

Politechnika Śląska w Gliwicach
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych

elektro-elektrodializa, sól glauberska,
membrana jonowymylna

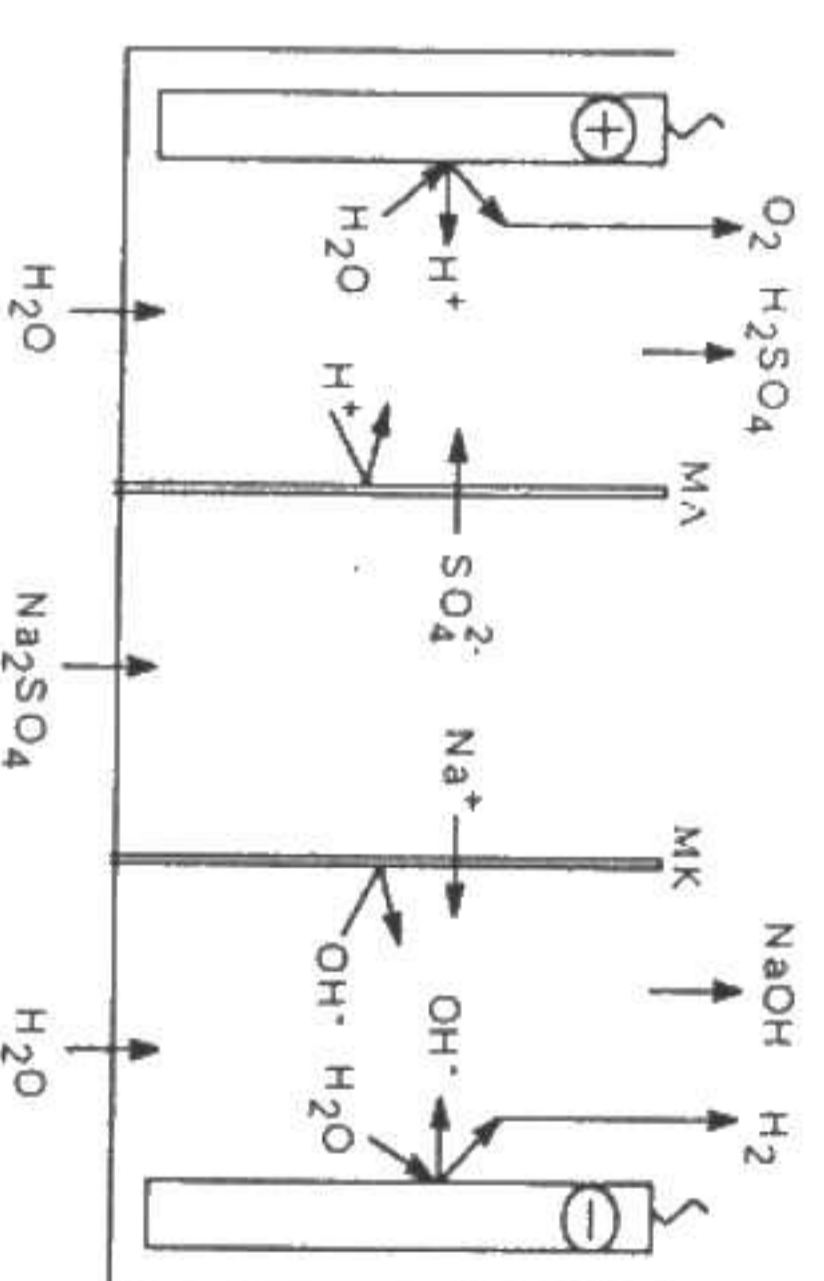
Longina MAĆKIEWICZ, Stanisław KOTER¹

UTYLIZACJA SOLI GLAUBERSKIEJ I METODA ELEKTRO-ELEKTRODIALIZY

Przeprowadzono test handlowych membran jonowymylnych w procesie konwersji siarczanu sodu do kwasu siarkowego i wodorotlenku sodowego metodą elektro-elektrodializy. Uzyskano wydajności prądowe rzędu 80-90% (OH^-) i 40-80% (H^+) dla siężen kwasu siarkowego nie przekraczających 1 M. Uzyskanie wyższych wydajności jest ograniczone migracją jonów wodorowych przez membranę anionowymylną.

1. WPROWADZENIE

Siarczan sodu jest produktem ubocznym wielu procesów chemicznych, m.in. jest produktem odpadowym instalacji Swensona w Zakładach Azotowych we Włocławku. W związku z nadprodukcją istnieje problem z jego wykorzystaniem. Jednym ze sposobów jest konwersja tej soli do kwasu siarkowego i wodorotlenku sodowego metodą elektro-elektrodializy [1], której zasadę działania przedstawia rysunek 1. Wydzielające się w tym procesie tlen i wodór mogą być wykorzystane jako paliwo w membranowych ogniwach paliwowych.



Rys. 1. Elektro-elektrodializa siarczanu sodu - zasada działania; MA, MK - membrana aniono-, kationowymylna

Celem pracy jest zbadanie efektywności procesu (wydajności prądowej i energo-tycznej) przy zastosowaniu obecnie dostępnych, handlowych membran jonowymylnych. Wyniki zostaną porównane z procesem prowadzonym metodą elektrodializy z udziałem membrany bipolarnej.

¹ Uniwersytet M. Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska

Ustroń - Jaszowiec
23-25 października 1997

CZĘŚĆ II - POSTERY

Kierownictwo naukowe:
prof. dr hab. inż. Michał Bodzek

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. MEMBRANY

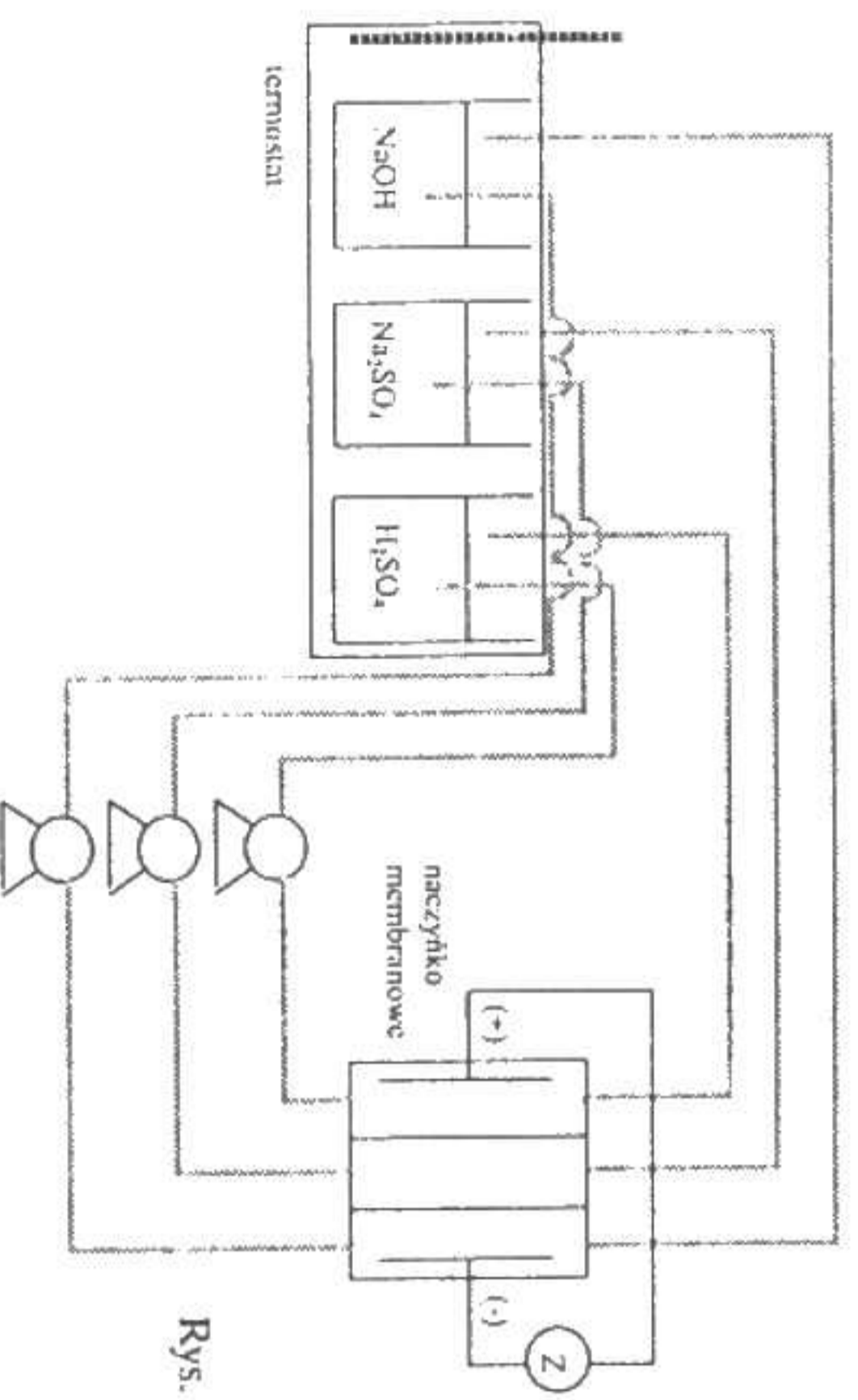
Badaniom poddano membrany kationowymiennne (Neosepta CMH, CM2) i anionowymiennne (Neosepta AMH, ACM) firmy Tokuyama Soda (Japonia) oraz perfluorowe membrany kationowymiennne Nafion 901 i 961 firmy DuPont (USA). Celem ich bliższego scharakteryzowania wykonano pomiary współczynnika przenikania elektrolitu oraz przewodnictwa powierzchniowego w jednolitych roztworach kwasu siarkowego, wodorotlenku i siarczynu sodu. Przenikanie elektrolitów badano z roztworów o stężeniu 1 M do wody. Pomiary wykonano metodami standardowymi, których opis można znaleźć w [2,3]. Wyniki zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Współczynnik przenikania elektrolitu, P , i przewodnictwo powierzchniowe, $K_{m,perm}$, membran Neosepta

membrana	d_m [mm]	P [m^2/s]	$K_{m,perm}$ [S/m^2]
ACM	0.16	5.59E-12	1699
AMH	0.20	1.52E-08	2680
CM2	0.15	2.05E-10	7814
CMH	0.20	4.63E-10	1480
ACM	0.16	2.20E-13	3837
AMH	0.20	3.90E-12	1735
CM2	0.15	1.35E-13	5641
CMH	0.20	1.85E-13	816

2.2. ELEKTRO-ELEKTRODIALIZA

Zestaw do elektro-elektrodializy przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Zestaw do elektro-elektrodializy, Z - stabilizowany zasilacz prądu stałego

Składał się on z trójkomorowego naczynka membranowego, zbiorników z odpowiednimi elektrolitami, termostatowanymi w temp. 39°C, pomp wymuszających obieg oraz stabilizowanego zasilacza. Powierzchnia czynna membrany wynosiła 26.8 cm². Objętości elektrolitów (H₂SO₄, Na₂SO₄, NaOH) krążących w obiegu zamkniętym wynosiły po ok. 1 dm³. Jako anodę zastosowano elektrodę z platynowanego tytanu, jako katodę - elektrodę z niklu. Celem określenia stężenia jonów H⁺ i OH⁻ pobierano próbki anolitu i katolitu co 15 min. i miareczkowano przy pomocy automatycznego zestawu do miareczkowania. pH roztworu siarczynu sodu kontrolowano co 0.5 h.

Obliczono dwa parametry:

wydajność prądową z wzoru [4]:

$$CE = F \frac{\Delta n(t_i)}{It_i} = \frac{F}{It_i} \left(m_i c_i + \sum_{j=1}^{i-1} m_{sa,j} c_j - m_0 c_0 \right) \quad (1)$$

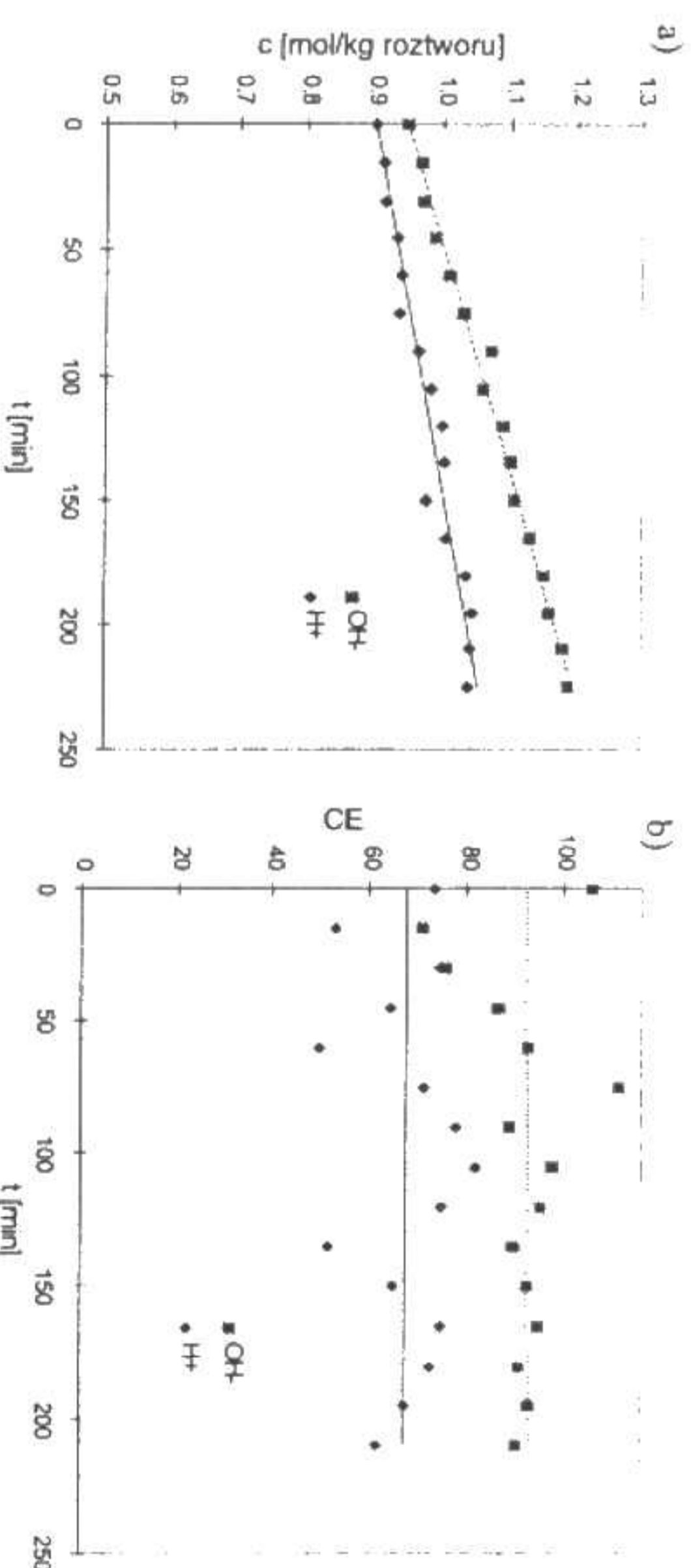
zależną jedynie od bezwzględnej liczby moli jonów przeniesionych przez membranę oraz strumienia jonów, J , obliczany wyłączenie na podstawie zmian stężenia:

$$J = \frac{m_0}{S_m} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (2)$$

W powyższych równaniach $\Delta n(t)$ oznacza przyrost jonów (H⁺ bądź OH⁻) w czasie t , $m_{sa,i}$ - masę próbki pobranej w czasie t , I - prąd, F - stałą Faraday'a. Masy katolitu i anolitu w danym momencie t , m , obliczane były z wzoru (3) w [4].

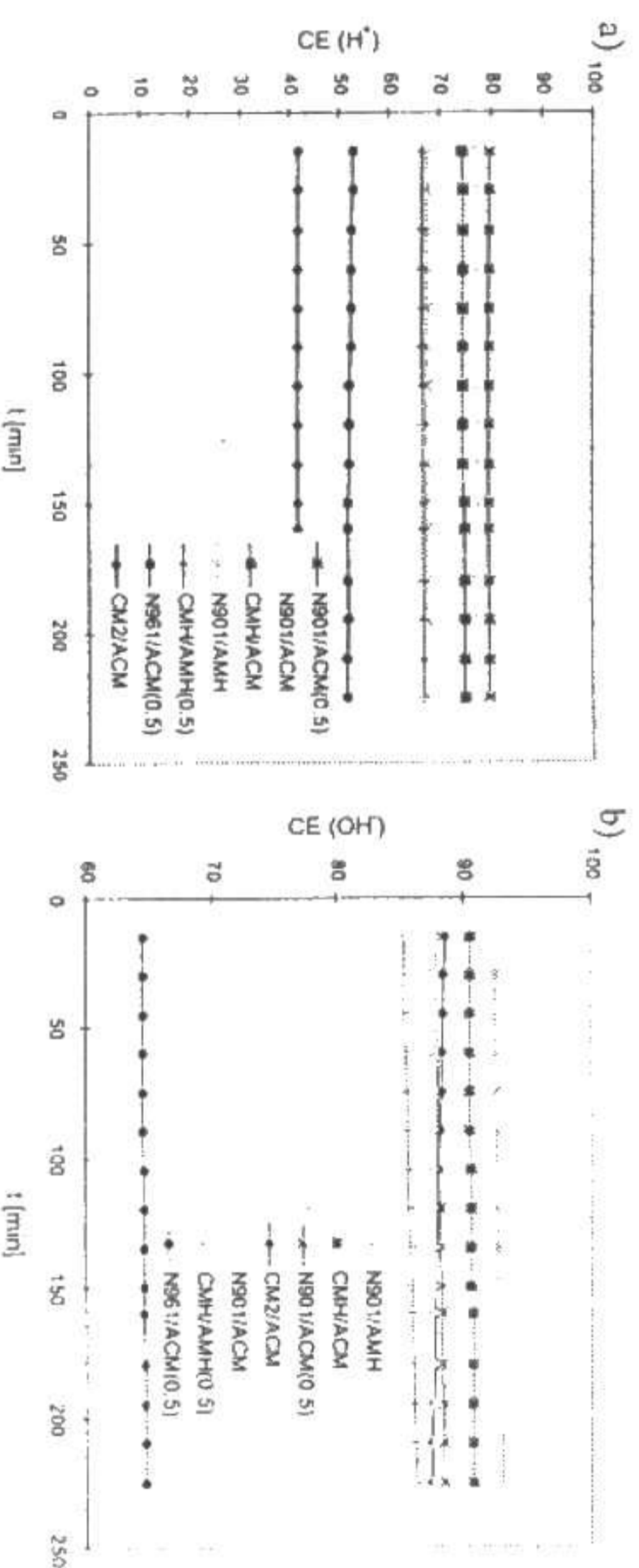
3. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wszystkie przedstawione wyniki dotyczą gęstości prądu 500 A/m². Stężenia elektrolitów, wyrażone zawsze w molach/kg roztworu, wahały się w zakresie: H₂SO₄ - 0.8 ÷ 1.7, NaOH - 0.8 ÷ 6, Na₂SO₄ - 1 i roztwór nasycony. Ze względu na znaczną czułość obliczanych CE i J na dokładność oznaczenia stężenia, i w związku z tym duży rozrzut punktów, zmiany czasowe stężenia aproksymowano prostymi. Przykładowe przebiegi c_{H^+} i c_{OH^-} oraz wydajności prądowej, CE , w czasie trwania EED przedstawiono na rysunku 3a i b.



Rys. 3. Przykładowe zmiany stężenia jonów H⁺ i OH⁻ (a) oraz wydajności prądowej (b) w czasie; membrany N901 i AMH

Test poszczególnych membran przeprowadzono dla stężeń jonów H^+ i OH^- w granulicach 0.8 ± 0.9 oraz dodatkowo dla $c_{H^+} = 0.5$ (rys. 4a, b). Stężenie siarczynu sodu wynosiło 1 mol/kg roztworu.



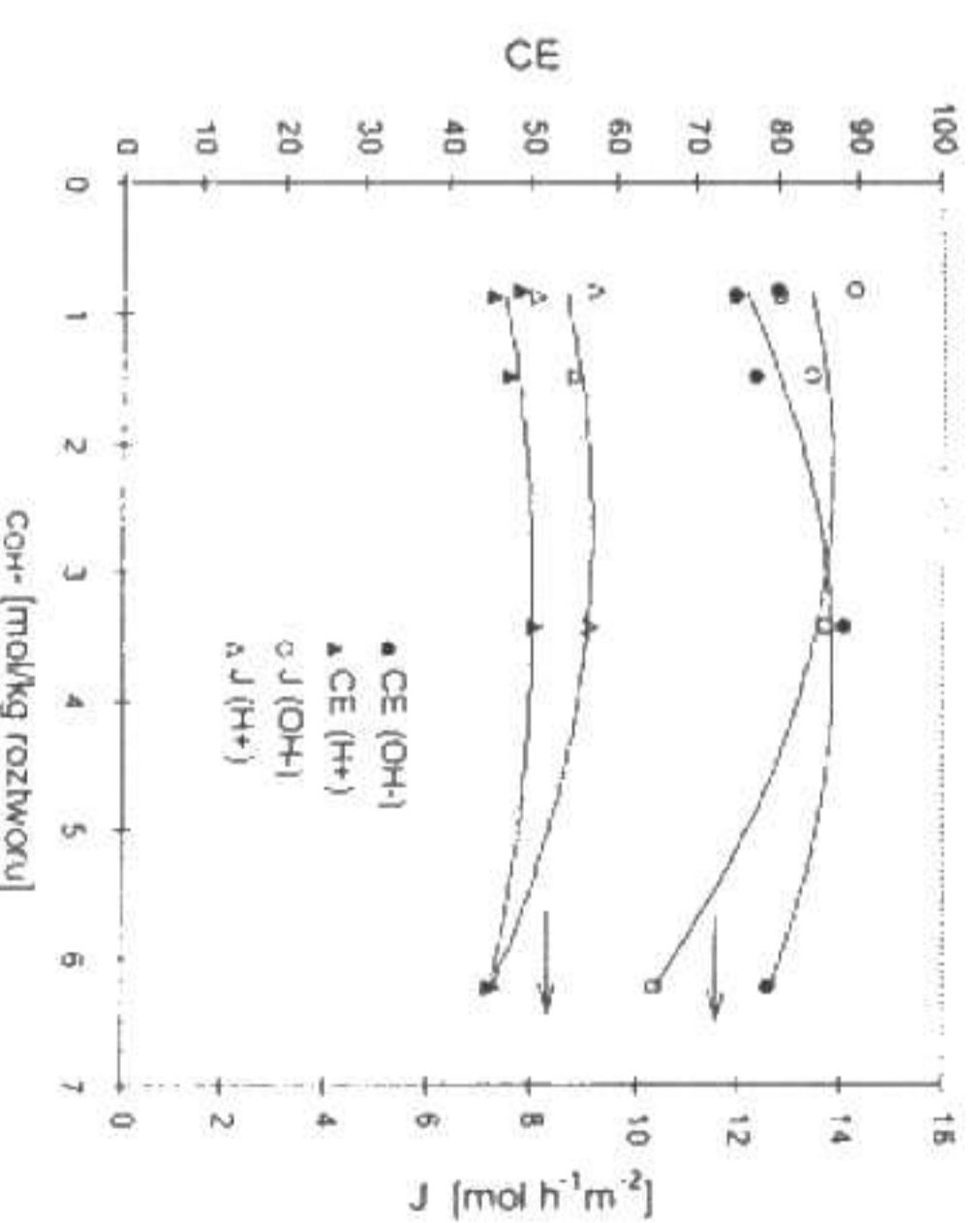
Rys. 4. $CE(H^+)$ (a) i $CE(OH^-)$ (b) dla różnych zestawów membran, $c_{H^+} = 0.8 \pm 0.9$, $c_{Na_2SO_4} = 1$ mol/kg roztworu, CE oznaczone (0.5) wykonano dla $c_{H^+} = 0.5$

Biorąc pod uwagę kwas siarkowy najwyższą wydajność, zbliżoną do 80%, uzyskano dla zestawu N901/ACM oraz CMH/ACM, a najgorszą dla CMZ/ACM - ok. 42%. W przypadku wodorotlenku sodu uzyskano znacznie wyższe wydajności, rzędu 90% dla wszystkich zestawów membran. Jedynym wyjątkiem była membrana Nafion 961, dla której uzyskano $CE(OH^-)$ poniżej 70%. Wobec tego, że najlepsze wyniki uzyskano dla ACM ($CE(H^+)$) i dla N901 ($CE(OH^-)$), te membrany wybrano do dalszych badań. Interesujące jest porównanie wydajności procesu z zastosowaniem membrany AMH i ACM. Współczynnik przenikania kwasu siarkowego przez membranę AMH jest 10³ razy większy niż przez membranę ACM (tabela 1). Należałoby zatem oczekiwać znacznego spadku wydajności. Jednakże w praktyce spadek $CE(H^+)$ wynosi jedynie ok. 10%, natomiast $CE(OH^-)$ w przypadku AMH jest nawet nieco wyższy (tabela 2). Wynika stąd, że obecność roztworu siarczynu sodu w znacznym stopniu hamuje dyfuzję jonów H^+ przez membranę AMH.

Tabela 2. Porównanie wydajności prądowej, CE , strumienia jonów, J , i pH roztworu siarczynu sodu dla EED prowadzonej z udziałem membran anionowymyennych Neosepta ACM i AMH; membrana kationowymyenna - Nafion 901

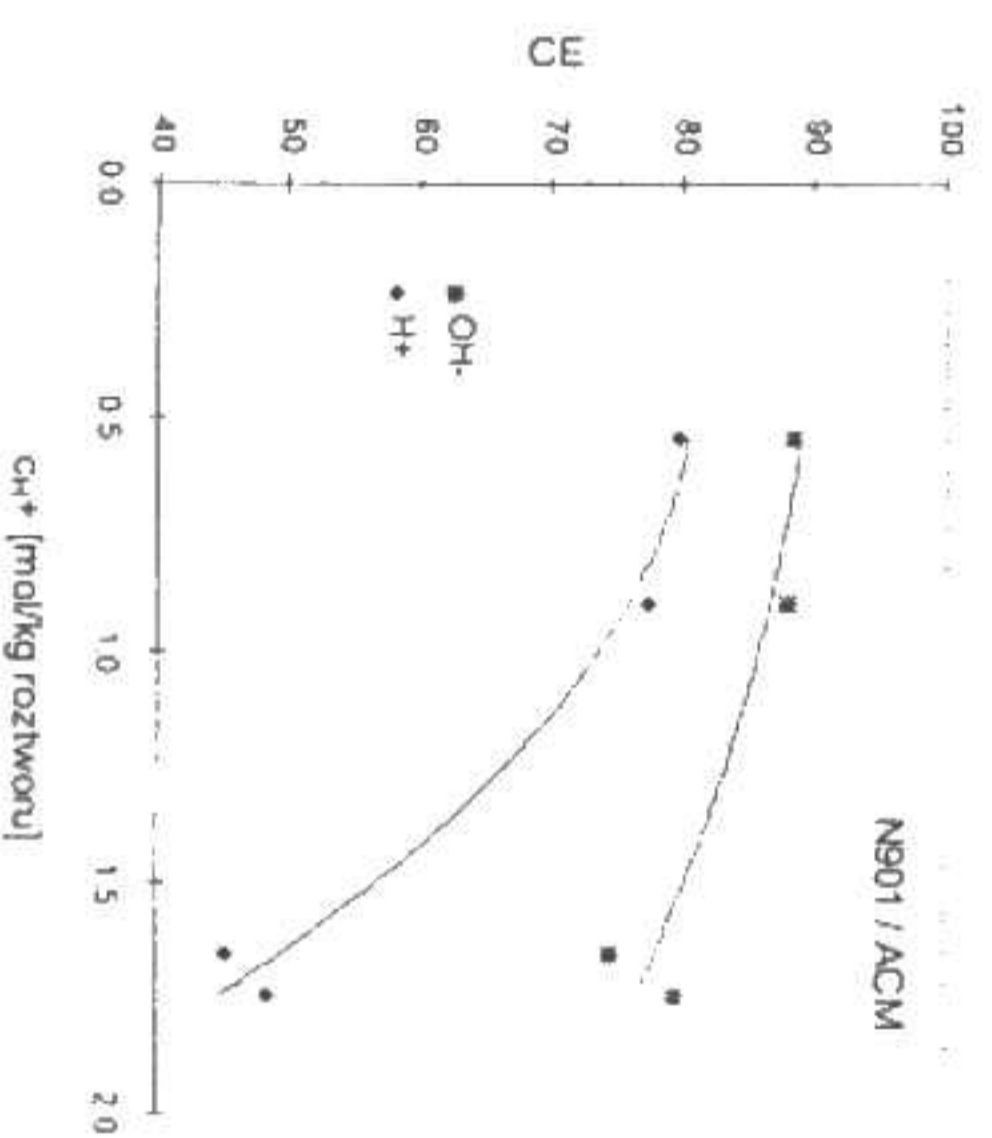
membrana anionowymyenna	J [mol/h m ²]		CE		pH Na_2SO_4
	H^+	OH^-	H^+	OH^-	
ACM	13.8	15.5	77	88	2.3
AMH	11.9	15.9	68	93	2.1
ACM	$c_{H^+} = 1.8$, $c_{OH^-} = 0.8$ M, nas. Na_2SO_4				
AMH	9.2	14.3	48	80	2.3
AMH	5.7	14.5	36	83	2.0

W badanym zakresie stężeń nie stwierdzono istotnego wpływu przewodnictwa membran na różnicę potencjałów. Spadek potencjału w procesie z udziałem membrany CMH był porównywalny ze spadkiem potencjału w przypadku membrany CM2, ok. 5 V, pomimo jej kilkukrotnie wyższego przewodnictwa (tabela 1). To samo zjawisko zaobserwowano w przypadku membran ACM i AMH. Wpływ stężenia NaOH w zbadanym zakresie stężeń 0.8-6 M wydaje się mieć niewielki wpływ na obie wydajności (rys. 5a, b).



Rys. 5. CE i J po 3 h EED w funkcji stężenia jonów OH^- , $c_{H^+} = 1.6-1.7$ mol/kg roztworu, nasycony roztwór Na_2SO_4 , membrany: Nafion 901 i Neosepta ACM

W przypadku przepływów J widoczna jest wyraźna tendencja malejąca (rys. 5a, b). Niestety, ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego od $c_{H^+} = 0.8$ do 1.6 wydajność $CE(H^+)$ spada znacznie, od ok. 80% do 45% (rys. 6), w wyniku rosnącej migracji jonów wodorowych w kierunku katody. Ogranicza to możliwości praktycznego zastosowania procesu elektro-elektrodializy w tej postaci.



Rys. 6. CE w funkcji stężenia kwasu siarkowego (jonów H^+), $c_{OH^-} = 0.8 \pm 0.9$ mol/kg roztworu, nasycony roztwór Na_2SO_4 , membrany: Nafion 901 i Neosepta ACM

Zmiany pH roztworu siarczynu sodu dla membran N901/ACM przedstawiono na rysunku 7. Przy $c_{H^+} = 1.6$ odczyn roztworu Na_2SO_4 jest kwaśny do stężenia $c_{OH^-} = 3$. Dopiero dla $c_{OH^-} = 6.2$ pH roztworu rośnie do 10, jednakże po ok. 3 h prowadzenia procesu następuje spadek pH do 7.

Andrzej WARSZAWSKI¹

UTYLIZACJA SOLI GLAUBERSKIEJ. II. ELEKTRODIALIZA W UKŁADZIE Z MEMBRANĄ BIPOLARNĄ

Przeprowadzono badania elektrodializy siarczanu(VI) sodu w układzie z handlowymi membranami bipolarną i monopolarnymi serii Neosepta. Niżej przedstawiono wielkości charakteryzujące proces (strumienie jonów, wydajności prądowe, zużycie energii) w zależności od typu membrany anionowymiennej, gęstości prądu, stężenia soli.

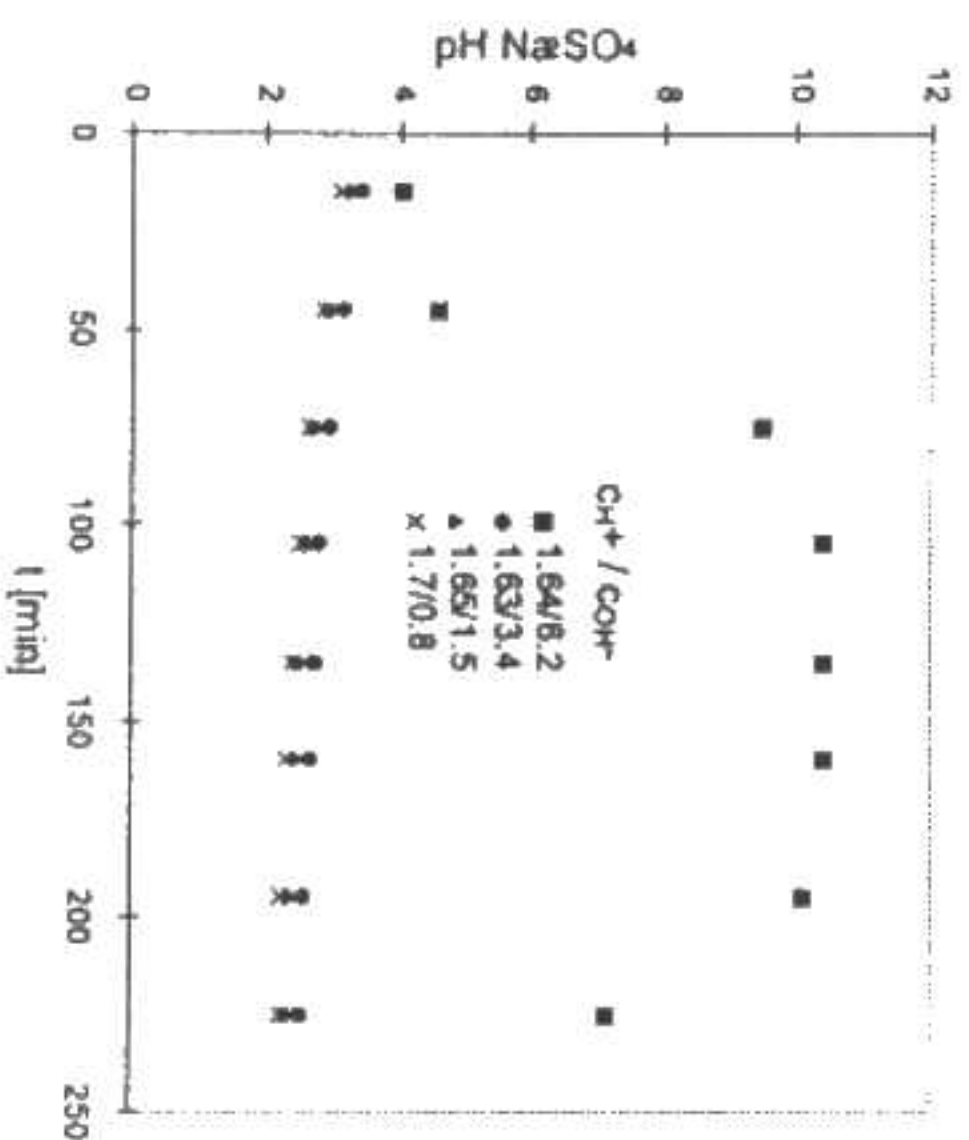
1. WPROWADZENIE

Sól glauberska, siarczan(VI) sodu, stanowi produkt uboczny przemysłu związków nieorganicznych. Możliwym sposobem utylizacji tej soli jest elektrodialityczne rozszczenie. W procesie tym elektrodializator zawiera zarówno membranę bipolarną, jak i membrany monopolarne: kationo- i anionowymienne. Membrana bipolarna, która składa się z przylegających do siebie warstw kationo- i anionowymiennej, stanowi źródło jonów wodorowych i wodorotlenkowych. Jony te tworzą się na skutek zwiększonej dysocjacji wody w membranie bipolarnej. Natomiast membrany monopolarne spełniają funkcję przegród zapobiegających odpowiednią migrację kationu i anionu soli między komorami elektrodializera. Produktami rozszczenia są kwas siarkowy(VI) i wodorotlenek sodu.

Mimo prób wprowadzenia elektrodializy z użyciem membrany bipolarnej do praktyki przemysłowej (Aquatech®, Soxal®), rozszczenie siarczanu(VI) sodu stanowi ciągle przedmiot badań [1,2,3,4]. Niższa praca zawiera wyniki badań elektrodializy modelowych roztworów siarczanu(VI) sodu prowadzonej z użyciem dostępnych na rynku membran.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badania prowadzono z zastosowaniem membran Neosepta (Tokuyama Corp., Japonia): bipolarnej BP-1, anionowymiennej ACM, AMX i kationowymiennej CM-2. Charakterystykę membran na podstawie pomiarów własnych wykonanych według standardowych metod oraz danych producenta zawierają tabele 1 i 2.



Rys. 7. Zmiany pH nasyczonego roztworu siarczanu sodu; membrany: Nafion 901 i ACM

Nie zaobserwowano wpływu pH na różnicę potencjałów. Wpływ taki mógłby mieć miejsce biorąc pod uwagę fakt, że membrana Nafion 901 zawiera warstwę z grupami karboksylowymi, które mogłyby się blokować przy niskich wartościach pH, zwiększając w ten sposób opór elektryczny membrany.

4. WNIOSKI

Przebadane handlowe membrany anionowymienne nie pozwoliły na uzyskanie wysokich wydajności prądowych w procesie konwersji siarczanu sodu do kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu. Znaczna migracja jonów wodorowych przez te membrany ogranicza uzyskanie wydajności kwasu wyższej niż 80% dla stężenia $c_{H^+} > 0.5$ M. Wydajność prądowa zasady była bardziej zadowalająca (80-90%). W badanym zakresie stężenia ($1 \div 6$ M) nie stwierdzono większego wpływu stężenia zasady na wydajności kwasu i zasady.

Wydaje się, że przy obecnym stanie rozwoju membran anionowymiennej jedyną drogą polepszenia wydajności procesu jest zastąpienie kwasu jego solą o użytecznych właściwościach. Przykładem może być siarczan amonu [5], mający zastosowanie jako nawóz sztuczny.

5. LITERATURA

- [1] Jorissen J., Simmrock K.H., The behaviour of ion-exchange membranes in electrolysis and electroanalysis of sodium sulphate, *J. Appl. Electrochem.*, 21(1991)869.
- [2] Praca zbiorowa pod red. A. Narębskiej, Membrany i membranowe techniki rozdzielcze, UMK, Toruń, 1996.
- [3] Pusch W., Measurement techniques of transport through mbs, *Desalination*, 59(1986)105.
- [4] Koter S., Electrosynthesis of methanolate by membrane electrolysis, *Polish J. Chem.*, 71(1997)232.
- [5] Thompson J., Genders D., Process for producing sodium hydroxide and ammonium sulfate from sodium sulfate, *US Patent 5 098 532*, (March 1992).

¹ Uniwersytet M. Kopernika, Wydział Chemii ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń