
УДК 544.6

Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида лития из его растворов в N,N – диметилацетамиде

Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В.

ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.

Аннотация

Изучен процесс электродиализного концентрирования хлорида лития из его раствора в n,n- диметилацетамиде. Верифицирована математическая модель процесса электродиализного концентрирования в среде апротонного растворителя и определены транспортные характеристики исследуемых мембранных пар: выход по току, диффузионная и осмотическая проницаемости, суммарное число переноса растворителя. Показано, что перенос n,n – диметилацетамида (ДМАА) через гомогенные и гибридные органически-неорганические мембраны на их основе осуществляется как в составе сольватных оболочек ионов лития, так и в виде электроосмотического переноса свободного ДМАА.

Ключевые слова: электродиализное концентрирование, гибридная органически-неорганическая мембрана, N,N – диметилацетамид, выход по току, суммарное число переноса ДМАА, число сольватации хлорида лития

The process of electro dialysis concentrating of lithium chloride from its solution in n,n-dimethylacetamide was studied. Mathematical model of electro dialysis concentrating in the aprotic solvent medium was verified. Transport characteristics of membrane pairs, such as current efficiency, diffusion and osmotic permeability and transport number of solvent, were defined. It is shown that the transfer of n,n - dimethylacetamide (DMAA) through homogeneous and hybrid organic-inorganic membranes is occurs with the solvation shells of the lithium ions, and in the form of the electroosmotic transport of free DMAA

Keywords: Electro dialysis concentrating process, hybrid organic-inorganic membrane, n,n-dimethylacetamide, current efficiency, transport number of DMAA, solvation number of lithium chloride

Введение

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию процесса электродиализного концентрирования электролитов из водных растворов [1-6]. В цитированных работах, были установлены основные закономерности этого процесса: солесодержание концентрата растет с увеличением плотности тока, концентрации исходного раствора, и снижается с увеличением температуры. Кроме указанных факторов, существенное влияние на эффективность процесса электродиализного концентрирования оказывают свойства ионообменных мембран, образующих мембранный пакет электродиализатора-концентратора (ЭДК) [4]. В работе [6] была предложена математическая модель процесса, позволяющая рассчитывать транспортные характеристики мембранной пары, образующей камеру концентрирования, и числа гидратации концентрируемого электролита, а также показано, что солесодержание концентрата определяется электроосмотическим переносом воды в составе

гидратных оболочек ионов, осмотическим переносом свободной воды и обратной диффузией электролита через мембраны.

В то же время работы, посвященные изучению процесса электродиализного концентрирования электролитов из органических растворов, практически отсутствуют. Вместе с тем необходимость изучения этих процессов продиктована практическими потребностями. Так получение химических волокон [7] в большинстве случаев осуществляется в агрессивных средах с использованием органических растворителей. Сточные воды этих производств вызывают загрязнение окружающей среды, поскольку содержат вредные органические и неорганические вещества в концентрациях, существенно превышающих предельно допустимые. Как правило, эти вещества являются также ценными и дорогостоящими, что вызывает необходимость их возврата в производственный цикл. В качестве примера можно привести производство упрочненных полиарамидных волокон. В процессе их получения образуется раствор хлорида лития в водно-органическом растворителе на основе *n,n* – диметилацетамида (ДМАА), который впоследствии подвергается регенерации. Однако существующие процессы регенерации органических и неорганических веществ из сточных вод промышленных производств зачастую являются низкоэффективными, энергоемкими и многостадийными [8]. В связи с этим необходим поиск новых технологических процессов разделения растворов на компоненты органической и неорганической природы с одновременным концентрированием последних и возвратом в производство. Одним из наиболее перспективных в этом отношении является процесс электродиализного концентрирования.

Целью данной работы являлось экспериментальное и теоретическое исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида лития из его растворов в *n,n*- диметилацетамиде в электродиализной ячейке с непроточными камерами концентрирования с использованием различных катионообменных мембран и анионообменной мембраны *МА-40*. В задачу работы входила проверка адекватности модели электродиализного концентрирования в среде апротонного растворителя ДМАА и расчет транспортных характеристик исследуемых мембранных пар, а также установление влияния *n,n* – диметилацетамида на свойства и структуру исследуемых мембран.

Объекты и методы их исследования

Объектами исследования являлись гетерогенные мембраны *МК-40* и *МА-40* производства ОАО “Щекиноазот” (г. Щекино, Тульская обл.), гомогенные мембраны *МФ-4СК* производства ОАО “Пластполимер” (г. Санкт-Петербург), а также, разработанные нами, гибридные органически-неорганические мембраны на основе *МФ-4СК*. Сущность методик получения гибридных мембран заключалась в обработке объема и поверхности перфторуглеродистых гомогенных мембран *МФ-4СК* при комнатной температуре раствором модификатора на основе спиртового раствора тетраэтоксисилана с последующим гидролизом и поликонденсацией в кислой среде при рН в диапазоне от 0 до 1. При этом модифицирование мембран проводилось: без дополнительной термообработки – тип модификации 1 (*МФ-4СК-1*); с последующей термообработкой насыщенным модифицирующим раствором мембран – тип модификации 2 (*МФ-4СК-2*). Термообработка мембран осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы.

Физико-химические характеристики мембран определялись после 24 часов выдерживания в растворе ДМАА. Толщина исследуемых образцов мембран l определялась микрометром типа МК, полная обменная емкость мембран Q – методом потенциометрического титрования [9], влагосодержание или содержание ДМАА в мембранах W – методом воздушно-тепловой сушки [9]. Величина удельной влагоемкости или удельного содержания ДМАА n мембран рассчитывалась по уравнению:

$$n = \frac{W \cdot 1000}{M \cdot Q}$$

Здесь M – молекулярная масса воды или ДМАА.

Экспериментальное изучение процесса электродиализного концентрирования проводилось в ЭДК лабораторного масштаба по методике, подробно описанной в работе [6]. Камера концентрирования состояла из исследуемой катионообменной мембраны и анионообменной мембраны *МА-40*. Одновременно исследовались несколько камер концентрирования, что позволяло проводить сравнительный анализ мембранных пар в одинаковых условиях. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с помощью модели предельного электродиализного концентрирования, развитой и верифицированной в работе [6].

Результаты и их обсуждение

Физико-химические характеристики исследуемых катионообменных мембран после 24 часов выдерживания в воде и в ДМАА представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исследуемых мембран в воде и в ДМАА

Характеристика	Мембрана			
	МФ-4СК	МФ-4СК-1	МФ-4СК-2	МК-40
l воздушно-сухая, мм	0.293±0.004	0.290±0.004	0.281±0.001	0.440±0.008
l набухшая в воде, мм	0.302±0.005	0.317±0.002	0.290±0.003	0.455±0.006
l набухшая в ДМАА, мм	0.359±0.005	0.364±0.002	0.356±0.005	0.450±0.009
W , г _{H2O} /г _{Наб}	0.15	0.21	0.12	0.37
W , г _{ДМАА} /г _{Наб}	0.35	0.35	0.30	0.20
Q , в H ₂ O мг-экв/г _{Наб}	0.56	0.50	0.50	1.80
Q , в ДМАА мг-экв/г _{Наб}	0.47	0.42	0.44	2.17
n , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻	11.4	18.8	11.5	11.4
n , моль ДМАА/моль SO ₃ ⁻	8.6	9.6	7.7	1.1

В отличие от сшитых стиролдивинилбензольных гетерогенных мембран МК-40, гомогенные мембраны МФ-4СК представляют собой переплетенные полимерные цепи сульфированного политетрафторэтилена, между которыми не существует прочной ковалентной связи (т.е. они не являются сшитыми полимерами). В среде безводного ДМАА структура гомогенной мембраны *МФ-4СК* претерпевает существенные изменения. Прежде всего, это выражается в высокой набухаемости мембран в безводном ДМАА. Важно отметить, что удельное содержание ДМАА в

гибридной мембране *МФ-4СК – 2* ниже, по сравнению с исходной *МФ-4СК* и гибридной *МФ-4СК – 1* (табл. 1).

На рисунке 1 приведены экспериментально полученные результаты в виде зависимости концентрации соли в камерах концентрирования от плотности тока для исследуемых мембранных пар, полученные в первые 10-15 часов работы ЭДК.

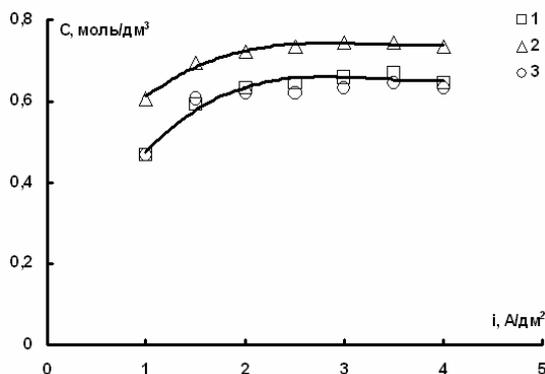


Рис. 1. Зависимость концентрации раствора в камерах концентрирования ЭДК от плотности тока для различных мембранных пар: 1 – *МФ-4СК//МА-40*, 2 – *МФ-4СК-2//МА-40*, 3 – *МФ-4СК-1//МА-40*. Концентрация раствора хлорида лития в ДМАА 0.14 моль/дм³

Как видно из рис. 1 зависимость концентрации рассола от плотности тока изменяется симбатно для всех исследованных мембранных пар и отличается лишь величиной предельно достижимой концентрации. Так в камере концентрирования ЭДК, содержащей гибридную органически-неорганическую мембрану *МФ-4СК – 2*, солесодержание рассола выше на 13-17% по сравнению с исходной мембраной *МФ-4СК* и гибридной мембраной *МФ-4СК – 1*.

Следуя [6], запишем уравнения для расчета потоков соли и органического растворителя ДМАА:

$$j_s = -P_s \Delta c + \eta \frac{i}{F} \quad (1)$$

$$j_{\text{ДМАА}} = P_{\text{ДМАА}} \Delta c + t_{\text{ДМАА}} \frac{i}{F} \quad (2)$$

где j_s и $j_{\text{ДМАА}}$ – соответственно потоки соли и ДМАА в камеры концентрирования; $P_s, P_{\text{ДМАА}}$ – диффузионная и осмотическая проницаемость мембранной пары в растворе ДМАА; $t_{\text{ДМАА}} = t_{\text{ДМАА}}^a + t_{\text{ДМАА}}^k$ – суммарное число переноса ДМАА через мембранную пару, $\eta = 1 - t_+^a - t_-^k$ – выход по току для переноса катионов (k) и анионов (a); Δc – разность концентраций соли в камерах концентрирования и обессоливания.

На рис.2 представлены зависимости потоков хлорида лития (а) и ДМАА (б) от плотности тока для исследуемых мембранных пар.

На рис. 2 а) аппроксимирующие линии не приведены, поскольку в указанном масштабе они практически сливаются.

Для определения транспортных характеристик мембранной пары уравнения (1) и (2) были линеаризованы делением на Δc и представлены в виде:

$$\frac{j_s}{\Delta c} = -P_s + \frac{\eta}{F} \frac{i}{\Delta c} \quad (3)$$

$$\frac{j_{\text{ДМАА}}}{\Delta c} = P_{\text{ДМАА}} + \frac{t_{\text{ДМАА}}}{F} \frac{i}{\Delta c} \quad (4)$$

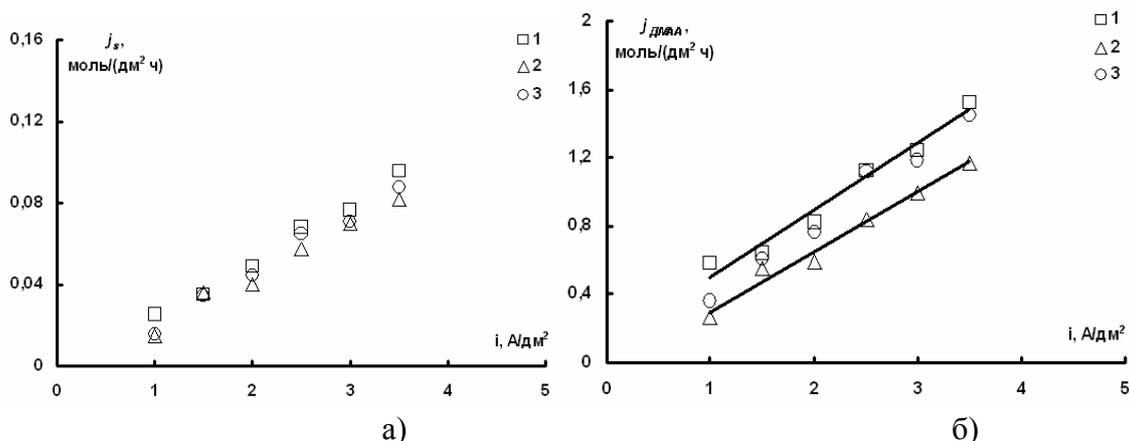


Рис. 2. Зависимость потоков LiCl (а) и ДМАА (б) в камеры концентрирования ЭДК от плотности тока для различных мембранных пар: 1 – МФ-4СК//МА-40, 2 – МФ-4СК-2//МА-40, 3 – МФ-4СК-1//МА-40. Концентрация раствора хлорида лития в ДМАА 0,14 моль/дм³. Точки – экспериментальные данные. Прямые – расчет по методу наименьших квадратов

В качестве иллюстрации (рис. 3) приведены линеаризованные зависимости потока соли (а) и растворителя (б) для исследуемых мембранных пар при концентрации исходного раствора 0,14 моль/дм³.

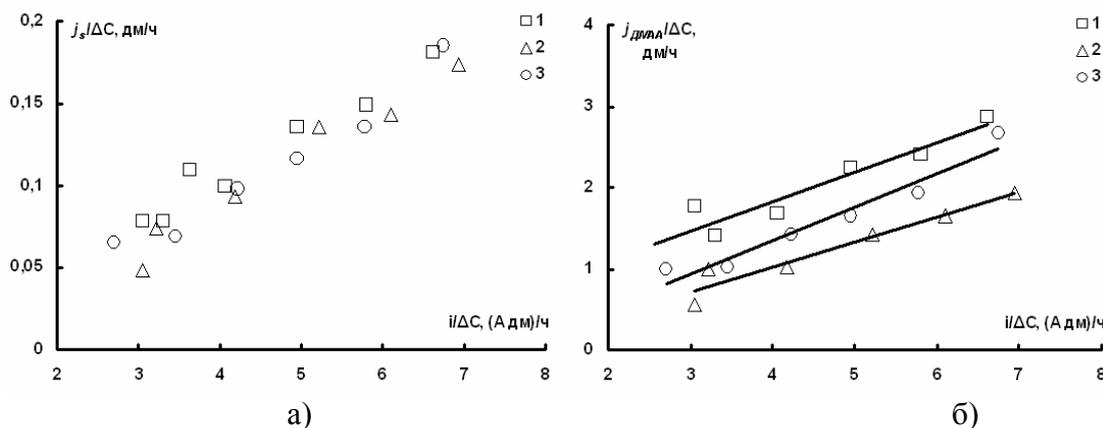


Рис. 3. Зависимость линеаризованных потоков LiCl (а) и ДМАА (б) в камеры концентрирования ЭДК от плотности тока для различных мембранных пар: 1 – МФ-4СК//МА-40, 2 – МФ-4СК-2//МА-40, 3 – МФ-4СК-1//МА-40. Точки – экспериментальные данные. Прямые – расчет по методу наименьших квадратов

Рассчитанные из линеаризованных зависимостей значения выхода по току, диффузионной и осмотической проницаемости и чисел переноса ДМАА для исследуемых мембранных пар представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для всех исследованных мембранных пар выходы по току имеют близкие значения. В тоже время число переноса растворителя для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 ниже на 20% по сравнению с мембранными парами МФ-4СК//МА-40 и МФ-4СК-1//МА-40. Это обусловлено более низким значением удельного содержания ДМАА и набухаемости мембраны МФ-4СК-2 по сравнению с остальными исследуемыми мембранами (табл. 1). Как видно из

таблицы 2, значения $P_{\text{ДМАА}}$ и P_s малы и, как показывают расчеты по модели (1) и (2) несущественно влияют на процесс концентрирования LiCl в ДМАА.

Таблица 2. Транспортные характеристики исследуемых мембранных пар, рассчитанные по модели электродиализного концентрирования в 0,14 моль/дм³ LiCl

Мембранная пара	η , %	$t_{\text{ДМАА}}$, моль ДМАА/Ф	$P_{\text{ДМАА}} \times 10^5$, м/с (м ³ /м ² с)	$P_s \times 10^7$, м/с (м ³ /м ² с)
МФ-4СК//МА-40	79	11.7	0.42	1.75
МФ-4СК-1//МА-40	74	11.8	1.67	8.19
МФ-4СК-2//МА-40	73	9.6	1.11	5.33

Ресурсные испытания ЭДК с различными мембранами показали, что после 20-30 часов работы мембраны МФ-4СК и МФ-4СК-1 постепенно ухудшали свои транспортные характеристики. В тоже время мембранная пара с гибридной органически-неорганической мембраной МФ-4СК-2, прошедшей дополнительную термообработку, сохраняла свои транспортные характеристики в течение всего времени испытаний ЭДК. Поэтому дальнейшие исследования процесса были проведены с использованием этой мембраны.

Значения выхода по току и чисел переноса ДМАА для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 при различной концентрации раствора LiCl представлены на рисунке 4 а, б.

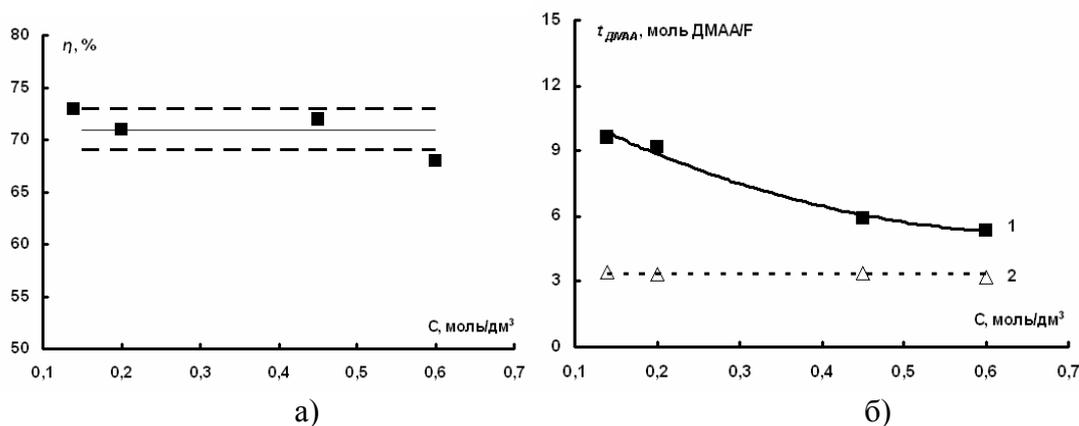


Рис. 4. Зависимость выходов по току (а) и суммарных чисел переноса ДМАА (б кривая 1) от концентрации исходного раствора LiCl для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40. Пунктиром (прямая 2) показано рассчитанное число переноса ДМАА в предположении, что растворитель переносится только в составе сольватных оболочек ионов

Значения выходов по току (рис. 4 а) практически не зависят от концентрации хлористого лития. Такая же закономерность была зафиксирована при концентрировании водных растворов электролитов [10]. Суммарное число переноса ДМАА мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 существенно зависит от концентрации раствора LiCl и увеличивается с его разбавлением (рис. 4 б кривая 1). Такой характер изменения $t_{\text{ДМАА}}$ от концентрации может быть объяснен тем, что через гибридную мембрану МФ-4СК-2 молекулы ДМАА переносятся не только в составе сольватной оболочки ионов лития, но и в виде электроосмотического потока свободного ДМАА. На этом же рисунке пунктиром показано значение чисел переноса ДМАА в составе сольватных оболочек LiCl ($t_{\text{ДМАА}} = h\eta$, где h - число сольватации соли [11]).

Поскольку числа сольватации LiCl в ДМАА не известны, то для расчета были использованы числа сольватации LiCl в его ближайшем гомологе диметилформамиде ($h = 4,7$). Разность между суммарными электроосмотическими числами переноса ($t_{\text{ДМАА}}$) и электроосмотическими числами переноса в составе сольватных оболочек ионов ($h\eta$) относится к электроосмотическому переносу свободного ДМАА. С учетом этого механизма переноса растворителя уравнение (2) для расчета переноса растворителя можно конкретизировать и записать в следующем виде:

$$j_{\text{ДМАА}} = P_{\text{ДМАА}}\Delta c + h\eta \frac{i}{F} + \beta_{\text{ДМАА}} \frac{i}{F} \quad (5)$$

Электроосмотический перенос свободного ДМАА при электродиализном концентрировании является нежелательным процессом, и не позволяет сконцентрировать LiCl в ДМАА до содержания выше 1,24 моль/дм³. Дальнейшее совершенствование мембран позволит снизить величину электроосмотического переноса растворителя.

Нетрудно рассчитать (рис. 5), что при $\beta_{\text{ДМАА}} = 0$ максимальная концентрация LiCl, достигаемая при электродиализном концентрировании, составит 2,30 моль/дм³ и превысит предел растворимости LiCl в ДМАА (1,41 моль/дм³).

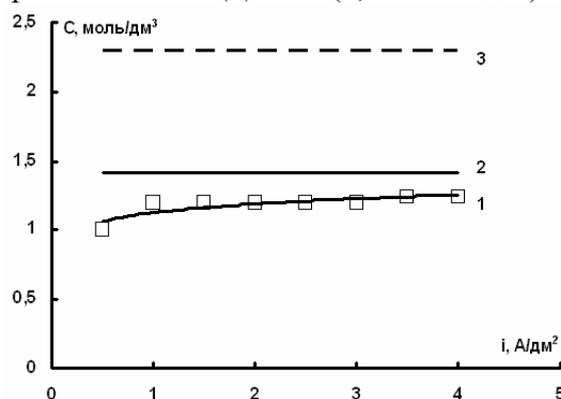


Рис. 5. Зависимость концентрации раствора в камере концентрирования ЭДК от плотности тока для мембранной пары МФ-4СК-2//МА-40 при исходной концентрации раствора LiCl в ДМАА 0,60 моль/дм³. 1 – экспериментальные данные; 2 – предельная растворимость LiCl в ДМАА; 3 – теоретически рассчитанная концентрация LiCl в ДМАА при условии $\beta_{\text{ДМАА}} = 0$

Таким образом, при условии $\beta_{\text{ДМАА}} = 0$ процесс кристаллизации LiCl можно осуществить без дополнительного термического доупаривания.

Список литературы

1. Певницкая М.В., Варенцов В.К., Гнусин Н.П. Электроионитное концентрирование водных растворов // Журн. прикл. химии. 1969. Т.42. №3. С.336-340.
2. Лейси Р.Е., Леб С. Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976. 372 с.

3. Гребенюк В.Д., Писарук В.И., Стрижак Н.П. Опреснение умягченной воды электродиализом с одновременным получением высококонцентрированного рассола // «Химия и технол. воды». 1980. Т.2. №2. С.36-38.
4. Гребенюк В.Д., Пономаренко Н.А., Лакота-Фабуляк Я.Г. Сравнительная характеристика мембран МА-40 и МА-41 в условиях предельного концентрирования растворов хлорида натрия электродиализом // Журн. прикл. химии. 1985. Т.58. №4. С.928-931.
5. Гребенюк В.Д., Вейсов Б.К., Чеботарева Р.Д., Брауде К.П., Нефедова Г.З. Электродиализное концентрирование имитата коллекторно-дренжных вод // Журн. прикл. химии. 1986. Т.59. №4. С.916-918.
6. Заболоцкий В.И., Шудренко А.А., Гнусин Н.П. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании растворов электролитов // «Электрохимия». 1988. Т.24. №6. С.744-750.
7. Рязов А.Н. Технология производства химических волокон. М.: Химия, 1980. 448 с.
8. Демин А.В. Электродиализное концентрирование хлорида лития из водно-органических растворов на основе N,N – диметилацетамида, Дис. канд. хим. наук. Краснодар. 2007. 210с.
9. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
10. Березина Н.П., Тимофеев С.В., Демина О.А., Озерин А.Н., Ребров А.В. Комплексное исследование электротранспортных и структурных свойств перфторированных мембран с различной влагоемкостью // «Электрохимия». 1992. Т.28. №7. С.1050-1058.
11. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.

Заболоцкий Виктор Иванович – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар, тел. 8-988-245-04-07

Протасов Кирилл Вадимович – аспирант, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет, Краснодар

Шарафан Михаил Владимирович – к.х.н., старший научный сотрудник НИИ «Мембран», Кубанский государственный университет

Zabolotsky Viktor I. – Doctor of chemical sciences, professor, head of physical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: vizab@chem.kubsu.ru

Protasov Kirill V. – PhD student, department of physical chemistry, Kuban State University., Krasnodar

Sharafan Mikhail V. – PhD, senior researcher SRI «Membranes», Kuban State University, Krasnodar, Russia

УДК 541.183

Извлечение ионов меди (II) и фенола в проточном растворе глауконитом Бондарского района Тамбовской области

Вигдорович В.И.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Акулов А.И.

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

Поступила в редакцию 29.08.2010 г.