

В.Г. МИХАЙЛЕНКО, кандидат технічних наук

О.В. АНТОНОВ

О.І. ЛУК'ЯНОВА

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАНУ, м. Харків

ЕЛЕКТРОМЕМБРАННЕ ПОМ'ЯКШЕННЯ ЖИВИЛЬНОЇ ВОДИ ТЕПЛОМЕРЕЖ

Викладено розрахунок виходу за струмом у процесі електромембранного пом'якшення води з катіонообмінною мембраною гідрофільного типу при використанні інертного аноду. Отриманні експериментальні результати підтвердили, що вихід за струмом при одержанні NaOH залежить лише від густини струму та концентрації NaOH у католіті. Це дозволить розраховувати вихід за струмом при електромембранному пом'якшенні води для живлення тепломереж.

Ключові слова: електромембранне пом'якшення, вихід за струмом; масоперенос крізь мембрану, одержання NaOH; водопідготовка для тепломереж.

Изложен расчёт выхода по току в процессе електромембранного умягчения воды с катионообменной мембраной гидрофильного типа при использовании инертного анода. Полученные экспериментальные данные подтвердили, что выход по току при получении NaOH зависит только от плотности тока и концентрации NaOH в католите. Это позволит рассчитывать выход по току при електромембранном умягчении воды для питания теплосетей.

Ключевые слова: електромембранное умягчение, выход по току, масоперенос сквозь мембрану, получение NaOH, водоподготовка для тепломереж.

The article describes the calculation of the current output in the process of electromembrane water softening with a hydrophilic type cation-exchange membrane when using an inert anode. The obtained experimental data confirmed that the current yield in the preparation of NaOH depends only on the current density and NaOH concentration in the catholyte. This will allow to calculate the current output by using electromembrane water softening for power supply of heating systems.

Key words: electromembrane softening, current output, mass transfer through the membrane, production of NaOH, water treatment for heat management.

До сьогодні у підготовці води для тепломереж застосовують реагентне пом'якшення води содово-вапняним шляхом. Проте, цей процес не дозволяє досягти потрібної глибини вилучення солей жорсткості та лужності. Тому воду, попередньо пом'якшену реагентним шляхом, допом'якшують натрій-катіонуванням [1, 477 – 481].

Відомо, що натрій-катіонування супроводжується утворенням значної кількості стічних вод з мінералізацією 35...50 г/дм³. Зазвичай ці води скидаються у шламонакопичувачі, і в паводковий період зрештою у поверхневі водойми. Кількість таких стоків залежить від залишкової жорсткості води після содово-вапняної обробки, яка становить 2...3 мг-екв/дм³, а за самих сприятливих умов не є нижчою за 1,8 мг-екв/дм³[2, 12 – 15].

У 80-х роках минулого століття В.М Роговым зі співавторами проводилися експерименти з електрохімічної корекції властивостей води [3]. Показано, що даний процес дозволяє вилучати солі жорсткості у декілька разів глибше, ніж звичайна реагентна обробка. Проте, ці дослідження не вийшли за межі лабораторії внаслідок відсутності недорогих стійких анодів та низької ефективності використання струму, оскільки аноліт та католіт розділялися нейтральними діафрагмами.

Раніше нами було розроблено технологію отримання стійкого аноду, що не містить благородних металів та їх сполук [4]. Метою цього дослідження є отримання та експериментальне підтвердження математичної моделі залежності виходу за струмом (далі ВС) від параметрів процесу та режимів електролізу. Для цього були поставлені експерименти з використанням модельної системи – розчинів гідрокарбонату та карбонату натрію, оскільки рухливості гідрокарбонат- і хлорид-іонів з одного боку, та карбонат- і сульфат-іонів з іншого є близькими. [5, 74 - 78].

Для розрахунків процесу електромембранного пом'якшення води з катіонообмінною мембраною гідрофільного типу (МК-40, СМІ-9001 і т. ін) бажано розробити узагальнений спосіб розрахунку ВС NaOH в залежності від густини струму і концентрацій аноліта і католіта. Зроблено спробу визначити вид функції, що апроксимує взаємозв'язок зазначених величин, ґрунтуючись на уявленнях про механізм перенесення іонів через мембрану.

Прийнято наступні припущення:

- при відношенні густини струму на мембрані до концентрації їдкоого натру в католіті, що не перевищує 1000 А·м⁻²/(г-екв·дм⁻³), дифузійне перенапруження з катодного боку катіонообмінної мембрани мізерне, і концентрація гідроксил-іонів у поверхні мембрани дорівнює їх концентрації в обсязі католіта;

- рухливість натрій-іонів у фазі мембрани не залежить від концентрації їдкоого натру в фазі розчину, оскільки обмінна ємність мембрани набагато більше концентрації розчинів;

- концентрація гідроксил-іонів у фазі мембрани біля поверхні, що звернена до аноду, дорівнює нулю;
- концентрація карбонат-іонів у фазі мембрани біля поверхні, що звернена до катоду, дорівнює нулю;
- концентрації компонентів за товщиною мембрани змінюються лінійно;
- умовне число перенесення гідроксил-іонів у фазі мембрани, аналогічне такому для розчину NaOH, не залежить від концентрації NaOH в зовнішньому розчині і дорівнює числу перенесення гідроксил-іонів в розчині NaOH.

$$\bar{t}_{OH^-} = \frac{\bar{U}_{OH^-}}{U_{OH^-} + U_{Na^+}}, \quad (1)$$

де \bar{t}_{OH^-} – число переносу OH^- -іонів у фазі мембрани; \bar{U}_{OH^-} – рухливість іонів OH^- у фазі мембрани, $m^2/(B \cdot c)$; U_{OH^-} ; U_{Na^+} – рухливість іонів OH^- і Na^+ в розчині, $m^2/(B \cdot c)$.

З урахуванням прийнятих припущень кількість NaOH, що утворюється в одиницю часу, дорівнює

$$g_{NaOH} = g_{Na^+} + g_{CO_3^{2-}}, \quad (2)$$

де g_{Na^+} , $g_{CO_3^{2-}}$, g_{NaOH} – кількість відповідних сполук, що переносяться за одиницю часу, г-екв/с.

Кількості іонів Na^+ і CO_3^{2-} , які переносяться за одиницю часу, складуть

$$g_{Na^+} = \frac{I_{Na^+}}{F}, \quad (3)$$

$$g_{CO_3^{2-}} = \frac{I_{CO_3^{2-}}}{F}, \quad (4)$$

де I_{Na^+} , $I_{CO_3^{2-}}$ – сила струму, що переноситься відповідними іонами, А; F – число Фарадея, 96500 Кл/г-екв.

Сила корисного струму в цьому випадку складе

$$F \cdot (g_{Na^+} + g_{CO_3^{2-}}) = I_{Na^+} + I_{CO_3^{2-}}. \quad (5)$$

Оскільки

$$I = I_{CO_3^{2-}} + I_{Na^+} + I_{OH^-}, \quad (6)$$

то коефіцієнт ефективності використання струму на утворення NaOH дорівнює

$$\theta = \frac{I_{Na^+} + I_{CO_3^{2-}}}{I} = \frac{I - I_{OH^-}}{I}, \quad (7)$$

де I – загальна сила струму, А.

Враховуючи рівняння Доннана на границі розділу розчин/мембрана

$$\bar{C}_{OH^-} = C_{OH^-}^2 \cdot \frac{\gamma}{k \cdot \bar{\gamma} \cdot \delta}. \quad (8)$$

Оскільки величина комплексу $\frac{\gamma}{k \cdot \bar{\gamma} \cdot \delta} (K_2)$ не є постійною і змінюється при зміні концентрації, то зазвичай співвідношення між концентраціями електроліту в розчині і мембрані описують емпіричною залежністю, подібною до залежності (8), але з показником ступеня при концентрації електроліту в розчині рівним n , причому $1 < n < 2$.

У нашому випадку

$$\bar{C}_{OH^-} = K_2 \cdot C_{OH^-}^n. \quad (9)$$

Тоді струм, викликаний перенесенням іонів OH^- в мембрані, дорівнює

$$I_{OH^-} = (I - I_0) \cdot \frac{\bar{C}_{OH^-} \cdot \bar{U}_{OH^-}}{\bar{C}_{OH^-} \cdot \bar{U}_{OH^-} + (\bar{C}_{OH^-} + \gamma) \cdot \bar{U}_{Na^+}} + \bar{D}_{OH^-} \cdot \frac{f}{l_M} \cdot \bar{C}_{OH^-}, \quad (10)$$

де I_{OH^-} – сила струму, що переноситься OH^- -іонами, А; \bar{D}_{OH^-} – коефіцієнт дифузії OH^- іонів, m^2/c ; f – площа мембрани, m^2 ; l_M – товщина мембрани, м.

Сила дифузійного струму дорівнює

$$I_d = f \cdot \left(\frac{dC_{Na^+}}{dl_M} \cdot \bar{D}_{Na^+} - \frac{dC_{OH^-}}{dl_M} \cdot \bar{D}_{OH^-} - \frac{dC_{CO_3^{2-}}}{dl_M} \cdot \bar{D}_{CO_3^{2-}} \right), \quad (11)$$

де \bar{D}_{OH^-} ; \bar{D}_{Na^+} ; $\bar{D}_{CO_3^{2-}}$ – коефіцієнти дифузії OH^- -, Na^+ -, і CO_3^{2-} -іонів, відповідно.

З допущення лінійності концентраційних профілів у мембрані

$$I_d = \frac{f}{l_M} \left[\left| \overline{OH^-} \right| \cdot (\bar{D}_{OH^-} - \bar{D}_{Na^+}) - \left| \overline{CO_3^{2-}} \right| \cdot (\bar{D}_{CO_3^{2-}} - \bar{D}_{Na^+}) \right]. \quad (12)$$

Оскільки коефіцієнт дифузії гідроксил-іонів значно більше коефіцієнта дифузії іонів натрію, а коефіцієнти дифузії іонів натрію і карбонат-іонів – одного порядку, вираз (12) для дифузійного струму можна спростити:

$$I_d \approx \frac{f}{l_M} \cdot \bar{C}_{OH^-} \cdot (\bar{D}_{OH^-} - \bar{D}_{Na^+}). \quad (13)$$

Підставляючи значення коефіцієнтів дифузії іонів отримуємо з (12)

$$I_d = \frac{f}{l_M} \cdot \frac{\alpha \cdot T}{F^2} \cdot \bar{U}_{Na^+} \cdot C_{OH^-} \cdot \frac{2 \cdot \bar{t}_{OH^-} - 1}{1 - \bar{t}_{OH^-}} = f \cdot \frac{C_{OH^-}}{K_3} \cdot \frac{2 \cdot \bar{t}_{OH^-} - 1}{2 \cdot (1 - \bar{t}_{OH^-})}, \quad (14)$$

де K_3 – коефіцієнт, що дорівнює

$$K_3 = \frac{l_M \cdot F^2}{2 \bar{U}_{Na^+} \cdot \alpha \cdot T}. \quad (15)$$

Підставляючи величину I_d з (14) у (10), отримуємо формулу для ВС:

$$\theta = 1 - \frac{4 \cdot \frac{K_2}{\sigma} \cdot C_{\text{OH}^-}^n + 2 \cdot \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{C_{\text{OH}^-}^n}{i} \cdot (2 \cdot \frac{K_2}{\sigma} \cdot C_{\text{OH}^-}^n + 1)}{5 \cdot \frac{K_2}{\sigma} \cdot C_{\text{OH}^-}^n + 1} \quad (16)$$

Відповідно до отриманого рівняння (16) була проведена математична обробка експериментально визначених ВС. Встановлено, що дані дослідів задовільно апроксимуються формулою (3.30) при значеннях $n = 1$; $\frac{K_2}{\sigma} = 0,03348$; $\frac{2 \cdot K_2}{K_3} = 20,53$ (табл. 1).

Таким чином, для розрахунків процесу електролізу з катіонообмінною мембраною природних вод отримана наступна залежність, яка визначає коефіцієнт ефективності використання струму при отриманні NaOH з солей натрію, що містяться у воді

$$\theta = 1 - \frac{0,1339 \cdot C_{\text{OH}^-} + 20,53 \cdot \frac{C_{\text{OH}^-}}{i} \cdot (0,067 \cdot C_{\text{OH}^-} + 1)}{0,1674 \cdot C_{\text{OH}^-} + 1}, \quad (17)$$

де C_{OH^-} – концентрація OH^- іонів, г-екв/м³; i – густина струму, А/м².

У табл. 1 наведені значення ВС при електролітичній регенерації NaOH в електролізі модельного розчину, що містить карбонат і гідрокарбонат натрію, а також перенесення води до католіту.

З цієї таблиці випливає, що ВС істотно знижується зі збільшенням концентрації католіту і дещо зростає при підвищенні густини струму при рівній концентрації католіту. У той же час від ступеня гідрокарбонізації і загальної лужності води в анодній камері, ВС практично не залежить.

Таблиця 1

ВС по NaOH і перенесення води

Концентрації ¹⁾			Ступінь гідрокарбонізації α , %	Густи-на струму, А/м ²	ВС θ , %	ВС, розрахований за формулою (17), %	Перенос води, моль/ Моль NaOH
католіту, г-екв/дм ³		аноліту, г-екв/дм ³					
C_{NaOH}	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	Na^+					
1	2	3	4	5	6	7	8
1,214	0,019	0,831	73,2	1039	82,6	80,95	5,4

¹⁾Концентрації католіту та аноліту визначені як середнє арифметичне початкового та кінцевого показників.

1,219	0,019	0,828	71,4	520	81,1	80,3	5,4
1,216	0,016	0,811	71,0	208	80,4	85,2	8,3
0,608	0,014	0,431	75,4	665	88,3	85,7	6,4
00,602	0,013	0,436	76,0	333	86,7	84,1	6,2
0,598	0,013	0,442	76,8	137	84,3	84,3	6,4
0,247	0,008	0,155	74,5	317	91,2	87,6	3,8
0,247	0,008	0,151	76,7	217	91,7	88,95	3,5
0,248	0,009	0,155	75,4	69,6	90,7	91,6	4,2
0,124	0,008	0,0754	77,2	173	97,3	97,3	не
0,124	0,008	0,0758	76,3	32,2	97,3	99,25	- // -
0,122	0,008	0,0784	74,3	43,1	95,2	98,1	- // -
0,0596	0,0054	0,0372	77,6	83,2	98,7	99,7	- // -
0,0585	0,0055	0,0373	78,0	49,9	96,8	96,8	- // -
0,0587	0,0053	0,0374	79,5	23,3	96,8	98,7	- // -
2,903	0,038	0,938	70,0	1039	69,3	69,3	8,3
2,832	0,038	0,996	72,5	208	53,3	54,9	12,7
1,540	0,018	0,836	74,5	1039	76,0	71,4	6,4
0,792	0,021	0,835	74,1	208	82,3	81,5	4,8
1,522	0,022	0,860	75,2	208	71,9	73,3	7,6
1,300	0,017	0,1199	66,3	195	76,4	79,5	не
1,273	0,017	0,1401	45,2	43,1	26,5	22,3	- // -
0,570	0,0096	0,0943	75,4	173	83,4	80,1	- // -
0,567	0,0093	0,1006	66,9	43,1	67,5	67,5	- // -
0,211	0,0058	0,0796	74,9	173	95,1	95,1	- // -
0,211	0,0054	0,0838	77,5	43,1	90,2	92,9	- // -
2,901	0,035	0,937	72,4	1039	68,7	68,0	7,0
2,805	0,040	1,0124	73,2	208	48,2	44,8	13,1
1,547	0,013	0,877	74,7	1039	80,9	80,9	5,9
1,534	0,013	0,890	75,7	208	73,8	77,5	6,0
0,794	0,022	0,831	75,8	1039	85,0	80,75	4,6
0,801	0,024	0,842	73,5	208	81,4	79,8	4,0
1,282	0,016	0,1307	58,7	195	74,9	75,6	не
1,263	0,015	0,1509	37,2	43,1	25,7	20,6	- // -
0,564	0,011	0,0984	68,2	173	85,2	83,5	- // -

0,555	0,010	0,1039	72,5	43,1	71,3	74,9	- // -
0,212	0,0059	0,0747	74,6	173	92,1	89,3	- // -
0,208	0,0061	0,0770	74,0	43,1	84,8	81,4	- // -
1,210	0,013	0,776	33,2	1039	80,3	76,3	5,6
1,208	0,014	0,682	95,2	1039	80,5	76,5	6,7
0,032	0,002	0,036	95,8	48,3	97,5	98,2	не
0,032	0,002	0,036	95,8	22,5	97,2	96,7	не визн.
0,011	0,000	0,036	97,8	48,3	101,2	99,4	не визн.
0,011	0,00	0,036	97,8	22,5	96,9	98,8	не визн.

При проведенні експериментів не виявлено також суттєвої залежності питомих переносів води і іонів CO_3^{2-} від параметрів процесу. Середнє значення перенесення води дорівнювало 6,43 моль/моль NaOH . Розрахунок перенесення CO_3^{2-} до католіту проти катіонообмінної мембрани, виконаний за різниці початкових і кінцевих кількостей даного іона, показав, що середнє значення перенесення склало $0,616 \cdot 10^{-3}$ моль/моль NaOH , тобто перенесенням іонів CO_3^{2-} до католіту практично можна знехтувати.

Висновок. Результати розрахунку за формулою (17) задовільно збігаються з експериментальними даними. ВС при отриманні NaOH залежить лише від густини струму та концентрації NaOH у католіті. Отримана залежність (17) дозволяє з достатньою точністю розраховувати ВС у процесі пом'якшення води електролізом з катіонообмінною мембраною.

Список літератури

1. Фрог Б.Н., Первов А.Г. Водоподготовка. М.: Изд-во «АСВ», 2015. 255 с.
2. Чайковский Г.П. Умягчение воды на промышленных предприятиях: Учеб. пособие/ Г.П. Чайковский. Хабаровск: ДВГУПС, 2005. 127 с.
3. Рогов В.М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / В.М. Рогов, В.Л. Филипчук. Львов: Выща. шк., 1989 125с.
4. Антонов А.В., Михайленко В.Г., Юрченко В.А. Перспективы эксплуатации мембранного оборудования в водоочистных системах // Науковий вісник будівництва. № 3(81), 2015. С. 121–124
5. Д. Добш. Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 365 с.

Стаття надійшла до редакції 16.11.17