



УДК 541.13

## Сопряженный перенос ионов и теплоты через катионообменную мембрану при электродиализе малорастворимых электролитов

Шапошник В.А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 23.01.2019 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/737>

Проблема влияния температуры на транспорт ионов через ионообменные мембраны обсуждена на основе термодинамики стационарных необратимых процессов. Линейный закон Онзагера позволяет изучить влияние потока тепла на перенос ионов через ионообменные мембраны, если известны феноменологические коэффициенты проводимости. Эксперименты были проведены в электродиализаторе с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами при задании постоянного перепада температуры между секциями. Объектом исследования была суспензия малорастворимого электролита сульфата стронция. Пропускание постоянного электрического тока приводило к непрерывному растворению суспензии, что было существенно не только для сравнения теории с экспериментом, но и для моделирования процессов растворения осадков при реверсивном электродиализе.

**Ключевые слова:** ионообменная мембрана, электродиализ, сопряжение потоков массы и тепла, линейный закон Онсагера, растворение малорастворимых электролитов.

## Conjugate transport of ions and heat through the cation exchange membrane during electro dialysis of slight soluble electrolytes

Shaposhnik V.A.

Voronezh State University, Voronezh

Thermodynamics of irreversible stationary processes is applied to the analysis of interaction of ion and heat fluxes during electro dialysis with alternating cation-exchange and anion-exchange membranes. In the basis of the description process is the Onsager law, which considers the ion fluxes as a linear function of the generalized forces. From the theorem on the production of entropy as a bilinear function of flows and generalized thermodynamic forces, the gradient of the electric potential is taken as a generalized thermodynamic force for the ion flow, and the temperature gradient for heat flows. To calculate the total flow rate when applying electric potential and temperature gradients, the thermophysical characteristics of ion-exchange membranes, including thermal conductivity coefficients, as well as the electric mobility of ions by contact-difference method were previously determined.

The experiments were carried out with a five-section electro dialyzer with alternating heterogeneous cation-exchange membranes MK-40 and anion-exchange MA-40. The object of the experiment was the suspension of a slightly soluble electrolyte of strontium sulfate, which provided a constant concentration in the diluate section, and the process simulated dissolution of precipitation during reverse electro dialysis and extraction of strontium from radioactive effluents. The constancy of the concentrations in the section filled with

strontium sulfate was achieved by the transfer of strontium cations through the cation exchange membrane, and anions through the anion sulfate through the anion exchange membrane. The deficiency of ions in the saturated suspension solution was compensated by the dissolution of the precipitate. Good agreement was obtained between the experimental and calculated results corresponding to the Onsager linear law. The General result of intensification of heat shows more than twofold increase in flows in the range of 20-50, which is comparable to hydrodynamic the intensification of migration of ions when using turbulized flows spacers.

**Keywords:** ion exchange membranes, electro dialyse, conjugation of mass and heat fluxes, linear Onsager law, dissolution of slightly electrolytes.

## Введение

В экспериментальной химии и химической технологии большинство процессов проводят при высоких температурах, что способствует увеличению скоростей протекания реакций. В ионном обмене и процессах с применением полимерных мембран применение высоких температур ограничивает деструкция ионообменных материалов [1]. Деструкция ионообменных материалов становится существенным фактором, ограничивающим применение температур выше 75°C, но сохраняющим возможность использования температур ниже этой величины для интенсификации массопереноса. В электроионообменных процессах увеличение температуры приводит к увеличению степени электрохимической регенерации гранулированных ионообменников [2] и предельной плотности тока при электродиализе с ионообменными мембранами [3]. Наиболее общий подход к проблеме температурной интенсификации процессов переноса массы возможен на основе термодинамики необратимых процессов [4].

## Теоретическая часть

Электродиализ с ионообменными мембранами проводят при постоянном электрическом токе, который является, по определению, стационарным. При включении электродиализатора в цепь постоянного тока стационарное состояние может устанавливаться через определенное время. Мы рассмотрим процессы, протекающие в стационарном состоянии. В основе термодинамики необратимых стационарных процессов лежат: линейный закон, соотношение взаимности и теорема о производстве энтропии. Линейный закон Онсагера постулирует пропорциональность потоков ионов  $J_1$  (число молей перенесённых через единицу поверхности мембраны в единицу времени), потоков тепла  $J_2$  (число джоулей перенесённых через единицу поверхности мембраны в единицу времени) и обобщенных термодинамических сил, вызывающих потоки ионов  $X_1$  и  $X_2$

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (1)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \quad (2)$$

Обобщенные термодинамические силы определяются из теоремы о производстве энтропии [5].

$$T \theta = \sum_i J_i X_i \quad (3)$$

Термодинамической силой, вызывающей поток ионов в соответствие с уравнением (3) является

$$X_1 = -z_i F \frac{d\varphi}{dx}, \quad (4)$$

где  $z$  – число зарядов иона,  $F$  – число Фарадея,  $\varphi$  – электрический потенциал). Поток теплоты определяет термодинамическая сила

$$X_2 = -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx}, \quad (5)$$

где  $T$  – абсолютная температура.

Феноменологические коэффициенты проводимости  $L$  определяются из уравнений (1,4,5). Общий результат для потоков ионов через мембрану имеет вид:

$$J_1 = u_i c_i \left( -z_i \frac{d\varphi}{dx} \right) + \frac{\lambda}{R} \left( -\frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \right), \quad (6)$$

где  $u$  – электрическая подвижность ионов,  $c_i$  – концентрация ионов в мембране,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $R$  – газовая постоянная).

Для расчетов потоков ионов через мембрану необходимы экспериментально определенные величины электрических подвижностей ионов в мембране и коэффициенты теплопроводности. Электрические подвижности катионов в катионообменной мембране были измерены и приведены в работе [5]. Для измерений электрических подвижностей был применен контактно-разностный метод определения электропроводностей мембран, последний вариант которого изложен в работе [6]. Коэффициенты теплопроводности мембраны МК-40 были измерены методом нестационарной теплопроводности, позволявшей определить коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоёмкости мембран [7]. Для измерений было использовано решение краевой задачи, состоящей из уравнения нестационарной теплопроводности Фурье и условий однозначности, включающих граничные условия четвертого рода.

## Эксперимент

Эксперименты были проведены в пятисекционном аппарате, схема которого представлена на рис.1. Он был снабжен платиновым анодом, и титановым катодом. Секции были разделены чередующимися анионообменными мембранами МА-40 и катионообменными мембранами МК-40.

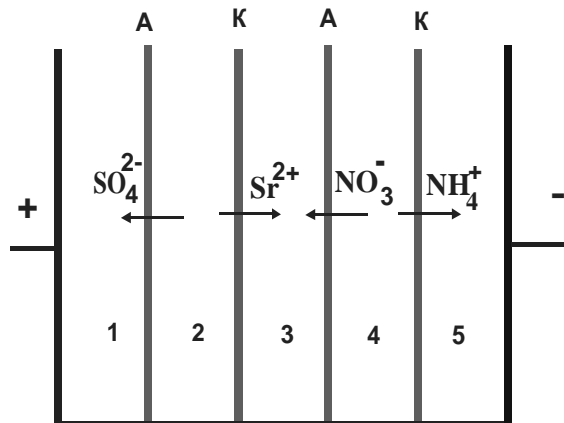


Рис. 1. Схема электродиализатора. А – анионообменные, К – катионообменные мембраны. 1-5- номера секций

Секции 1 и 5 были заполнены 0.005 М, секция 4 0.5 М растворами нитрата аммония. В секцию 2 помещали суспензию малорастворимого электролита и её непрерывно перемешивали.

Применение малорастворимых электролитов было обусловлено необходимостью поддерживать постоянную концентрацию в секции обессоливания 2, а также практической целесообразностью, так как процесс моделирует реверсивный электродиализ. Из раствора секции 2 катионы через катионообменную мембрану мигрировали в секцию. Миграция катионов через катионообменную мембрану в секцию 3 и миграция анионов в секцию 1 приводила к уменьшению концентрации ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе,

которое восполнялось растворением малорастворимого электролита из суспензии. Эксперименты проведены при контролируемой температуре растворов. Для этого в секцию 2 электродиализатора был вставлен стеклянный теплообменник соединенный с ультратермостатом. Контроль температуры в секциях аппарата проводили хромель-капельными термопарами. В растворе секции 3 комплексонометрически определяли концентрации катионов кальция и стронция, по которым рассчитывали потоки

$$J_i = \frac{c_i}{S t}, \quad (7)$$

где  $S$  – поверхность мембраны,  $t$  – время электродиализа.

### Обсуждение результатов

Рисунок 1 показывает экспериментальные величины потоков катионов стронция через катионообменную мембраны при электродиализе от температуры, заданной в секции 2 кружками.

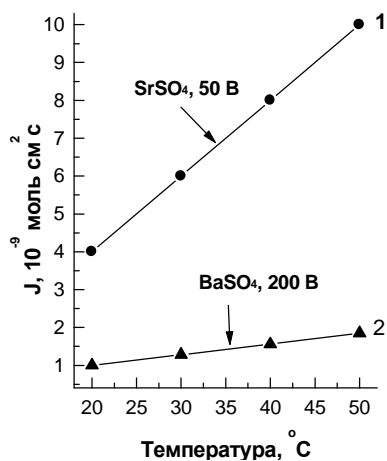


Рис. 2. Зависимость потока катионов стронция (1) при напряжении 50 В и бария(2) через катионообменную мембрану МК-40 от температуры в секции 2.

Источниками тепла при электродиализе могут быть внешние, когда подаются в секции проточного электродиализа нагретые растворы и внутренние, возникающие при выделении в растворах секций джоулева тепла и теплоты нейтрализации, образующиеся при контакте гидроксильных и водородных ионов при плотностях тока выше предельных диффузионных. В наших экспериментах регулирование температуры проходило при контакте растворов с теплообменниками, соединенными с ультратермостатом. При этом составляющими могли быть как внутренние, так и внешние источники тепла. Увеличение температуры с 20° только до 50° увеличивает более чем вдвое скорость электромиграции, что сопоставимо с увеличением массопереноса при электродиализе со спейсерами в сравнении с гладкими каналами.

Неравновесная термодинамика описывает линейные процессы, протекающие при малых величинах обобщенных термодинамических сил. Её широкое использование ограничивает необходимость задания их на лимитирующем участке процесса, но неравновесная термодинамика исключительно важна не только для прогнозирования результатов, но в большей степени для понимания сопряженности потоков массы, энергии, импульса, а также для выбора сил, вызывающих эти потоки.

## Заключение

Экспериментально установлено сопряжение потоков массы и энергии в ионообменной мембране, которое мы назвали термоэлектрическим эффектом в проводниках второго рода. Проведено обсуждение термоэлектрического эффекта методом линейной неравновесной термодинамики.

## Список литературы

1. Полянский Н.Г., Горбунов Г.Н., Полянская Н.Д. Методы исследования ионитов. М. Химия. 1976. 208 с.
2. Мелешко В.П., Шапошник В.А., Пестушко Н.Н., Цыгурова Л.И. // *Электрохимия*. 1972. Т. 8. № 10. С. 1487-1490.
3. Шапошник В.А., Золотарёва Р.И. // *Электрохимия*. 1979. Т. 15. № 10. С. 1545-1549.
4. Денбиг К. Термодинамика стационарных необратимых процессов. М. ИЛ. 1954. 119 с.
5. Шапошник В.А., Дробышева И.В. // *Электрохимия*. 1979. Т. 15. № 8. С. 1201-1205.
6. Badessa T.S., Shaposhnik V.A. // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 231. pp. 453-459.
7. Решетникова А.К., Шапошник В.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 3. С. 600-605.

## References

1. Polyansky N.G., Gorbunov G.N., Polyanskaya N.D. Methods for investigation of ion exchangers, M., Chemistry, 1976, 208 p.
2. Meleshko V.P., Shaposhnik V.A., Pestushko N.N., Tsygurova L.I., *Rus. J. Electrochem.*, 1972, Vol. 8, No 10, pp. 1587-1490.
3. Shaposhnik V.A., Zolotareva R.I., *Rus. J. Electrochem.*, 1979, Vol. 15, No 10, pp. 1545-1549.
4. Denbigh K.G. The Thermodynamics of the Steady State, 1951, London, 119 p.
5. Shaposhnik V.A., Drobysheva I.V., *Rus. J. Electrochem.*, 1979, Vol. 15, No 8, pp. 1201-1205.
6. Badessa T.S., Shaposhnik V.A., *Electrochimica Acta*, 2017, Vol. 231, pp. 453-459.
7. Reshetnikova A.K., Shaposhnik V.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 3, pp. 600-605.

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

**Shaposhnik Vladimir A.** – Dr. Sc., Professor, Department of Chemistry Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [v.a.shaposhnik@gmail.com](mailto:v.a.shaposhnik@gmail.com)