

**Кондратьева Лариса Михайловна,**

к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: kondrateva\_lm@mail.ru

**Свердлова Ольга Леонидовна,**

к.т.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: olgasv273@mail.ru

**Добрынина Надежда Николаевна,**

к.х.н., доцент, Ангарский государственный технический университет,  
e-mail: nadya.dobrynina.75@mail.ru

## **ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ НЕПРЕРЫВНОГО ПОТОКА**

**Kondratyeva L.M., Sverdlova O.L., Dobrynina N.N.**

## **APPLICATION OF ION-EXCHANGE MEMBRANE SYSTEMS IN CONTINUOUS FLOW ANALYSIS**

**Аннотация.** Рассмотрено и экспериментально исследовано использование ионообменных мембранных систем для определения количественного состава ионов некоторых металлов в технологических растворах и сточных водах в условиях потока.

**Ключевые слова:** ионообменный мембранный модуль, водные растворы, непрерывный поток, динамические характеристики.

**Abstract.** The use of ion-selective membrane systems for measuring the quantitative composition of ions of some trivalent metals in process water media and wastewater under continuous flow systems is considered and experimentally investigated.

**Keywords:** ion-selective membrane, membrane module, aqueous solutions, continuous flow analysis, response time.

В современной промышленности немало внимания уделяется экологическим вопросам. Создание экологически безопасных и, в тоже время, экономически выгодных процессов, а также способов определения состава водных сред является актуальной задачей [1]. К таким технологическим процессам можно отнести мембранные процессы.

Все чаще при ионометрическом определении используются ионообменные мембранные модули, рекомендуемые в качестве детекторов в проточных методах анализа [2]. С помощью таких систем можно провести измерения по месту в течение непродолжительного времени, обработка сигналов достаточно проста, а диапазон определяемых концентраций достаточно широк, измерения при этом обладают хорошей селективностью. Условия проведения анализа достаточно стабильны, часто при этом достаточно поддерживать ионную силу и рН раствора в постоянном значении [3], выходные сигналы хорошо воспроизводимы. Тем не менее, основным фактором при проведении измерений в непрерывном потоке является время отклика электрода, по которому определяется производительность всей системы.

Цель данной работы – провести исследования по функционированию ионообменных мембранных систем и применению их для определения двух- и

трехвалентных металлов в промышленных электролитах в условиях непрерывного потока.

В качестве объекта исследования взяты ионообменные мембранные модули, в которых основным элементом являются ионообменные мембраны на основе 1,2-диоксиантрахинона (ализарина) и аммониевой соли ауринтрикарбонной кислоты (алюминона).

Согласно поставленной задаче изучены следующие характеристики мембранных систем: статические характеристики – предел обнаружения, электродная функция, коэффициент селективности, динамические характеристики – время отклика и производительность систем.

Исследования проводились в измерительной системе проточного типа. Для подачи раствора использовали перистальтический насос. Показания рН/мВ-метра снимали при комнатной температуре и записывали с помощью самописца с последующим выходом на компьютер.

При измерениях в условиях непрерывного потока первоначально к мембранному модулю поступает базовый раствор. При этом устанавливается определенное значение потенциала. Относительно установившегося значения потенциала проводятся все последующие измерения. При смене концентрации в системе изменение потенциала фиксируется рН/мВ-метром, результат записывается в виде функции времени.

Время отклика мембранного электрода на смену концентрации определяемого является динамической характеристикой, которая позволяет определить производительность всей системы в условиях потока. При использовании ионоселективных мембранных систем временем отклика считается время, в течение которого потенциал ионоселективной мембранной системы изменяется от величины  $E_1$  до значения  $E_1 + 0,9(E_2 - E_1)$ , т.е. достигает 90 % от величины равновесного значения (от  $E_1$  до  $E_2$ ).

Проведенные эксперименты показали, что:

- результаты определений наиболее воспроизводимы при времени отклика  $t_{90}$ ;
- с увеличением концентрации определяемого иона время отклика уменьшается;
- время отклика уменьшается, если концентрация уменьшается с увеличением перепада концентрации;
- при переходе от большей концентрации к меньшей время отклика увеличивается по сравнению с изменением в обратном направлении.

Таким образом, мембранные системы на основе ализарина и алюминона обладают достаточно высокими динамическими характеристиками и вполне удовлетворительно функционируют как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения концентрации элемента в потоке.

Объекты химической технологии характеризуются определенной инерционностью. Данная характеристика может быть определена как время, проходящее от начала мгновенного изменения входной величины – концентрации до начала изменения выходной величины – потенциала и соответствующего выходного пика. Для рассматриваемой системы за инерционность принято время отклика  $t_{90}$ ,  $t_{70}$ ,  $t_{50}$ , т.е. время, за которое потенциал достигает соответственно 90%, 70%, 50% от равновесного значения. За основную характеристику выбрано время  $t_{90}$ . С увеличением концентрации раствора данная величина уменьшается, то есть присутствует кинетический контроль основной реакции. При достижении равновесия в области высоких концентраций ( $1 \cdot 10^{-2}$  -  $1 \cdot 10^0$  моль·л<sup>-1</sup>) время отклика практически не зависит от концентрации определяемого элемента в потоке и, в целом, наблюдается диффузионно-кинетический контроль рассматриваемого процесса. Подобная картина аналогична и в растворах различных металлов, что указывает на функцию, близкую катионной, в рассмотренной системе. Для разбавленных образцов равновесное состояние достигается не более, чем за 60 секунд и для более концентрированных образцов оно составляет не более 20 секунд.

Рассмотрен вопрос о влиянии числа Re (движения образца) на выходные характеристики при разной производительности процесса. Результаты представлены в таблице 1. При наименьшей скорости движения образца наблюдается благоприятная метрологическая картина, поскольку процесс протекает более качественно и размывание пробы при прохождении по каналам, соединяющим систему, минимизирована. Поэтому при измерениях продолжительность пребывания образца в системе можно регулировать и, таким образом, подобрать величины скорости подвода элементов к мембранному модулю для их количественного измерения. Поскольку выходные характеристики системы остаются неизменными и при определенных условиях могут быть улучшены, это является хорошим показателем системы.

Таблица 1

Выходные характеристики системы при различных скоростях движения образца, мВ. Раствор  $AlCl_3$   $1 \times 10^{-3}$  –  $1 \times 10^{-2}$  моль/л

Скорость потока, мл/мин	Re	Производительность, проб/час				
		60	90	120	150	180
35	250	21,5 ± 0,1	18,0 ± 0,1	16,5 ± 0,3	15,0 ± 0,2	14,5 ± 0,2
20	147	22,3 ± 0,3	20,5 ± 0,3	19,6 ± 0,5	16,8 ± 0,3	15,3 ± 0,4
15	110	22,8 ± 0,3	22,5 ± 0,3	21,5 ± 0,4	18,1 ± 0,4	16,8 ± 0,3

В таблице 2 представлены значения селективности к алюминию (III) в присутствии различных конкурирующих ионов при функционировании изучаемых мембранных систем в зависимости от времени контакта.

Таблица 2

Значения селективности мембранного в зависимости от продолжительности контакта, ЭАС – ализарин

Конкурирующий ион	Селективность		
	Время контакта, сек		
	25	20	15
Na <sup>+</sup>	-6,93	-7,16	-7,93
Cu <sup>2+</sup>	-3,97	-4,22	-4,57
Ni <sup>2+</sup>	-2,78	-3,34	-3,54
Fe <sup>3+</sup>	-0,69	-0,69	-0,73
Mg <sup>2+</sup>	-4,07	-4,52	-5,86
K <sup>+</sup>	-7,58	-7,17	-6,59

Селективность процесса – избирательное определение ионов в присутствии конкурирующих ионов является одной из важных выходных характеристик. В представленной работе селективность процесса взята в виде коэффициента селективности. При проведении измерений в динамических условиях установлено, что селективность к определяемому элементу не изменяется во времени в условиях, близких к равновесным. В условиях потока, когда состояние равновесия в системе еще не достигнуто, селективность не является значением постоянным и ее величина изменяется в зависимости от времени контакта раствора с мембранным модулем.

По данным таблицы 2 в присутствии конкурирующих катионов селективность мембранной системы к алюминию(III) практически стабильна во времени, если подвижности определяемого и конкурирующего катионов близки по величине. Например, алюминий и железо. Селективность мембранной системы к алюминию (III) повышается с уменьшением времени, если подвижность конкурирующего катиона меньше подвижности определяемого. Селективность повышается с увеличением времени, если подвижность конкурирующего катиона выше подвижности определяемого.

По результатам измерений возможности рассмотренной мембранной системы в условиях потока иллюстрируют возможности применения мембранного модуля в условиях потока для определения содержания различных металлов в растворах. Это позволяет использовать данный мембранный модуль в промышленном контроле технологических водных сред. Результаты, представленные в таблице 3, не противоречат результатам определений, полученных с помощью традиционных методик определения, что позволяет использовать изучаемые мембранные системы в мониторинге промышленных жидких сред. В достаточно разбавленных растворах также получены удовлетворительные результаты, что позволяет использовать рассмотренный метод в таких системах, как природная вода.

Таблица 3

Результаты исследований по содержанию металлов в промышленных электролитах, природной и сточной водах с использованием мембранного модуля в условиях потока

Состав электролита, г/л	Мембранная система в условиях потока 90 проб/час, г/л	Мембранная система в условиях потока 180 проб/час, г/л
Сернокислый электролит цинкования: $Al_2(SO_4)_3$ – 20	19,95 ± 0,04	19,90 ± 0,06
Электролит для травления железа, содержание железа(III) – 15,2	15,24 ± 0,02	15,0 ± 0,04
Сернокислый электролит никелирования: $NiSO_4$ – 73,4	73,35 ± 0,02	73,35 ± 0,04
Входящие стоки УВК и ОСВ, содержание алюминия(III) – 0,14 мг/л	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,04
Природная вода, содержание алюминия(III) – 0,024 мг/л	0,026 ± 0,003	0,024 ± 0,003

Разработанная мембранная система в условиях потока применена для контроля жидких технологических сред в гальваническом производстве при реагентной очистке сточных вод. При данном способе очистки оптимальный диапазон pH данной схемы различен и составляет 3-7, концентрация стоков на выходе из процесса очистки составляет 0,1 мг/л.

Измерительная система, функционирующая в непрерывном проточном режиме, также применена и в промышленных условиях при работе системы очистки технологических кислотно-щелочных стоков с использованием ультрафильтрационного аппарата. Технологическая схема представлена на рисунке 1. Пунктом 10 в схеме обозначено место, в котором после промежуточного накопительного резервуара 9 осуществляется непрерывный контроль количественного состава выходящих стоков.

Таким образом, показана многофункциональность рассмотренной мембранной системы в зависимости от гидродинамических условий и времени проведения процесса на примере использования ионообменных мембранных систем в условиях потока. Рассмотренная мембранная система в сочетании с непрерывным потоком может применяться для мониторинга промышленных электролитов гальванического производства, а также сточных и природных вод.

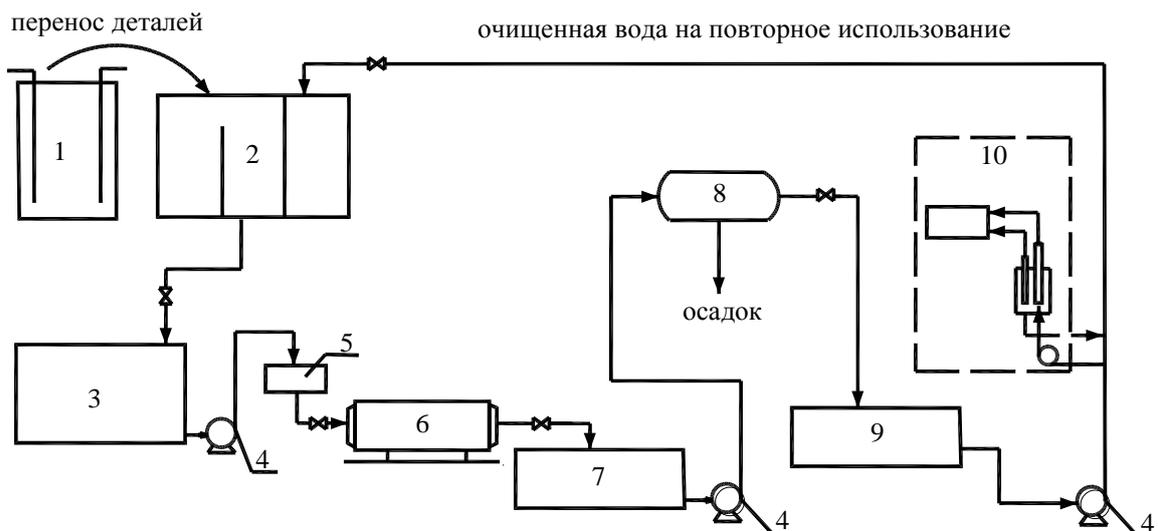


Рисунок 1 – Технологическая схема очистки технологических кислотно-щелочных стоков: 1 – гальваническая ванна; 2 – ванна каскадной промывки; 3 – приемный резервуар технологических кислотно-щелочных сточных вод; 4 – насосы; 5 – распределительная камера; 6 – гальванокоагулятор; 7, 9 – промежуточные резервуары; 8 – установка ультрафильтрационного аппарата; 10 – мембранный модуль в условиях потока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьева Л.М., Свердлова О.Л., Добрынина Н.Н. Экспериментальное исследование функционирования ионообменных мембран / Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета, Т.1, №17, 2020. С.82-86
2. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. 111 с.
3. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды: Пер. с чешск. М.: Мир. 1989. 272 с.