

# Электродиализ бинарного раствора, содержащего ионы натрия и цинка, с применением мембран МК-100М

М. А. Кеймиров

*Институт химии Академии наук Туркменистана,  
г. Ашхабад, 2029, Туркменистан, e-mail: [muradkeymirov@gmail.com](mailto:muradkeymirov@gmail.com)*

Поступила в редакцию 22.04.2019

После доработки 24.07.2019

Принята к публикации 26.07.2019

Проведена модификация сульфокатионитовых мембран МК-100 полиэтиленполиамином с целью повышения избирательной проницаемости для однозарядных катионов. Показано, что при электродиализе модельного раствора смеси хлоридов натрия и цинка с концентрацией 40 и 14 мг-экв/дм<sup>3</sup> показатель специфической селективности модифицированных мембран соответственно составляет 0,81 и 0,43 и зависит от продолжительности процесса модификации. Полученные мембраны могут быть использованы для корректировки состава промывных вод гальванических производств в процессах цинкования.

*Ключевые слова:* электродиализ, зарядселективные мембраны, промывные воды гальванических производств.

УДК 541.183.12: 621.357.79

DOI: 10.5281/zenodo.3522283

## ВВЕДЕНИЕ

Спецификой гальванических производств является образование большого количества твердых отходов и сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Значительное количество этих веществ попадает в канализацию или водоемы с промывными водами, содержание тяжелых металлов в которых может достигать 1–2 г/дм<sup>3</sup>. В связи со сложностью состава таких вод очистка их и утилизация тяжелых металлов представляют собой сложную задачу, для решения которой используются разные подходы [1–3]. Особое внимание заслуживают методы, позволяющие уменьшать сброс в канализацию промывных вод с концентрацией тяжелых металлов 100–500 мг/дм<sup>3</sup> за счет доочистки и повторного использования [4].

Для повышения коррозионной стойкости металлических изделий используется процедура оцинкования [5]. Часто применяют безаммонийные хлоридные растворы цинка, обладающие хорошими технологическими характеристиками. В них наряду с солями цинка содержится электролит – хлорид или сульфат натрия, концентрация которых в 1,5–2 раза превышает концентрацию цинка. Эти же компоненты присутствуют в промывных водах, образующихся в большом количестве после промывки деталей. Однако концентрация цинка в электролите при оцинковании существенно уменьшается, а концентрация ионов натрия, как фоновой добавки, остается практически неизменной. Если из промывной воды избирательно

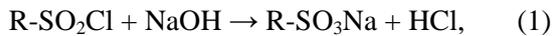
извлечь ионы натрия, а воду, содержащую преимущественно соли цинка, пропустить через ионообменную колонку с последующим элюированием, полученный элюат после дополнительной корректировки можно повторно использовать в процессе оцинкования [6].

Одними из перспективных являются мембранные методы обессоливания, в частности электродиализ, позволяющий проводить деминерализацию раствора с одновременным концентрированием удаляемых солей в меньшем объеме [7–9]. Особенно перспективным является применение мембран, обладающих избирательной проницаемостью к однозарядным ионам [10, 11]. Подбирая мембраны с определенной проницаемостью, можно регулировать состав получаемых диализата и концентрата с тем, чтобы использовать эти растворы в технологическом процессе после соответствующей корректировки. Процедура очистки сточных и промывных вод требует дополнительных финансов, однако способствует улучшению экологичности гальванических процессов и поэтому является актуальной и приоритетной в наше время.

Цель данной работы – изучение электродиализного переноса ионов натрия и цинка через катионообменную мембрану МК-100, и полученные на ее основе зарядселективные мембраны МК-100М1 и МК-100М2, обладающие разной избирательной проницаемостью по отношению к однозарядным катионам.

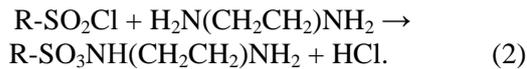
Гомогенную сульфокатионитовую мембрану МК-100 получают на основе пленки (матрицы)

из совмещенного полимера полиэтилена и сшитого полистирола путем обработки хлорсульфоновой кислотой с последующим омылением сульфохлоридных групп раствором NaOH по реакции [12, 13]:



где  $R$  – звено полистирола.

Если сульфохлорированную матрицу перед омылением обработать мономерным или полимерным амином, например этилендиамином, то можно получить мембрану, содержащую привитые к полистиролу аминогруппы [14]:



В результате в макромолекулу полистирола на место хлора встраивается положительно заряженная аминогруппа, а ион хлора в виде противоиона располагается вблизи положительно заряженной аминогруппы. Не прореагировавшие с амином сульфохлоридные группы подвергаются омылению раствором NaOH по реакции (1). Аминогруппы поверхностного слоя, будучи положительно заряженными, создают потенциальный барьер для прохождения через мембрану многозарядных ионов. Благодаря этому мембраны приобретают способность к преимущественному переносу однозарядных и задерживанию многозарядных ионов.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе для аминирования сульфохлорированной пленки использовали полиэтилен-полиамин (ПЭПА) – смесь соединений общей формулы  $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$ , где  $n = 3 \div 5$  [15]. При модифицировании мембран МК-100М1 (время обработки амином 30 мин) и МК-100М2 (время обработки 60 мин) непрореагировавшие с амином сульфохлоридные группы были удалены омылением.

Электродиализ модельного раствора ванны непроточной промывки хлоридов натрия и цинка с концентрациями 40 и 14 мг-экв/дм<sup>3</sup> соответственно проводили в семякамерной электрохимической ячейке с электродами из платиновой фольги площадью 10 см<sup>2</sup> и межмембранным расстоянием 5 мм, при плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup>. Схема установки показана на рис. 1, где испытуемые катионитовые мембраны (обозначены буквой Ко) чередовались с анионитовыми мембранами МА-40 (Ао). Исходный раствор подавался в камеры обессоливания (обозначены буквой О), концентрат образовывался в смежных камерах (К). Электродные камеры (Э) омывались раствором нитрата натрия. Работа проводилась в циркуляционном режиме.

Падение напряжения на мембранах измеряли высокоомным милливольтметром, используя

капилляры Луггина [16], установленные с обеих сторон каждой мембраны.

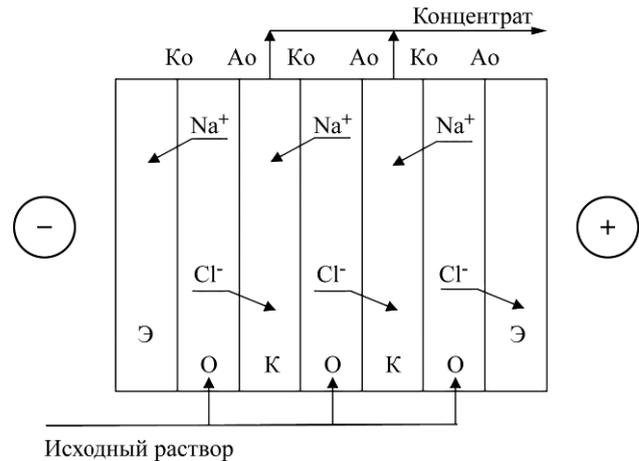


Рис. 1. Схема электродиализной установки.

Выход по току катионов через мембраны рассчитывали, исходя из отношения количества вещества, перенесенного в камеру концентрирования, к количеству прошедшего электричества, в соответствии с законом Фарадея по формуле:

$$\eta_{Na} = q_{\text{экс.}} / q_{\text{теор.}} \quad (3)$$

где  $q_{\text{экс.}}$  – количество вещества, перенесенного через мембрану в камеру концентрирования, в мг-экв;  $q_{\text{теор.}}$  рассчитывали по закону Фарадея при токе  $I$  (А) за время ( $c$ ).

Специфическую селективность мембран  $P_{Ca/Na}$  принято определять по стандартной методике при электродиализе раствора смеси хлоридов натрия и кальция по 100 мг-экв/дм<sup>3</sup> при токе 0,03 А и рассчитывать по формуле [17]:

$$P_{Ca/Na} = (\eta_{Ca}/\eta_{Na})(C_{Na}/C_{Ca}), \quad (4)$$

где  $\eta_{Na}$ ,  $\eta_{Ca}$  и  $C_{Na}$ ,  $C_{Ca}$  – выходы по току и концентрации в исходном растворе ионов натрия и кальция соответственно.

Такая стандартизация условий используется для того, чтобы можно было сравнивать показатели мембран разного типа в одних и тех же условиях. При этом в соответствии с (4) значение специфической селективности мембран зависит от соотношения концентраций переносимых ионов в исходном растворе. Поэтому для конкретных условий данного эксперимента, для сравнения переноса разнозарядных ионов через модифицированные мембраны, рассчитывали  $P_{Zn/Na}$ , проводя эксперимент при электродиализе смеси хлоридов натрия и цинка с концентрациями соответственно 40 и 14 мг-экв/дм<sup>3</sup> при плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup>.  $P_{Zn/Na}$  рассчитывали по формуле:

$$P_{Zn/Na} = (\eta_{Zn}/\eta_{Na})(C_{Na}/C_{Zn}), \quad (5)$$

где  $\eta_{Na}$ ,  $\eta_{Zn}$ , и  $C_{Na}$ ,  $C_{Zn}$  – выходы по току и концентрации в исходном растворе ионов натрия и цинка.

**Таблица 1.** Выход по току ионов натрия  $\eta_{\text{Na}}$  и цинка  $\eta_{\text{Zn}}$  и  $P_{\text{Zn/Na}}$  при электродиализе раствора смеси хлоридов натрия и цинка с концентрацией 40 и 14 мг-экв/дм<sup>3</sup> соответственно и  $P_{\text{Ca/Na}}$  для раствора смеси хлоридов натрия и кальция по 100 мг-экв/дм<sup>3</sup> при плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup>

Мембраны	Показатели			
	$\eta_{\text{Na}}$	$\eta_{\text{Zn}}$	$P_{\text{Ca/Na}}$	$P_{\text{Zn/Na}}$
МК-100	0,38	0,60	2,38	1,58
МК-100М1	0,53	0,43	0,64	0,81
МК-100М2	0,69	0,30	0,46	0,43

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании аминов с достаточно большой молекулярной массой, не способных из-за стерических ограничений проникать глубоко в мембрану, модифицированный слой располагается в основном в тонком поверхностном слое мембраны [18]. Схематическое изображение мембраны, покрытой слоем полиэлектролита, показано на схеме, изображенной на рис. 2.

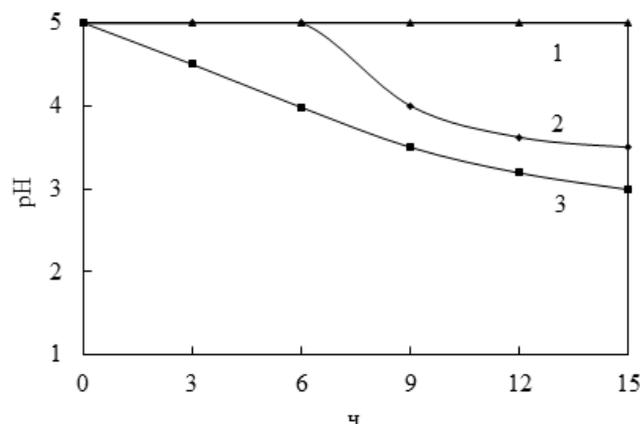
Как видно из табл. 1, показатель специфической селективности  $P_{\text{Ca/Na}}$  мембраны МК-100, рассчитанный по стандартной методике [17], равен 2,38. То есть при равноэквивалентном содержании в растворе ионов натрия и кальция (по 100 мг-экв/дм<sup>3</sup>) выход по току двухзарядного кальция в 2,38 раза выше, чем однозарядного иона натрия. При электродиализе модельного раствора (смеси хлоридов натрия и цинка с концентрацией 40 и 14 мг-экв/дм<sup>3</sup> соответственно) исходная катионитовая мембрана МК-100 также избирательно проницаема для двухзарядных ионов цинка – выход по току ионов цинка почти в полтора раза превышает аналогичный показатель для ионов натрия (табл. 1).

С модифицированными мембранами картина меняется – выход по току ионов натрия возрастает в 1,4 и 1,8 раза соответственно для мембран МК-100М1 и МК-100М2, а двухзарядных ионов Zn соответственно уменьшается. Показатель специфической селективности  $P_{\text{Zn/Na}}$  мембраны МК-100М1 равен 0,81, мембраны МК-100М2 – 0,43.

Известно, что цинк является амфотерным элементом и его соединения находятся в растворенном состоянии в области  $6,0 > \text{pH} > 8,3$  в виде положительно заряженного иона  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  при  $\text{pH} < 6,0$  и в виде отрицательно заряженных цинкат ионов  $[\text{ZnCl}_n]^{2-n}$  при  $\text{pH} > 8,3$  [19]. При электродиализном обессоливании модельного раствора происходит одновременное концентрирование солей в рассольных камерах, что может способствовать образованию осадков гидроксидов цинка в камерах концентрирования или на мембранах в нейтральной области  $6,0 < \text{pH} < 8,3$  и осложнять процесс

электродиализа. В связи с этим pH исходного раствора диализата устанавливали равным 5, и определяли величину pH концентрата в процессе электродиализа модельного раствора.

Как видно из рис. 2, при использовании не модифицированной мембраны МК-100 pH концентрата остается неизменным на протяжении всего периода эксперимента. С модифицированными мембранами наблюдается снижение pH раствора (рис. 2, кривые 2 и 3) – чем больше продолжительность аминирования, тем значительнее изменение pH концентрата. С мембраной МК-100М1 (время аминирования 30 мин) pH концентрата снижается за 15 ч работы до 3,5 (рис. 2, кривая 2), а с мембраной МК-100М2 (время аминирования 60 мин) – до 3,0 (рис. 2, кривая 3).



**Рис 2.** Изменение pH концентрата при электродиализе модельного раствора через мембраны МК-100 (1), МК-100М1 (2), МК-100М2 (3).

Причиной наблюдаемой зависимости может быть образование биполярной границы в области контакта отрицательно заряженной мембраны и положительно заряженного модифицирующего слоя. Поскольку использованный для модификации мембран полиэтиленполиамин имеет достаточно высокую молекулярную массу, он не способен проникать глубоко в объем мембраны, а формирует положительно заряженный слой аминогрупп в поверхностном слое мембраны, как это видно из фрагмента электрохимической ячейки с модифицированной мембраной, схематично представленном на рис. 3.

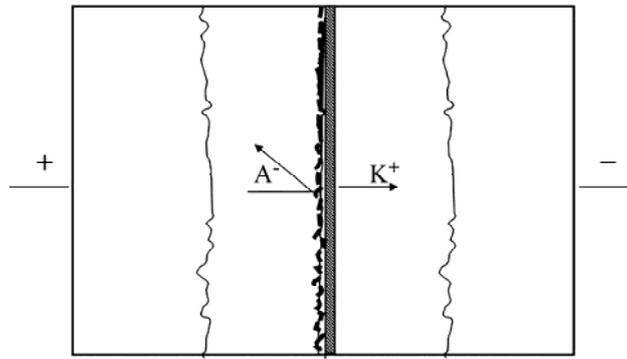


Рис. 3. Схема фрагмента системы раствор-мембрана-раствор в одной из камер обессоливания электрохимической ячейки с катионитовой мембраной, модифицированной слоем ПЭПА, расположенным со стороны принимающего раствора.

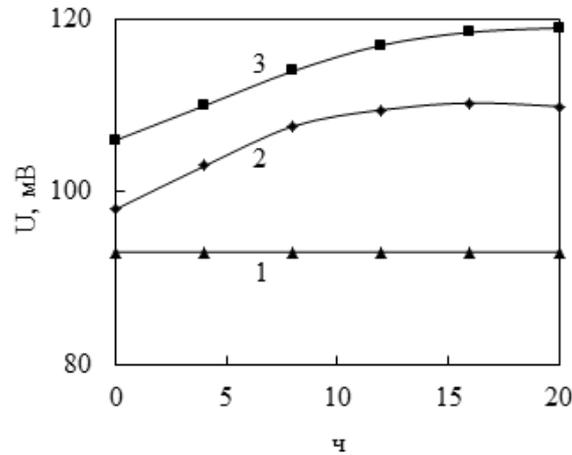


Рис. 4. Хронопотенциометрические кривые мембран МК-100 (1), МК-100M1 (2), МК-100M2 (3) при электродиализе модельного раствора хлоридов натрия и цинка с концентрацией 40 и 14 мг-экв/дм<sup>3</sup> соответственно и плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup>.

По-видимому, плотность положительного заряда в модифицированном слое оказывается соизмеримой с плотностью поверхностного отрицательного заряда самой мембраны, содержащей  $-\text{SO}_3^-$ -группы. На границе этих слоев происходит обессоливание электролита за счет переноса катионов через мембрану к катоду, а анионов в сторону анода. Образуется зона с пониженной концентрацией электролита, и на этом локальном участке происходит диссоциация молекул воды [20–22]; к потоку катионов натрия и цинка добавляется поток ионов  $\text{H}^+$ , доставляемых в камеру концентрирования. Судя по этим результатам, увеличение продолжительности аминирования способствует формированию более плотного модифицированного слоя, что отражается на изменении рН концентрата.

В процессе электродиализа модельного раствора наблюдается рост падения напряжения при использовании модифицированных мембран (рис. 4), что может быть обусловлено несколькими причинами. Кроме изложенного ранее механизма образования биполярных границ на поверхности мембран, на которых происходит обессоливание электролита, возможен также химический механизм. В соответствии с ним

ионы цинка могут вступать в реакции комплексообразования с положительно заряженными аминогруппами ( $-\text{SO}_2\text{NH}^+$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.), присутствующими в модифицированном слое мембран, что также может способствовать уменьшению переноса ионов цинка через мембрану и приводить к увеличению электросопротивления мембран и соответственно к росту падения напряжения на мембранах.

После завершения формирования в принимающем слое мембраны комплексных соединений полиэтиленполиамина с ионами цинка напряжение на мембранах стабилизируется (рис. 4). В нашем случае это происходит примерно через 12 ч после начала эксперимента.

В случае использования модифицированных мембран при выходе процесса на квазистационарный режим происходит повышение концентрации однозарядных ионов натрия в рассольных камерах примерно в 1,5–2 раза, чем с обычной мембраной (рис. 5а), ионов цинка — соответственно в два раза ниже (рис. 5б) (табл. 2).

$C_{\text{Na}}$  в камере концентрирования с мембраной МК-100M2 достигала 35,4 г/дм<sup>3</sup>, в то время как с исходной мембраной МК-100 она составляла лишь 21,6 г/дм<sup>3</sup>. При этом концентрация ионов

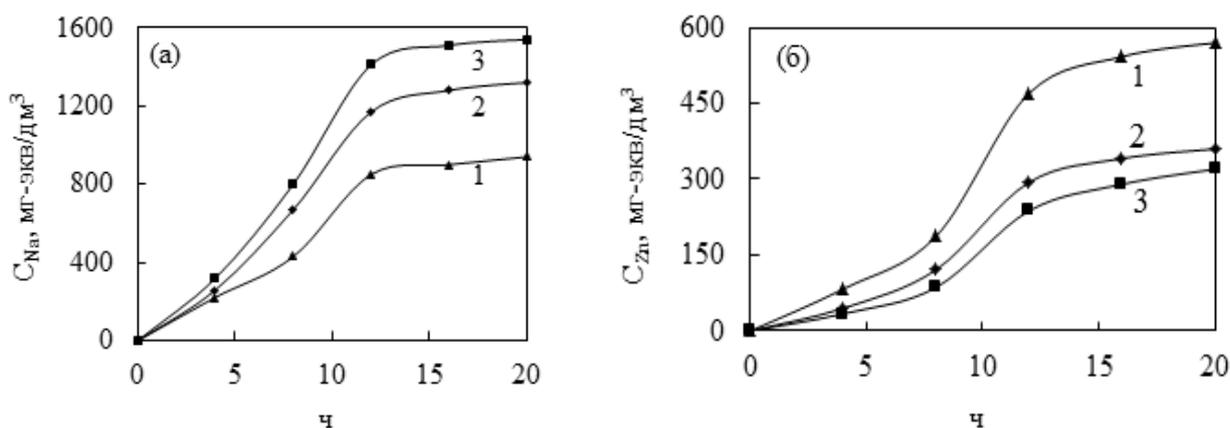


Рис. 5. Кинетика концентрирования ионов натрия (а) и цинка (б) с мембранами МК-100 (1), МК-100М1 (2), МК-100М2 (3).

**Таблица 2.** Концентрация растворов  $C_{Na}$  и  $C_{Zn}$  в камерах концентрирования в (мг-экв/дм<sup>3</sup>)/(г/дм<sup>3</sup>) при электродиализе модельного раствора смеси хлоридов натрия и цинка при плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup> при достижении квазистационарного состояния

Мембраны	$C_{Na}$	$C_{Zn}$	$\Delta Na$	$\Delta Zn$
МК-100	940/21,6	570/18,6	23,5	40
МК-100М1	1320/30,4	360/11,7	33,0	26
МК-100М2	1540/35,4	320/10,5	38,5	23

цинка с мембраной МК-100М2 уменьшилась примерно вдвое в сравнении с исходной мембраной – с 18,6 до 10,5 г/дм<sup>3</sup> (табл. 2). Относительное увеличение концентрации ионов  $\Delta Na$ , равное  $C_{Na_{конц}}/C_{Na_{исх}}$ , возрастает в ряду мембран МК-100<МК-100М1<МК-100М2, для ионов цинка наблюдается обратная зависимость (табл. 2).

Как видно из табл. 2, применение модифицированных мембран позволяет получать более концентрированные рассолы, чем с исходной мембраной МК-100 (45,9 и 40,2 г/дм<sup>3</sup> соответственно), а также дает возможность, подбирая соответствующие мембраны, регулировать соотношение разнозарядных ионов как в диализате, так и в рассольных камерах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, более высокая специфическая проницаемость к однозарядным ионам мембран, модифицированных ПЭПА, позволяет рекомендовать их для применения в процессах опреснения бинарных электролитов, содержащих ионы тяжелых металлов, в частности промывных вод гальванических процессов оцинкования.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает благодарность сотрудникам Института коллоидной химии и химии воды НАН Украины, предоставившие катионитовые мембраны для экспериментальных исследований МК-100М1 и МК-100М2, а также за консультации при обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Долина Л.Ф. *Современная техника и технология для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов*. Днепропетровск: Континент, 2008. 254 с.
- Виноградов С.С. *Экологически безопасное гальваническое производство*. Под ред. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 1998. 302 с.
- Leinz R.W., Hoover D.B., Meier A.L. *J Geochem Explor.* 2008, **74**, 421–434.
- Тугушев Р.Е. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1996, (1), 37–39.
- Асталюхина А.С., Пикалов Е.С. *Успехи современного естествознания*. 2015, **11**(1), 11–14.
- Klishchenko R.E., Chebotareva R.D., Goncharuk V.V. *J Water Chem Technol.* 2012, **34**(6), 253–257.
- Pilat B.V. *Electrodialysis Concept in Desalination and New Units. Membrane Technology for Wastewater Reclamation and Reuse*. Tel-Aviv, Israel, 3rd annual conference of the Israel Desalination Society. 2002, 348–357.
- Tanaka Yo. *Ion exchange membranes. Fundamentals and application. Membrane Science and Technology Series*. Ibaraki, Japan, Elsevier, 2012. 547 p.
- Xu T. *J Membr Sci.* 2005, **263**(1–2), 1–29.
- Choi J., Lee H., Hong S. *Desalination.* 2016, **400**, 38–46.
- Van der Bruggen B., Koninckx A., Vandecasteele C. *Water Res.* 2004, **38**, 1347–1353.
- Goncharuk V.V., Chebotareva R.D., Atamanenko I.D., Kakabaev R.I. et al. *J Water Chem Technol.* 2016, **38**(6), 194–199.
- Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. *Перенос ионов в мембранах*. М.: Наука, 1996. 392 с.

14. Гребенюк В.Д., Чеботарева Р.Д., Брауде К.П., Нефедова Г.З. *Электрохимия*. 1986, **22**(7), 888–891.
15. Сорокин М.Ф. Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. *Химия и технология пленкообразующих веществ*. М.: Химия, 1989. С. 267–279.
16. Феттер К. *Электрохимическая кинетика*. М.: Химия, 1967. 849 с.
17. Гребенюк В.Д., Пономарев М.И. *Электро-мембранное разделение смесей*. Киев: Наукова думка, 1992. 183 с.
18. Ju H., Sagle A.C., Freeman B.D., Mardel J.I. et al. *J Membr Sci*. 2010, **358**, 131–141.
19. Живописцев В.П., Солнцева Е.А. *Аналитическая химия цинка*. М.: Наука, 1975. 198 с.
20. Kim J., Kim C., Shin H., Rhim J. *Macromol Res*. 2015, **23**, 360–366.
21. Шапошник В.А., Кастючик А.С., Козадерова О.А. *Электрохимия*. 2008, **44**(9), 1155–1159.
22. Шапошник В.А., Козадерова О.А. *Электрохимия*. 2012, **48**(8), 870–875.

#### Summary

The prospects of using МК-100 sulfocationite membranes modified with polyethylene polyamine for selective concentration of sodium chloride from its mixture with salts of heavy metals, in particular, zinc, are shown. That can be used for the disposal of industrial waters of electroplating industries.

*Keywords:* electro dialysis, charge-selective membranes, washing waters of electroplating plants.