



УДК 541.13: 541.183.12

## Числа переноса ионов при электродиализе в интенсивных режимах тока

Брыкова А.И.<sup>1</sup>, Шапошник В.А.<sup>1</sup>, Бадесса Т.С.<sup>2</sup><sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж<sup>2</sup> Department of Chemistry, College of Natural Science, Arba Minch University, Arba Minch, Ethiopia

Поступила в редакцию 6.08.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/620>

Числа переноса ионов в ионообменных мембранах являются важнейшими их паспортными характеристиками, так как определяют эффективность электродиализа. Известны методы их измерения при плотности тока ниже предельных диффузионных. В настоящей работе предлагается метод измерения чисел переноса ионов в мембране при плотностях тока выше предельных диффузионных. Он позволяет измерять числа переноса исследуемого электролита, числа переноса ионов, образующихся при необратимой диссоциации молекул воды и числа переноса коионов. Основу метода представляет несимметричная поляризация катионообменной и анионообменной мембраны, достигаемая значительной разностью концентраций в смежных секциях обессоливания. В этом случае на катионообменной мембране превышает предельная плотность тока, а на анионообменной мембране не достигается, и мы получили возможность измерения чисел переноса ионов образующихся при необратимой диссоциации воды. В работе приведены результаты измерений чисел переноса противоионов в катионообменной мембране исследуемых электролитов, числа переноса водородных ионов, возникающих при необратимой диссоциации молекул воды, и дана оценка чисел переноса коионов.

**Ключевые слова:** ионообменная мембрана, числа переноса, протиоионы, коионы, необратимая диссоциация.

## Transport number of ions during electro dialysis during intensive current regime

Brykova A.I.<sup>1</sup>, Shaposhnik V.A.<sup>1</sup>, Badessa T.S.<sup>2</sup><sup>1</sup> FGBOU VO «Voronezh State University», Voronezh<sup>2</sup> Department of Chemistry, College of Natural Science, Arba Minch University, Arba Minch, Ethiopia

Transport numbers of ions across ion-exchange membranes are the main characteristics of the passport, as they determine the efficiency of electro dialysis. Methods are known for measuring them at below the diffusion limiting current density. Transport numbers values are determined by the express method of the membrane potential of the Nernst. Analytical method Hittorf requires more time but gives the possibility to obtain more accurate results. Both methods can not be used to measure the transport numbers at current densities above the limit. In the present work a method is proposed for measuring the transport numbers of ions in the membrane when intensive regime of electro dialysis. It allows to measure the transport numbers of the electrolyte under study, the number of ion transport generated by irreversible dissociation of water molecules and the number of co-ion transport. The basis of the method is the asymmetric polarization of the cation exchange membrane and anion exchange membrane, achieved by a significant difference in concentrations in adjacent sections of desalination. In this case, the maximum current density is exceeded on the cation exchange membrane, and on the anion exchange membrane is not achieved, and we were able to measure the transport numbers of ions formed during irreversible water dissociation. Measurement of counter-ion transport numbers allowed to establish their exponentially decreasing dependence on the current density. The de-

pendence of the transport numbers of counter-ions on the value of their charge is established. The maximum numbers of counter-ion transfer were obtained for single-charge ions, the minimum for three-charge ions. The method allowed us to establish exponentially increasing the type of saturation curve dependence of the hydrogen ion transport numbers through the cation exchange membrane as a function of current density. Since the sum of the numbers of transfer through the membrane is equal to one, it made it possible to estimate the numbers of transfer of coions. The exponential increase of the coions transport numbers with increasing current density is shown.

**Keywords:** ion exchange membrane, transport number, counter ions, co-ions, irreversible dissociation.

## Введение

Электродиализ с ионообменными мембранами широко используется для опреснения подземных маломинерализованных вод, получения ультрачистой воды для микроэлектроники, в реакциях электрохимического синтеза, для получения кислот и оснований из их солей, при производстве хлора. Эффективность электродиализа в первую очередь зависит от селективности ионообменных мембран, количественно характеризуемой числами переноса ионов [1]. Понятия чисел переноса было впервые введено для ионов в растворе В. Гитторфом в середине XIX века, а затем им же для мембран в 1902 г. [2]. Гитторф применял аналитический метод измерения чисел переноса. Кроме аналитического метода применяется метод, основанный на измерении мембранного потенциала. Он основан на теории, созданной В. Нернстом [3]. Как аналитический метод, так и метод мембранного потенциала применимы только для плотностей тока ниже предельных диффузионных.

Современный электродиализ, особенно электродеионизация для получения ультрачистой воды, использует интенсивные режимы, при которых предельные плотности тока превышаются не только на границе ионообменных мембран и раствора, но на границах растворов и гранул ионообменника, а также в области контактов эквиполярных и гетерополярных гранул. Анализ литературы позволяет сделать вывод, что удовлетворительного комплексного метода измерения чисел переноса для плотностей тока выше предельного диффузионного не существует. В работе [4] метод несимметричной поляризации был применен для измерения чисел переноса водородных и гидроксильных ионов, образующихся при необратимой молекул воды на межфазных границах и показано, что в большинстве случаев потоки гидроксильных ионов превышают потоки водородных ионов. Ранее был сделан даже вывод о том, что на границе катионообменной мембраны и раствора не происходит генерация водородных ионов [5]. Настоящая работа ставит задачу разработать комплексный метод, который бы позволил измерять числа переноса противоионов, ионов, образующихся при необратимой диссоциации воды, и коионов.

## Эксперимент

Рисунок 1 содержит схему установки для комплексного измерения чисел переноса. Она состоит из семисекционного электродиализатора, изготовленного из органического стекла. Секции разделены чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами. Растворы подаются непрерывно снизу вверх. Анод аппарата изготовлен из платины, катод из титана. Источником постоянного тока являлся выпрямитель АИП, позволявший работать в гальваностатическом режиме. Сила тока измерялась амперметром М-104, напряжение высокоомным вольтметром В7-15.

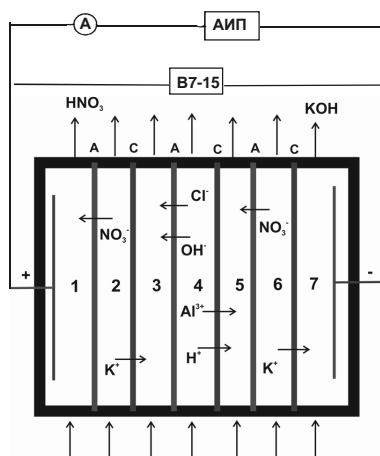


Рис. 1. Схема установки для комплексного измерения чисел переноса. А – анионообменные, С – катионообменные мембраны. 1 -7 – номера секций.

Исследуемый 0.01 М раствор подавали в секцию обессоливания 4 электро-диализатора. Нами были исследованы растворы хлоридов натрия, кальция и алюминия, имеющие разные величины зарядов катионов. При плотностях тока ниже предельных диффузионных перенос через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5, осуществлялся только противоионами электролита (на схеме показан катион алюминия).

Понятие предельного диффузионного тока было впервые введено в электродной электрохимии при исследовании перенапряжения диффузии на границе металлического электрода и раствора [6]. В мембранной электрохимии понятие предельного диффузионного тока имеет свои особенности, потому что мембрана проницаема для транспорта ионов в отличие от металлического электрода. Впервые как общность, так и отличия понятий предельного диффузионного тока на электродах и мембранах обнаружили Пирс А.М. [7], Крессман Т.Р.Е и Тай Ф.Л.[8].

Предельный ток на границе ионообменной мембраны и раствора  $i_{lim}$  является функцией концентрации электролита  $C_o$

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_o}{(\bar{t}_i - t_i) \delta}, \quad (1)$$

где  $z_i$  - число зарядов иона,  $F$  - число Фарадея,  $D_i$  - коэффициент диффузии электролита,  $\bar{t}_i$  - число переноса противоиона в мембране,  $t_i$  - число переноса в растворе,  $\delta$  - толщина диффузионного пограничного слоя. При превышении предельного тока на границе мембрана-раствор один из продуктов диссоциации воды (водородные ионы) необратимо мигрировал в раствор секции 5 через избирательную для него катионообменную мембрану. Важной особенностью метода являлось пропускание через все секции кроме секции 4, другого электролита (нитрата калия), причем через секцию 6 пропускался раствор в 50 раз более высокой концентрации, чем через секцию 4. Так как предельный диффузионный ток пропорционален концентрации, то на катионообменной мембране, разделяющей секции 4 и 5, он превышался при всех выбранных нами величинах плотностей тока, а на анионообменной мембране, разделяющей секции 5 и 6, он не достигался. Это обеспечивало отсутствие нейтрализации водородных ионов гидроксильными ионами, которые могли бы образоваться при равных концентрациях в секциях 4 и 6.

В вытекающем из секции 4 растворе определяли содержание ионов натрия и кальция методом пламенной фотометрии, алюминия методом абсорбционной фотометрии, используя алюминон для окрашивания раствора.

### Числа переноса противоионов

Были проведены эксперименты с растворами хлоридов натрия, кальция и алюминия, по результатам которых были рассчитаны числа переноса противоионов, используя уравнение

$$\bar{t}_+ = \frac{C_i F v l}{i h} \quad (2)$$

где  $v$  - линейная скорость подачи раствора,  $l$  - межмембранное расстояние,  $h$  - длина пути протекания раствора в секции. Результаты измерений представлены на рис. 2.

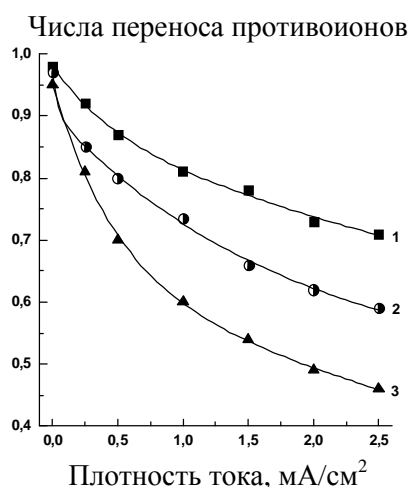


Рис. 2. Зависимость чисел переноса противоионов натрия (1), кальция (2) и алюминия (3) от плотности тока при электродиализе 0.01 М растворов.

Как показывает приводимый рисунок, числа переноса противоионов экспоненциально убывают с увеличением плотности тока. Во всем интервале плотностей тока максимальные величины имели числа переноса однозарядных катионов натрия, минимальные трёхзарядных ионов алюминия.

Число переноса в растворе, содержащем несколько ионов, является отношением [9]

$$t_i = \frac{|z_i| C_i F u_i}{\sum_i (|z_i| C_i F u_i)} \quad (3)$$

где  $u_i$  - электрическая подвижность иона. Согласно уравнению (3) число переноса трехзарядного катиона алюминия должно быть максимальным, в то время как проведенный нами эксперимент показывал противоположный результат. Причиной высоких чисел переноса однозарядных ионов является то, что вероятность флуктуации, обеспечивающей отрыв однозарядного иона от фиксированного иона проходит в одну стадию велик, в то время как для отрыва многозарядного иона требуется стадийный процесс равен произведению вероятностей, и поэтому мал [10]. Результатом являются малые подвижности многозарядных ионов и их малые числа переноса.

### Числа переноса водородных ионов

По результатам потенциометрического анализа концентрации водородных ионов в растворах, вытекающих из раствора секции 5, и по уравнению (2) были рассчитаны числа переноса водородных ионов, мигрирующим через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5 при плотностях тока выше предельного диффузионного. Результаты измерения показаны на рис. 3.

Числа переноса водородных ионов

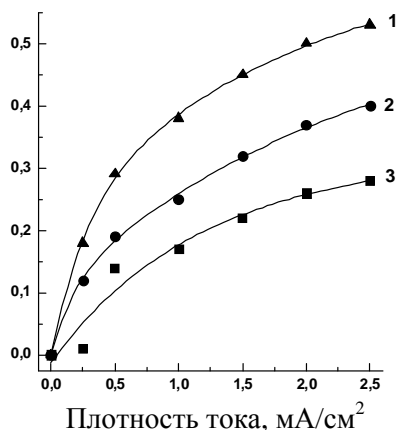


Рис. 3. Зависимость чисел переноса водородных ионов через катионообменную мембрану при плотностях тока выше предельных диффузионных при электролизе растворов хлоридов натрия (1), кальция (2) и алюминия (3) от плотности тока.

Зависимости чисел переноса водородных ионов, генерирующихся на межфазной границе катионообменной мембраны и раствора, имеют вид экспоненциальных функций вида

$$\bar{t}_H = 1 - \exp(-ki). \quad (4)$$

В отличие от металлических электродов ионообменные мембраны проницаемы для ионов и при превышении предельного диффузионного тока на их поверхности начинается процесс необратимой диссоциации, который приводит к миграции одного из её продуктов – водородных ионов – через катионообменную мембрану [11]. Вакансии, образовавшиеся на поверхности мембраны после электромиграции водородных ионов к катоду и гидроксильных ионов к аноду, могут привести к обезвоживанию поверхности мембраны и прекращению процессов переноса ионов. Для предотвращения обезвоживания диффузия доставляет молекулы воды из растворов электролитов. Чем больше величина энергий гидратации ионов, тем молекулы воды сильнее удерживаются силами электростатического взаимодействия, и процесс необратимой диссоциации замедляется [12]. Поэтому числа переноса водородных ионов максимальны для ионов с наименьшей энергией гидратации, которые слабо удерживают молекулы воды в гидратной оболочке в сравнении с многозарядными ионами.

### Числа переноса коионов

Сумма потоки ионов через катионообменную мембрану при плотностях тока выше предельных диффузионных является суммой потоков противоионов исследуе-

мого электролита, потока водородных ионов, генерируемых при необратимой диссоциации молекул воды на межфазной поверхности мембраны и коионов, мигрирующих из секции 5 вследствие неидеальной селективности мембраны

$$\sum_i \bar{J}_i = \bar{J}_+ + \bar{J}_H - \bar{J}_- \quad (5)$$

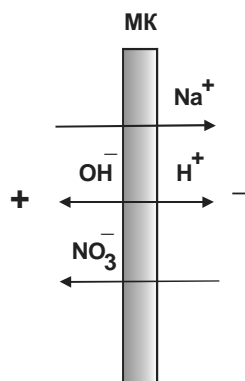


Рис. 4. Поток ионов через катионообменную мембрану. Верхний поток противоионов, в середине поток водородных ионов, внизу поток коионов.

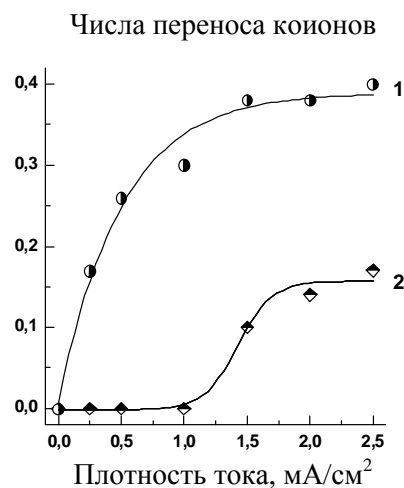


Рис. 5. Зависимость чисел переноса нитратных ионов через катионообменную мембрану как функцию плотности тока при электродиализе хлоридов натрия (1) и алюминия (2).

Так как потоки ионов пропорциональны числам переноса, а сумма чисел переноса равна 1, то получаем уравнение

$$\bar{t}_+ + \bar{t}_H - \bar{t}_- = 1, \quad (6)$$

которое позволяет рассчитать поток коионов. Рис. 5 показывает числа переноса нитратных ионов через катионообменную мембрану. Результаты, приведенные на рис.5 показывают увеличение неселективного переноса через мембрану МК-40 при увеличении плотности тока, который замедляется при повышении плотности тока.

## Заключение

Разработан комплексный метод измерения чисел переноса противоионов, водородных ионов и коионов при электродиализе в интенсивном режиме тока. Установлено, что с увеличением плотности тока числа переноса экспоненциально убывают, числа переноса водородных ионов, образующихся при плотностях тока выше пре-

дельных диффузионных, экспоненциально увеличиваются, а также увеличивается перенос ионов, одноименно заряженных с фиксированными ионами. Получена и интерпретирована зависимость чисел переноса противоионов от величины заряда противоионов и чисел переноса водородных ионов образующихся при необратимой диссоциации молекул воды на границе раздела мембраны и раствора. Метод может быть применен для измерения чисел переноса анионообменных мембран.

### Список литературы

1. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I. // *J. Membrane Science*, 1997, Vol. 133, pp. 27-37.
2. Hittorf W. // *Z. Phys. Chemie*, 1902, Bd. 39, pp. 613-629.
3. Nernst W. // *Z. Phys. Chemie*, 1999, Bd. 4, pp. 129.
4. Шапошник В.А., Козадёрова О.А. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 8. С. 870-875.
5. Krol J.J., Wessling M., Strathman H. // *J. Membrane Science*. 1999. Vol. 162. pp. 145-154.
6. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М. Химия. 1967. 856 с.
7. Peers A.M. // *Disc. Faraday Soc.* 1956. Vol. 21. pp. 124-125.
8. Kressman T.R.E., Tye F.L. // *Disc. Faraday Soc.* 1956. Vol. 21. pp. 185-192.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М. Химия. 2001. 623 с.
10. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж. Изд-во ВГУ. 1989. 176 с.
11. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадёрова О.А. // *Электрохимия*. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155-1159.
12. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. // *J. Membrane Science*. 2016. Vol. 498. pp. 86-93.

### References

1. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I., *J. Membrane Science*, 1997, Vol. 133, pp. 27-37.
2. Hittorf W., *Z. Phys. Chemie*, 1902, Bd. 39, pp. 613-629.
3. Nernst W., *Z. Phys. Chemie*, 1999, Bd. 4, pp. 129.
4. Shaposhnik V.A., Kozaderova O.A., *R. J. Electrochem.*, 2012, Vol. 48, No 8, pp. 791-796.
5. Krol J.J., Wessling M., Strathman H., *J. Membrane Science*, 1999, Vol. 162, pp. 145-154.
6. Fetter K., *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, Springer Verlag, 1961. 699 p.
7. Peers A.M., *Disc. Faraday Soc.*, 1956, Vol. 21, pp. 124-125.
8. Kressman T.R.E., Tye F.L., *Disc. Faraday Soc.*, 1956, Vol. 21, pp. 185-192.
9. Damaskin B.B., Petrij O.A., Tsirlina G.A., *Electrokhimia, M., Khimia*, 2001, 623 p.
10. Shaposhnik V.A., *Kinetika Electrodialyza, Voronezh, VGU*, 1989, 176 p.
11. Shaposhnik V.A., Kastyuchik A.S., Kozaderova O.A., *R. J. Electrochem.*, 2008, Vol. 44, No 9, pp. 1074-1078.
12. Badessa T.S., Shaposhnik V.A., *J. Membrane Science*, 2016, Vol. 498, pp. 86-93.

**Брыкова Анастасия Игоревна** - магистр Воронежского государственного университета, кафедра аналитической химии, Воронеж

**Шапошник Владимир Алексеевич** - д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

**Бадесса Толера Седэ** - доцент кафедры аналитической химии университета Арба Минх, Эфиопия

**Brykova Anastasiya I.** - Master, Voronezh State University, Department of Analytical Chemistry, Voronezh, e-mail: brykova190794@mail.ru

**Shaposhnik Vladimir A.** - Dr.Sc., Professor, Department of Analytical Chemistry Voronezh State University, Voronezh, e-mail: v.a.shaposhnik@gmail.com

**Badessa Tolera Seda** - Assistant Professor of Analytical Chemistry, Arba Minch University, Ethiopia, E-mail:tolera.seda@amu.edu.et