



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 80516

(13) C2

(51) МПК (2006)

C02F 1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ЕЛЕКТРОДІАЛІЗУ ВОДНОГО РОЗЧИНУ, ЩО МІСТИТЬ МАРГАНЕЦЬ(II)

1

2

(21) а200611835

(22) 10.11.2006

(24) 25.09.2007

(46) 25.09.2007, Бюл. № 15, 2007 р.

(72) Мельник Людмила Олексіївна, Гончарук Владислав Володимирович

(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) JP 54056248, 07.05.1979

Пилипенко А.Т., Мельник Л.А., Гребенюк В.Д., Мельяева Б.К., Стрижак Н.П., Евжанов Х.Н. О механи-

зме "отравления" оинитовых мембран в процессе электродиализного опреснения марганецсодержащих растворов // Доклады Академии наук СССР. - 1991. - Т. 320, №4. - С. 926-930.

(57) Спосіб електродіалізу водного розчину, що містить марганець(II), що включає концентрування марганцю(II) у розсільній камері, який **відрізняється** тим, що електродіаліз здійснюють у присутності відновника в камері концентрування при $pH=3,5-7,0$ і як відновник використовують сульфід-іони при грам-еквівалентному співвідношенні сульфід-іонів і марганцю(II) $(1,5-2): 1$.

Винахід відноситься до області обробки підземних і поверхневих вод, зокрема, до електродіалізої обробки вод, що містять марганець (II), і може бути використаний у водопідготовці та водоочищенні.

Електродіаліз є одним з найбільш перспективних і економічних методів демінералізації води і часто застосовується для опріснення солонуватих підземних і поверхневих вод з метою одержання води питного чи технічного призначення.

Відомий спосіб електродіалізного опріснення підземної води, що має високу жорсткість і містить сполуки заліза та марганцю /Г.Г.Первов, Л.Д.Ушаков, В.А.Кирдун. Опыт эксплуатации электродиализной опреснительной установки на жесткой воде, содержащей железо и марганец // Водоснабжение и санитарная техника, 1973, № 7, с. 32-36 [1].

Однак, при реалізації цього способу спостерігалось швидке погіршення електрохімічних характеристик іонообмінних мембран, зумовлюване відкладенням на їх поверхні малорозчинних сполук, у тому числі сполук марганцю. На підставі отриманого досліду експлуатації електродіалізої установки був зроблений висновок про необхідність попереднього видалення сполук марганцю з опріснюваної води до залишкового вмісту $0,05 \text{ мг/л}$.

Необхідність глибокого вилучення марганцю (до $0,05 \text{ мг/л}$) із води, що подається на електродіаліз, регламентоване також СНиП 2.04.02-84 "Водоснабжение. Наружные сети и сооружения"

/СНиП 2.04.03-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения, М. Стройиздат, 1985, - 136 с. [2].

Таким чином, недоліком відомого способу [1] є необхідність попереднього очищення від марганцю води до залишкового вмісту цього елемента навіть нижче, ніж ГДК марганцю в питній воді ($0,1 \text{ мг/л}$). Це вимагає значної витрати реагентів і істотно підвищує вартість процесу опріснення, оскільки вилучення іонів $Mn(II)$ до залишкового вмісту $0,05 \text{ мг/л}$ можливе лише при використанні O_2 чи Cl_2 у сильно лужному середовищі (при $pH > 9,0$), або при використанні таких сильних окислювачів як $KMnO_4$ чи O_3 .

Однак, відомий спосіб електродіалізного опріснення розчину, що містить іони марганцю (II) у кількості, що перевищує рекомендовані СНиП норми приблизно в 200 разів /Пилипенко А.Т., Мельник Л.А., Гребенюк В.Д. и др. // Доклады АН СССР. - 1991. - 320, №4. - С. 926-930 [3], який обраний нами як найбільш близький аналог до винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається.

Спосіб реалізується в такий спосіб. У камери знесолення електродіалізного апарату, розділені мембранами МК-40 і МА-40, що чергуються, подають у циркуляційному режимі 250 мл модельного розчину, що містить $11,7 \text{ г/л NaCl}$, $11,5 \text{ мг/л}$ марганцю (ввосьма у вигляді $MnCl_2$) і що має $pH 7,3$. У камери концентрування подають $0,2 \text{ М}$ розчин хлориду натрію ($pH=6,4$). Опріснення здійснюють у гальваностатичному режимі при густині електричного струму $0,75 \text{ А/дм}^2$.

(13) C2

(11) 80516

(19) UA

Показано, що концентрація марганцю (II) в опріснюваному розчині в процесі електродіалізу знижується до 0,1 мг/л і нижче цього значення, при зменшенні концентрації хлориду натрію в діалізаті до 0,5 г/л.

Таким чином, відомий спосіб електродіалізу [3] дозволяє вилучити сполуки марганцю (II) з оброблюваної води до ГДК на питну воду. Одночасно відбувається накопичення марганцю (II) у камерах концентрування, де його вміст досягає 35-50 мг/л. Виявлене також відкладення малорозчинних сполук марганцю на аніонітній мембрані з боку камери концентрування (на віддаючій поверхні мембрани) приблизно через 4,5-6,0 годин від початку експерименту, тобто в умовах концентраційної поляризації.

Однак, у джерелі [3] не представлені дані ні про кількість осаду, утвореного при реалізації відомого способу [3], ні про вплив цього осаду на електрохімічні характеристики мембрани.

Для з'ясування впливу сполук марганцю на електрохімічні характеристики аніонітної мембрани при реалізації відомого способу [3] нами був проведений дослід по опрісненню 1,0 л розчину, що містить 10,5 мг/л марганцю, 11,7 г/л хлориду натрію і має рН 7,3. Через камери концентрування циркулював 0,2 М розчин хлориду натрію (рН=6,4). Дослід здійснювали в гальваностатичному режимі при густині електричного струму $2,0 \text{ А/дм}^2$ протягом 14 годин. Виявлено, що на розсілній стороні аніонообмінної мембрани відклався бурий осад з малорозчинних сполук марганцю в кількості 71,2 мг Mn/cm^2 . Це призвело до збільшення питомого електричного опору мембрани з 87 до 136 Ом/см (на 56%).

Таким чином, основним недоліком відомого способу електродіалізу розчину, що містить марганець (II) [3], є збільшення електричного опору аніонообмінних мембран, обумовлене відкладенням малорозчинних сполук марганцю на їх віддаючій (розсілній) поверхні.

В основу винаходу поставлене завдання - удосконалити відомий спосіб електродіалізу вод, що містять марганець (II), шляхом корегування складу розчину в камерах концентрування (розсілних) з використанням додаткових реагентів, що забезпечило б істотне зменшення осадоутворення на поверхні аніонообмінних мембран і перешкоджало б погіршенню електрохімічних характеристик цих мембран.

Для вирішення поставленого завдання запропоновано спосіб електродіалізу водного розчину, що містить марганець (II), що включає концентрування марганцю (II) у розсілній камері, у якому, відповідно до винаходу, електродіаліз здійснюють у присутності відновника в камері концентрування, і як відновник використовують сульфід іонів при грамеквівалентному співвідношенні сульфід-іонів і марганцю (II) (1,5—2): 1. При цьому рН в камері концентрування складає 3,5-7,0.

Нами показано, що здійснення процесу електродіалізу марганецьвмісних вод у присутності відновника в камері концентрування і при заявленому діапазоні рН концентрату перешкоджає окисненню перенесених у камери концентрування іонів марганцю (II) до більш високого валентного стану, і

утворенню малорозчинних сполук марганцю (III, IV). Це, у свою чергу, істотно знижує осадоутворення на розсілній стороні аніонообмінних мембран і запобігає підвищенню електричного опору цих мембран.

Таким чином, сукупність істотних ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом необхідного результату - запобігання підвищення електричного опору аніонообмінних мембран за рахунок зниження осадоутворення.

Спосіб реалізується в такий спосіб.

Модельний марганецьвмісний розчин опрісняють у семикамерному електродіалізному апараті, схема якого представлена на фіг., де - 1,7 - електродні камери, 3,5 - камери знесолення, 2,4,6 - камери концентрування. Камери відділені одна від одної катіонообмінними та аніонообмінними мембранами, що чергуються. Робоча площа однієї мембрани $9,8 \text{ см}^2$, міжмембранна відстань - 5 мм. У якості катоду та аноду використовували платину. Модельний марганецьвмісний розчин циркулював через камери знесолення 3,5. У камеру концентрування 4 у циркуляційному режимі подавався розчин хлориду натрію з різним значенням рН (3,5-7,0) і різним вмістом відновника, що відповідає грам-еквівалентному співвідношенню відновника й іонів марганцю (II) (1,5-2,0): 1. Камери концентрування 2,6 перед початком експерименту заповнювали розчином хлориду натрію. З верхнього штуцера цих камер розсіл витікав самовільно через збільшення його об'єму в зв'язку з електроосмотичним переносом води. Через електродні камери 1,7 циркулював розчин сульфату натрію.

Для визначення кількості осаду, утвореного на аніонообмінній мембрані А2 з боку камери концентрування 4, зазначену мембрану після закінчення електродіалізу з метою розчинення осаду заливали сумішшю: 5 мл 0,1 М розчину HCl + 25 мл 0,2 М розчину Na_2SO_4 , що містить 1 г/л сульфату натрію. Через 24 години кількість марганцю в розчині над мембраною визначали на атомному абсорбері "Pue-Uniscam", і на підставі отриманих даних розраховували кількість осаду, що відкладається. Опір мембрани в 0,6 М розчині хлориду натрію знаходили за відомою методикою /Деминерализация методом электродиализа. Под ред. Дж. Уилсона. М.: Госатомиздат, 1963. - 352 с. [4], вимірюючи опір електрохімічної комірки з мембраною і без її.

Характеристика використовуваних матеріалів і речовин.

Мембрани іонообмінні МК-40 і МА-40 (ТУ 6-05-1203-88), підготовлені за ДСТ 17553-72 відповідно в Na- і Cl- формі.

Марганець хлористий "чда" за ДСТ 612-75.

Натрій хлористий "хч" за ДСТ 4233-77.

Сульфід натрію "чда" за ДСТ 195-77.

Натрій сірчаноокислий безводний "чда" за ДСТ 4166-76, изм. 1.

Соляна кислота, "хч", ДСТ 3118-77, изм. 1.

Гідроокис натрію "хч" за ДСТ 195-77.

Приклад виконання по винаходу.

1,0 л розчину, що містить 10,5 мг/л марганцю, 11,7 г/л хлориду натрію і що має рН 7,3, подавали в камери знесолення 3,5 електродіалізного апарату

в циркуляційному режимі з лінійною швидкістю 3см/с. Камери відділені одна від одної мембранами МК-40 (К) і МА-40 (А), що чергуються, у Na- і С1-формах відповідно. Через камеру концентрування 4 з лінійною швидкістю 2 см/с циркулювало 100мл 0,2М розчини хлориду натрію, із рН 4,2 і концентрацією сульфату натрію - 250мг/л, що відповідає грам-еквівалентному співвідношенню сульфат-іонів і іонів марганцю (II) 2,0:1. Дослід здійснювали в гальваностатичному режимі при густині електричного струму 2,0А/дм² протягом 14 годин. Концентрація хлориду натрію в опрісненому розчині складала 0,52г/л, концентрація марганцю - 0,1мг/л. На розсілній стороні аніонообмінної мембрани відклався бурий осад з малорозчинних сполук марганцю в кількості 2,3мкг Мп/см². Питомий електричний опір мембрани в 0,6М розчині хлориду натрію склав 87Ом/см (таблиця, приклад 5).

Аналогічно прикладу виконання за винаходом були здійснені досліді по електродіалізму опрісненню марганцевмісних розчинів при варіюванні грам-еквівалентного співвідношення сульфат-іонів і іонів марганцю (II), а також рН у камері концентрування 4, як у діапазоні, що заявляється, так і за його межами (таблиця, приклади 1-11).

Показано, що при здійсненні процесу електродіалізу марганець вмісного розчину в умовах, що заявляються, забезпечується істотне зменшення утворення малорозчинних сполук марганцю на розсілній стороні аніонітової мембрани, що запобігає погіршенню її електрохімічних характеристик, а саме, збільшенню питомого опору мембрани (таблиця, приклади 1-7).

Поза межне підвищення грам-еквівалентного співвідношення сульфат-іонів і іонів марганцю (II) до 2,25:1 не приводить до подальшого зниження осадоутворення на мембрані і є недоцільним через невиправдану витрату реагенту (таблиця, приклад 9).

При поза межному зниженні грам-еквівалентного співвідношення сульфат-іонів і іонів марганцю (II) до 1,25:1 відбувається істотне збільшення осадоутворення на мембрані, що викликає підвищення питомого опору мембрани на 17% у порівнянні з вихідною мембраною (таблиця, приклад 8).

Поза межне підвищення рН у камері концентрування до 7,3 також приводить до збільшення осадоутворення на мембрані і підвищенню її питомого електричного опору (таблиця, приклад 11).

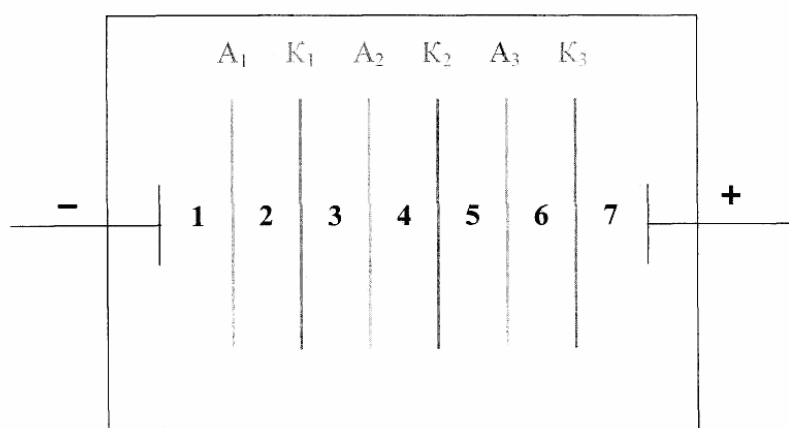
Поза межне зниження рН у камері концентрування до 3,2 практично не впливає на кількість утвореного осаду і є недоцільним через додаткову витрату кислоти і посилення корозійних процесів устаткування (таблиця, приклад 10).

Перевага запропонованого способу електродіалізу розчину, що містить марганець (II), полягає в стабілізації параметрів роботи електродіалізої установки і зниженні енерговитрат на процес опріснення, а також збільшенні терміну служби аніонообмінних мембран за рахунок істотного зниження кількості утвореного на цих мембранах осаду, і, як наслідок, запобігання підвищення їхнього питомого електричного опору.

Таблиця

Приклад № п/п	Співвідношення $\frac{C_{SO_4^{2-}}}{C_{Mn^{+2}}}$, г-екв/л	рН	Кількість осаду на мембрані МА-40 (у розрахунку на Мп), мкг/см ²	Питомий електричний опір мембрани с осадом, Ом/см*
За винаходом				
1	1,5:1	3,5	3,8	87
2	1,5:1	4,2	4,3	87
	1,5:1	7,0	8,0	88
4	2,0:1	3,5	1,9	87
5	2,0:1	4,2	2,3	87
6	2,0:1	6,4	5,5	87
7	2,0:1	7,0	6,2	87
Поза межні значення				
8	1,25:1	4,2	19,0	102
9	2,25:1	4,2	2,4	87
10	1,5:1	3,2	3,7	87
11	1,5:1	7,3	16,0	98
За способом [3]				
12	0	6,4	71,2	136

* Питомий електричний опір вихідної мембрани складав 87 Ом/см.



Фіг.