

УДК 66.087.97

Профессор С.И. Нифталиев, доцент О.А. Козадерова,
аспирант К.Б. Ким

(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра неорганической химии и химической технологии.
тел. (473)255-38-87

E-mail: kmkseniya@yandex.ru

профессор Ф. Вельо

(Университет Л'Аквила, г. Л'Аквила, Италия) кафедра промышленной инженерии,
информатики и экономики.

тел. +393891741297

Professor S.I. Niftaliev, associate Professor O.A. Kozaderova,
graduate K.B. Kim

(Voronezh state university of engineering technologies) Department of Inorganic Chemistry
and Chemistry Technology. phone (473)255-38-87

professor F. Veglio

(University of L'Aquila, L'Aquila, Italy) Department of Industrial Engineering, of
Information and Economy. phone+393891741297

Применение электродиализа для получения кислоты и щелочи из концентрированного раствора сульфата натрия

Electrodialysis in the conversion step of the con- centrated salt solutions in the process of battery scrap

Реферат. Статья посвящена изучению возможности конверсии концентрированного раствора сульфата натрия - отхода производства по переработке аккумуляторного лома - методом электродиализа. В результате электродиализной обработки получают кислоту и щелочь, которые могут быть использованы в качестве вторичных сырьевых ресурсов в том же технологическом процессе, что является актуальным для создания современного экологически чистого производства. В статье проведен сравнительный анализ результатов экспериментов, проведенных в трехкамерных электродиализных аппаратах разного типа: непроточной ячейке, ячейке проточного типа, ячейке с биполярными мембранами. В экспериментах использовались ионообменные мембраны отечественного производства: МК-40, МА-41, МБ-2И. Показано, что наиболее высокие значения концентрации кислоты и щелочи в лабораторных условиях можно получить при осуществлении электродиализа в непроточной ячейке. Однако существенным недостатком аппарата такого типа является большое образование газов в электродных секциях, где происходит получение целевых продуктов. Сделан вывод, что в промышленных условиях целесообразно использовать электродиализатор непрерывного действия с биполярными мембранами, так как данная конфигурация аппарата позволяет увеличить количество повторяющихся секций, что необходимо для уменьшения энергетических затрат. Повысить степень удаления соли в таком варианте конверсии можно за счет увеличения стадий процесса, а для получения более концентрированных растворов целевых продуктов после стадии конверсии применить электродиализатор-концентратор или выпарную установку. Предложена модернизированная схема технологической линии по переработке аккумуляторного лома, предполагающая вариант конверсии сульфата натрия в соответствующие кислоту и щелочь.

Summary. The concentrated sodium sulfate solution is formed during the processing of waste battery scrap. A promising way to further treatment of the concentrated salt solution could be the conversion of these salts into acid and bases by electrodialysis, that can be reused in the same technical process cycle. For carrying out the process of conversion of salts into the corresponding acid and base several cells schemes with different combinations of cation, anion and bipolar membranes are used. At this article a comparative analysis of these cells is carried out. In the cells there were used the membranes MC-40, MA-41 and MB-2I. Acid and base solutions with higher concentration may be obtained during the process of electrodialysis in the circulation mode, when a predetermined amount of salt in the closed loop is run through a set of membranes to obtain the desired concentration of the product. The disadvantages of this method are the high cost of buffer tanks and the need to work with small volumes of treated solutions. In industrial applications it is advisable to use continuous electrodialysis with bipolar membranes, since this configuration allows to increase the number of repeating sections, which is necessary to reduce the energy costs. The increase of the removal rate of salts can be achieved by increasing the process steps, and to produce a more concentrated products after the conversion step can be applied electrodialysis-concentrator or evaporator.

Ключевые слова: электродиализ, биполярные мембраны, конверсия, сульфат натрия.

Keywords: electrodialysis, bipolar membranes, conversion, sodium sulfate.

В настоящее время в Европейских странах активно развиваются проекты по утилизации аккумуляторного лома [1-2]. На одной из стадий переработки таких отходов для выделения металлов используют серную кислоту, а затем для осаждения и выделения редкоземельных элементов - гидроксид натрия (рисунок 1). Побочный продукт - концентрированный раствор Na_2SO_4 .

Одним из способов обработки концентрированных солевых растворов может служить конверсия этих солей в кислоты и основания методом электродиализа с биполярными мембранами. Полученные кислоты и основания можно вновь использовать в этом же технологическом цикле, осуществляя тем самым безотходный промышленный процесс.

В настоящей работе проведено исследование влияния конфигурации электродиализной ячейки на концентрацию получаемых серной кислоты и гидроксида натрия при электродиализе раствора сульфата натрия, оценены энергетические затраты.

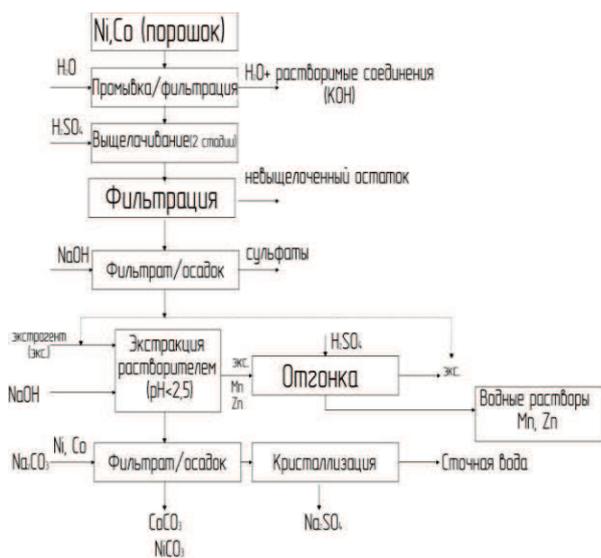


Рисунок 1. Схема утилизации аккумуляторного лома

Для осуществления процесса конверсии солей в соответствующие основания и кислоты используют несколько схем ячеек с различной комбинацией катионообменных, анионообменных и биполярных мембран. Такие типы ячеек показаны на рисунке 2. Свойства применяемых в работе мембран приведены в таблице 1. Рабочая площадь поверхности мембраны - 67 см^2 .

В качестве модельного раствора использовали раствор сульфата натрия с концентрацией 0,5 моль/л; секции, смежные с секцией обессоливания, заполняли серной кислотой (0,005 моль/л) и гидроксидом натрия

(0,01 моль/л). Источником постоянного тока служил прибор АКПП-1137-200-1, который позволял работать при плотности пропускаемого тока до 15 мА/см^2 .

После окончания процесса концентрацию получаемых серной кислоты и гидроксида натрия устанавливали методом кислотно-основного титрования.

Т а б л и ц а 1
Физико-химические характеристики ионообменных мембран

Показатель	МК-40	МА-41	МБ-2И
Марка ионооб.	КУ-2	АВ-17	КУ-2, АВ-17
Функц. группы	SO_3H	$\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	SO_3H $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Армирующая ткань	капрон	капрон	капрон
Полная обменная емкость по 0.1 М HCl или NaOH, ммоль/г абс. сух. мемб	$2,6 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,3$	-
Влагосодержание, %	40 ± 5	40 ± 5	-

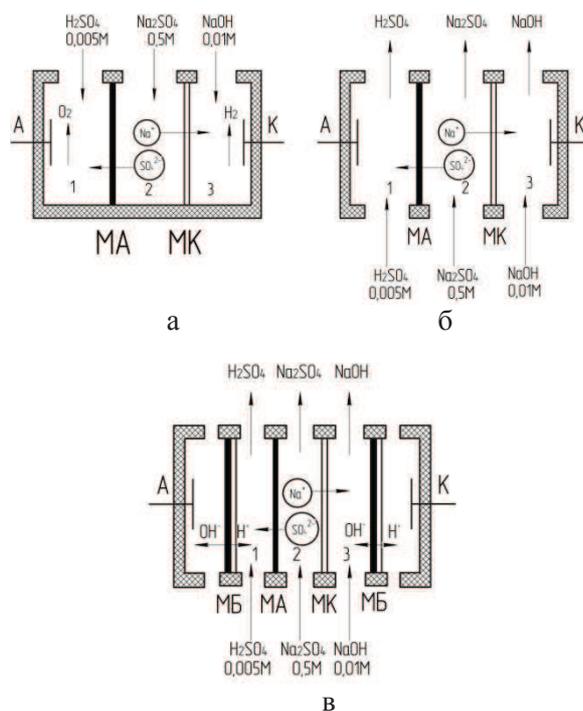
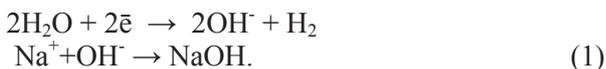


Рисунок 2. Конфигурации электродиализных ячеек: а – трехкамерная беспроточного типа, б - трехкамерная проточного типа, в – трехкамерная с биполярными мембранами. МК – катионообменная мембрана, МА – анионообменная мембрана, МБ – биполярная мембрана.

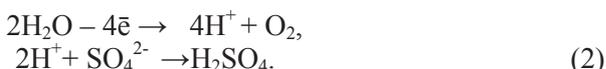
Электродиализатор конфигурации "а" (рисунок 2) периодического типа состоит из трех секций, разделенных катионообменной и анионообменной мембранами. В секции заливаются растворы, которые по окончании процесса анализируются.

Электролизатор конфигурации "б" представляет собой трехкамерную ячейку проточного типа для непрерывного электролиза.

Ионы соли под действием электрического тока мигрируют через катионообменную мембрану в катодную секцию, где вместе с гидроксильными ионами, полученными после катодной реакции восстановления молекул воды, дают щелочь:



В анодной секции получается второй целевой продукт – серная кислота:



Суммарное уравнение реакции конверсии сульфата натрия можно записать следующим образом:



Результаты экспериментов, проведенных в описанных ячейках, представлены в таблице 2. Концентрация полученной щелочи больше кислоты, что соответствует стехиометрии реакции (3). Из данных таблицы 2 видно, что наилучшие результаты получены в непроточной ячейке «а», однако недостатком ячеек такого типа является периодичный характер действия, малая производительность, высокое газообразование в секциях, где получают целевые продукты, отсутствие возможности интенсифицировать процесс. Этот вид ячеек в большей степени применим для проведения процесса в лабораторных условиях.

Альтернативным способом получения кислоты и щелочи из соответствующей соли без сопутствующего образования газообразных кислорода и водорода в целевых продуктах является электролиз с биполярными мембранами. Ячейка "в", изображенная на рисунке 2, позволяет проводить процесс конверсии солей в кислоты и основания без использования электродных реакций.

Раствор Na_2SO_4 протекает между катионо- и анионообменными мембранами. Под действием электрического тока катионы натрия мигрируют к катоду через катионообменную мембрану. Дальнейшее их движение ограничено анионообменным слоем биполярной мембраны. При пропускании постоянного тока вода диссоциирует в биполярной мембране с образованием эквивалентных количеств H^+ и OH^- . Образовавшиеся ионы OH^- мигрируют к аноду и попадают в секцию (3). Их дальней-

шее перемещение в секцию (2) ограничено катионообменной мембраной, и на выходе получается щелочь. Аналогичная ситуация происходит с ионами водорода, образованными внутри другой биполярной мембраны, на выходе получается кислота.

Результаты эксперимента, проведенного в ячейке "в", представлены в таблице 2. Следует обратить внимание, что энергетические затраты приведены для лабораторной установки. В промышленных условиях, при использовании многосекционного электролизного аппарата, эти значения будут меньше.

Т а б л и ц а 2

Результаты экспериментов

Тип ячейки (рис.2)	Концентрация, моль/л		W кВт·ч/моль	
	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄
а	0,34	0,23	0,84	1,10
б	0,04	0,02	0,25	0,75
в	0,18	0,10	0,62	1,60

На рисунке 3 показана зависимость концентрации щелочи от плотности тока для ячеек конфигураций "б" и "в".

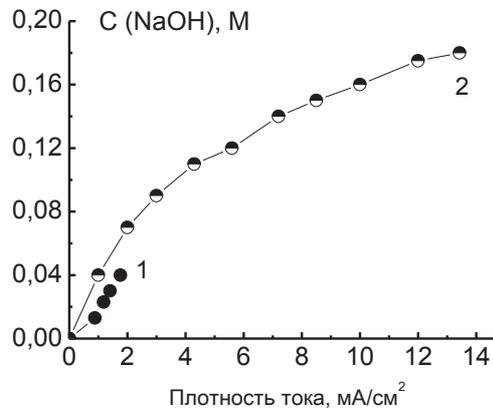


Рисунок 3. Зависимость концентрации щелочи от плотности тока: 1 – ячейка конфигурации "б", 2 – ячейка конфигурации "в"

С ростом плотности тока концентрация увеличивается, однако обе ячейки имеют свои ограничения по рабочей плотности тока, что не позволяет получить желаемые высокие значения концентрации целевых продуктов. Максимальная рабочая плотность тока в ячейке без биполярных мембран имеет значение 2 мА/см², поскольку при превышении этой величины в электродных секциях образование газа становится настолько интенсивным, что его выделение препятствует потоку раствора. Для ячейки

"в" ограничения по плотности тока связаны с возможностями лабораторного источника питания, для которого при данных размерах электродиализного аппарата и скорости подачи раствора величина $13,7 \text{ mA/cm}^2$ является предельной. В работе [3] при осуществлении электродиализа с биполярными мембранами рекомендуется работать при величинах плотности пропускаемого тока $50-100 \text{ mA/cm}^2$. Это необходимо для активной диссоциации воды внутри биполярного слоя и как следствие – получения более высоких значений концентрации кислоты и щелочи. Промышленные условия эксплуатации электродиализатора позволяют работать при таких плотностях тока.

Растворы кислоты и щелочи с более высокой концентрацией могут быть получены при проведении процесса электродиализа в режиме циркуляции растворов, когда заданный объем соли прогоняется в замкнутом цикле через набор мембран до получения требуемой концентрации целевого продукта. Также увеличить концентрацию получаемых в процессе электродиализа кислоты и щелочи можно, применив после аппарата с биполярными мембранами электродиализатор классического типа, который представляет собой установку с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами. Технологическая схема обработки отходов аккумуляторного лома, включающая стадию конверсии сульфата натрия, представлена на рисунке 4.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Наиболее высокие значения концентрации кислоты и щелочи получены при электродиализе в беспроточной ячейке "а". Но существенным недостатком этой ячейки является большое образование газов в электродных секциях, где происходит получение целевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ferella F., Michelis I. De., Vegliò F. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries // Journal of Power Sources. 2008. №1. P. 78-82.
- 2 Michelis I. De., Ferella F., Karakaya E., Beolchini F. et al. Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries // Journal of Power Sources. 2007. №1. P. 65-69.
- 3 Purselli Zh. Electrodialysis with bipolar membranes: fundamentals of the method, optimization, application // Electrochemistry. 2002. V. 38. № 8. P. 1028-1035.

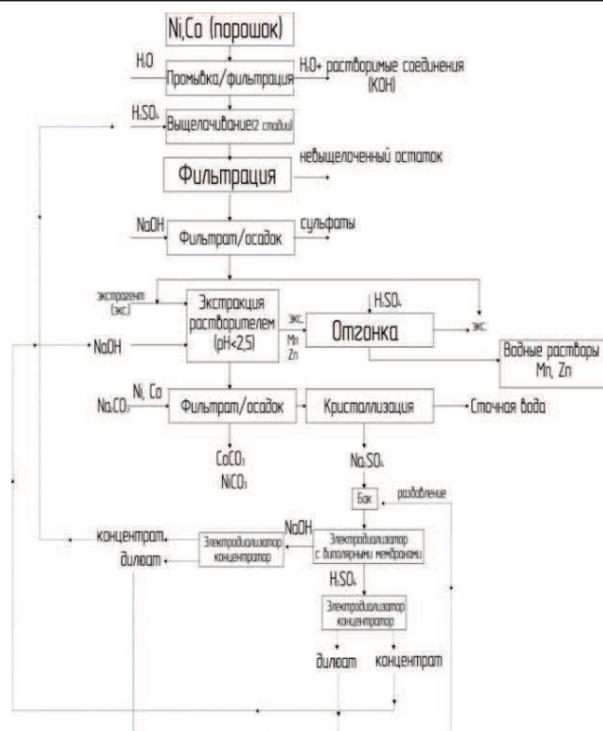


Рисунок 4. Схема утилизации аккумуляторного лома с применением электродиализа

В промышленных условиях целесообразно использовать электродиализатор непрерывного действия с биполярными мембранами, так как данная конфигурация позволяет увеличить количество повторяющихся секций, что необходимо для уменьшения энергетических затрат. Повысить степень удаления соли в таком варианте проведения конверсии можно за счет увеличения стадий процесса, а для получения более концентрированных растворов целевых продуктов после стадии конверсии можно применить электродиализатор-концентратор или выпарную установку.

REFERENCES

- 1 Ferella F., Michelis I. De., Vegliò F. Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries. Journal of Power Sources, 2008, no. 1, pp. 78-82.
- 2 Michelis I. De., Ferella F., Karakaya E., Beolchini F. et al. Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. Journal of Power Sources, 2007, no. 1, pp. 65-69.
- 3 Purselli Zh. Electrodialysis with bipolar membranes: fundamentals of the method, optimization, application. Electrochemistry, 2002, vol. 38, no 8, pp. 1028-1035.