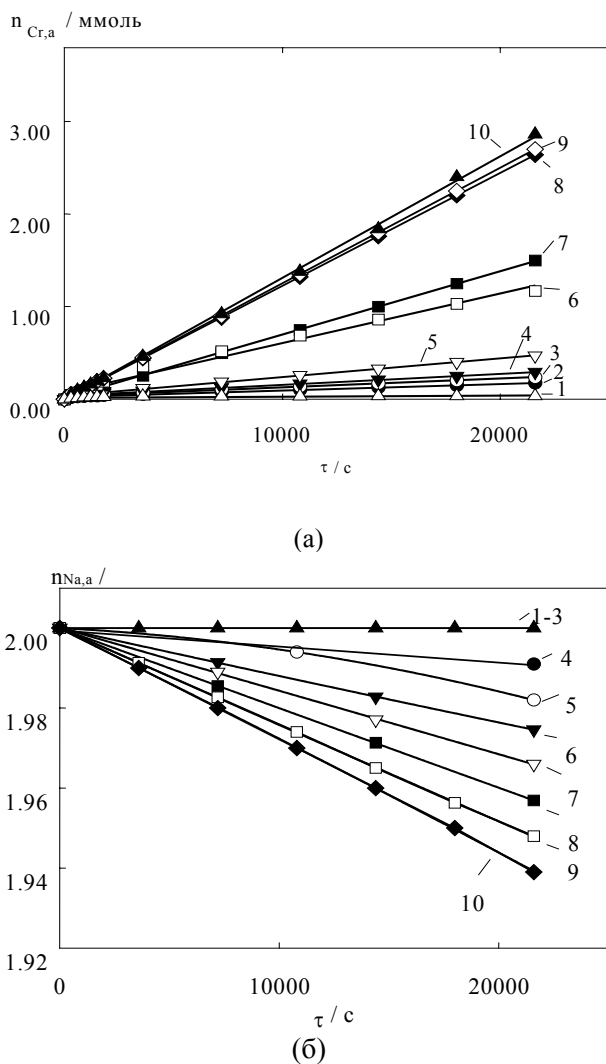


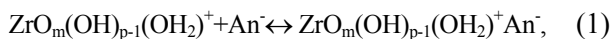
Рис. 1. Временные зависимости содержания хромат-анионов (а) и катионов натрия (б) в анолите при условиях разомкнутой цепи (1) и плотностях тока 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6(6), 7 (7), 8 (8), 9 (9) и 10 (10) A/m^2 .

анодите не были обнаружены ионы K^+ , присутствие Cr^{3+} в растворах также не было зафиксировано.

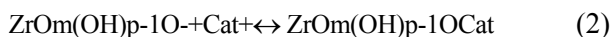
В следующей серии экспериментов, проведенных при $8 \text{ A}/\text{m}^2$, варьировали скорость потока католита от $0,07$ до $0,33 \text{ см}^3/\text{с}^{-1}$. При этом величина pH раствора, образующемуся в катодном отделении, и напряжение возрастали во времени (рис. 2). По мере подщелачивания католита величина $\frac{dn_{\text{Cr},a}}{d\tau}$ уменьшалась, при этом возрастала интенсивность переноса Na^+ в католит (рис. 3).

Полученные результаты можно объяснить, принимая во внимание ионообменные

свойства мембраны, содержащей ГДЦ, который, в зависимости от pH среды, обладает способностью к ионному обмену как по кислотному:



так и по щелочному механизму [9]:



Таким образом, мембрана проявляет либо катионо- либо анионообменные свойства.

Сделаем теперь некоторые количественные оценки. Известно, что поток ионов (в данном случае анионов хрома) через мембрану, $N_{\text{Cr},m}$, описывается следующим уравнением [10]:

$$N_{\text{Cr},i} = \frac{1}{S} \frac{dn_{\text{Cr}}}{d\tau} = \frac{it_{\text{Cr},i}}{zF}, \quad (3)$$

где $t_{\text{Cr},m}$ – число переноса ионов через мем-

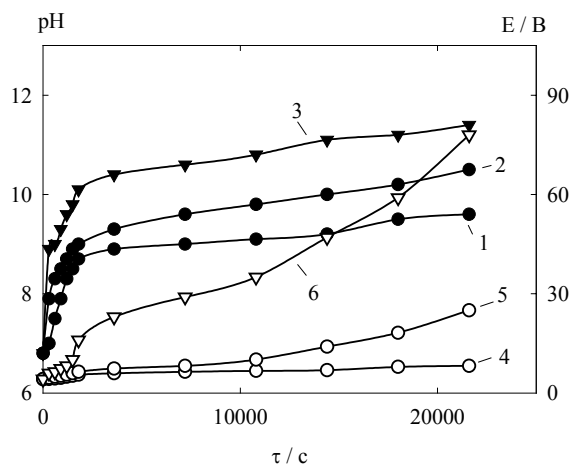


Рис. 2. Временные зависимости pH раствора на выходе из катодного отделения (1-3) и напряжения на ячейке (4-6) при скоростях потока католита $0,07$ (1, 4), $0,17$ (2, 5) и $0,33$ (3, 6) $\text{см}^3/\text{с}$.

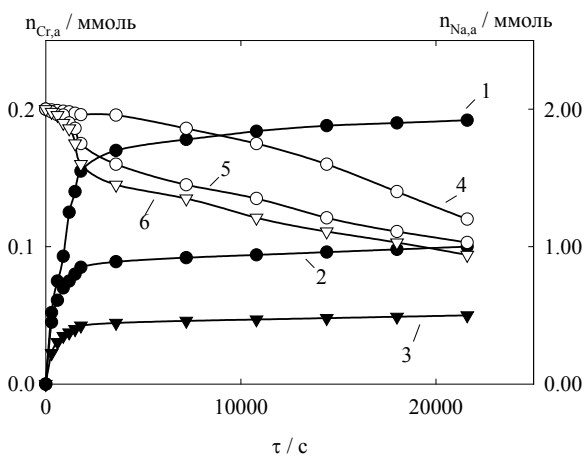


Рис. 3. Временные зависимости содержания хромат-анионов (1-3) и катионов натрия (4-6) в анолите при скоростях потока католита $0,07$ (1, 4), $0,17$ (2, 5) и $0,33$ (3, 6) $\text{см}^3/\text{с}$.

брану, z – заряд, S – эффективная площадь мембраны. В условиях вынужденной конвекции величина $N_{Cr,m}$ определяется миграцией в объеме раствора и диффузией через примембранный слой раствора. Если ток достигает предельной величины (i_{np}), материальный баланс может быть выражен уравнением:

$$\frac{it_{Cr,m}}{zF} = \frac{it_{Cr,p}}{zF} + k_{Cr}C_{Cr,p} \quad (4)$$

Здесь $t_{Cr,p}$ – число переноса ионов в растворе, $C_{Cr,p}$ их концентрация в объеме раствора, k_{Cr} – коэффициент массопереноса. При $i=i_{np}$ транспорт ионов через мембрану не зависит от тока, а определяется только гидродинамическими параметрами и содержанием ионов хрома в католите. При отсутствии фонового электролита величина i_{np} , обусловленная переносом анионов хрома, определяется как [11]:

$$i_{Cr,np} = (1+\gamma)z_{Cr}F k_{Cr}C_{Cr,p} \quad (5)$$

где γ – модуль отношения зарядов аниона и катиона. Коэффициент массопереноса для цилиндрической ячейки может быть определен как:

$$\frac{k_{Cr}d}{D_{Cr,\varphi}} = 1,62 \left(\frac{du}{v} \frac{v}{D_{Cr,p}} \frac{d}{L} \right)^{0,33}, \quad (6)$$

здесь d – расстояние между катодом и мембраной ($2 \cdot 10^{-3}$ м), L – высота ячейки ($1,3 \cdot 10^{-2}$ м), v – кинематическая вязкость ($8,99$ м²/с), $D_{Cr,p}$ – коэффициент диффузии в растворе ($1,13 \cdot 10^{-9}$ м²/с), u – линейная скорость потока. Для экспериментов, проведенных при различных плотностях тока $u=1,07 \cdot 10^{-2}$ м/с, следовательно, $k_{Cr}=6,49 \cdot 10^{-6}$ м/с.

При 2–4 А/м² величина рН раствора, в центральном отделении, не превышала 6, при этом анионы хрома присутствовали в растворе в форме HCrO_4^- ($\gamma=1$). Учитывая, что $C_{Cr,p} = 2$ моль/м³, величина предельного тока хромат анионов оценена как 2,51 А/м². При более высоких плотностях тока величина рН католита превышает 6, в этом случае хромат-анионы находятся в форме CrO_4^{2-} ($\gamma=2$). Соответственно, теоретически рассчитанная величина предельного тока составляет 7,51 А/м². Таким образом, резкое возрастание скорости переноса анионов хрома в интервале 4–8 А/м², вероятно, обусловлена переходом $\text{HCrO}_4^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$. Числа пере-

носа, оцененные по уравнению (3), составляют 0,24–0,26 (2–4 А/м²) для HCrO_4^- и 0,51 (8 А/м²) – для CrO_4^{2-} . Более низкая скорость переноса при 2–4 А/м² обусловлена, очевидно, поляризацией мембраны. Аналогичное явление характерно для органических гетерогенных мембран [12].

Для расчета коэффициента массопереноса Na^+ (k_{Na}) использовали уравнение (6), учитывая, что d – расстояние между анодом и мембраной ($2,5 \cdot 10^{-3}$ м), площадь поперечного сечения анодного отделения – $5,89 \cdot 10^{-5}$ м² (соответственно, для первой серии экспериментов $u=2,35 \cdot 10^{-2}$ м/с), $D_{Na,p}=1,62 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $\gamma=0,5$, $C_{Na,p} \approx 10$ моль/м³. Отсюда $k_{Na}=9,1 \cdot 10^{-6}$ м/с, а $i_{Na,np}=13,17$ А/м². Учитывая, что перенос в католит осуществляется также и за счет H^+ , экспериментальная величина $i_{Na,np}$ должна превышать теоретически рассчитанную. Таким образом, скорость переноса Na^+ в католит зависит от тока. Тем не менее, числа переноса Na^+ достигают лишь $1,98 \cdot 10^{-3}$ – $5,54 \cdot 10^{-3}$ в интервале 4–10 А/м². Учитывая, что подвижность H^+ в растворе превышает подвижность Na^+ примерно в 6 раз, можно предположить, что числа переноса H^+ через мембрану достигают значений порядка 10^{-2} , что значительно меньше экспериментальных величин $t_{Cr,m}$. Соответственно, при рН католита 5–7 через мембрану, в основном, переносятся анионы хрома. Отклонение $t_{Cr,m}$ от 1 обусловлено, вероятно, дополнительным переносом OH^- -ионов, образующихся при диссоциации воды в объеме мембраны вследствие ее концентрационной поляризации при $i < i_{Cr,np}$ [12].

При скоростях потока католита ниже 0,93 см³/с постепенное смещение рН католита в щелочную область вызвано, прежде всего, образованием OH^- на катоде. При подщелачивании поверхность мембраны со стороны катодного отделения заряжается отрицательно и приобретает катионообменную функцию. У поверхности мембраны генерируются OH^- вследствие диссоциации воды. При этом поток анионов хрома в анолит резко уменьшается. В то же время несколько интенсифицируется перенос Na^+ из анодного отделения. При использовании раствора кислоты в качестве анолита поверхность мембраны со стороны анода заряжена положи-

тельно. Таким образом, мембрана становится биполярной, вследствие чего ее сопротивление резко возрастает, что и обуславливает увеличение напряжения на ячейке при подщелачивании католита.

3. Выводы

Характер переноса CrO_4^{2-} и Na^+ через композиционную мембрану, содержащую ГДЦ, обусловлен кислотностью хромсодержащего раствора (католита): при $\text{pH} \leq 7$ через мембрану переносятся, в основном, анионы, в то время как при $\text{pH} > 7$ - катионы. Найдено, что при pH католита 5-7 числа переноса CrO_4^{2-} достигают 0,26-0,51, в то время как для Na^+ соответствующие величины на 2 порядка меньше. При использовании щелочного и кислотного раствора в качестве католита и анолита соответственно мембрана приобретает биполярную функцию.

Литература

1. *Schafer R., Noack M., Kolsch P., Thomas S., Seidel A., Caro J.* Development of a H_2 -selective SiO_2 -membrane for the catalytic dehydrogenation of propane // *Sep. Pur. Techn.*-2001.-25, N 1-3.- p. 3-9.
2. *Sekulic J., Luiten M.W.J., ten Elshof J.E., Benes N.E., Keizer K.* Microporous silica and doped silica membrane for alcohol dehydration by pervaporation // *Desalination.*-2002.- 148, N 1-3.- p. 19-23.
3. *S. Sommer, B. Klinkhammer* Integrated system design for dewatering of solvents with microporous silica membranes // *Desalination.*-2002.- 149, N 1-3.- p. 15-21.
4. *Guizard Ch., Ayral A., Julbe A.* Potentiality of organic solvents filtration with ceramic membranes. A comparison with polymer membranes // *Desalination.*-2002.-147, N 1-3. – p. 275-280.
5. *Morn F., Pina M.P., Urriolabeitia E., Menndez M., Santamaria J.* Preparation and characterization of Pd-zeolite composite membranes for hydrogen separation // *Desalination.*- 2002.-147, N 1-3. – p. 425-431.
6. *Augustin S., Hennige V., Hijrpel G., Hying Ch.* Ceramic but flexible: new ceramic membrane foils for fuel cells and batteries // *Desalination.*- 2002.-146, N 1-3. – p. 23-28.
7. *Xu N., Xing W., Xu N., Shi J.* Application of turbulence promoters in ceramic membrane bioreactor used for municipal wastewater reclamation // *J. Membr. Sci.* – 2002.- 210, N 2.- p.307-313.
8. *Linkov V.N., Belyakov V.N.* Novel ceramic membranes for electrodialysis // *Sep. and Pur. Techn.*-2001.-25, N 1-3.-p. 57-63.
9. *Сухарев Ю.И.* Синтез и применение специфических оксигидратных сорбентов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 120 с.
10. *Walsh F.* A First Course in Electrochemical Engineering. – London.: Alresford Press, 1993. – 381 p.
11. *Фемтер К.* Электрохимическая кинетика. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
12. *Балавадзе Э. М., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И.* Концентрационная поляризация в процессе электролиза и поляризационные характеристики ионселективных мембран // *Успехи химии.* – 1988. – Т. 57, № 6. – С. 1031-1041.