

УДК 541.138

Н. Л. Смоляг, И. М. Жарский, Л. Е. Воропаев

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН  
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ЖЕЛЕЗОСУЛЬФАТНЫХ СИСТЕМ

Электрохимический способ окисления ионов железа (II) в сернокислых электролитах предполагает использование при электролизе разделительной диафрагмы, позволяющей предотвратить смешение различных по ионному составу растворов католита и анолита, обеспечить высокие количественные характеристики процесса вследствие отсутствия взаимодействия продуктов электродных реакций. В последнее время все более широкое применение для таких целей находят ионообменные мембраны [1-4].

В настоящей работе приведены результаты изучения электрохимического поведения катионообменных мембран при электролизе железосульфатных сернокислых растворов.

Концентрация сульфата железа (II) в анодном пространстве электролизера изменялась от 0,5 до 1,25, серной кислоты – от 0,5 до 2 моль/л. В катодное пространство электролизера заливали серную кислоту концентрации 0,5–2,0 моль/л. Получены вольт-амперные характеристики катионообменных мембран, определен диапазон рабочих плотностей тока, свидетельствующий об условиях работы мембраны, при которых возможна

их длительная эксплуатация без перегрева, протекания побочных процессов разложения воды, резкого роста удельного электрического сопротивления.

Для снятия вольт-амперных характеристик был использован метод измерений при поляризации мембраны постоянным током [5, 6]. В этом случае через ячейку пропускали ток постоянной силы  $I$ , а электрическую проводимость и образца мембраны площадью  $S$  рассчитывали, исходя из разности потенциалов (за вычетом потенциала асимметрии) двух хлорсеребряных электродов, находящихся на расстоянии  $l$  друг от друга. Поляризующий ток задавался блоком высокостабилизированного питания типа Б5-46, его силу контролировали амперметром М2038. Разность потенциалов  $U$  двух хлорсеребряных электродов фиксировали с помощью комбинированного прибора В7-27. В процессе работы были использованы образцы катионообменных мембран МФ-4СК, МК-100, МК-40Л, МК-40.

Как свидетельствует рис. 1, в области плотности тока  $J = 10 \div 3000 \text{ А/м}^2$  (в расчете на единицу площади мембраны) предельная плотность тока не достигается в растворах, содержащих серную кислоту и сульфат железа (II) в рабочих концентрациях. Такие результаты говорят о принципиальной возможности эксплуатации мембран в приведенных условиях.

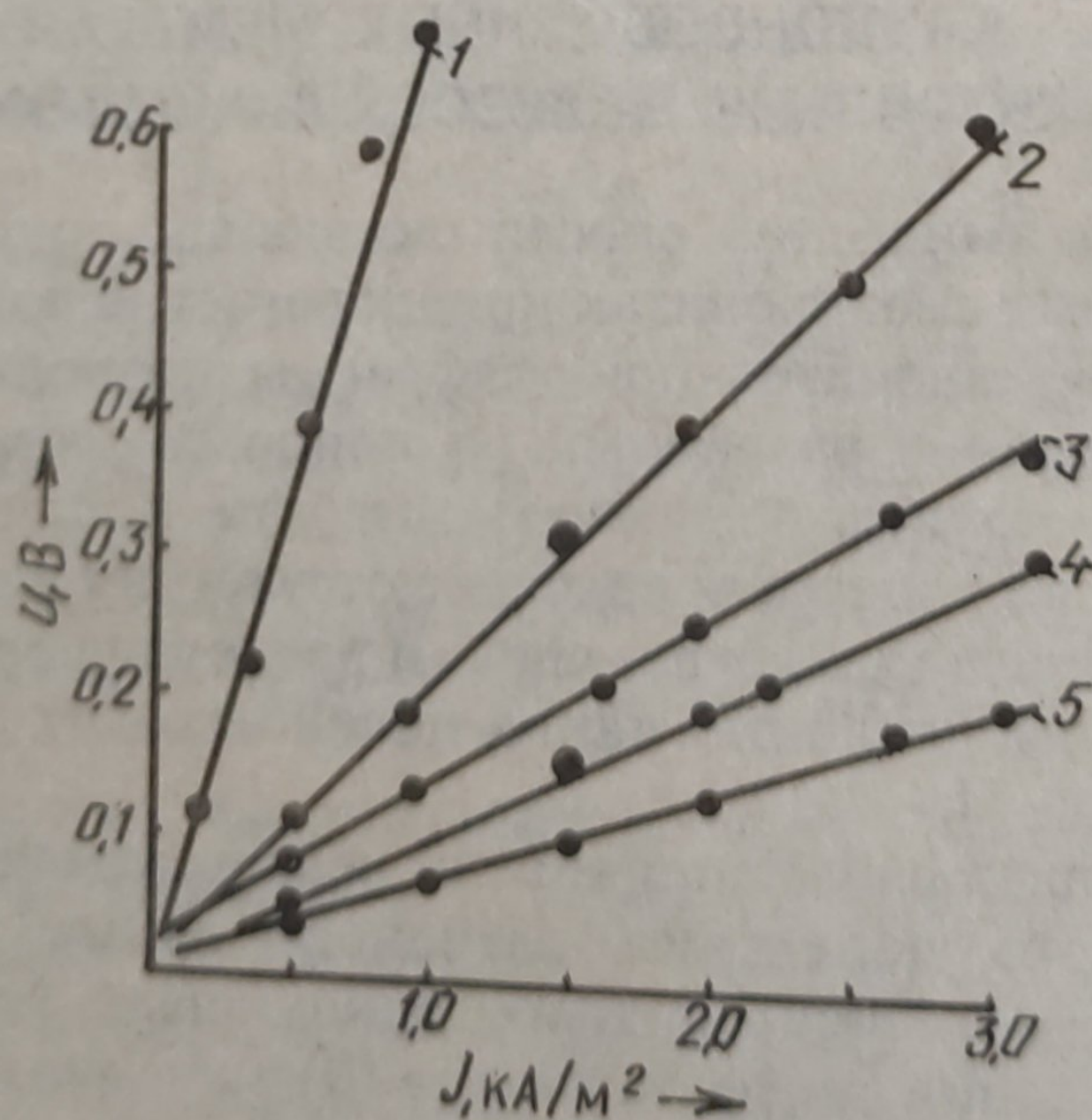
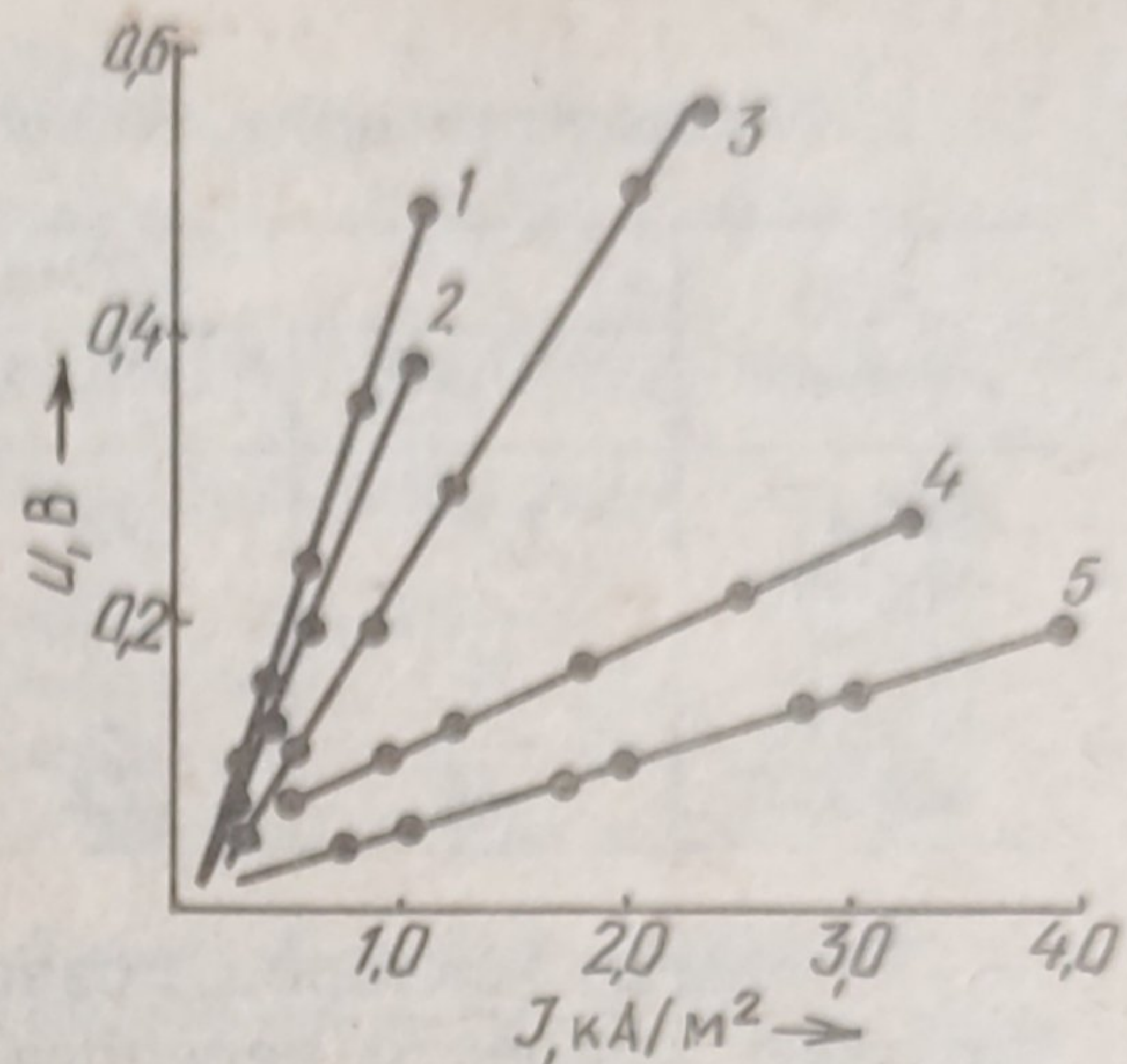


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики ионообменных мембран:  
1 — МК-102; 2 — МК-40Л; 3 — МК-40; 4 — МК-100;  
5 — МФ-4СК.  
Состав раствора: 2,25 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,5 моль/л  $\text{FeSO}_4$

Рис. 2. Влияние  $H_2SO_4$  и  $FeSO_4$  на падение напряжения на ионообменной мембране МФ-4СК:

1 — 1,25 моль/л  $Fe^{+2}$  + 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ ;  
 2 — 0,5 моль/л  $Fe^{+2}$  + 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ ;  
 3 — 0,5 моль/л  $H_2SO_4$ ; 4 — 1,0 моль/л  $H_2SO_4$ ;  
 5 — 2,25 моль/л  $H_2SO_4$



В электрохимическом поведении мембран определенную роль играет соотношение концентраций  $FeSO_4$  и  $H_2SO_4$  (рис. 2). Рост удельного электрического сопротивления гомогенной мембраны МФ-4СК с повышением концентрации ионов  $Fe^{+2}$  (аналогичная зависимость наблюдается для всех изученных мембран) может быть объяснен следующим образом. Вольт-амперная кривая отражает суммарное протекание процессов диффузии и электромиграции. Повышение концентрации ионов железа (II) в растворе приводит к возрастанию степени вязкости раствора, вследствие чего затрудняется диффузный перенос вещества к поверхности ионообменного материала, в диффузионном слое увеличивается падение напряжения — одно из слагаемых мембранного потенциала:

$$U_M = r_M I + \eta_K + U_D,$$

где  $r_M$  — омическое сопротивление мембраны;  $\eta_K$  — концентрационное перенапряжение;  $U_D$  — падение напряжения в диффузионном слое. Кроме того, в более концентрированном растворе падает активность воды, что приводит к уменьшению ее перехода в мембранную фазу и, как следствие, сокращению количества раствора, поглощенного мембраной, росту электрического сопротивления электролита в фазе мембраны [7]. Очевидно также, что появление в растворе двухзарядного иона железа приводит к усилению сил электростатического взаимодействия за счет большего сродства иона  $Fe^{+2}$  к ионогенным фиксированным группам, несущим на себе отрицательный заряд. В этом случае уменьшается подвижность противоиона в фазе мембраны, что приводит к росту удельного электрического сопротивления. Данные по влиянию концентрации внешнего раствора обобщены в таблице.

Таблица

Электрическая проводимость мембран в сульфатных растворах

Марка мембраны	κ, См/м, в растворе состава, моль/л			
	0,5H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,25H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,25H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,9FeSO <sub>4</sub>
МК-40	1,315	2,3	6,54	3,89
МК-40Л	—	—	3,45	3,153
МК-102	—	—	2,554	2,078
МК-100	—	—	—	3,195
МФ-4СК	1,96	2,8	4,58	4,38

Одним из факторов, позволяющих значительно интенсифицировать процессы переноса как в растворах электролитов, так и в мембранных системах, является повышение температуры процесса. С ростом температуры до 353 К удельная электрическая проводимость мембран в сернокислых железосульфатных растворах увеличивается в 1,6–2 раза, что составляет 1,3–1,8 % на 1 К. Энергия активации электрической проводимости составляет 9,8–10 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [8, 9].

Полученные результаты позволяют отметить следующее. Гомогенная мембрана МФ-4СК практически отвечает требованию высокой электрохимической активности при использовании ее в качестве разделительной перегородки. Мембрана МК-100 обладает приемлемой электрической проводимостью (3,2–3,4 См/м в рабочих растворах), однако при работе в области температур 323–343 К наблюдается сильное коробление на границе рабочей и нерабочей части мембраны, что может привести, как отмечают авторы работы [10], к разрыву по всей поверхности даже при небольшом перепаде давлений. Высокая электрическая проводимость гетерогенной мембраны МК-40 при температурах 343–353 К в концентрированных растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,0–2,5 моль/л) объясняется разрушением капроновой армировки, и электрическая проводимость мембраны приближается к электрической проводимости чистого ионита. Об этом свидетельствует также более низкая электрохимическая активность гетерогенной мембраны МК-40Л (3,15–5,5 См/м), у которой стойкость армировочной ткани остается удовлетворительной и при повышении концентрации до 3 моль/л по серной кислоте [11].

Таким образом, в качестве разделительной перегородки при электролизе железосульфатных систем практически целесообразно использовать катионообменную мембрану МФ-4СК.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Живогинский П. Б. Пористые перегородки и мембраны в электрохимических производствах. — Л., 1978. — 143 с.
2. Аширов А. Н. Ионообменная очистка сточных вод, растворов, газов. — Л., 1983. — 292 с.
3. Гребенюк В. Д., Мазо А. А. Обессоливание воды ионитами. — М., 1980. — 254 с.
4. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. — М., 1980. — 231 с.
5. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. — М., 1962. — 409 с.
6. Ласкорин Б. Н., Смирнова Н. М., Глазкова Н. Н. К оценке методов измерения электросопротивления ионитовых мембран // Электрохимия. — 1974. — Т. 10, № 5. — С. 805—808.
7. Меньшова Н. И., Кришталик Л. И., Кубасов В. Л. Исследование набухания катионитовой мембраны МК-40 и ее поведение при электролизе концентрированных растворов // Электрохимия. — 1978. — Т. 14, № 3. — С. 356—360.
8. Шапошник В. А., Золотарева Р. Н. Температурная зависимость предельной плотности тока на ионитовой мембране // Электрохимия. — 1982. — Т. 18, № 10. — С. 1396—1401.
9. Кирдун В. А. Исследование электрического сопротивления ионообменных мембран // Тр. ВНИИ ВОДГЕО. — 1972. — Вып. 39. — С. 58—64.
10. Чеботарева Р. Д., Брауде К. П., Гребенюк В. Д., Нефедова Г. З. Исследование электрохимических свойств ионообменной мембраны МК-100 // Электрохимия. — 1986. — Т. 22, № 7. — С. 888—891.
11. Ионообменные мембраны в электродиализе / Под ред. К. М. Салдадзе. — М., 1963. — 351 с.