



УДК 621.359.7

Транспорт тетраамминмеди через катионообменную мембрану при интенсивном электродиализе

Шапошник В.А., Фам Тхи Ле На

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Аннотация

Изучен перенос аммиачного комплекса меди (II) через сульфокатионообменную мембрану МК-40 при электродиализе с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами. Было установлено, что при превышении предельной плотности тока достигается максимум переноса. Снижение потоков тетраамминмеди через катионообменную мембрану интерпретировано взаимодействием комплексного иона с продуктами необратимой диссоциации воды, которое приводит к образованию осадка гидроксида меди на поверхности катионообменной мембраны и превращению молекул аммиака в ионы аммония.

Ключевые слова: анионообменная мембрана, катионнообменная мембрана, аммиачный комплекс меди, перенос, электродиализ.

The transport of copper (II) ammonia complex through the sulfonic cation-exchange membrane CEM-40 in electrodialysis with the alternating cation-exchange and anion-exchange membranes is studied. The results demonstrate that maximum of transport was obtained at exceeding of the limiting current density. Reduction of flows of tetraamminecopper ions through the cation-exchange membrane is interpreted by interaction of complex ions with products of water's irreversible dissociation. The results of this interaction are formation of sediment copper hydroxide on the surface of cation-exchange membrane and conversion of ammonia molecules into ammonia ions.

Keywords: anion-exchange membrane, cation-exchange membrane, copper ammonia complex, transport, electrodialysis.

Введение

Аммиачные комплексы меди являются компонентами сточных вод в гальванотехнике и производстве медно-аммиачного волокна. Для извлечения меди из прядильных растворов медноаммиачного производства вискозы и штапельного волокна стоков в прошлом сначала применяли метод осаждения, выделяя медь в виде малорастворимого гидроксида меди, а затем было использовано ионообменное извлечение меди катионным обменом [1]. Катионный обмен требовал поведения химической регенерации катионообменника серной кислотой. После этого из регенераторов медь осаждалась в виде $Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$. Стоки содержали избыток кислоты, для нейтрализации которого применяли щелочей. Ранее был предложен электромембранный безреагентный метод извлечения меди из сточных вод [2]. В настоящей работе было изучено применение электродиализа для извлечения меди из

модельного раствора аммиаката при высоких плотностях тока, превышающих предельные диффузионные плотности.

Методика эксперимента

Электродиализатор был изготовлен из семи плексигласовых секций, разделенных в чередующемся порядке катионообменными мембранами МК-40 и анионообменными мембранами МА-41 производства ОАО «Щекиноазот». Электроды были изготовлены из платины. Центральную секцию аппарата 4 заполняли исследуемым раствором 0.03 моль/л тетраамминмеди (II) хлорида. Четные секции 2 и 6 заполняли растворами 0.5 моль/л нитрата лития, остальные раствором 0.01 моль/л нитрата лития.

Источником постоянного электрического тока был выпрямитель Б5 120/075. При включении постоянного электрического тока катионы тетраамминмеди мигрировали по направлению к катоду через катионообменную мембрану, однако дальнейшая их электромиграция к катоду была ограничена анионообменной мембраной, которая практически непроницаема для катионов. Поэтому комплексные катионы меди концентрировались в секции 5 смежной с центральной секцией, в которую при встречной электромиграции через анионообменную мембрану поступали нитратные ионы.

После каждого эксперимента продукты из секции концентрирования анализировали и определяли в них содержание меди прямым комплексонометрическим титрованием [3], используя в качестве индикатора эриохромовый черный А [4]. Содержание аммиака определяли ацидометрическим титрованием, используя в качестве индикатора, метиловый красный. Результаты рассчитывали в виде потоков ионов J , разделив число молей меди или аммиака в растворе секции 5 на время проведения эксперимента и рабочую поверхность мембраны, через которую проходил постоянный электрический ток.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Рис. 1 представляет зависимости потоков меди и аммиака через катионообменную мембрану МК-40 при электродиализе раствора тетраамминмеди (II) хлорида.

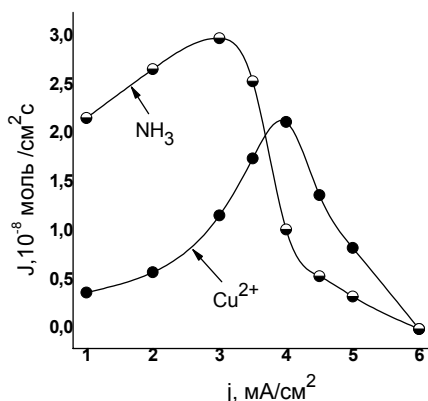


Рис.1. Зависимость потоков меди и аммиака от плотности тока при электродиализе 0.03 моль/л раствора тетраамминмеди (II) хлорида

Рисунок показывает, что при увеличении плотности тока до 3 мА/см² перенос молекул аммиака увеличивается линейно, однако при достижении этой плотности тока потоки молекул аммиака снижаются и при плотности тока 6 мА/см² их перенос через катионообменную мембрану МК-40 прекращается. Потоки катионов меди (2+) увеличиваются до плотности тока 4 мА/см², а затем также при плотности тока 6 мА/см² полностью прекращаются.

В работе [5] была развита теория, позволяющая рассчитывать предельную плотность тока по уравнению:

$$i_{lim} = \frac{F D c_o}{(\bar{t} - t) \delta \Theta_{\eta=0}}, \quad (1)$$

в котором F - число Фарадея, D - коэффициент диффузии, c_o - начальная концентрация или концентрация за пределами диффузионного пограничного слоя, $\bar{t}$ и t - числа переноса противоиона в ионообменной мембране и растворе, δ - толщина диффузионного пограничного слоя, $\Theta_{\eta=0}$ - параметр, содержащий сумму членов бесконечного ряда:

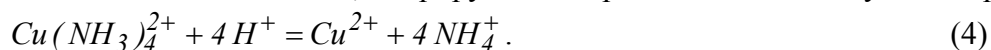
$$\Theta_{\eta=0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{8}{(2n-1)^2 \pi^2} \sin \left[\frac{\pi}{2} (2n-1) \right] \cdot \exp \left[-\frac{(2n-1)^2 \pi^2 Fo}{4} \right], \quad (2)$$

где Fo - число Фурье

$$Fo = \frac{D \tau}{\delta^2}, \quad (3)$$

в котором τ - время электролиза. Расчеты, проведенные по уравнениям (1) – (3) показали, что для данной концентрации комплексной соли предельная плотность тока равна 3 мА/см².

При превышении предельной плотности тока в системе ионообменная мембрана – раствор избыточный сверх предельного ток переносят преимущественно ионы среды, образующиеся при необратимой диссоциации молекул воды и необратимо отводимые через ионообменную мембрану как униполярный проводник в смежную секцию концентрирования [6]. На межфазной границе катионообменной мембраны и раствора при превышении предельной плотности тока происходит диссоциация молекул воды, причем избыточный сверх предельного ток переносят водородные ионы. В связи с этим на границе катионообменной мембраны с раствором водородные ионы вступают в реакцию с молекулами аммиака и превращают их в ионы аммония, мигрирующие через катионообменную мембрану:

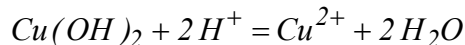


Оставшиеся в растворе секции обессоливания 4, в которую был залит исходный раствор, гидроксильные ионы вступают в реакцию с катионами меди, образуя малорастворимый гидроксид:



Результатом протекания реакции (4) является снижение потока аммиака (рис.1), а результатом реакции (5) является образование на границе катионообменной мембраны и раствора в исходной секции обессоливания осадка малорастворимого электролита, который уменьшает рабочую поверхность мембраны, а затем полностью блокирует протекание постоянного электрического тока. В связи с этим электролиз тетраамминмеди целесообразно проводить при плотностях тока, не превышающих предельную диффузионную. Кроме того, для

увеличения эффективности электродиализа можно применить реверсирование постоянного тока, которое приведет к инверсии функций секций обессоливания и концентрирования. В результате после реверсирования, т.е. смены катода и анода исходная становится секцией концентрирования и в нее через катионообменную мембрану будут мигрировать водородные ионы, что приводит к реакции электрохимического растворения гидроксида меди:



Из проведенной работы следуют выводы, что электродиализ растворов тетраамминмеди (II) следует проводить при плотности тока, не превышающей предельную диффузионную. Однако снижение плотности тока ниже предельной уменьшает производительность аппарата, поэтому наиболее эффективно использовать гальваностатический режим при предельной плотности тока, который в соответствии с вариационным принципом Онзагера обеспечивает минимальное рассеивание энергии.

Список литературы

1. Гестнер Ф. Извлечение меди из стоков производства вискозы / Ионообменная технология. Под ред. Ф. Находа и Дж. Шуберта. М.: Металлургиздат. 1959. С. 352-369.
2. Киреева Л.Д., Шапошник В.А., Сорокина В.И. Перенос аммиаков меди через катионитовую мембрану при электродиализе // Журнал прикладной химии. 1987. № 3. С. 626-629.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 251.
4. Рингбом А. Металлохромные индикаторы / Индикаторы. Т.1. Под ред. Э. Бишоп. М.: Мир, 1976.
5. Шапошник В.А., Золотарева Р.И. Концентрационная зависимость предельной плотности тока на ионообменной мембране // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1979. Т. 22. № 2. С. 167-169.
6. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 9. С. 1155-1159.

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского Государственного Университета; тел. (4732) 20-89-32

Shaposhnik Vladimir A. - Doctor of chemical sciences, professor of department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Email: sh@sh.vrn.ru

Фам Тхи Ле На - аспирант аналитической химии химического факультета Воронежского Университета

Pham Thi Le Na - Research student, department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University; Email: lenavn83@mail.ru