

УДК 544.6.018.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ ИЗ РАСТВОРА КАРБОНАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2023 г. Е. Н. Носова^а, *, Д. М. Мусатова^а, С. С. Мельников^а, **, В. И. Заболоцкий^а

^аКубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: nosova.el@inbox.ru

**e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 26.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В работе исследовано получение гидроксида натрия методом биполярного электродиализа из раствора карбоната натрия с применением биполярных мембран МБ-3. Для исследований использован лабораторный электродиализатор-синтезатор с трехкамерной элементарной ячейкой. Мембранный пакет электродиализатора содержал пять элементарных ячеек, активная площадь каждой мембраны 1 дм². Для сравнения полученных массообменных характеристик дополнительно был исследован процесс получения гидроксида натрия из сульфата натрия. Показано, что использование карбоната натрия в качестве исходного раствора позволяет увеличить концентрацию получаемой щелочи с 0.92 до 1.7 М при сопоставимых условиях проведения процесса по сравнению с получением гидроксида натрия из раствора сульфата натрия. При использовании карбоната натрия выход по току по щелочи составляет более 70% во всех экспериментах, в то время как при получении щелочи из раствора сульфата натрия выход по току резко падает до 0.4–0.5 при достижении концентрации выше 0.8 М NaOH. Энергозатраты на перенос одного килограмма щелочи находятся в пределах 2.8–13.9 кВт·ч/кг при рабочих плотностях тока 1–3 А/дм².

Ключевые слова: электродиализ с биполярными мембранами, биполярная мембрана, гидроксид натрия, карбонат натрия, выход по току

DOI: 10.31857/S221811722305005X, **EDN:** GLUVBX

ВВЕДЕНИЕ

Очистка сточных вод представляет собой серьезную проблему, имеющую последствия для нашего общества как с точки зрения воздействия на окружающую среду, так и с точки зрения экономических потерь. Одним из основных решений по ограничению использования нового сырья и производства отходов является переход к экономике замкнутого цикла. В этом плане перспективными выглядят мембранные процессы разделения и, в частности, электродиализ. Электродиализные процессы – обычный электродиализ, селективный электродиализ, электродиализ с биполярными мембранами, продемонстрировали свой потенциал и высокую экологическую эффективность [1].

Электродиализ с биполярными мембранами (ЭДБМ), позволяет проводить конверсию растворов солей в соответствующие кислоты и основания, т.е. осуществлять процесс, обратный реакции нейтрализации. Данный процесс возможен благодаря использованию биполярных мембран

(БПМ). Биполярная мембрана представляет собой бислойный композит, состоящий из катионообменного и анионообменного слоев (часто называемых монополярными слоями биполярной мембраны). При поляризации биполярной мембраны электрическим током в области контакта монополярных слоев протекает ряд процессов, совокупность которых принято называть “реакцией диссоциации воды”. Образующиеся ионы водорода под действием электрического тока переносятся через катионообменный слой в прилегающий раствор, куда также попадают анионы через смежную анионообменную мембрану, в результате катионообменный слой контактирует с раствором кислоты. Ионы гидроксила переносятся через анионообменный слой в прилегающий раствор, куда также попадают катионы через смежную катионообменную мембрану, в результате анионообменный слой контактирует с раствором щелочи. Биполярная мембрана препятствует переносу ионов соли (катионов через анионообменный слой и анионов через катионообменный), поэтому

получившиеся растворы кислоты и щелочи не смешиваются. Суммарное уравнение реакции зачастую представляют в следующей форме:



Применению биполярного электролиза в различных процессах посвящен ряд обзорных статей [2–5].

Одной из главных областей применения ЭДБМ является получение неорганических кислот и оснований из сточных вод, содержащих фосфат, нитрат, сульфат или хлорид натрия [6, 7]. Хорошо изучено применение ЭДБМ для синтеза органических кислот [8–14], корректировки и контроля рН [15–18], извлечения ценных [19–21] и ядовитых [22–25] веществ.

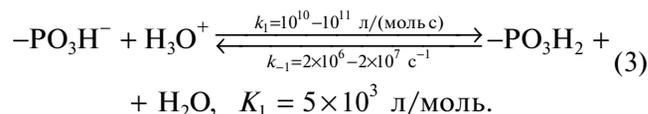
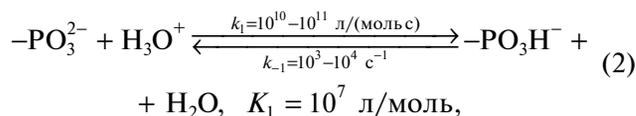
Процессы получения HF и HNO₃ из травильного раствора производства нержавеющей стали [26] и восстановления H₂SO₄ и NaOH из отработанного раствора Na₂SO₄ вязкого производства [27], HCl и NaOH [28], LiOH из LiCl в среде апротонного растворителя [29] доведены до стадии промышленного внедрения.

В случае органических соединений более изученным является процесс получения кислот, перечень органических оснований, полученных методом биполярного электролиза, существенно уже [2, 30–32]. В случае неорганических соединений существенной разницы между кинетикой процесса получения кислот и оснований нет. Изучение процесса получения щелочей из неорганических электролитов может быть интересно в контексте применения полученных знаний для процессов получения гидроксида лития, спрос на который стремительно растет в последние годы.

При получении неорганических кислот и оснований предельно достижимые концентрации составляют 0.5–2.0 М. Использование гомогенных мембран, а также исследования, проводимые в лабораторных электролизных ячейках, показывают более высокие достижимые концентрации и выходы по току. Существует несколько факторов, ограничивающих получение высокочистых и высококонцентрированных щелочей методом биполярного электролиза. В первую очередь, достижению высокой концентрации щелочи препятствует диффузия кислоты из кислотной камеры через биполярную мембрану. Переносимая через биполярную мембрану кислота не только снижает получаемую концентрацию щелочи, но и приводит к ее загрязнению. Разница концентраций с двух сторон биполярной мембраны приводит к осмотическому переносу воды [33]. В работе Ковалева и соавт. [34] было показано, что перенос кислоты во многом зависит от величины заряда, размера аниона и химической

природы ионогенных групп монополярных слоев биполярной мембраны.

Слабокислотные ионогенные группы выступают в роли катализаторов реакции диссоциации воды на биполярной границе, позволяют снизить рабочее напряжение на биполярной мембране, но при этом участвуют в реакциях протонирования/депротонирования. Например, для фосфорнокислотных групп катионообменного слоя мембраны МБ-3 протекают следующие реакции [35]:



Распределение концентраций различных форм фосфорнокислотных ионогенных групп вблизи области контакта катионообменного и анионообменного слоев для биполярной мембраны МБ-3 было показано Умновым и соавт. [36]. Степень протонирования ионогенных групп катионообменного слоя зависит от концентрации ионов водорода внутри мембраны. Ионы водорода могут попадать в катионообменный слой биполярной мембраны при контакте с внешним раствором (содержание ионов водорода при этом определяется их концентрацией во внешнем растворе) или появляться в результате протекания реакции диссоциации воды на биполярной границе. Второй процесс является главной особенностью биполярных мембран и, по сути, неизбежен. В то же время можно снизить или даже предотвратить попадание анионов кислоты внутрь катионообменного слоя. Осуществить это можно, если создать “реакционный слой” внутри диффузионного слоя вблизи поверхности биполярной мембраны [37]. Протекание химической реакции позволяет снизить до нуля концентрацию анионов кислоты на границе реакционный слой/диффузионный слой и предотвратить попадание анионов в катионообменный слой биполярной мембраны. Последнее обстоятельство должно существенно повысить массообменные характеристики процесса биполярного электролиза для получения щелочей.

Мембрана МБ-3 обладает двумя качествами, которые делают ее наиболее подходящей мембраной для данного исследования. Во-первых, с точки зрения рабочего напряжения (и энергозатрат процесса в целом) это лучшая из гетерогенных биполярных мембран, производившихся в промышленных масштабах [38]. Во-вторых, у нее заведомо низкая удерживающая способность по ионам соли [34]. Последнее позволяет утверждать, что если удастся улучшить характеристики процесса с использованием мембраны МБ-3, то в

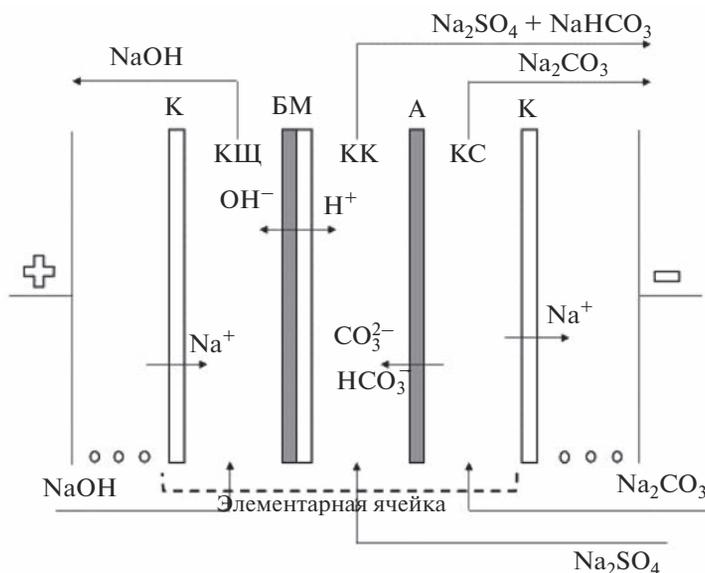


Рис. 1. Схема мембранного пакета электродиализного аппарата. КЩ – щелочная камера, КК – кислотная камера, КС – солевая камера, К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана, БМ – биполярная мембрана.

дальнейшем возможно применение более доступных асимметричных биполярных мембран [39] или, что на высокоселективных биполярных мембранах характеристики процесса удастся повысить еще более существенно. В связи с этим и возникает идея о проведении процесса в режиме, когда сгенерированные в результате диссоциации воды ионы водорода возможно каким-либо образом связать или удалить из кислотной камеры, таким образом снизив потерю селективности биполярной мембраной МБ-3. Удобной системой для изучения влияния химической реакции, протекающей у поверхности биполярной мембраны, на характеристики процесса ЭДБМ являются карбонаты щелочных металлов.

Целью данной работы является исследование процесса получения гидроксида натрия из карбоната натрия в лабораторном электродиализном аппарате с применением биполярных мембран МБ-3 в условиях протекания химической реакции в объеме раствора, циркулирующего через кислотную камеру электродиализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ионообменные мембраны

В лабораторной ячейке использовались биполярная мембрана МБ-3, анионообменная мембрана МА-41 и катионообменная мембрана МК-40. Все мембраны произведены ООО ОХК «Шекино-Азот», Россия.

Биполярная мембрана МБ-3 получена методом горячего прессования двух гетерогенных мембран – анионообменной МА-41 и катионооб-

менной МК-41. Мембрана МБ-3 обладает наименьшим рабочим потенциалом, сравнимым с рабочим потенциалом на гомогенных биполярных мембранах. При этом ее селективность (т.е. способность удерживать ионы соли) среди российских биполярных мембран является самой низкой.

Лабораторный электродиализатор

Исследование процесса получения гидроксида натрия проводилось в лабораторном электродиализаторе-синтезаторе LabED (разработка кафедры физической химии Кубанского государственного университета).

В качестве элементарной ячейки была выбрана трехкамерная ячейка. Известные исследования показывают, что данный тип ячейки лучше подходит для процессов получения сильных кислот и щелочей, а также способствует получению более чистых веществ [5]. Схема элементарной ячейки, а также направления потоков ионов показаны на рис. 1.

Характеристики лабораторного электродиализатора приведены в табл. 1.

Растворы Na_2SO_4 и NaOH с концентрациями 0.05 моль-экв/л и 0.1 моль/л, соответственно, подавали в кислотную и щелочную камеры электродиализатора. В солевую камеру подавали 0.5 моль-экв/л раствор Na_2CO_3 . В начале эксперимента задавались следующие объемы раствора в каждом из трактов: щелочной и кислотный – 1 л, солевой – 4 л. Поскольку ионы соли в растворе находятся в гидратированном состоянии, то по мере протекания

Таблица 1. Характеристики лабораторного электродиализатора LabED

Рабочие размеры канала:	
длина L , см	20
ширина w , см	5
межмембранное расстояние h , мм	0.9
Количество элементарных ячеек N , шт.	5–10
Распределение растворов	Параллельное
Тип элементарной ячейки	Двух- или трехкамерная
Материалы:	
прокладки	ПЭВД
сепараторы-турбулизаторы	Сетчатые турбулизаторы из ПЭВД с размером ячейки 4×4 мм, расположенные под углом 45° к потоку
катод	Платинированный титан
анод	Платинированный титан
стяжные плиты	Полипропилен

процесса объемы растворов в каждой из камер изменялись. Изменение объемов растворов в щелочной и кислотной камерах фиксировалось с помощью градуированных цилиндров.

Для исключения влияния разбавления раствора в солевой камере концентрацию карбоната натрия в ходе эксперимента поддерживали в диапазоне 0.45–0.55 моль-экв/л. pH раствора определяли с помощью pH-метр-иономера “SevenCompact pH meter S220 Mettler-Toledo”, Швейцария; диапазон измерений pH: –2.00–20.00; точность измерения: ± 0.002 . Проводимость растворов измеряли с помощью кондуктометра “SevenCompact conductivity S230 Mettler-Toledo”, Швейцария; диапазон измерений проводимости: 0.001–1000 мСм/см; точность измерения: $\pm 0.5\%$. Полученные значения электропроводности и pH использовали для корректировки концентрации карбоната натрия в солевом растворе на основании предварительной калибровки.

В кислотном тракте циркулировал раствор сульфата натрия. Использование сульфата натрия позволяет поддерживать электропроводность раствора, циркулирующего через кислотную камеру, на примерно постоянном уровне в течение всего эксперимента, что благоприятным образом сказывается на характеристиках процесса в целом. Подобный прием использовался ранее в работе [40].

Измерения проводились в циркуляционном режиме. Принципиальная гидравлическая схема установки показана на рис. 2. Для прокачки растворов использовали перистальтический насос (Heidolph Hei- FLOW Value 01 (PD 5001)), Германия: диапазон скоростей, об/мин – от 10 до 120; электронный контроль скорости с точностью, % – ± 2 ;

скорость протока раствора по всем камерам задавалась одинаковой и составляла 10 л/ч, что соответствует линейной скорости 6.2 см/с.

Эксперименты проводили при плотностях тока 1, 2 и 3 А/дм². Для выявления влияния концентрации сульфата натрия в кислотном тракте на характеристики процесса были проведены испытания при концентрациях сульфата натрия в кислотной камере 0.025 и 0.1 М (здесь и далее указана концентрация сульфат ионов в растворе).

Контролируемыми величинами являлись: напряжение на электродиализном модуле, удельная электропроводность и pH во всех камерах аппарата, а также концентрация гидроксида натрия в щелочной камере и содержание сульфат и карбонат ионов в растворе гидроксида натрия.

Концентрацию получаемой щелочи и содержания примесей карбонат ионов определяли методом потенциометрического титрования на автоматитраторе “TitroLine 7750-Titrisoft”, Германия: диапазон/дискретность/точность измерений pH: –4–18/0.001/ ± 0.002 .

Содержания сульфат ионов определяли методом ионной хроматографии на разделительной ионообменной хроматографической колонке “Аквилон”, Москва: диапазон массовой концентрации сульфат-иона, мг/дм³: от 0.20 до 20 вкл.; показатель точности при $P = 0.95$, %: 10.

Полученные данные были использованы для расчета основных характеристик аппарата: интегрального выхода по току (4) и удельных энергозатрат (5) на получение 1 кг щелочи.

$$\eta = \frac{F}{IN_{el.cel}} \left(\frac{n}{t} \right), \quad (4)$$

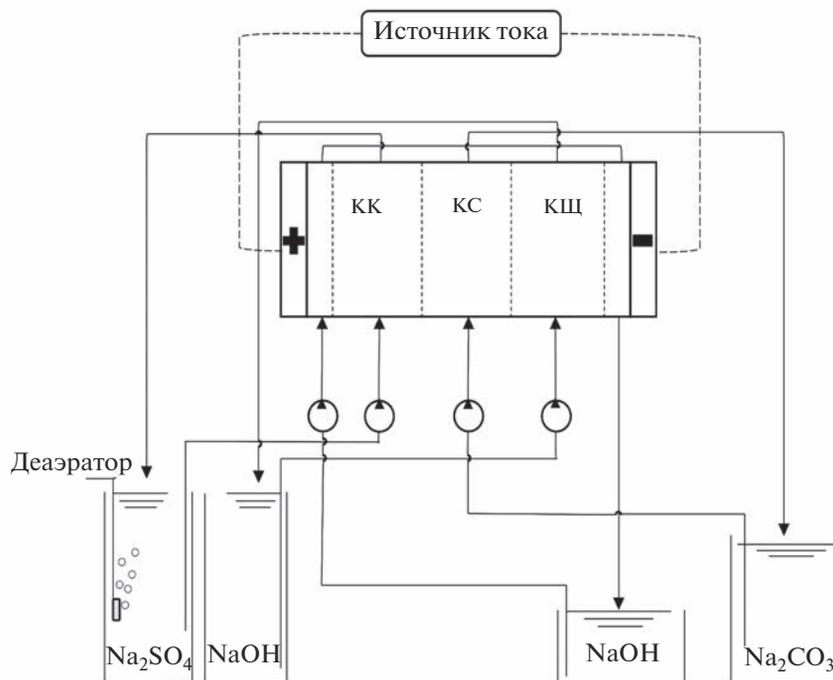


Рис. 2. Схема лабораторной установки. КЩ – щелочная камера, КК – кислотная камера, КС – солевая камера.

где F – число Фарадея (96485 Кл/моль), I – ток (А), $N_{\text{el.cel}}$ – количество парных камер, n – количество щелочи (моль), t – время (с).

$$E = \frac{(U_{\text{ED}} - U_{\text{el.cel}})F}{M\eta N_{\text{el.cel}}}, \quad (5)$$

где U_{ED} – напряжение на электродиализном аппарате (В), $U_{\text{el.cel}}$ – напряжение на приэлектродные камеры (В), F – число Фарадея (96485 Кл/моль), M – молярная масса гидроксида натрия (39.997 г/моль), η – выход по току щелочи, $N_{\text{el.cel}}$ – количество парных камер.

Для сравнения был проведен эксперимент по получению гидроксида натрия из сульфата натрия. В дополнительном эксперименте использовались следующие параметры: плотность тока 2 А/дм², концентрация исходного раствора сульфата натрия 0.5 М, концентрация исходного раствора гидроксида натрия и серной кислоты в соответствующих трактах 0.1 М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показаны зависимости концентрации гидроксида натрия от времени проведения эксперимента и выхода по току по щелочи от концентрации гидроксида натрия в щелочном тракте для процессов получения натриевой щелочи из карбоната натрия (при различных плотностях тока) и из сульфата натрия при плотности тока 2 А/дм².

Из рис. 3а видно, что в начале эксперимента концентрация гидроксида натрия возрастает линейно для всех исследованных систем. Во второй половине эксперимента рост концентрации замедляется, и она стремится к выходу на плато. Анализ зависимостей выхода по току от концентрации гидроксида натрия (рис. 3б) показывает, что для щелочи, полученной с использованием карбоната натрия, характерна слабая зависимость от концентрации. Интегральные выходы по току остаются достаточно высокими (0.65–0.8) даже при достижении плато по концентрации гидроксида натрия в щелочной камере. В случае, когда исходным раствором является сульфат натрия, наоборот, наблюдается резкое падение выхода по току по мере нарастания концентрации щелочи (происходит снижение выхода по току с 0.85 до 0.5 при росте концентрации гидроксида натрия от 0.1 до 0.8 М).

Отличия, которые наблюдаются в зависимости выходов по току от концентрации конечного продукта для различных исходных растворов, указывают на различные механизмы, ограничивающие предельно достижимую концентрацию гидроксида натрия. В случае сульфата натрия в растворе, циркулирующем в кислотном тракте, происходит накопление ионов водорода. По мере роста концентрации серной кислоты все большее количество ионов водорода может сорбироваться обратно катионообменным слоем, в результате чего происходит протонирование ионогенных

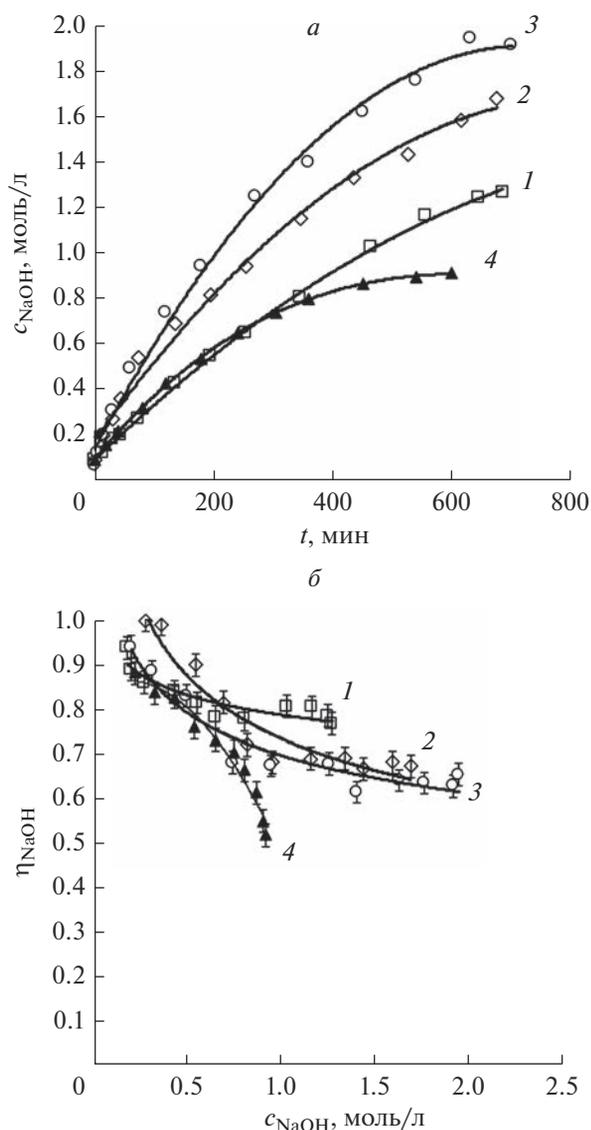
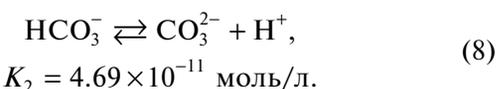
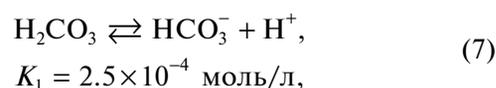
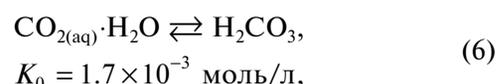


Рис. 3. Зависимость концентрации гидроксида натрия в щелочной камере от времени проведения процесса (а) выхода по току по гидроксиду натрия от его концентрации (б). 1–3 – исходный раствор карбонат натрия, плотность тока 1, 2 и 3 А/дм²; 4 – исходный раствор сульфат натрия, плотность тока 2 А/дм².

групп катионообменного слоя биполярной мембраны, вследствие чего снижается его обменная емкость. Как известно, при снижении обменной емкости повышается количество необменносорбируемого электролита, и возрастает диффузионная проницаемость ионообменника [41]. Возникающий в результате существенный диффузионный поток, направленный из кислотной камеры в щелочную камеру, препятствует дальнейшему накоплению как кислоты, так и щелочи [34]. Заметим, что движущая сила этого потока – разница концентраций кислоты по разные стороны биполярной мембраны остается в данном слу-

чае постоянной за счет протекающей реакции нейтрализации или может даже увеличиваться по мере увеличения концентрации кислоты в кислотной камере. Встречный диффузионный поток со стороны щелочной камеры в кислотную заметно ниже, поскольку сильноосновные аммониевые основания (ионогенные группы в анионообменном слое биполярной мембраны МБ-3) не подвергаются депротонированию, и, как следствие, указанные эффекты, связанные с потерей обменной емкости, для анионообменного слоя отсутствуют.

Рассмотрим процессы, происходящие в кислотной камере электродиализатора при использовании карбоната натрия в качестве исходного раствора. Форма существования угольной кислоты в растворе зависит от его показателя pH: при pH менее 4.5 основной формой является угольная кислота, в водных растворах представляющая растворенные молекулы углекислого газа; при pH от 4.5 до 8.2 основной формой является гидрокарбонат ион; при pH от 8.2 и выше основной формой является карбонат ион. Равновесие между различными формами угольной кислоты описывается уравнениями:



Под действием электрического тока карбонат ионы из солевой камеры мигрируют в кислотную камеру через анионообменную мембрану (рис. 1). Одновременно биполярная мембрана генерирует эквивалентное количество ионов водорода, которые также попадают в раствор в кислотной камере. В результате взаимодействия карбонат аниона с ионом водорода в объеме камеры протекает реакция обратная реакции (8), в результате чего ионы водорода оказываются достаточно прочно связаны с анионом угольной кислоты. В результате протекания этой реакции в кислотном тракте предотвращается накопление кислоты и частично исключается протонирование фосфорнокислотных групп катионообменного слоя биполярной мембраны. Схематично процессы, протекающие в кислотной камере, представлены на рис. 4.

В случае использования карбоната натрия как исходного раствора интегральные выходы по току остаются на достаточно высоком уровне даже при высокой концентрации гидроксида натрия в щелочной камере (рис. 3б). Во всех экспериментах с участием карбоната натрия изменение показате-

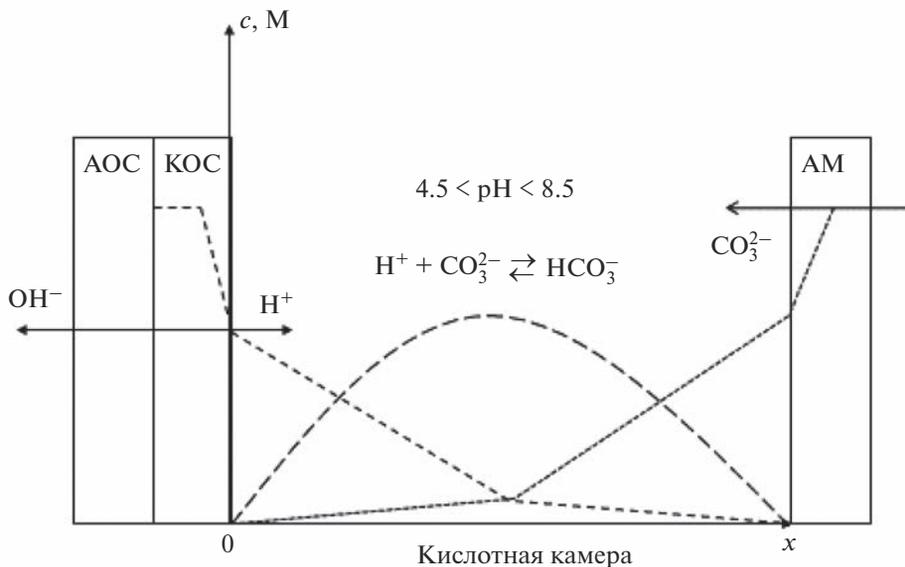


Рис. 4. Схематическое представление потоков ионов и профили концентраций ионов водорода (.....), гидрокарбоната (—) и карбоната (---) в кислотной камере биполярного электродиализатора.

ля рН в кислотной камере происходит от 7.5 до 8.5 (верхнее значение показателя рН, при котором угольная кислота находится в форме гидрокарбонат иона, равно 8.3). Выход концентрации гидроксида натрия на плато в отсутствие снижения выхода по току по ионам гидроксида обусловлен увеличением количества поступающей в щелочную камеру воды. Можно предположить, что механизмом, ограничивающим рост концентрации гидроксида натрия в щелочной камере, является осмотический перенос воды из солевой камеры через катионообменную мембрану.

Энергозатраты на получение гидроксида натрия из карбоната натрия в пересчете на один килограмм представлены на рис. 5. С ростом используемой плотности тока удельные энергозатраты возрастают, причем зависимость эта носит квадратичный характер. Интегральные энергозатраты на получение одного килограмма гидроксида натрия для плотностей тока 1–3 А/дм² составили 2.8, 5.7 и 13.9 кВт·ч/кг. Herrero-Gonzalez и соавт. [42] показали возможность получения гидроксида натрия с помощью биполярного электролиза с максимальной концентрацией 3.6 моль/л при удельных энергозатратах 21.8 и 43.5 кВт·ч/кг и плотностях тока 5 и 10 А/дм².

Известно, что при концентрации электролита выше точки изоэлектропроводности (такое значение концентрации внешнего раствора, когда электропроводность раствора и ионообменной мембраны совпадают), электропроводность мембран ниже электропроводности раствора [43]. Энергозатраты в процессе электролиза во многом определяются тем компонентом, элект-

тропроводность которого минимальна. Для гетерогенных мембран концентрация внешнего раствора (как правило хлорида натрия) в точке изоэлектропроводности, лежит в пределах 0.01–0.02 М. В исследуемом процессе раствором с наиболее близкой концентрацией является сульфат натрия в кислотном тракте установки. Увеличение концентрации сульфата натрия должно снижать энергозатраты, однако растет вероятность загрязнения получаемой щелочи сульфат ионами.

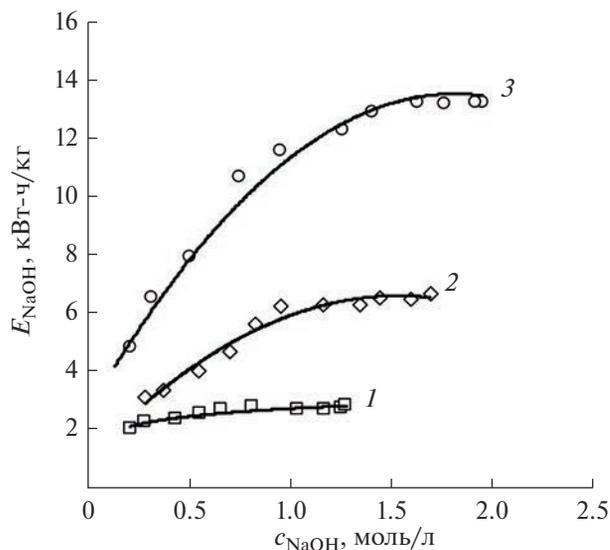


Рис. 5. Зависимость удельных энергозатрат от концентрации гидроксида натрия при различных плотностях тока: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 3 А/дм².

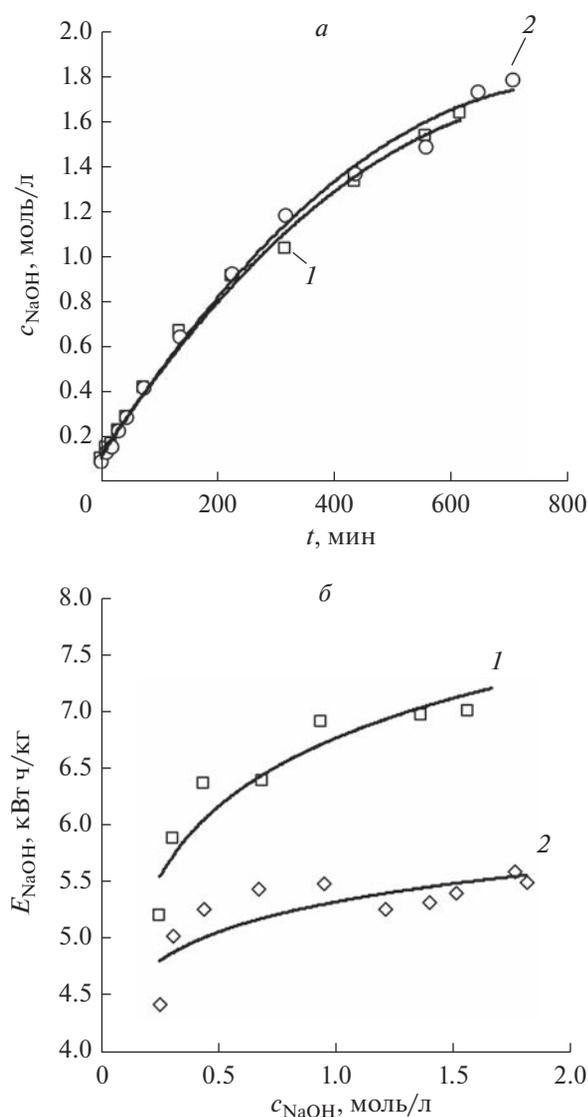


Рис. 6. Зависимость концентрации гидроксида натрия в щелочной камере от времени проведения процесса (а) и удельных энергозатрат (б) от концентрации гидроксида натрия. Концентрация сульфата натрия в кислотном тракте: 1 – 0.025; 2 – 0.1 моль/л. Плотность тока 2 А/дм².

Наоборот, снижение его концентрации может вызвать рост энергозатрат, но при этом повышается чистота получаемой щелочи.

Для выбора оптимальных условий проведения процесса конверсии карбоната натрия в гидроксид натрия было исследовано влияние концентрации сульфата натрия в кислотном тракте на концентрацию получаемой щелочи, выходы по току, энергозатраты и чистоту продукта. Была проведена серия экспериментов, в которых концентрация сульфата натрия в кислотном тракте составляла 0.025 или 0.1 моль/л. Во всех экспери-

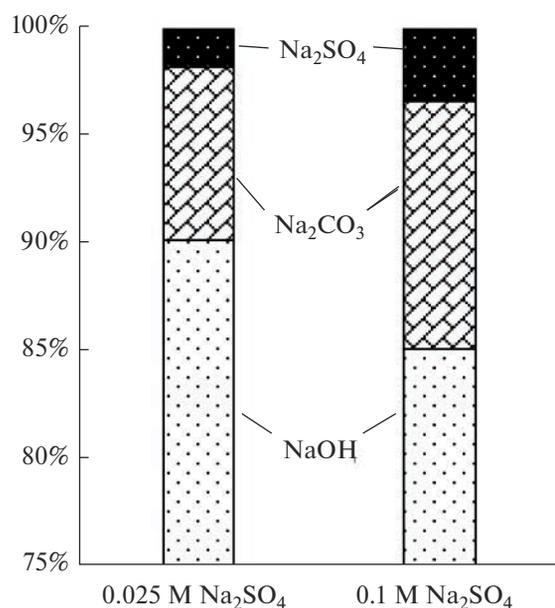


Рис. 7. Содержание примесей в растворе гидроксида натрия при различной начальной концентрации сульфата натрия в кислотной камере.

ментах плотность тока составляла 2 А/дм². Результаты испытаний приведены на рис. 6.

Изменение концентрации сульфата натрия в кислотном тракте не приводит к значительному изменению конечной концентрации гидроксида натрия или кинетики его накопления в щелочном тракте (рис. 6а). В тоже время, концентрация сульфата натрия оказывает влияние на удельные энергозатраты (рис. 6б). Интегральные удельные энергозатраты и другие характеристики процесса в различных опытах приведены в табл. 2.

Исследование состава раствора в щелочной камере показывает, что в растворе гидроксида натрия присутствуют как сульфат ионы, так и карбонат ионы (рис. 7). При этом в относительных долях содержание сульфат ионов практически не зависит от концентрации сульфата натрия в кислотном тракте.

Содержание карбонат ионов в случае 0.1 М раствора Na_2SO_4 выше, чем при использовании разбавленного раствора. Вероятной причиной этого является более раннее завершение процесса в случае использования 0.025 М раствора, о чем свидетельствуют данные об изменении концентрации примесей от времени проведения процесса, представленные на рис. 8.

Как видно из рис. 8, скорость переноса сульфат ионов из кислотной камеры в щелочную возрастает с увеличением концентрации сульфата натрия. К концу эксперимента все сульфат ионы, содержащиеся в начале эксперимента в кислотной камере, переносятся в щелочную камеру, что

Таблица 2. Параметры проведения процесса получения гидроксида натрия

№	i , А/дм ²	$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$, моль/л	c_{NaOH} , моль/л	η	E_{NaOH} , кВт·ч/кг
1	1	0.05	1.30	0.77 ± 0.04	2.8
2	2	0.05	1.70	0.77 ± 0.04	5.7
3	3	0.05	1.92	0.72 ± 0.04	13.9
4	2	0.025	1.65	0.73 ± 0.04	6.7
5	2	0.1	1.75	0.76 ± 0.04	5.0

объясняет наблюдаемый выход их концентрации на плато и даже некоторое снижение концентрации в конце эксперимента. Снижение концентрации связано с увеличением объема раствора в щелочной камере.

Скорость переноса карбонат ионов в течение большей части процесса остается постоянной и не зависит от концентрации сульфата натрия. Исходя из наклона начального участка кривой зависимости концентрации от времени (рис. 8), скорость переноса карбонат ионов выше, по сравнению с сульфат ионами. Объяснить это можно в предположении, что в кислотной камере за счет протекания реакции рекомбинации ионов водорода и карбонат ионов образуются однозарядные гидрокарбонат ионы. Несмотря на имеющую место потерю селективности (способности задерживать анионы) катионообменного слоя биполярной мембраны, перенос двухзарядных анионов осложнен за счет электро-

статического взаимодействия между анионом и фиксированными группами слоя [44, 45]. В то же время, это взаимодействие ниже в случае однозарядных ионов. Резкий рост скорости переноса карбонат ионов, наблюдаемый в эксперименте с 0.1 М сульфатом натрия (рис. 8, кривая 2), связан с полным удалением сульфат ионов из кислотной камеры, в результате чего исчезает конкурентный перенос анионов через биполярную мембрану, и единственным переносчиком становится гидрокарбонат ион. Отметим, что в катионообменном слое биполярной мембраны возможна также трансформация гидрокарбонат иона в CO_2 , что, как было показано Мельниковой и соавт. [46], может приводить к облегченной диффузии карбонат ионов.

ВЫВОДЫ

В работе исследовано получение гидроксида натрия методом биполярного электролиза из раствора карбоната натрия с применением биполярных мембран МБ-3. Показано, что по сравнению с получением гидроксида натрия из раствора, содержащего анионы сильной кислоты (сульфат натрия), удается увеличить концентрацию получаемой щелочи с 0.92 до 1.7 М при сопоставимых условиях проведения процесса. При этом во всех проведенных экспериментах наблюдается выход по току по щелочи более 70%. Энергозатраты на перенос одного килограмма щелочи находятся в пределах 2.8–13.9 кВт·ч/кг при рабочих плотностях тока 1–3 А/дм². Понизить энергозатраты позволяет введение сильного электролита в кислотную камеру электролизатора. К недостаткам такого метода можно отнести загрязнение получаемой щелочи анионами сильного электролита. Хотя массообменные характеристики процесса и повышаются при использовании карбоната натрия в качестве исходного раствора, полностью предотвратить потерю селективности катионообменного слоя биполярной мембраны вследствие протонирования слабокислотных (фосфоновых) ионогенных групп не удается, что приводит к снижению чистоты получаемой щелочи. Судя по полученным данным, также не удается полностью подавить перенос анионов угольной кислоты через биполярную мембрану. Такое подавление возможно в случае, если количество ионов водорода, генерируемых биполярной мембраной, будет превышать количество анионов, переносимых в кислотную камеру через анионообменную мембрану. В последнем случае следует ожидать протекания двух реакций в кислотной камере – трансформации карбонат иона в гидрокарбонат ион в объеме камеры и трансформации гидрокарбоната к угольной кислоте у поверхности мембраны (в реакционном слое) или также в объеме раствора.

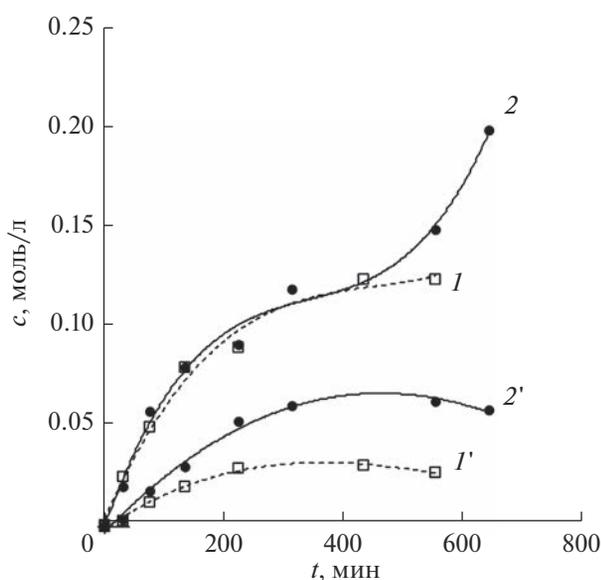


Рис. 8. Зависимость концентрации карбонат (1, 2) и сульфат ионов (1', 2') в растворе гидроксида натрия. Начальная концентрация сульфата натрия в кислотном тракте: 1, 1' – 0.025 моль-экв/л; 2, 2' – 0.1 моль-экв/л.

Осуществление такого режима работы, когда анионы слабой кислоты не попадают в катионообменный слой, позволит улучшить характеристики процесса и повысить чистоту получаемого продукта. Дальнейшим развитием такого процесса может стать переход от биполярных мембран к асимметричным биполярным мембранам, что позволит существенно упростить и удешевить технологию конверсии солей в основания биполярным электродиализом.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-00357, <https://rscf.ru/project/22-23-00357/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cournoyer A., Bazinet L.* // Membranes (Basel). 2023. V. 13. P. 205.
2. *Bazinet L., Lamarche F., Ippersiel D.* // Trends Food Sci. Technol. 1998. V. 9. P. 107–113.
3. *Huang C., Xu T.* // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 5233–5243.
4. *Zabolotskii V.I., Sheldeshov N.V., Melnikov S.S.* // Desalination. 2014. V. 342. P. 183–203.
5. *Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V. et al.* // J. Memb. Sci. 2021. V. 617. P. 118538.
6. *Nagasubramanian K., Chlanda F.P., Liu K.J.* // J. Memb. Sci. 1977. V. 2. P. 109–124.
7. *Chen T., Bi J., Ji Z. et al.* // Water Res. 2022. V. 226. P. 119274.
8. *Luo H., Cheng X., Liu G. et al.* // J. Memb. Sci. 2017. V. 523. P. 122–128.
9. *Jaime-Ferrer J.S., Laborie S., Durand G. et al.* // J. Memb. Sci. 2006. V. 280. P. 509–516.
10. *Zhang X., Li C., Wang Y. et al.* // J. Memb. Sci. 2011. V. 379. P. 184–190.
11. *Pinacci P., Radaelli M.* // Desalination. 2002. V. 148. P. 177–179.
12. *Boyaval P., Seta J., Gavach C.* // Enzyme Microb. Technol. 1993. V. 15. P. 683–686.
13. *Fu L., Gao X., Yang Y. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 127. P. 212–218.
14. *Sun X., Lu H., Wang J.* // J. Clean. Prod. 2017. V. 143. P. 250–256.
15. *Kravtsov V., Kulikova I., Mikhaylin S., Bazinet L.* // J. Food Eng. 2020. V. 277. P. 109891.
16. *Kravtsov V.A., Kulikova I.K., Bessonov A.S., Evdokimov I.A.* // J. Dairy Technol. 2020. V. 73. P. 261–269.
17. *Merkel A., Ashrafi A.M., Ečer J.* // J. Memb. Sci. 2018. V. 555. P. 185–196.
18. *Aspirault C., Doyen A., Bazinet L.* // J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 2792.
19. *Bunani S., Kabay N., Bunani S. et al.* // Desalination. 2017. V. 416. P. 10–15.
20. *Bunani S., Yoshizuka K., Nishihama S. et al.* // Desalination. 2017. V. 424. P. 37–44.
21. *İpekçi D., Kabay N., Bunani S. et al.* // Desalination. 2020. V. 479. P. 114313.
22. *Egorov E.N., Svittsov A.A., Dudnik S.N., Demkin V.I.* // Pet. Chem. 2013. V. 52. P. 583–592.
23. *Liu Y., Wu X., Dai L. et al.* // Chemosphere. 2023. V. 310. P. 136822.
24. *Wiśniewski J., Wiśniewska G., Winnicki T.* // Desalination. 2004. V. 169. P. 11–20.
25. *Negro C., Blanco M.A., López-Mateos F. et al.* // Sep. Sci. Technol. 2001. V. 36. P. 1543–1556.
26. *Mani K.N.* // J. Memb. Sci. 1991. V. 58. P. 117–138.
27. *Mani K.N., Chlanda F.P., Byszewski C.H.* // Desalination. 1988. V. 68. P. 149–166.
28. *Carmen C., Water G.* // Membr. Technol. 1993. P. 5–9.
29. *Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2017. V. 189. P. 74–81.
30. *Bailly M.* // Desalination. 2002. V. 144. P. 157–162.
31. *Bailly M., Roux-De Balmann H., Aimar P. et al.* // J. Memb. Sci. 2001. V. 191. P. 129–142.
32. *Hülber-Beyer É., Bélafi-Bakó K., Nemestóthy N.* // Chem. Pap. 2021. V. 75. P. 5223–5234.
33. *Gineste J.L., Pourcelly G., Lorrain Y., F. et al.* // J. Memb. Sci. 1996. V. 112. P. 199–208.
34. *Ковалев Н.В., Карпенко Т.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. С. 418–427. (англоязычная версия: *Kovalev N.V., Karpenko T.V., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I.* // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 391–398.)
35. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи Химии. 1988. Т. 57. С. 1403–1413.
36. *Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 450–455. (англоязычная версия: *Umnov V.V., Shel'deshov N.V., Zabolotskii V.I.* // Russ. J Electrochem. 1999. V. 35. P. 411–416.)
37. *Melnikov S.S., Nosova E.N., Melnikova E.D., Zabolotsky V.I.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 268. P. 118561.
38. *Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Беспалов А.В., Ковалев Н.В., Алпатова Н.В., Акимова А.В., Мочалова Т.В., Ковалева В.И., Боярищева А.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. С. 187–191 (англоязычная версия: *Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I., Bespalov A.V., Kovalev N.V., Alpatova N.V., Akimova A.V., Mochalova T.V., Kovaleva V.I., Boyarishcheva A.Yu.* // Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. P. 518–522.)
39. *Melnikov S., Bondarev D., Nosova E., Melnikova E., Zabolotskiy V.* // Membranes. 2020. V. 10. P. 346.
40. *Achoh A., Zabolotsky V., Melnikov S.* // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 212. P. 929–940.
41. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

42. *Herrero-Gonzalez M., Diaz-Guridi P., Dominguez-Ramos A. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 242. P. 116785.
43. *Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A.* // J. Memb. Sci. 2004. V. 243. P. 301–310.
44. *Горобченко А.Д., Гиль В.В., Никоненко В.В., Шарифан М.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. С. 480–490.
45. *Ачох А.Р., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. и др.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 58–78. (англоязычная версия: *Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A. et al.* // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 52–71.)
46. *Мельникова Е.Д., Цыгурина К.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. С. 360–370. (англоязычная версия: *Melnikova E.D., Tsygurina K.A., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V.* // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. P. 324–333.)

Exploring the Production of Sodium Hydroxide via Bipolar Electrodialysis from Sodium Carbonate Solutions

E. N. Nosova^{1, *}, D. M. Musatova¹, S. S. Melnikov^{1, **}, and V. I. Zabolotsky¹

¹*Kuban State University, st. Stavropolskaya, 149, Krasnodar, 350040 Russia*

**e-mail: nosova.el@inbox.ru*

***e-mail: melnikov.stanislav@gmail.com*

This study explores the production of sodium hydroxide via bipolar electrodialysis using MB-3 membranes and a laboratory electrodialyzer-synthesizer with a three-chamber unit cell (five elementary cells, active area of each membrane 1 dm²). The research compares the use of sodium carbonate and sodium sulfate as initial solutions. The results show that sodium carbonate leads to a higher concentration of the resulting alkali under comparable process conditions. The alkali current efficiency is more than 70% when using sodium carbonate, while it drops sharply to 0.4–0.5 when using sodium sulfate. The energy consumption for transferring one kilogram of alkali ranges from 2.8–13.9 kWh/kg at operating current densities of 1–3 A/dm².

Keywords: bipolar electrodialysis, electrodialysis with bipolar membranes, bipolar membrane, sodium hydroxide, sodium carbonate, current output