



УДК 541.135.5

Математическая модель процесса коррекции рН умягченной воды электродиализом с биполярными ионообменными мембранами

Утин С.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 26.10.2015 г.

Разработана математическая модель, описывающая процесс коррекции рН умягченной воды карбонатного класса в двухкамерной электрохимической ячейке с биполярными и анионообменными мембранами. Использование в модели предельных соотношений (при $i > i_{пр}$) внешнедиффузионной кинетики позволяет осуществлять теоретический расчет эффективных чисел переноса анионов только на основании концентраций ионов, зарядовых чисел и коэффициентов диффузии ионов в растворе, без привлечения дополнительных данных о свойствах мембран и эмпирических коэффициентов.

Ключевые слова: электродиализ, математическая модель, биполярная мембрана, умягченная вода, карбонатные ионы, коррекция рН умягченной воды

Mathematical model of softened water pH correction process by electro dialysis with bipolar ion-exchange membranes

Utin S.V., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A.

Kuban State University, Krasnodar

The mathematical model describing of pH correction process of softened carbonate water in two-compartment electro dialysis cell with bipolar and anion-exchange membranes is developed. The approach on the base of out diffusion kinetic transport was used in model. This approach allows to calculate the theoretical effective anions transfer numbers on the basis of ions concentrations, charges of ions and it diffusion coefficients in solution without data about membrane properties and other empirical parameters.

Keywords: electro dialysis, mathematical model, bipolar membrane, softened water, carbonate ions, pH correction of softened water

Введение

Описание ионного переноса через мембраны в многокомпонентных растворах, таких как природные воды, представляет определенные трудности, обусловленные наличием большого числа компонентов и необходимостью учета химических реакций присутствующих в растворе ионов слабых электролитов с продуктами диссоциации молекул воды.

Известен ряд работ, посвященных описанию процесса электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов. В работе [1] при электродиализе гидрокарбонатного раствора установлена нелинейная зависимость потоков анионов

угольной кислоты от плотности тока, вызванная изменением рН раствора на межфазной границе у анионообменной мембраны при превышении предельного тока, когда в электромембранной системе начинается диссоциация воды. Снижение потоков слабых электролитов с увеличением плотности тока (барьерный эффект) было обнаружено также при электродиализе аминокислот [2-5]. Авторы [6] представили модель, описывающую транспорт гидрокарбонатных ионов через анионообменные мембраны в процессе электродиализа. Авторы выявили наличие конкурентного переноса одно и двухзарядных карбонатных ионов через мембрану, определив, что при одновременном присутствии в водном растворе ионов CO_3^{2-} и HCO_3^- двухзарядные ионы в гораздо меньшей степени проникают в фазу мембрану по сравнению с однозарядными ионами. По мнению авторов, причиной этого является кислотно-основные реакции, протекающие в анионообменной мембране в результате диссоциации молекул воды. В работе [7] предложена модель электродиализа многокомпонентных растворов, основанная на дифференциальных уравнениях материального баланса, кинетических уравнениях для расчета чисел переноса и термодинамических уравнениях ионных равновесий. При электродиализном обессоливании природных вод, содержащих анионы угольной кислоты, происходит подкисление дилуата и подщелачивание концентрата. Теоретическое объяснение этого феномена было дано в работе [8]. Авторы показали, что вследствие доннановского исключения протонов на межфазной границе раствор/анионообменная мембрана происходит депротонирование гидрокарбонатов и перенос анионов угольной кислоты в мембране осуществляется преимущественно в форме карбонатов. На другой межфазной границе протекает обратный процесс – протонирование карбонатов. Модель позволяла найти распределение концентраций, электрического потенциала и плотностей потоков всех компонентов в трехслойной системе, представляющую собой анионообменную мембрану и два прилегающих к ней диффузионных слоя.

Целью данной работы являлась разработка и верификация математической модели, описывающей закономерности транспорта ионов при коррекции рН умягченной воды в электродиализаторе с биполярными и анионообменными мембранами.

Эксперимент

Исследования проводились в электродиализной ячейке, мембранный пакет которой (рис. 1) содержал шесть проточных камер: две исследуемые камеры (1 – кислотная камера КК, 2 – щелочная камера ЩК), две буферные камеры (3 и 4) и две электродные камеры (5 и 6). Камеры были образованы гетерогенными биполярными мембранами МБ-3 и разработанными в [9] модифицированными асимметричными биполярными мембранами) и анионообменными мембранами МА-41 (производства ОАО «Щекиноазот», Россия). Для предотвращения влияния электродных реакций в камерах 5 и 6 они были отделены от исследуемых буферными камерами 3 и 4. Рабочая длина ячейки составляла 10 см, ширина – 3 см, межмембранное расстояние – 1 мм, между мембранами располагался турбулизирующий поток сепаратор толщиной 0.8-1 мм.

Исследования проводились в гальваностатическом режиме при одинаковой линейной скорости протока раствора через все камеры ячейки ($V=3$ см/с). Плотность тока, протекающего через электродиализную ячейку, менялась в диапазоне от 0.5 до 10.0 мА/см². Концентрации карбонатного, гидрокарбонатного иона и угольной

кислоты в анализируемых растворах определялись кислотно-основным титрованием с потенциометрической индикацией точки эквивалентности, концентрация хлорид-ионов и сульфат-ионов определялась методом жидкостной хроматографии. Компонентный состав обрабатываемой умягченной воды с pH=8 представлен в таблице 1.

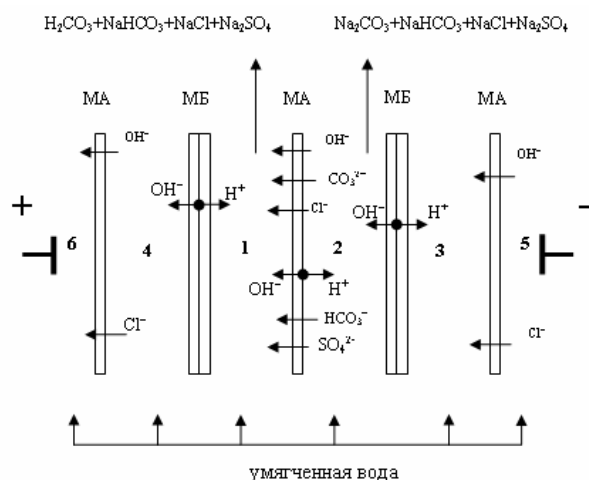


Рис. 1. Схема потоков ионов в камерах электродиализной ячейки в процессе коррекции pH умягченной воды

Таблица 1 Компонентный состав умягченной воды карбонатного класса

Исходные компоненты в умягченной воде	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
Концентрация, мг/л	55	261	7	80	168

Математическая модель коррекции pH умягченной воды в электродиализаторе с биполярными и анионообменными мембранами

В присутствии гидрокарбонатных ионов в исходном растворе их взаимодействие с ионами гидроксила и водорода, образующимися в биполярной мембране, описывается реакциями:



Таким образом, при генерации ионов водорода и гидроксила в биполярной мембране в кислотной камере с уменьшением pH образуется углекислота, в щелочной камере с ростом pH — карбонат натрия. В умягченной воде наряду с ионами гидрокарбоната дополнительно содержатся сульфат-ионы, присутствие различных форм которых также зависит от pH раствора. При pH < 4 в умягченной воде наряду с сульфат-ионами (SO₄²⁻) присутствуют также ионы гидросульфата (HSO₄⁻). В этом случае расчет концентраций осуществляется на основе реакции диссоциации серной кислоты по двум ступеням:





Пусть через электромембранную систему, представляющую собой двухкамерную элементарную ячейку (рис. 1) перпендикулярно поверхности мембран протекает постоянный электрический ток плотности i . Исследуемая умягченная вода содержит 9 различных компонентов j , где j_0 соответствует H_2CO_3 , $j_1 - \text{HCO}_3^-$, $j_2 - \text{CO}_3^{2-}$, $j_3 - \text{OH}^-$, $j_4 - \text{H}^+$; $j_5 - \text{Na}^+$; $j_6 - \text{Cl}^-$, $j_7 - \text{SO}_4^{2-}$, $j_8 - \text{HSO}_4^-$. Введем обозначения: c_j ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) – концентрация j -го компонента в смеси растворов, моль/см³, v_j ($j=0, 1, 2, 3, 4, 5$) – скорость образования молекул веществ, моль/с, W – объемная скорость течения раствора через каждую камеру, см³/с, v_0 – линейная скорость течения раствора через каждую камеру, см/с (рассчитывалась по формуле: $v_0 = \frac{W}{a \cdot h \cdot g}$, где $a=3$ см, $h=0,1$ см, g (порозность канала). Величина g

рассчитывается как отношение объема камеры не занятого спейсером к полному объему камеры, для указанного спейсера $g = 0,9$. Обозначим S_0 – площадь поперечного сечения камеры, см², S_m – площадь мембраны, см², $p = \frac{S_m}{S_0 v_0}$ –

параметр, учитывающий конструкционные и гидродинамические характеристики электродиализной ячейки, с/см, F – постоянная Фарадея, Кл/моль, $c_j^{(0)}$ – концентрации j -го компонента на входе в исследуемые камеры электродиализной ячейки, $c_j^{(1)}$ и $c_j^{(2)}$ – концентрации j -го компонента на выходе из кислотной и щелочной камер соответственно. Числа переноса через биполярную мембрану T_j^{AK} принимались равными 1. Числа переноса продуктов диссоциации молекул воды через анионообменные мембраны T_j^{A} принимались равными экспериментальным, которые были получены в [10] при соответствующих значениях рН и плотности тока. При известном T_{OH} числа переноса остальных противоионов через анионообменную мембрану рассчитывались на основании теоретического подхода, развитого в работе [11]. Следуя [11] и используя предположение об идеальной селективности ионообменной мембраны, запишем выражение для расчета предельного тока:

$$i_{np} = F \sum_{j=1}^6 j_{j,np} \quad (5)$$

где

$$j_{j,np} = \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j \quad (6)$$

поток ионов j -го сорта через ионообменную мембрану при $i=i_{np}$, моль/см²*с, δ – толщина диффузионного слоя, см, z_i – заряд иона j -го сорта, z_A – заряд коиона, D_j – коэффициент диффузии иона j -го сорта в растворе, см²/с, c_j – концентрация иона j -го сорта в растворе. Для эффективных чисел переноса соответствующих ионов при токах равных или выше предельного получаем:

$$T_{j,np} = \frac{j_{j,np}}{\sum_{j=1}^6 j_{j,np}} = \frac{\left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j}{\sum_{j=1}^6 \left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j} \quad (7)$$

В условиях достаточно низкой концентрации ионов в умягченной воде переносом коионов через анионообменную мембрану можно пренебречь. В таком

случае сумма чисел переноса анионов через анионообменную мембрану равна единице:

$$T_{Cl^-}^A + T_{HCO_3^-}^A + T_{CO_3^{2-}}^A + T_{OH^-}^A + T_{SO_4^{2-}}^A + T_{HSO_4^-}^A = 1 \quad (8)$$

Подход, первоначально использованный для расчета процессов с внешнедиффузионным характером кинетики [11], применим и в случае коррекции рН умягченной воды. Заключение о возможности использования уравнений (5-7) сделано на основании того, что концентрация электролитов в природных водах мала ($C \approx 0,01M$), а плотности токов, используемых при электродиализной коррекции рН умягченной воды близки или превышают предельный диффузионный ток.

С использованием уравнений химических реакций (1) и (2), описывающих равновесие различных ионных форм угольной кислоты, реакций (3) и (4), описывающих диссоциацию серной кислоты, а также уравнение диссоциации молекул воды



введем уравнения для констант термодинамического равновесия соответствующих реакций:

$$c_4^{(1)} c_1^{(1)} - k_1 c_0^{(1)} = 0, \quad (10)$$

$$c_4^{(1)} c_2^{(1)} - k_2 c_1^{(1)} = 0, \quad (11)$$

$$c_4^{(1)} c_8^{(1)} - k_3 c_7^{(1)} = 0, \quad (12)$$

$$c_4^{(1)} c_3^{(1)} - k_w = 0 \quad (13)$$

где $k_1=4.5 \cdot 10^{-7}$, $k_2=4.8 \cdot 10^{-11}$, $k_3=1.15 \cdot 10^{-2}$, $k_w=1 \cdot 10^{-14}$.

Принимая во внимание условие локальной электронейтральности в растворе

$$c_1^{(1,2)} + 2c_2^{(1,2)} + c_3^{(1,2)} + c_6^{(1,2)} + c_7^{(1,2)} + 2c_8^{(1,2)} - c_4^{(1,2)} - c_5^{(1,2)} = 0 \quad (14)$$

и условие равенства суммарной молярной концентрации всех форм угольной кислоты на входе и выходе исследуемых камер

$$\Sigma C^{(0)} - c_0^{(1)} - c_1^{(1,2)} - c_2^{(1,2)} + (\pm T_1^A \pm \frac{T_2^A}{2}) \frac{i}{F} p = 0, \quad (15)$$

(здесь знак «+» соответствует кислотной камере, знак «-» соответствует щелочной камере), уравнения материального баланса для каждого компонента в кислотной камере и щелочной камерах (1,2) имеют следующий вид:

$$c_0^{(0)} + \frac{\gamma_0}{W} - c_0^{(1)} = 0 \quad (16)$$

$$c_1^{(0)} + \frac{\gamma_1}{W} - c_1^{(1,2)} \pm T_1^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (17)$$

$$c_2^{(0)} + \frac{\gamma_2}{W} - c_2^{(1,2)} \pm \frac{T_2^A}{2} \frac{i}{F} p = 0 \quad (18)$$

$$c_3^{(0)} + \frac{\gamma_3}{W} - c_3^{(1,2)} + (T_{OH^-}^{BPM} \pm T_3^A) \frac{i}{F} p = 0 \quad (19)$$

$$c_4^{(0)} + \frac{\gamma_4}{W} - c_4^{(1,2)} + (T_{H^+}^{BPM} \mp T_4^A) \frac{i}{F} p = 0 \quad (20)$$

$$c_5^{(0)} - c_5^{(1,2)} \mp T_5^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (21)$$

$$c_6^{(0)} - c_6^{(1,2)} \pm T_6^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (22)$$

$$c_7^{(0)} + \frac{\gamma_5}{W} - c_7^{(1,2)} \pm T_7^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (23)$$

$$c_8^{(0)} + \frac{\gamma_5}{W} - c_8^{(1,2)} \pm T_8^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (24)$$

В уравнениях 17-24 знак «±» сверху относится к кислотной камере, снизу к щелочной. Числа переноса через биполярную мембрану $T_{OH^-}^{BPM}$ принимались равными 1 в случае щелочной камеры и 0 для кислотной камеры, числа переноса $T_{H^+}^{BPM} = 1$ для кислотной камеры и 0 для щелочной. Уравнения решались модифицированным методом Ньютона.

Обсуждение результатов

Сравнение экспериментальных значений концентраций ионов на выходе из щелочной и кислотной камер электродиализной ячейки с величинами, рассчитанными по предложенной модели, показало хорошее согласие. Причем убыль концентрации хлорид-ионов (рис. 2а) и сульфат-ионов (рис. 2б), не участвующих в химических реакциях с продуктами диссоциации молекул воды, в щелочной камере точно равна ее приросту в кислотной при одинаковой скорости протока раствора через исследуемые камеры.

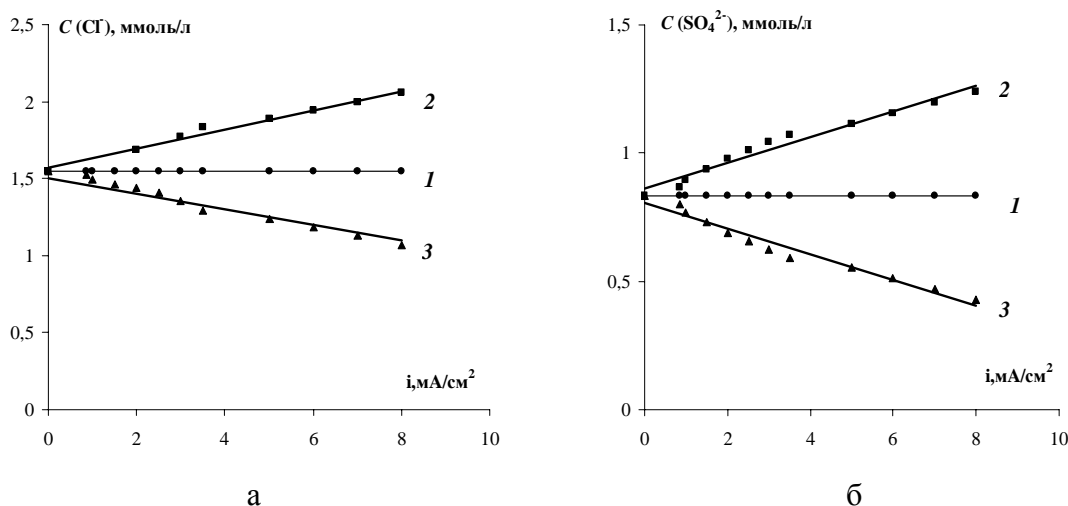


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов от плотности тока: хлорид-ионов в кислотной камере 2 и щелочной камере 3 (а), концентрация сульфат-ионов в кислотной камере 2 и щелочной камере 3 (б); 1 – исходная концентрация ионов. Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – значения, рассчитанные по модели

Зависимости концентраций карбонатных и гидрокарбонатных ионов на выходе из кислотной и щелочной камер от плотности тока имеют более сложный вид. Если не учитывать электромиграционный перенос анионов гидрокарбонатов и карбонатов через анионообменную мембрану, то изменение концентрации гидрокарбонатов в щелочной камере было бы обусловлено только химической реакцией 1. При этом убыль концентрации гидрокарбонатных ионов с ростом плотности тока (при одинаковой скорости протока раствора через щелочную и кислотную камеры) совпадала бы с приростом концентрации карбонат-ионов. Поскольку в реальности гидрокарбонатные и карбонатные анионы через анионообменную мембрану переносятся в количестве, пропорциональном их

концентрации, коэффициенту диффузии и заряду (точнее z_i/z_A , уравнение б), электромиграционные потоки их различны. При малых плотностях тока доминирующим является электромиграционный перенос гидрокарбонатных анионов, а с увеличением плотности тока потоки карбонатных и гидрокарбонатных анионов сближаются. Это приводит к дисбалансу изменения концентраций указанных анионов в щелочной камере (рис. 3а). По этой же причине наблюдается дисбаланс изменения концентраций гидрокарбонатных ионов и образующейся по реакции 2 угольной кислоты в кислотной камере (рис. 3б), а также концентраций гидрокарбонатов в щелочной (рис. 3а, кривая 1) и кислотной камерах (рис. 3б, кривая 1).

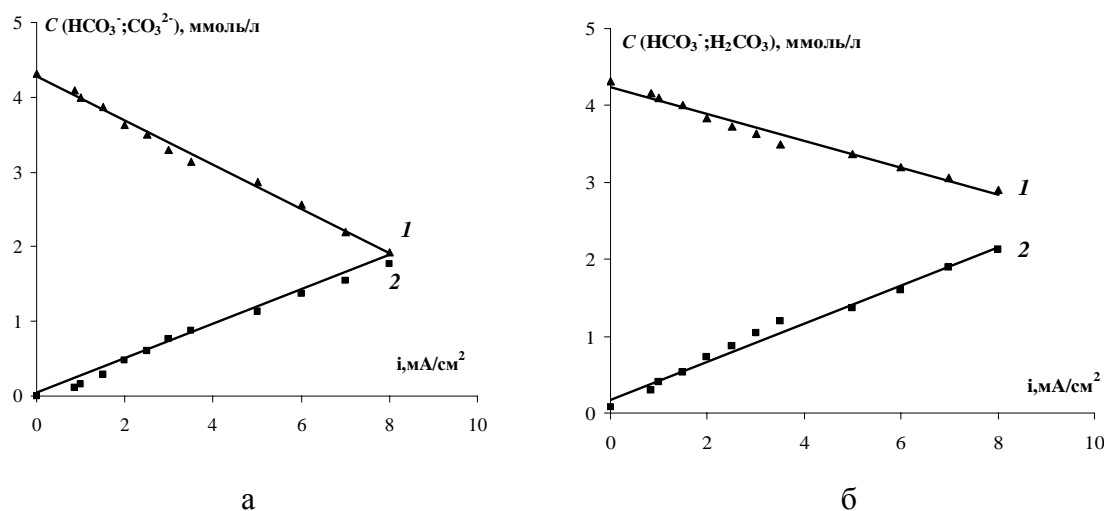


Рис. 3. Зависимость концентраций ионов в умягченной воде от плотности тока: гидрокарбонат- (1) и карбонат-ионы (2) в щелочной камере (а); гидрокарбонат-ионы (1) и угольная кислота (2) в кислотной камере (б)

Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – значения, рассчитанные по модели

Анализ зависимостей концентраций различных ионных форм угольной кислоты на выходе из исследуемых камер электродиализатора (рис. 3) и pH раствора (рис. 4) от плотности тока показывает, что экспериментальные данные по коррекции pH умягченной воды удовлетворительно описываются предложенной моделью.

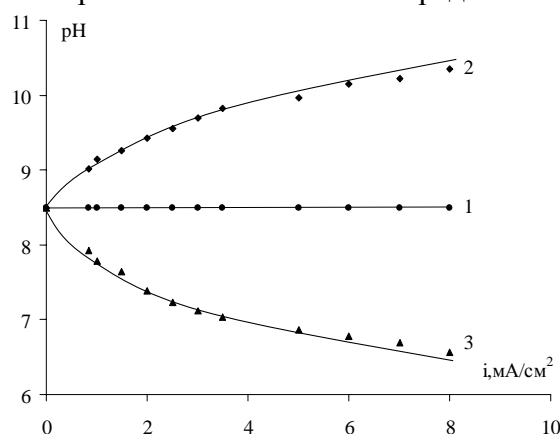


Рис. 4. Зависимость pH на выходе из щелочной (2) и кислотной (3) камер, образованных биполярной мембраной МБ-3 и анионообменной мембраной МА-41, и исходного значения pH раствора (1) от плотности тока в процессе коррекции pH умягченной воды.

Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – расчет по модели.

Сравнение выходов по току по ионам водорода и гидроксила (рис. 5) в камерах электродиализной ячейки с биполярными мембранами и модифицированными асимметричными биполярными мембранами в процессе электродиализной корректировки разбавленного раствора показывает, что при высоких плотностях тока (3 mA/cm^2 и выше) значения выходов по току по H^+ / OH^- ионам водорода и гидроксила для асимметричной биполярной мембраны, модифицированной фосфорилированным полимером [9] близки к значениям выходов по току для лучшей российской промышленной гетерогенной биполярной мембраны МБ-3. Этот факт свидетельствует о том, что модифицированные асимметричные биполярные мембраны при коррекции рН разбавленных растворов при плотностях тока, характерных для реальных условий эксплуатации электродиализаторов, ведут себя как классические биполярные мембраны, доминирующей функцией которых является генерация H^+ и OH^- ионов.

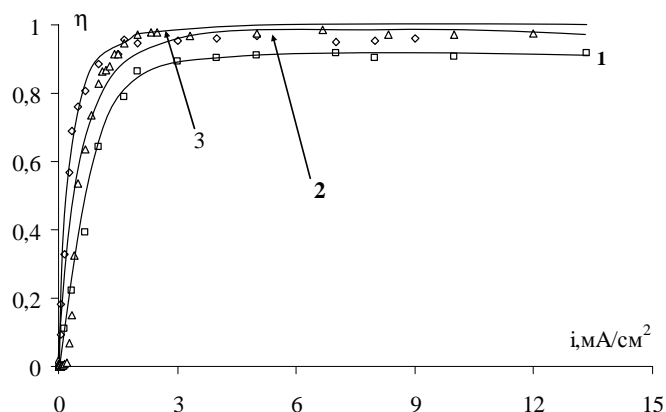


Рис. 5. Зависимость выходов по току по H^+ и OH^- ионам от плотности тока для каналов, образованных анионообменной мембраной МА-41 и различными модифицированными асимметричными биполярными мембранами:

1 – асимметричная биполярная мембрана, модифицированная карбоксилированным сверхразветвленным полимером, 2 – асимметричная биполярная мембрана, модифицированная фосфорилированным сверхразветвленным полимером, 3 – промышленная биполярная мембрана МБ-3 производства «Щекиноазот» (Россия).

Заключение

Установлены общие закономерности процесса электродиализной коррекции рН умягченных вод гидрокарбонатного класса в электромембранных системах с биполярными (асимметричными биполярными) и анионообменными мембранами. Показана необходимость учета как особенностей электромиграционного переноса ионов сильных и слабых электролитов, так и химические реакции анионов угольной кислоты с продуктами диссоциации молекул воды.

Предложена и верифицирована математическая модель электромембранной корректировки рН умягченной воды карбонатного класса, включающая в себя уравнения внешнедиффузионной кинетики. Использование указанного подхода позволяет рассчитывать эффективные числа переноса ионов только на основании коэффициентов диффузии, зарядовых чисел и концентраций ионов электролита в растворе без привлечения дополнительных данных о свойствах мембран.

Эффективность электродиализной корректировки рН умягченной природной воды карбонатного класса с применением модифицированных асимметричных

биполярных мембран сравнима с эффективностью этого процесса при использовании промышленных биполярных мембран МБ-3.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда проект №14-13-00882 и Российского Фонда Фундаментальных Исследований проект № 14-08-31528 мол_а (математическая модель и сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по модели).

Список литературы

1. Елисеева Т.В., Шапошник В.А. // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 8. С. 1022-1025.
2. Заболоцкий В.И., Гнусин, Н.П., Ельникова Л.Ф., Бледных В.М. // *Журн. прикл. химии*. 1986. Т. 59. № 1. С. 140-144.
3. Шапошник В.А., Селеменев В.Ф., Терентьева Н.П., Орос Г.Ю. // *Журн. прикл. химии*. 1988. Т. 61. № 5. С. 1185-1189.
4. Shaposhnik V. A. Eliseeva T.V // *J. Membr. Sci.* 1999. Vol. 161. pp. 223.
5. Васильева В.И., Елисеева Т.В. // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 1. С. 35-40.
6. Lounis A., Gavach C. // *J. Membr. Sci.* 1990. Vol. 54. pp. 63.
7. Сенник Ю.В. Дисс. канд. хим. наук. Краснодар. 2005. 108 с.
8. Nikonenko V., Lebedev K., Manzanares J., Pourcelly G. // *Electrochimica Acta*. 2003. Vol. 48. pp. 3639.
9. Zabolotsky V.I., Utin S.V., Bepalov A.V., Strelkov V.D. // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 494. pp. 188.
10. Заболоцкий В.И. и др. // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. № 3. С. 343-348.
11. Лебедев К.А., Никоненко Н.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П. // *Электрохимия*. 1986. Т. 22. № 5. С. 638-643.

References

1. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., *Elektrohimija*, 2000, Vol. 36, No 8, pp. 1022-1025.
2. Zabolockij V.I. Gnusin, N.P., El'nikova L.F., Blednyh V.M., *Zhurn. prikl. himii*, 1986, Vol. 59, No 1, pp. 140-144.
3. Shaposhnik V.A., Selemenев V.F., Terent'eva N.P., Oros G.Yu., *Zhurn. prikl. himii*, 1988, Vol. 61, No 5, pp. 1185-1189.
4. Shaposhnik V. A. Eliseeva T.V., *J. Membr. Sci.*, 1999, Vol. 161, No 1, pp. 223.
5. Vasil'eva V.I., Eliseeva T.V., *Eelektrohimija*, 2000, Vol. 36, No 1, pp. 35-40.
6. Lounis A., Gavach C., *J. Membr. Sci.*, 1990, Vol. 54, pp. 63.
7. Senik Ju.V. Diss. kand. him. nauk. Krasnodar, 2005, 108 p.
8. Nikonenko V., Lebedev K., Manzanares J., Pourcelly G., *Electrochimica Acta*, 2003, Vol. 48, pp. 3639.
9. Zabolockij V.I., Utin S. V., Bepalov A.V., Strelkov V.D., *J. Membr. Sci.*, 2015, Vol. 494, pp. 188.
10. Zabolockij V.I. et al., *Eelektrohimija*, 2011, vol. 47, no. 3, pp. 343-348.
11. Lebedev K.A., Nikonenko N.V., Zabolockij V.I., Gnusin N.P., *Eelektrohimija*, 1986, Vol. 22, No 5, pp. 638-643.

Утин Станислав Викторович - младший научный сотрудник, Кубанский государственный университет, Краснодар

Заболоцкий Виктор Иванович - профессор, зав. кафедрой физ. химии, Кубанский государственный университет, Краснодар;

Лебедев Константин Андреевич – профессор кафедры прикладной математики, Кубанский государственный университет, Краснодар;

Utin Stanislav V. - junior researcher, Kuban State University, Krasnodar, e-mail: utinstanislav@mail.ru

Zabolotsky Victor I. - professor, chief of physical chemistry department, Kuban State University, Krasnodar

Lebedev Konstantin A. – professor, applied mathematic department, Kuban State University, Krasnodar