

ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

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 изучения переноса фторидных ионов и воды через анионообменную мембрану МА-40 при электродиализе фтористоводородной кислоты в зависимости от концентрации HF в электролитах и плотности тока.

Определены основные параметры процесса и высказано предположение, что электродиализ фтористоводородной кислоты осуществляется за счет переноса ионизированных гидратированных ассоциатов $[H_{n-1}F_n \cdot nx H_2O]^+$, состав которых зависит от условий процесса. Показана возможность получения кислоты, содержащей не менее 400 г/л HF.

Ключевые слова: мембранная технология, электродиализ, фтористоводородная кислота, концентрирование.

Transport of fluoride-ion and water in studied under hydrofluoric acid electro dialysis through anion-exchange membrane MA-40 at different HF concentrations and current densities.

The basic process parameters and determined and supposition is made that HF electro dialysis occurs via ionized hydrated $[H_{n-1}F_n \cdot nx H_2O]^+$, associates transport; composition of the latter depends on the process conditions. Possibility is show of manufacturing acid, containing 400g/l HF.

Key words: membrane technology, electro dialysis, hydroflyoric acid, concentration.

Проблема утилизации фтористо-водородной кислоты, широко используемой в химической технологии, не теряет актуальности. С ней также тесно связаны вопросы захоронения фторсодержащих отходов и экологической опасности действующих производств. В работах [1-4] описана возможность утилизации фтористоводородной кислоты из технологических растворов ее солей сложного состава электродиализом с использованием ионообменных мембран. Получаемая таким образом кислота содержит не более 10-15% HF и для расширения возможностей ее повторного использования нуждается в концентрировании. Проблема заключается в том, что с увеличением концентрации HF в анолите возрастает диффузионный поток HF, направленный против электрической составляющей уравнения Нернста-Планка, описывающего количество переносимого через мембрану вещества, что в свою очередь приводит к уменьшению общего потока фторид-ионов в анодную камеру. Поэтому с ростом концентрации HF в анолите скорость процесса существенно снижается. Настоящая работа посвящена изучению ступенчатого процесса электромембранного концентрирования HF, при котором

концентрации кислоты в соседних камерах, разделенных анионообменной мембраной, различались бы настолько насколько это не вызывало бы диффузионного противодействия.

Исследования проводили на лабораторной установке, состоящей из двухкамерного электролизера с анионообменной мембраной МА-40, источника постоянного тока и контрольных приборов для измерения силы тока I , A , и напряжения U , B . Электролизер изготовлен из оргстекла в виде набора отдельных секций, скрепленных шпильками. В качестве электродов использовали пластины из стеклографита. Растворы в процессе электродиализа циркулировали по замкнутому контуру со скоростью 2 л/ч. Рабочая поверхность мембраны составляла 4 см². Объемы циркулирующих анолита V_a и католита V_k составляли 20÷40 мл. В гальваностатических условиях электродиализа изучали перенос фторид-иона и воды через мембрану из католита в анолит в зависимости от начальной концентрации кислоты $[HF]_0$ и величины мембранной плотности тока i . Во всех опытах анодную и катодную камеры первоначально заливали равным объемом раствора фтористоводородной кислоты одной концентрации. На

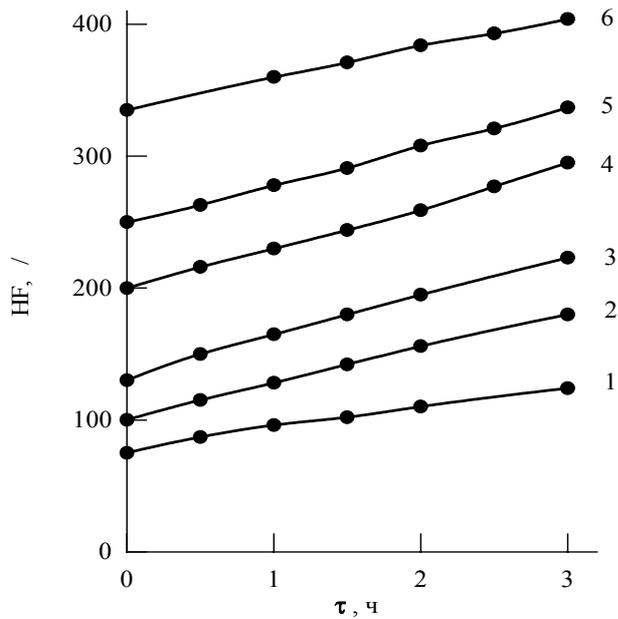


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации HF, в анолите от времени электролиза τ , и начальной равновесной концентрации $[HF]_0$, г/л: 1 - 75; 2 - 100; 3 - 130; 4 - 200; 5 - 250; 6 - 335

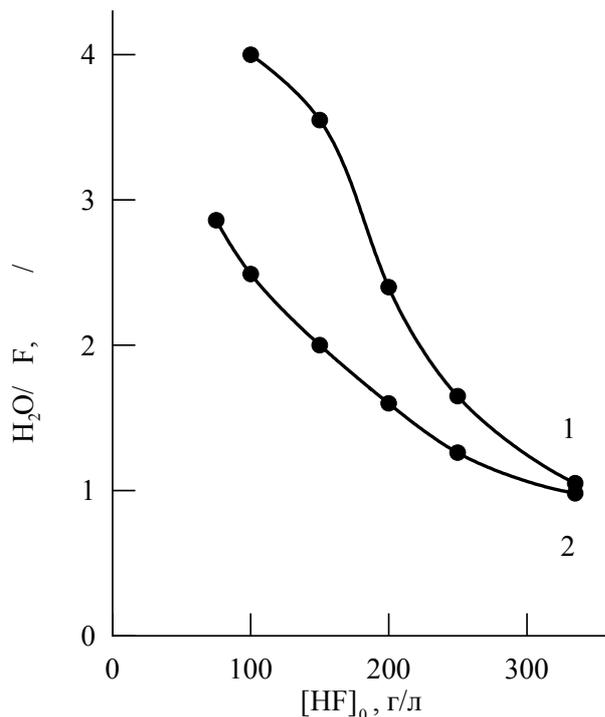


Рис. 2. Зависимость переноса воды H_2O/HF , от начальной равновесной концентрации $[HF]_0$, и времени электролиза
Время, ч: 1 - 1; 2 - 3

основании измерения количества электричества, объема анолита $\square H_2O$, анализа содержания кислоты и определения количества перенесенного

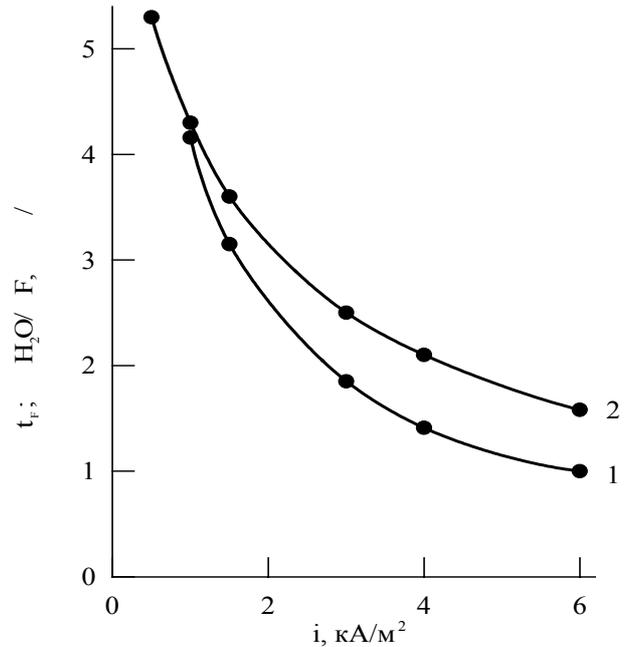


Рис. 3. Зависимость числа переноса фтора t_F (1) и воды H_2O/HF , (2) от плотности тока i

фтора $\square HF$, рассчитывали величину переноса фтора t_F , количество сольватирующей воды, переносимой с фторид-ионом в анолит H_2O/HF , скорость концентрирования кислоты Q , и удельный расход электроэнергии W по общепринятым методикам. Величину исходной концентрации кислоты варьировали от 75 до 335 г/л HF, мембранной плотности тока - от 1 до 5 $кА/м^2$.

Результаты исследований (табл. 1, рис. 1) показали, что ступенчатый электролиз позволяет эффективно повышать концентрацию кислоты в анолите от 75 до 404 г/л HF, в то время как в одноступенчатом процессе при данной плотности тока достигаемая концентрация не превышает 160 г/л HF. При этом, как видно из графических и табличных данных, может быть достигнуто и более высокое концентрирование.

В изученном диапазоне концентраций превышение в анолите исходной концентрации кислоты в 1.2÷1,8 раз протекает со скоростью 1,2÷2,2 $кг/м^2 \cdot ч$ и затратами электроэнергии от 15 до 5,3 $кВт \cdot ч/кг$ HF. При электролизе раствора кислоты, содержащего изначально 35 г/л, через 3 ч электролиза ее концентрация в анолите превысила 400 г/л HF.

При этом (рис. 1 и табл. 1) сохранялась достаточно высокая скорость концентрирования $Q = 2,2$ $кг HF / м^2 \cdot ч$ при расходе электроэнергии 5,3 $кВт \cdot ч/кг$ HF. Электролиз сопровождался

Таблицы к рисункам статьи
Электромембранное концентрирование фтористоводородной кислоты

Таблица к рисунку 1

τ , ч	[HF] ₀ , г/л					
	75	100	130	200	250	335
0	75	100	130	200	250	335
0.5	87	115	150	216	263	-
1	96	128	165	230	278	360
1.5	102	142	180	244	291	371
2	110	156	195	259	308	384
2.5	-	-	-	277	321	393
3	124	180	223	295	337	404

Таблица к рисунку 2

H ₂ O/HF, моль/моль за время, ч	[HF] ₀ , г/л					
	75	100	150	200	250	335
1	2.86	2.49	2.0	1.6	1.26	0.98
3	-	4.0	3.55	2.4	1.65	1.05

Таблица к рисунку 3
[HF]₀ = 100 г/л

τ , ч	i , кА/м ²					
	0.5	1.0	1.5	3.0	4.0	6.0
t_F	-	4.16	3.15	1.85	1.41	1.0
H ₂ O/HF, моль/моль	5.3	4.3	3.6	2.5	2.1	1.58

увеличением объема католита. Отношение переносимой в анолит воды к переносимому фторид-иону при изменении исходной концентрации кислоты от 75 до 335 г/л HF падает, причем как за 1 так и за 3 час электролиза (рис. 2). В последнем случае оно изменяется от 4,00 до 1,05 H₂O/HF, моль/моль. Особенностью электролиза фтористоводородной кислоты является величина кажущегося переноса фторид-иона, значительно превышающая 1, которая колеблется в данной серии опытов от 1,0 до 2,7.

Основные кинетические зависимости технологических параметров, которые характерны для всех исследуемых концентраций, представлены в табл. 2 для процесса с мембранной плотностью тока 2 кА/м² и исходной концентрацией электролитов (католита и анолита) 75 г/л HF.

Обращают на себя внимание высокие значения кажущегося переноса фтора за контролируемый период, от 4,16 в начале процесса до 1,56 по истечению 3 ч. На рис. 3 представлена его зависимость от плотности тока при электролизе растворов с исходной концентрацией 100 г/л HF. Наибольший перенос фтора наблюдается в начале процесса (табл. 2) при низких плотностях тока и невысоком градиенте концентраций по обе стороны мембраны (рис. 3).

Многokратное превышение теоретически возможного переноса фтора через мембрану можно связать со склонностью фтористоводородной кислоты к образованию ассоциатов (HF)_n, где n имеет значение от 2 до 5 [5]. В 5-15 М растворах происходит ионизация до HF₂⁻ и более сложных частиц (H₂F₃⁻, H₃F₄⁻ и т.д.), и HF становится сильной кислотой [6]. Поэтому с повышением концентрации растворов увеличивается их электропроводность, что объясняет снижение падения напряжения на электролизере с соответственным уменьшением удельного расхода электроэнергии. Существование в электролитах ионизированных ассоциатов типа H_{n-1}F_n⁻ и перенос их через анионообменную мембрану определяет высокую эффективность процесса.

На рис. 3 представлена зависимость содержания воды, H₂O/HF, в гидратной оболочке мигрирующих анионов. Степень гидратации мигрирующего в анолит фторид-иона с повышением тока от 1 до 6 кА/м² уменьшается от 5,3 до 1,6 H₂O/HF, моль/моль.

Рассчитанный по изменению скорости Q, г/л·с, в начальный период электролиза порядков реакции N колеблется от 0,7 до 2,7 (табл. 3). Реакции, протекающие при электролизе фтористоводородной кислоты, подчиняются ки-

Таблица 1. Зависимость параметров электромембранного концентрирования фтористо-водородной кислоты от ее начальной концентрации $[HF]_0$.

$$I = 1,5 \text{ кА/м}^2; V_a = V_k = 20 \text{ мл}; S_m = 4 \text{ см}^2, \tau = 3 \text{ ч}$$

$[HF]_0$, г/л	HF, г/л	ΣV_a , мл	t_F	H_2O/HF , моль/моль	U, В	W, кВт·ч/кгHF	Q, кгHF/м ² ·ч
75	124	4,0	1,09	2,86	12,5	15,2	1,23
100	180	6,1	1,85	2,58	12,0	8,64	2,08
130	223	6,3	2,37	2,08	11,2	6,30	2,67
200	295	5,6	2,72	1,61	10,0	4,90	3,06
250	337	3,9	2,29	1,33	8,2	4,78	2,57
335	404	2,4	1,92	0,98	7,6	5,28	2,16

Таблица 2. Кинетика изменения параметров электромембранного концентрирования фтористоводородной кислоты через анионообменную мембрану

$$MA-40[HF]_0 = 75 \text{ г/л}; I = 2 \text{ кА/м}^2; V_a = V_k = 40 \text{ мл}; S_m = 4 \text{ см}^2$$

τ , ч	U, В	HF, г/л	ΣHF , г	ΣH_2O , мл	H_2O/HF , моль/моль	t_F	Q, кгHF/м ² ·ч
0,5	13,6	97,5	1,25	3,6	3,0	4,16	6,25
1	13,1	100,6	1,59	5,6	3,7	2,65	3,98
2	12,6	112,6	2,20	6,2	3,0	1,83	2,75
3	12,4	123,7	2,80	6,6	2,6	1,56	2,33

Таблица 3. Исследование механизма электродиализа фтористоводородной кислоты

HF, г/л	Q, г/л·с·10 ³	N	K, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Кинетическое уравнение
75	2,9	2,4	$5 \cdot 10^{-3}$	$K_\tau = 1/c_\tau - 1/c_0$
100	8,1	2,6	$2,3 \cdot 10^{-4}$	
110	10,0	2,7	$1,9 \cdot 10^{-6}$	
200	10,8	1,2	$2,1 \cdot 10^{-4} \cdot c^{-1}$	$K_\tau = \ln c_0/c_\tau$
250	7,1	0,7	$2,3 \cdot 10^{-2} \cdot c^{-1}$	

нетическим уравнениям от 1 до 3, а может быть и более высокого порядка.

Сопоставление расчетных значений переноса фтора, воды и порядка реакций приводит к выводу, что в переносе тока через анионообменную мембрану при электродиализе раствора фтористоводородной кислоты участвуют ионизированные гидратированные ассоциаты различного состава. Их состав может быть описан формулой $[H_{n-1}F_n \cdot px H_2O]^+$, где n и x изменяются от 1 до 5. В соответствии с экспериментальными данными в 4-6 молярных растворах наиболее устойчивыми являются $[H_2F_3 \cdot (9 \div 12) H_2O]^+$, $[H_3F_4 \cdot (9 \div 12) H_2O]^+$, и т.п. С повышением концентрации электролита до 12-18 HF усиливающаяся дегидратация приводит к другим равновесным формам $[F \cdot H_2O]^+$, $[HF_2 \cdot (2 \div 4) H_2O]^+$, $[H_2F_3 \cdot 3 H_2O]^+$, что и позволяет получать концентрированные растворы кислоты. Организа-

ция ступенчатого процесса в многосекционном мембранном электродиализаторе на основании установленных зависимостей позволит минимизировать градиент концентраций между соседними камерами, направленный против электрического потока фторид-ионов, уменьшать таким образом диффузионное противодействие и осуществлять успешное концентрирование HF поэтапно до необходимого уровня.

Испытание наряду с анионообменной мембраной МА-40, мембран МАК-5 и МАЛ-1 не выявило существенной разницы в выходных параметрах электродиализа, вероятно, потому, что во всех мембранах ионитом является смола ЭДЭ-10П. Следует заметить, что наиболее термостойкой является мембрана МАК-5. Однако в процессе электродиализа температура циркулирующих электролитов не поднималась выше 30⁰С.

Заключение

1. Изучен процесс переноса фторид-ионов и воды через анионообменную мембрану при электродиализе фтористоводородной кислоты в зависимости от концентрации электролита и плотности тока.
2. Определены основные параметры процесса, которые могут быть объяснены тем, что электродиализ фтористоводородной кислоты осуществляется за счет переноса ионизированных гидратированных ассоциатов $[H_n \cdot F_n \cdot n x H_2O]^+$, состав которых зависит от условий электродиализа.
3. Установлено, что ступенчатое концентрирование позволяет снизить встречные диффузионные потоки HF, что наряду с установленным снижением числа гидратации фторид-ионов при переходе со ступени на ступень ко все более концентрированным растворам HF позволяет успешно осуществлять

концентрирование и получать растворы фтористоводородной кислоты, например, содержащие 400 г/л HF.

Литература

1. Использование ионообменных мембран в химических процессах ядерной технологии. Тр. II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Великобритания. Лондон, 1958. Т.7, доклад №502, с.451.
2. Стангрит П.Т., Седнева Т.А, Тюлюнов И.П. и др. Способ получения оксидов ниобия или тантала. А.с. №1835868.
3. Стангрит П.Т., Седнева Т.А, Тюлюнов И.П. и др. Способ получения фтортанталата калия. Пат. №2031967. Приор.от 08.04.92.
4. Стангрит П.Т., Седнева Т.А, Тюлюнов И.П. и др. Способ рекстракции металлов из органической фазы. Пат. №2033441. Приор.от 21.11.92.
5. Неницеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968. С.354.
6. Ф.Коттон, Дж.Уилкинсон. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Т.2. С. 225-226.