
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРА ГИДРОКСИДА КАЛИЯ ОТ ХЛОРИД-ИОНОВ

Т.А. Седнева, И.А. Тихомирова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты Мурманской обл.

В работе приводятся результаты исследований миграции хлорид-ионов из концентрированного раствора КОН в электромембранном процессе через анионообменные мембраны различной морфологии. Показано, что избирательность мембран по отношению к хлорид-ионам падает в ряду: АМН > МА-41 > МАК-2 > МАЛ-2 > МА-100 > МАЛ-1 > МА-40. При этом установлено, что при использовании сильноосновных анионообменных мембран АМН, МА-41, МАК-2 и МАЛ-2 щелочь можно очистить до остаточного содержания 0,12%, а при использовании слабоосновных мембран МА-100, МАЛ-1 и МА-40 до 0,3% Cl⁻/КОН.

Ключевые слова: раствор гидроксида калия, очистка, хлорид-ионы, электроэкстракция, анионообменные мембраны.

Studies into chloride ion migration from concentrated KOH solution in the electric membrane process through anion-exchange membranes of various morphologies are presented. The membrane selectivity relatively chloride ions is shown to fall into the following series: AMH > MA-41 > MAK-2 > MAL-2 > MA-100 > MAL-1 > MA-40. It is found that highly basic anion-exchange membranes AMH, MA-41, MAK-2 and MAL-2 can purify an alkali to the residual content of 0.12% Cl⁻/KOH, whereas using weakly-basic membranes MA-100, MAL-1 and MA-40 results in an up to 0.3 % purification.

Key Words: potassium hydroxide solution, purification, chloride ions, electroextraction, anion-exchange membranes.

Отечественное диафрагменное производство гидроксида калия не решает проблемы получения высокочистых концентрированных растворов с содержанием в них хлорид-ионов, менее 0.5% Cl⁻/КОН [1, 2].

Проблема глубокой очистки диафрагменной щелочи от хлорид-иона является сложной технологической задачей, которая в работе [3], например, решается в результате осуществления многоступенчатой технологии: последовательных процессов разбавления щелочи до 20% КОН, избирательной сорбции хлорид-ионов сильноосновной смолой DOWEX-1(2) и амальгамного концентрирования очищенного раство-

ра КОН. Использование дополнительного сорбционного передела позволяет понижать содержание хлорида калия в 50% КОН после диафрагменного электролиза от 5.43 до 0.005 г/л KCl.

Мембранная электрохимическая технология очистки растворов от примесных ионов показывает хорошие результаты при обработке вод, разделении и концентрировании растворенных веществ [4-11]. Она также основана на избирательной сорбции анионов или катионов, которая под действием градиента тока принимает направленный характер, что позволяет, например, при использовании анионообменной мембраны

экстрагировать определенные анионы из католита и перемещать их в анолит. Авторами накоплены знания в области электродиализа с ионообменными мембранами для концентрирования и утилизации минеральных кислот, получения щелочей и гидроксидов редких металлов [12]. В некоторых случаях отслеживалось поведение коионов, диффузия которых через мембрану обычно составляла не более $1 \cdot 10^{-3}$ % к концентрируемому веществу.

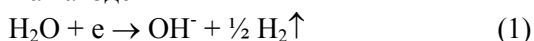
Раствор гидроксида калия может быть объектом исследования возможности его очистки от хлорид-иона мембранным электролизом. Проблема заключается в нетрадиционном использовании анионообменной мембраны для электроэкстракции хлорид-ионов из католита в анолит в сильнощелочной среде.

Решение проблемы видится в организации электролиза с анионообменной мембраной, при котором хлорид-ион будет электроэкстрагироваться через анионообменную мембрану из католита в анолит и циркулирующий через катодную камеру раствор щелочи будет от него непрерывно очищаться. В качестве анолита можно использовать такой же раствор КОН. Предполагаемая схема при этом выглядит следующим образом:



При этом в щелочном электролите возможны следующие процессы:

На катоде



В католите продукт диссоциации примесного хлорида калия



хлорид-ион под действием постоянного тока мигрирует через анионообменную мембрану, которая используется в хлоридной форме, в анодное пространство. Процесс осуществляется следующим образом: хлорид-ион в анионите (мембране) под действием тока отрывается и мигрирует в анолит, а его место занимает хлорид-ион из католита и т.д.

На аноде хлорид-ион окисляется с образованием молекулы хлора.



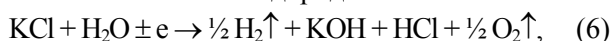
При недостатке или незначительной концентрации хлорид-ионов в щелочной среде на аноде может образовываться кислород за счет разряда гидроксид-ионов



Основным является суммарный процесс $2KCl(KOH) + 2H_2O \pm e \rightarrow H_2 \uparrow + 2KOH + Cl_2 \uparrow$ (5)

катод католит анод

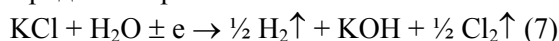
Однако, хотя перенапряжение реакции анодного образования хлора на платине ниже перенапряжения кислорода [6], но его концентрация в анолите почти на 2 порядка меньше концентрации гидроксильных групп, поэтому следует ожидать выделения кислорода в результате реакции (4). При этом мигрирующий из католита хлорид-ион в анолите может связываться с катионом водорода



катод католит анолит анод

в результате чего анолит будет в эквивалентной степени нейтрализован.

Возможен смешанный процесс выделения кислорода и хлора.

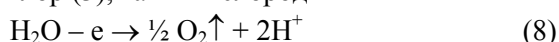


катод католит анод

Развитию реакции анодного выделения хлора (3) может способствовать снижение величины рН раствора до нейтрального или использование в качестве анолита слабокислого раствора, например HCl.



В таком случае на аноде может выделяться как хлор (3), так и кислород



Использование разбавленных электролитов в связи с закономерным понижением электропроводности анолита будет сопровождаться повышенным расходом электроэнергии. В этой связи необходимо определение оптимального состава и концентрации анолита.

Выпускаемые анионообменные мембраны содержат в основном два типа функциональных групп в хлоридной форме, диспергированных и ковалентно связанных с полимерным каркасом (политиленом): четвертичного аммониевого основания $-N^+ \equiv N \equiv N =$ или высокоосновной группы $R-(CH_3)_3N^+$, буферное действие которой обусловлено наличием бензольного кольца, что позволяет работать во всем интервале значений рН. К первой группе относятся отечественные мембраны марок МА-40, МА-100, МАЛ-1, ко второй – МА-41, МАК-2, МАЛ-2, а также мембраны фирмы “MEGA” – АМН-PES и АМН-PAD. Различия марок мембран касаются осо

бенностей углеводородной матрицы. Для повышения механической прочности мембраны армируются сеткой из капрона, лавсана, т.е. волокнами из полиамидной (РАД) или полиэфирной смолы (PES). От растворимости армировочного материала в агрессивной среде зависит химическая стойкость мембран. Как показано в работах [7-10], капрон более устойчив в щелочных растворах, а лавсан в кислых. Следует предполагать, что наиболее подходящими для осуществления электроэкстракции хлорид-иона будут мембраны типа МА-41 армированные полиамидным волокном (капроном).

Исследования процесса очистки щелочи от хлора осуществляли на лабораторной установке (рис. 1), включающей источник питания постоянного тока Б5-47 (1), двухкамерный мембранный электролизер фильтр-прессного типа (2), состоящий из 2-х рамок из органического стекла и ионообменной мембраны, перистальтические насосы DP-2-3 (3) и буферные емкости (4) для электролитов. Рабочая поверхность мембраны 0,2 дм². Анод – платиновая пластина, катод – пластина из Ст.3.

Чтобы исключить введение в систему посторонних элементов в качестве анолита и католита, использовали растворы щелочи технической марки «Раствор» 8212 по ГОСТ 9285-78, сорт «высший» [1], с содержанием, г/л: 840 КОН и 4.2 СГ (0.5 % СГ/КОН), которые циркулировали в автономных контурах. Электролиз осуществляли по схеме (рис. 2):

+ Pt, КОН, КСl, Н₂O | | МА | | КОН, КСl, Н₂O, Ст.3 –

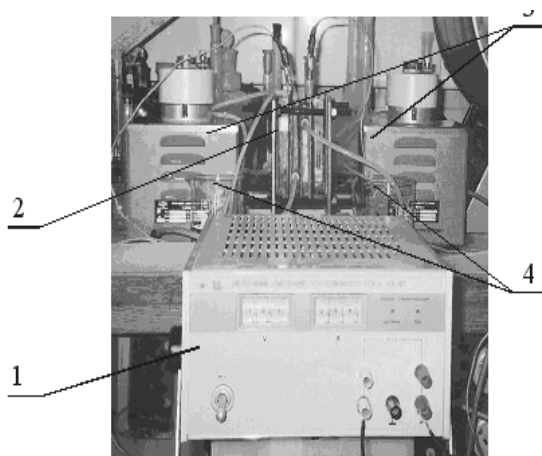


Рис. 1. Лабораторная электромембранная установка.

- 1 – источник питания;
- 2 – мембранный электролизер;
- 3 – насосы;
- 4 – буферные емкости для электролитов.

В отдельных случаях в качестве анолита использовали десятикратно разбавленный раствор исходной щелочи или раствор соляной кислоты.

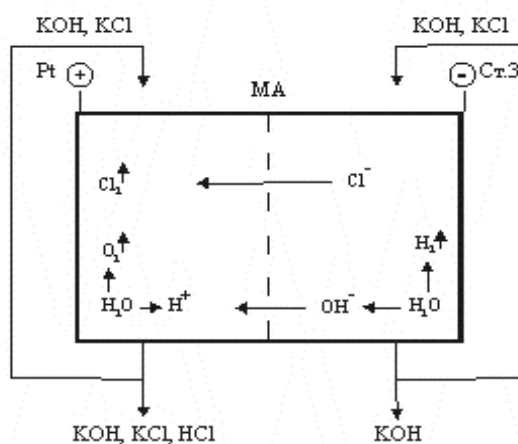


Рис. 2. Принципиальная схема электромембранной очистки раствора гидроксида калия от хлорид-ионов.

слоты с содержанием 50 г/л НСl. В последнем случае электролиз проводили по схеме:

+ Pt, НСl, Н₂O | | МА | | КОН, КСl, Н₂O, Ст.3 –

Изучали кинетику изменения в католите содержания хлорид-ионов в зависимости от плотности тока и типа используемой анионообменной мембраны. Плотность тока варьировали от 200 до 800 А/м².

В исследованиях использовали слабоосновные анионообменные мембраны в хлоридной форме МА-40, МА-100, МАЛ-1 и сильноосновные МА-41, МАК-2, МАЛ-2, АМН-PES и АМН-РАД, характеристики которых представлены в табл. 1 [13,14].

В процессе электролиза как в катодном так и в анодном контурах контролировали концентрацию КОН и хлорид-иона. Хлор в периодически отбираемых пробах определяли аргентометрическим методом или потенциометрически с использованием хлор-селективного электрода.

По убыли хлора в католите рассчитывали извлечение хлора (С, %), выход по току (η, %) и удельный расход электроэнергии (W, кВт·ч/кг СГ) по общепринятым формулам:

$$C = (C^0 - C_i) \cdot 100 / C^0;$$

$$\eta = (C^0 - C_i) \cdot V \cdot 100 / (q \cdot I \cdot \tau);$$

$$W = I \cdot U \cdot \tau / (C^0 - C_i),$$

где С⁰ и С_і – исходная и конечная концентрация хлорид-ионов в католите, г/л; V – объем католита, л; q – электрохимический эквивалент

хлорид-иона г/А·ч ; τ – время электролиза, ч; I – сила тока А; U – напряжение на электролизере, В.

Указанные параметры наряду со значением относительного содержания в щелочи хлора (Cl/KOH, %) являются мерой эффективности очистки.

Общими закономерностями является наличие предельного тока, соответствующего максимальной скорости миграции хлорид-иона через мембрану в анолит.

По степени достигнутых результатов установлена разница между группами слабо- и сильноосновных анионообменных мембран. (табл. 2, рис. 3-5)

Заключение

1. Исследован процесс электроэкстракции хлорид-ионов из 55% раствора гидроксида калия, содержащего 0,5% Cl/KOH, через анионообменные мембраны в двухкамерном электролизере в зависимости от силы тока и морфологии мембран.
2. Показано, что электромиграция хлорид-ионов из раствора щелочи с максимальной возможной эффективностью протекает при плотности тока близкой к предельному значению, 400 А/м².
3. Установлено, что избирательность исследованных анионообменных мембран по отношению к хлорид-ионам падает в ряду: АМН > МА-41 > МАК-2 > МАЛ-2 > МА-100 > МАЛ-1 > МА-40.

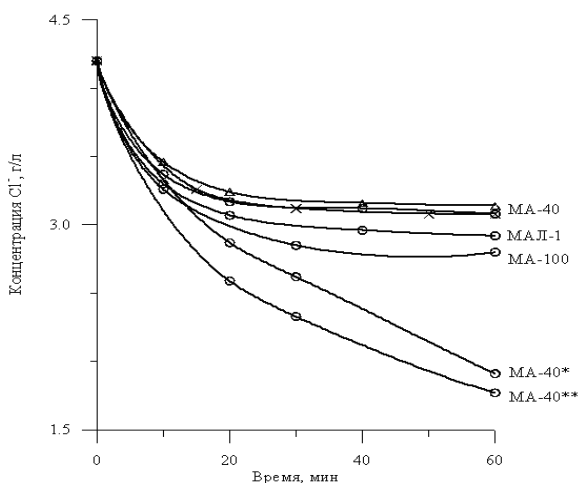


Рис. 3. Кинетика снижения концентрации хлорид-ионов в католите при электроэкстракции из щелочи через анионообменные мембраны с ионообменными группами $-N^+ \equiv N \equiv N^-$.

Плотность тока, А/м²: Δ - 200; \circ - 400; \times - 800. Анолит: МА-40* - 50 г/л HCl; МА-40** - 80 г/л KOH.

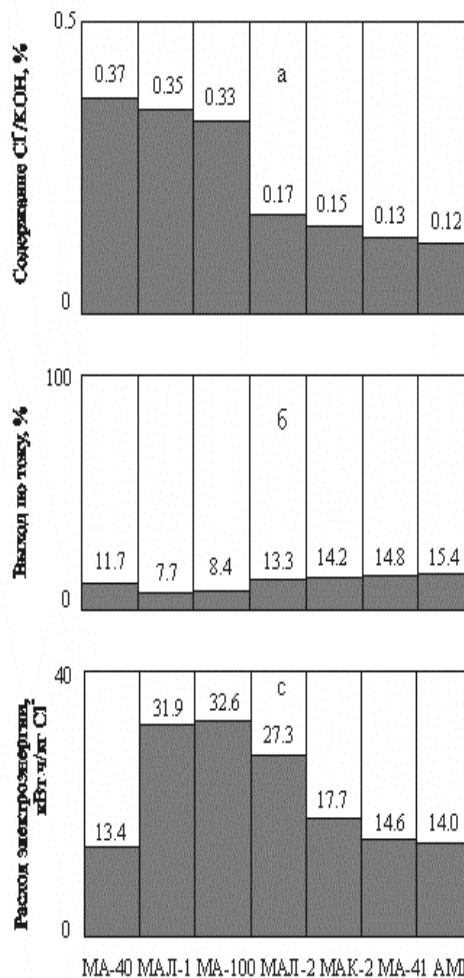


Рис. 4. Диаграммы остаточного содержания хлорид-ионов в растворе гидроксида калия (а), выхода по току, (б) и удельного расхода энергии, (с) при электроэкстракции через анионообменные мембраны.

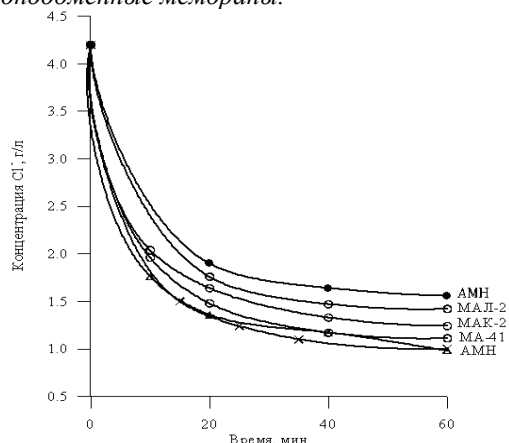


Рис. 5. Кинетика снижения концентрации хлорид-ионов в католите при электроэкстракции через анионообменные мембраны с ионообменными группами $R-(CN_3)_3-N^+$.

Мембраны: Δ - АМН-PAD; \times - АМН-PES; \bullet - АМН-PAD после 1000 часов электролиза

Таблица 2. Зависимость параметров электроэкстракции хлорид-ионов из 55% КОН с 0.5% Cl⁻/КОН от анионообменной мембраны и плотности тока

i , А/м ²	τ , ч	U, В	[Cl ⁻], г/л	[Cl ⁻ /КОН], %	C, %	η , %	W, кВт·ч/кг
Электролиз 1: МА – 40							
200	10	3.4	3.46	0.41	17.6	47.4	3.43
	20	3.4	3.24	0.39	22.9	31.6	5.15
	40	3.4	3.16	0.38	24.8	17.2	9.44
	60	3.4	3.14	0.37	25.2	11.7	13.9
Электролиз 2: МА – 40							
400	10	3.8	3.37	0.40	19.8	26.9	6.76
	20	3.8	3.17	0.38	24.5	17.0	10.7
	40	3.8	3.12	0.37	25.7	9.0	20.3
	60	3.9	3.08	0.37	26.7	6.2	30.0
Электролиз 3: МА – 40							
400*	20	4.3	2.59	0.31	38.3	28.9	7.12
	30	4.3	2.33	0.28	44.5	22.4	9.20
	40	4.3	1.77	0.21	57.9	14.5	14.2
Электролиз 4: МА – 40							
400**	20	4.6	2.87	0.34	31.7	23.9	9.22
	30	4.7	2.62	0.31	37.6	18.9	11.9
	60	4.7	1.91	0.23	54.5	13.7	16.4
Электролиз 5: МА – 40							
800	15	4.5	3.26	0.39	22.4	11.2	19.2
	30	4.5	3.12	0.37	25.7	6.5	33.3
	50	4.5	3.08	0.37	26.7	4.0	53.6
	60	4.5	3.08	0.37	26.7	3.3	64.3
Электролиз 6: МАЛ – 1							
400	10	5.2	3.30	0.39	21.4	32.3	7.70
	20	5.1	3.07	0.37	26.9	20.3	12.0
	40	5.1	2.96	0.35	29.5	11.1	21.9
	60	5.1	2.92	0.35	30.5	7.70	31.9
Электролиз 7: МА – 100							
400	10	5.7	3.26	0.39	22.4	33.7	8.09
	30	5.7	2.85	0.34	32.1	16.1	16.9
	60	5.7	2.80	0.33	33.1	8.4	32.6
Электролиз 8: МАЛ – 2							
500	20	7.6	1.76	0.21	58.1	35.0	10.4
	40	7.6	1.47	0.18	65.0	19.6	18.6
	60	7.6	1.42	0.17	66.2	13.3	27.3
Электролиз 9: МАК – 2							
500	10	5.1	2.04	0.24	51.4	62.0	3.94
	20	5.1	1.64	0.20	61.0	36.7	6.64
	40	5.1	1.33	0.16	68.3	20.6	20.6
	60	5.1	1.24	0.15	70.5	14.2	14.2
Электролиз 10: МА – 41							
500	10	4.5	1.96	0.23	53.3	64.3	3.35
	20	4.5	1.48	0.18	64.8	39.0	5.51
	40	4.5	1.17	0.14	72.1	21.7	9.90
	60	4.5	1.11	0.13	73.6	14.8	14.6

Электролиз 11: АМН-PES							
500	15	4.5	1.50	0.16	64.3	51.7	4.17
	25	4.5	1.24	0.15	70.5	34.0	6.33
	35	4.5	1.10	0.13	73.8	25.4	8.47
	60	4.5	1.0	0.12	76.2	15.3	14.1
Электролиз 12: АМН-PAD							
500	20	4.5	1.36	0.16	67.6	40.8	5.28
	40	4.5	1.17	0.14	72.1	21.7	9.90
	60	4.5	0.98	0.12	76.7	15.4	14.0
Электролиз 13: АМН-PAD							
750	10	5.1	1.75	0.21	58.3	46.9	5.20
	20	5.1	1.37	0.16	67.4	27.3	9.01
	60	5.1	0.99	0.12	76.4	10.2	23.8
Электролиз 14: АМН-PAD после 1000 ч экспозиции в растворе 55% КОН							
500	20	4.9	1.90	0.23	54.8	33.0	7.10
	40	4.9	1.64	0.20	61.0	18.4	12.8
	60	4.9	1.56	0.19	62.9	12.6	18.6

Примечания: * - анолит - 84 г/л КОН

** - анолит - 50 г/л HCl

4. Показано, что при использовании сильноосновных анионообменных мембран АМН, МА-41, МАК-2 и МАЛ-2 щелочь можно очистить до остаточного содержания 0,12, а при использовании слабоосновных мембран МА-100, МАЛ-1и МА-40 до 0,33% Cl⁻/КОН. Получению более высоких показателей процесса очистки препятствует усиливающаяся мере снижения в щелочи концентрации хлорид-ионов конкуренция процесса электроэкстракции гидроксид-ионов из-за увеличения соотношения OH⁻/Cl⁻.

Литература

1. Калия гидрат окиси технический. ТУ ГОСТ 9285-78. – М.: Изд-во стандартов. 1984. 23 с.
2. Калия гидрат окиси технический марки «Раствор» 8212. Паспорт № 243 000 «СОДА-ХЛОРАТ». Березники, 2003.
3. Патент 3681214 США, МПК² C01B 13/14. Process for producing high-purity alkali hydroxides. Teodor D. Ionescu et al.
4. Watking I.M., McLoney D.E., Nation (R) membranes the choralkali industry // Simposium Chlorine Technology Venice, Oronzio de Nora, Milano, Italy. 1979. 191 p.
5. Первов Г.Г., Кирдун В.А., Джигитеков С.Ш. Разработка, изготовление и испытание высокоэффективного электродиализатора ЭДА-1500×1000 с широкоформатными мембранами // Современные высокоэффективные методы очистки воды. М., 1984. С.107-114.
6. Прикладная электрохимия / Под редакцией А.П. Томилова. М., 1984. 520 с.
7. Ромашин О.П., Рябов Э.Ф., Кубасов В.Л. Электролиз хлоридов с ионообменной мембраной // Химическая промышленность. 1976. Т5. С.353-356.
8. Бобринская Г.А., Калинина В.П., Лебединская Г.А. Электродиализная конверсия хлорида натрия различных концентраций в кислоту и щелочь // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. №10. С.907-909.
9. Коробко В.В. Электродиализная установка для умягчения и деминерализации водопроводной воды // Мембраны и мембранная технология: Тез. докл. II Республик. конф. Киев, 1991. С. 186-187.
10. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1985. С.153-155.
11. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 518 с.
12. Электромембранные процессы в технологии титано-ниобатов и нефелина. Отчет о НИР / ИХТРЭМС КНЦ РАН (заключ.) // Т. А.Седнева, В.А. Маслобоев – ГР 02.960.007004, Апатиты. 1995. С.159.
13. Ласкорин Б.Н. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. М.: ВНИИХТ, 1989. С.86-92.
14. Каталог фирмы «MEGA», market@mega.
15. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. М.-Л.: Химия, 1965. 158 с.