

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННОЙ И ОСМОТИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫХ МЕМБРАН МК-40 И МА-40 В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ МЕДИ, ЦИНКА, НИКЕЛЯ И НАТРИЯ

Н.В. Алексеева, А.И. Архипов, П.А. Борисов

Кафедра «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;  
alexejewa.nadja@gmail.com

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гагановой

**Ключевые слова и фразы:** диализат; ионообменная мембрана; концентрат; переносимый ион; транспортные характеристики мембран.

**Аннотация:** Получены значения коэффициентов диффузионной и осмотической проницаемости для электродиализных ионообменных мембран МК-40 и МА-40, уравновешенных с двухкомпонентными водными растворами электролитов солей двухвалентных. Экспериментальные данные аппроксимированы расчетными зависимостями.

Механизм массопереноса в ионообменных мембранах заключается в принципе замещения ионов раствора и мембраны. В случае с растворами одновалентных солей связь переносимого иона и фиксированной группы ионообменной мембраны будет одинарная, а при разделении растворов двухвалентных солей связь будет двойная (рис 1).

Увеличение кратности связи переносимого иона с матрицей мембраны изменяет транспортные характеристики мембраны. Для оценки данного изменения и определения возможности использования электродиализного метода разделения растворов электролитов, содержащих ионы меди, цинка, никеля, были исследованы диффузионная и осмотическая проницаемость мембран.

Целью любого процесса разделения является получение из одного исходного потока двух потоков с низким и высоким содержанием целевого компонента. В ходе проведения процесса разделения увеличивается разность концентраций целевого компонента в потоках концентрата и диализата, что повышает диффузионный поток компонента из камеры концентрата в камеру диализата и осмотический поток в обратном направлении. Диффузионный и осмотический потоки в массообменном процессе разделения увеличиваются при увеличении разницы концентраций и ограничивают возможности применения электродиализного метода разделения.

Анализируя имеющиеся в литературе данные [1–3], можно сказать о недостаточности экспериментальных данных по диффузионной и осмотической проницаемости ионообменных мембран, особенно для многокомпонентных растворов.

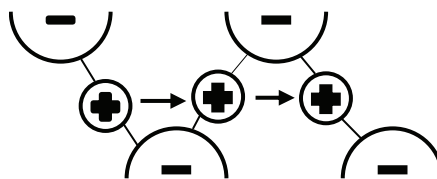


Рис. 1. Схема миграции двухзарядного иона в катионите

В данной работе изучались диффузионная и осмотическая проницаемость ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в двух модельных двухкомпонентных растворах:  $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ ;  $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Интервал изменения концентраций: от 1 до 20 г/л, температур: от 20 до 50 °С, что соответствует рабочим условиям процесса электродиализа.

Исследования величин коэффициентов диффузионной и осмотической проницаемости производилось одновременно, что обусловлено совместностью определения и однотипностью установки. Диффузионная и осмотическая проницаемость исследовались на двухъячеечной экспериментальной установке. Рабочая площадь мембран составляла 32 см<sup>2</sup>. Для уменьшения явления концентрационной поляризации рабочие камеры снабжались магнитными мешалками. Термостатирование осуществлялось внутренними змеевиковыми теплообменниками.

Диффузионная проницаемость определялась по количеству переносимого через мембрану вещества за единицу времени через единицу поверхности. При этом переносимый компонент переходил из камеры с раствором в камеру с относительно малым содержанием данного компонента, что соответствует рабочим условиям процесса электродиализа при концентрационной поляризации. Расчет коэффициентов диффузионной проницаемости произведен по формуле, полученной из соотношения для стационарного потока вещества через мембрану из одной ячейки камеры в другую

$$P = \frac{C_2 V_2 X}{(C_1 - C_2) S \tau}, \quad (1)$$

где  $C_1, C_2$  – конечные концентрации компонентов в растворе и воде соответственно, кг-экв/м<sup>3</sup>;  $V_2$  – объем воды в конце эксперимента, м<sup>3</sup>;  $X, S$  – толщина и рабочая площадь мембраны соответственно, м, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время эксперимента, с.

Осмотическая проницаемость определялась по изменению объемов растворов в камерах за определенный промежуток времени, измеренных по капиллярам. Расчет коэффициентов осмотической проницаемости произведен по формуле

$$D_w = \frac{\Delta V X}{(C_1 - C_2) S \tau}, \quad (2)$$

где  $\Delta V$  – изменение объема в камере раствора, м<sup>3</sup>.

Данные формулы предусматривают следующие допущения: массоперенос в ячейке лимитируется только переносом в мембране, что осуществляется при интенсивном перемешивании раствора; коэффициент диффузионной и осмотической проницаемости в рассматриваемом интервале изменения концентраций постоянен и изменение объемов растворов в камерах за время проведения эксперимента незначительно, что наблюдается при непродолжительном проведении эксперимента.

Аппроксимация полученных экспериментальных значений диффузионной проницаемости проведена по формуле

$$P = K_1 \left( 1 - K_2 C_1^a C_2^b \right) C_1^n \exp\left(-\frac{A}{T}\right), \quad (3)$$

где  $C_1^a, C_2^b$  – концентрации во внешнем растворе основного и конкурирующего компонентов соответственно, кг-экв/м<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К;  $K_1, K_2, a, b, n, A$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 1.

На рисунке 2 представлены, для примера, экспериментальные данные, полученные для мембраны МК-40 в растворе  $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$  при различных значениях температуры и концентрации раствора. Характер зависимостей для двухкомпонентной системы  $\text{NiSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  аналогичен.

Эмпирические коэффициенты уравнения (3)

Эмпирические коэффициенты	МК-40			МА-40		
	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>
$K_1 \cdot 10^8$	11,1	0,93	3,25	21,0	8,97	5,23
$K_2$	804	7,24	0,872	34,86	0,643	0,016
$a$	2,86	0,01	0,23	0,96	0,52	-0,99
$b$	0,71	9,26	0,68	0,99	-0,40	-0,44
$n$	-0,22	-0,38	-0,55	-0,08	-0,80	-0,05
$A$	1371	3605	2564	2063	1710	2445

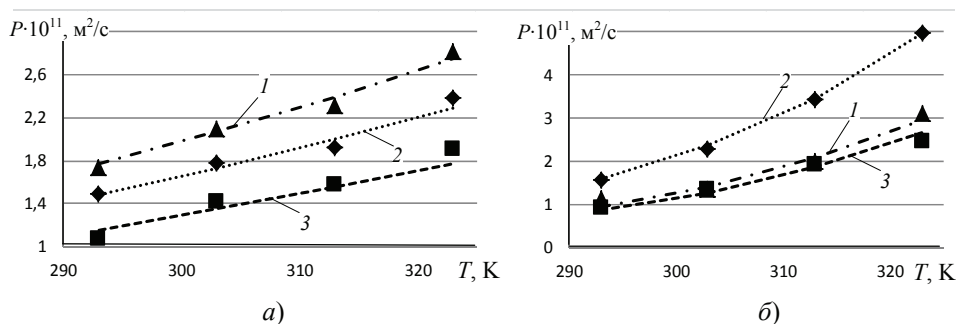


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40 от температуры при различных концентрациях двухкомпонентного раствора:

$a$  – сульфат меди;  $б$  – сульфат цинка; 1 – 5 г/л CuSO<sub>4</sub> + 10 г/л ZnSO<sub>4</sub>;  
2 – 10 г/л CuSO<sub>4</sub> + 1 г/л ZnSO<sub>4</sub>; 3 – 10 г/л CuSO<sub>4</sub> + 5 г/л ZnSO<sub>4</sub>

На представленном графике точками обозначены экспериментальные данные, линиями – рассчитанные по эмпирическому уравнению значения. Отклонение между экспериментальными и расчетными значениями коэффициента диффузионной проницаемости не превышает 15 %.

Экспериментальные данные по осмотической проницаемости аппроксимированы более сложной зависимостью, чем диффузионная проницаемость:

$$D_w = \gamma_1^{a_1} D_{w1} + \gamma_2^{a_2} D_{w2} + B D_{w1}^{b_1} D_{w2}^{b_2}; \quad (4)$$

$$\gamma_{1,2} = \frac{C_{1,2}}{C_1 + C_2}, \quad D_{w1,2} = K_{1,2} c^{n_{1,2}} \exp\left(-\frac{A_{1,2}}{T}\right), \quad (5)$$

где  $a_1, a_2, B, b_1, b_2, K_1, K_2, n_1, n_2, A_1, A_2$  – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в табл. 2.

Ошибка расчетных и экспериментальных значений по осмотической проницаемости не превышает 12 %.

На рисунке 3 представлены температурные зависимости коэффициента осмотической проницаемости при различных концентрациях внешнего раствора. Для примера рассмотрена система CuSO<sub>4</sub> + ZnSO<sub>4</sub> и катионообменная мембрана МК-40. Следует отметить, что характер зависимости осмотической проницаемости для анионообменной мембраны в двухкомпонентной системе NiSO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> аналогичен представленной зависимости для системы CuSO<sub>4</sub> + ZnSO<sub>4</sub>.

Эмпирические коэффициенты уравнений (4)–(5)

Эмпирические коэффициенты	МК-40				МА-40			
	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	NiSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<i>K</i>	0,022	33,860	0,043	0,008	0,138	0,058	0,010	0,007
<i>n</i>	-0,98	-0,65	-1,54	-0,76	-1,14	-0,75	-0,68	-0,08
<i>A</i>	6437	8344	7048	6300	6860	5970	5546	5120
<i>a</i>	3,91	0,89	1,13	4,07	2,28	11,74	0,75	18,30
<i>B</i>	3,16		6,43		8530		0,20	
<i>b</i>	0,49	0,98	-0,23	2,19	1,46	0,64	0,53	1,81

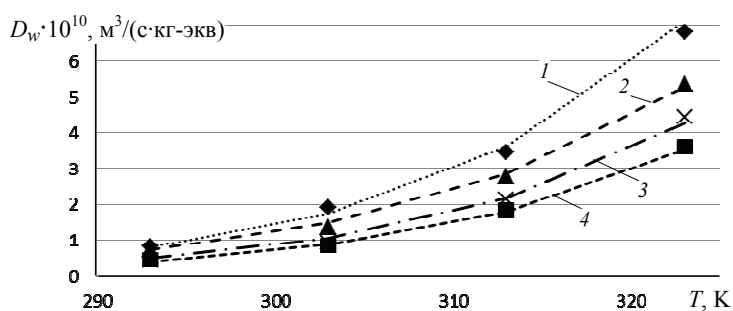


Рис. 3. Зависимость коэффициента осмотической проницаемости мембраны МА-40 от температуры при различных концентрациях двухкомпонентного раствора:  
 1 – 10 г/л CuSO<sub>4</sub> + 1 г/л ZnSO<sub>4</sub>; 2 – 5 г/л CuSO<sub>4</sub> + 10 г/л ZnSO<sub>4</sub>;  
 3 – 5 г/л CuSO<sub>4</sub> + 5 г/л ZnSO<sub>4</sub>; 4 – 10 г/л CuSO<sub>4</sub> + 5 г/л ZnSO<sub>4</sub>

Как видно из рис. 3, повышение общего содержания раствора и уменьшение его температуры приводит к снижению коэффициента осмотической проницаемости.

Обобщая полученные данные по диффузионной и осмотической проницаемости ионообменных мембран МК-40 и МА-40, можно сделать вывод, что полученные значения диффузионной и осмотической проницаемости в растворах двухвалентных солей меди, никеля и цинка сопоставимы со значениями диффузионной и осмотической проницаемости этих же мембран в растворах одновалентных солей. Это подтверждает возможность использования электродиализного метода для разделения водных растворов двухвалентных солей тяжелых металлов.

#### Список литературы

1. Печенкина, Е.С. Электрохимическое поведение ионообменных мембран в растворах хлоридов переходных металлов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Е.С. Печенкина. – Краснодар, 2005. – 26 с.
2. Лоза, С.А. Физико-химические и транспортные характеристики профилированных ионообменных мембран для интенсивного электродиализа : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / С.А. Лоза. – Краснодар, 2008. – 24 с.
3. Перенос гликолей через ионообменную мембрану МА-41 из водных и водно-солевых растворов / М.В. Рожкова [и др.] // Журнал физической химии. – 2007. – № 3. – С. 482–487.

## Study of Diffusive and Osmotic Permeability of MK-40 and MA-40 Electrolysis Membranes in Two-Component Solutions of Copper, Zinc, Nickel and Sodium Salts

N.V. Alekseeva, A.I. Arkhipov, P.A. Borisov

Department "Processes and Apparatus", TSTU; alexejewa.nadja@gmail.com

**Key words and phrases:** concentration; dialysate; ion-exchange membrane; portable ion; transport characteristics of membranes.

**Abstract:** The values of the coefficients of diffusive and osmotic permeability have been produced for MK-40 and MA-40 electrolysis ion-exchange membranes equilibrated with two-component aqueous solutions of electrolytes, divalent salts. The experimental data have been approximated by calculation dependencies.

---

### Forschung der Diffusions- und Osmotischdurchdringlichkeit der Elektrodialysemembranen MK-40 und MA-40 in den zweikomponenten Lösungen der Salze des Kupfers, des Zinkes, des Nickels und des Natriums

**Zusammenfassung:** Für die elektrodialytischen Ionenaustauschermembranen MK-40 und MA-40, die mit den zweikomponenten Wasserlösungen der Elektrolyte der bivalenten Salze ausgeglichen sind, sind die Bedeutungen der Koeffizienten der Diffusions- und Osmotischdurchdringlichkeit erhalten. Die experimentellen Angaben sind von den Rechenabhängigkeiten approximiert.

---

### Etude de la perméabilité de diffusion et osmotique des membranes d'électrodialyse MK-40 et MA-40 dans les solutions à deux composants des sels du cuivre, du zinc, du nickel et du sodium

**Résumé:** Pour les membranes d'électrodialyse MK-40 et MA-40 échangeuses d'ions équilibrées par les solutions d'eau à deux composants des électrolytes des sels bivalents sont obtenues les grandeurs des coefficients de la perméabilité de diffusion et osmotique. Les données expérimentales sont approximées par les dépendances de calcul.

---

**Авторы:** *Алексеева Надежда Вячеславовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы и аппараты»; *Архипов Артем Иванович* – студент кафедры «Технологические процессы и аппараты»; *Борисов Павел Александрович* – студент кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».