

УДК 66.087.97

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ РЕКУПЕРАЦИИ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ ИЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ОТХОДОВ АЭС

© 2022 г. Т. А. Седнева^а, *, В. И. Иваненко^а, М. Л. Беликов^а, **

^аИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: sedneva.ta@gmail.com

**e-mail: m.belikov@ksc.ru

Поступила в редакцию 01.02.2021 г.

После доработки 06.07.2021 г.

Принята к публикации 02.08.2021 г.

Представлены результаты изучения процесса рекуперации азотной кислоты и смеси щелочей NaOH и KOH из концентрированных растворов в электродиализаторах фильтр-прессного типа с анионо-, катионо- и биполярными мембранами. Установлена необходимость предварительной очистки технологических растворов от соединений кальция и бора с получением кристаллической борной кислоты (H₃BO₃) и гипса (CaSO₄·2H₂O). Показана возможность получения из очищенных концентрированных солевых растворов кислоты и щелочей, с концентрацией ~300–600 г/л, пригодных к повторному использованию, что обеспечивает только электродиализ с анионо- и катионообменными мембранами, тогда как электродиализ с биполярными мембранами осложняется заметным загрязнением солями как кислых, так и щелочных растворов.

Ключевые слова: электродиализ, рекуперация, анионо-, катионообменные и биполярные мембраны, бор, азотная кислота, щелочи

DOI: 10.31857/S042485702201011X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в Европейских странах активно развиваются электродиализные проекты [1, 2] по утилизации отходов. Растут и развиваются области применения электромембранных процессов в различных сферах деятельности: химический синтез органических и неорганических соединений; преобразование органических и неорганических солей в высокочистые кислоты и основания; восстановление кислот и оснований из реакционных смесей; очистка сточных вод и отходящих газов; модификация существующих технологий, ведущая к снижению отходов и энергопотребления [3–16]. Так, в работах [4–6] с помощью электродиализа предложено синтезировать [4] ионные жидкости, извлекать их из сточных вод [5], а также очищать и разделять [6] их с эффективностью 92–95%. В работе [8], методом электродиализа с биполярными мембранами отделяют итаконовую кислоту от загрязняющих ее глюкозы и яблочной кислоты, коэффициент извлечения итаконовой кислоты составил 97–98.5%. Многие авторы [10–15] сообщают об эффективном извлечении фосфора из слабо кон-

центрированных сточных вод и физиологических жидкостей. Показана [9] возможность расщепления воды в электромембранной системе с двухслойной ионообменной мембраной, выявлена возможность регулирования потоков ионов соли и продуктов расщепления воды (водорода и гидроксильных ионов) путем изменения плотности тока.

Одной из важных проблем является отсутствие эффективных технических решений переработки различных солевых растворов в ценные продукты, что исключает возможность их дальнейшего использования. Так, например, из жидких радиоактивных отходов, образующихся на атомных электростанциях (АЭС), самыми сложными для переработки являются концентрированные нитратные растворы Na и K, содержащие различные примеси, а также борная кислота. После дезактивации их выпаривают и переводят в твердый продукт – плав. Полная переработка таких отходов отсутствует.

Известная многостадийная разработка утилизации подобных отходов [17] включает ряд операций: упаривание, кристаллизацию образовавшие-

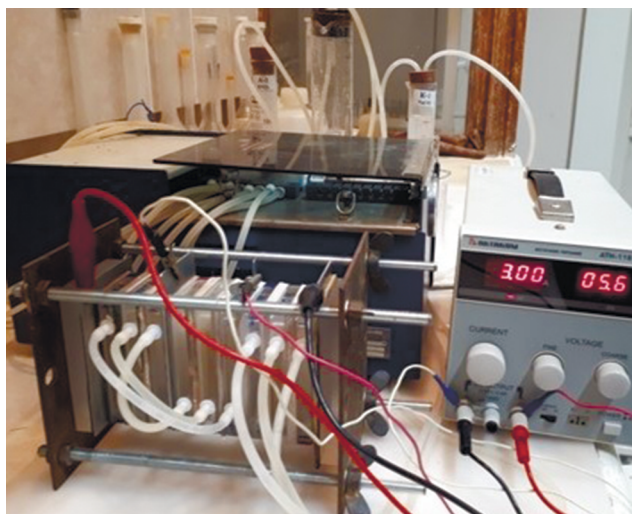


Рис. 1. Электродиализная установка с ионообменными мембранами.

гося борсодержащего концентрата, его отделение от маточного раствора, растворение, ультрафильтрацию полученного раствора, пропускание его через ионселективный фильтр, упаривание до 80–250 г/л H_3BO_3 и кристаллизацию кислоты. Выход H_3BO_3 составляет не более 84%. Способ предусматривает регенерацию только H_3BO_3 с недостаточной степенью извлечения и не избавляет от значительного количества отходов, подлежащих захоронению. В способе, описанном в работе [18], после сложной обработки кислых и щелочных борсодержащих отходов, раствор, содержащий 20–25 г/л Na_3BO_3 , подвергают электродиализу в трехкамерном электродиализаторе с катионо- (МК) и анионообменными (МА) мембранами с получением растворов 0.1–60 г/л H_3BO_3 и 150 г/л NaOH . При этом происходит частичная регенерация только H_3BO_3 и NaOH , а концентрированный маточный раствор требует утилизации. Невысокая концентрация получаемых продуктов ограничивает возможность их повторного использования.

Авторы, имеющие опыт использования электродиализного метода в химических технологиях [19–22], предположили возможность его использования в утилизации нитратных водорастворимых отходов АЭС.

Цель работы: определение особенностей электродиализной рекуперации кислот и щелочей из

+Pt, HNO_3 ||МА|| нитраты Na, K, Ca и примесей, бораты, H_3BO_3 ||МК|| NaOH , KOH, Ti—.

Исходный раствор подавали в среднюю солевую камеру (СК). В процессе электродиализа солевой раствор, анолит (кислота) и католит (щелочь) циркулировали по изолированным схемам

водорастворимых отходов АЭС, разработка технологии их переработки с получением пригодных для повторного использования продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение закономерностей электродиализного процесса утилизации концентрированных растворов из отходов АЭС осуществляли в трехкамерных электродиализаторах (ЭД) фильтр-прессного типа с повторяющимися секциями (анодная (АК), солевая (СК) и катодная (КК) камеры). Секции аналогичны представленным на рис. 1, оснащены платиновыми анодами, титановыми или стальными катодами и ионообменными мембранами, зажатыми между рамками из оргстекла толщиной 1 см и открывающими поверхность электродов и мембран площадью 0.2 дм². В работе использовали доступные отечественные мембраны: анионообменные МА-41 или МА-40, катионообменные МК-40 производства ОАО «Щекиноазот» и МФ-4СК завода «Пластполимер», а также анионообменные АМН и катионообменные СМН фирмы MEGA (Чехия). Предварительная выдержка (48 ч) используемых мембран в концентрированных растворах азотной кислоты или гидроксида натрия ($c = 500\text{--}800$ г/л) не влияла на их прочность.

При изучении возможности использования биполярных мембран, в ряде случаев промежуточные электроды электродиализатора заменяли биполярными мембранами (БЭД) производства ОАО «Щекиноазот». Характеристики используемых мембран представлены в табл. 1. Источником постоянного тока служил АТН-1161 (6 А, 60 В).

Предварительно исследован процесс электродиализа и установлены особенности поведения компонентов типичных борсодержащих нитратных растворов, преимущественно натрия и калия, примерного содержания, г/л: 50–180 Na^+ , 20–90 K^+ , 0.03–0.05 Co^{2+} , <0.01 Fe^{2+} , 0.1–3 Ca^{2+} , 140–530 NO_3^- , 2–25 Cl^- , SO_4^{2-} , 1–60 H_3BO_3 . Полагали, что примесные элементы не могли оказать существенного влияния на основные процессы переноса подавляющего количества катионов Na^+ , K^+ и анионов NO_3^- . В каждой секции предполагалась следующая схема электродиализа:

в непрерывном режиме, последовательно проходя все секции. Для стартового повышения электропроводности электролитов в АК первоначально вводили раствор азотной кислоты с содержа-

Таблица 1. Основные характеристики используемых мембран [23–26]

Показатель	Норма для марок							
	МА-40	МА-41	МК-40	АМН-РАД	АМН-РЕС	СМН-РАД	МФ-4СК	МБ-2
Ионообменная группа	–SO ₃ H	–N ⁺ (CH ₃) ₃	–SO ₃ H	–N ⁺ (CH ₃) ₃	–N ⁺ (CH ₃) ₃	–SO ₃ H	–SO ₃ H	–SO ₃ H; –N ⁺ (CH ₃) ₃
Ионная форма – противоион	Na ⁺	Cl [–]	Na ⁺	Cl [–]	Cl [–]	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺ ; Cl [–]
Инертное связующее	Полиэтилен	Полиэтилен	Полиэтилен	Полиэтилен	Полиэтилен	Полиэтилен	Полиэтилен	Полиэтилен
Армирующая ткань	Полиамидная	Полиамидная	Полиамидная	Полипропилен	Полиэстер	Полипропилен	–	Полиамид
Толщина, мм	0.3–0.5	0.3–0.5	0.3–0.5	<0.45	<0.45	<0.45	0.05–0.3	0.9
Изменение размеров при набухании, %: по длине по толщине	6 ± 3 28 ± 7	7 ± 3 28 ± 7	8 ± 2 30 ± 5	<7 <50	<3 <60	<7 <50	4–10 20	8 ± 4 28 ± 2
Прочность при разрыве, МПа, не менее	10	11.0	11.9	–	–	–	9.8	–
Поверхностное электросопротивление, Ом см ² , не более	13	11	10	8	7.5	8	8	18
Число переноса, доли, не менее	0.8	0.94	0.8	0.95	0.95	0.95	–	–
Ионообменная емкость, мг-экв/г, по 0.1 н. HCl (или NaOH)	3.8 ± 0.4	2.0 ± 0.3	2.6 ± 0.3	–	–	–	0.8–0.9	–

нием ~ 5 г/л HNO_3 , а в КК – раствор щелочи ~ 5 г/л NaOH . Процесс вели при плотностях тока от 1 до 15 А/дм². В течение электролиза контролировали силу тока (I , А), напряжение (U , В), концентрацию щелочи в католите в пересчете на едкий натр (NaOH , г/л) и кислотность в пересчете на азотную кислоту (HNO_3 , г/л) по результатам кислотно-щелочного титрования, а также исходные и конечные объемы электролитов.

Методы определения состава растворов

Все растворы анализировали на содержание катионов масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (масс-спектрометр “ELAN 9000 DRC-e”, Perkin Elmer, США) и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (спектрометр Optima 8300, Perkin Elmer, США). Хлорид- и нитрат-ионы определяли обратным титрованием, сульфат-ион – гравиметрическим методом. Погрешность определений не превышала 3%.

Методики расчета параметров электролиза

На основании полученных данных были рассчитаны основные параметры процессов в пересчете на кислоту HNO_3 или щелочь NaOH : Q – удельная производительность, кг/(м² ч); N – число переноса воды (моль H_2O /моль HNO_3 или моль H_2O /моль NaOH); W – удельный расход электроэнергии, кВт ч/кг; BT – выход по току, %; C – извлечение компонента из солевого раствора, %.

Уравнения, используемые для расчета параметров электролиза:

$$C = c^i V^i 100 / c^0 V^0, \quad (1)$$

$$BT = c^i V^i 100 / q I \tau, \quad (2)$$

$$W = UI \tau / c^i V^i, \quad (3)$$

$$Q = c^i V^i / S_m \tau, \quad (4)$$

где c^i и c^0 – текущие в анолите или католите и начальные в средней камере концентрации кислоты или щелочи (в пересчете на HNO_3 или NaOH), г/л; V^i и V^0 – объемы анолита или католита и начальный объем солей в средней камере, мл; q – электрохимические эквиваленты в пересчете на HNO_3 или NaOH , г/(А ч); I – сила тока, А; U – напряжение на электролизере, В; τ – время, ч; S_m – площадь поверхности мембраны, м².

$$q_{\text{HNO}_3} = 63/26.8 = 2.35 \text{ г/(А ч)};$$

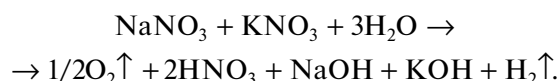
$$q_{\text{NaOH}} = 40/26.8 = 1.49 \text{ г/(А ч)}.$$

При электролизе варьируемыми параметрами были мембранные пары, сила тока (I , А) и соотношение объемов электролитов в камерах

электродиализатора – средней, анодной и катодной ($V_{\text{СК}}$, $V_{\text{А}}$ и $V_{\text{К}}$, мл), а также продолжительность процесса (τ , ч).

Исследование процессов массопереноса в электродиализаторах с моно- и биполярными мембранами

Работа связана с разработкой опытно-промышленного трехкамерного многосекционного электродиализатора с чередующимися в секциях камерами анолита, солевого раствора и католита, разделенными мембранами. Все аналогичные электролиты в секциях должны быть объединены в отдельные системы циркуляции. Секции должны быть заключены между широко применяемыми в аналогичных средах платинированными анодами и титановыми катодами с индивидуальными системами отвода электродных газов – кислорода и водорода. Например, проектирование электродиализного участка существующего производства с использованием стандартных листов ионообменных мембран МА-41 и МК-40 предполагает создание каскада электродиализаторов с общим числом до трехсот 3-камерных ячеек с оснащением каждой электродными парами для реализации реакции:



Очевидная сложность как технологического решения в поддержании регламентированной работы каждой из многочисленных секций, так и конструкционного, где основным является дороговизна большого количества анодного материала и большие объемы электродных газов, возможно, могла быть снята заменой части промежуточных электродных пар биполярными мембранами, например МБ-2 для генерации OH^- и H^+ для образования в примембранных камерах, соответственно, щелочи и кислоты. Это одновременно привело бы к сокращению электродных материалов и объемов электродных газов O_2 и H_2 .

В работе проведено сравнение эффективности рекуперации кислоты и щелочей из модельного солевого раствора, содержащего 500 г/л NaNO_3 , в процессе электролиза с биполярными отечественными мембранами МБ-2 – БЭД (рис. 2) и классического электролиза – ЭД (рис. 3).

Для предотвращения смешивания электродных газов в камерах биполярных мембран потоки анолитов и католитов разделялись на приэлектродные (1, 6) и примембранные (3, 4) по схеме, представленной на рис. 2. Соответственно, приэлектродные $V_{\text{а}}-1$ и примембранные $V_{\text{а}}-2$ анолиты циркулировали по отдельным контурам, как и приэлектродные $V_{\text{к}}-1$ и примембранные $V_{\text{к}}-2$ католиты.

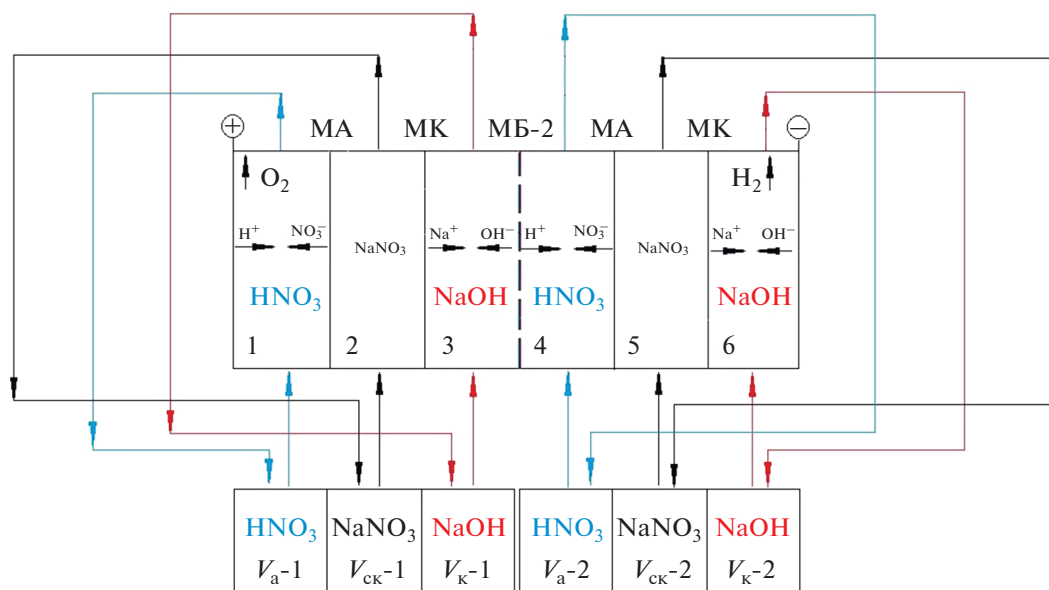


Рис. 2. Схема электродиализа в электродиализаторе с биполярными мембранами (БЭД).

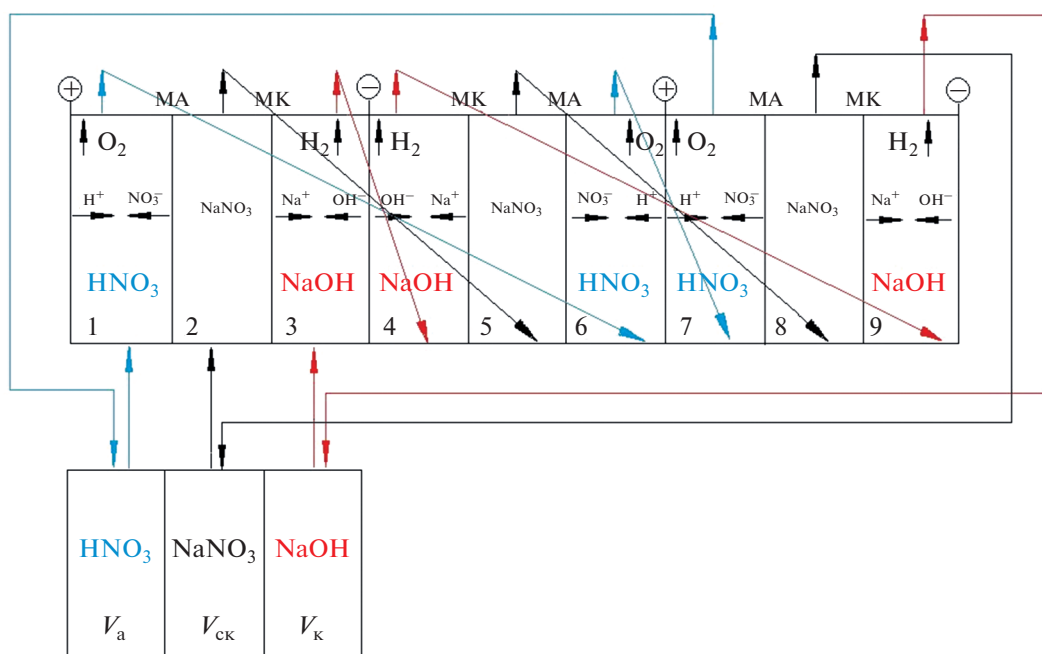


Рис. 3. Схема электродиализа без биполярных мембран (ЭД).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Техника электродиализа позволяет преимущественно извлекать из солевого раствора одновалентные ионы сильных электролитов Na⁺, K⁺, NO₃⁻, Cl⁻ с получением смесей одноокислотных щелочей (NaOH, KOH) и одноосновных кислот (HNO₃, HCl). Предполагали, что в обессоливаемом растворе СК должны концентрироваться ио-

ны более высоких валентностей и слабые электролиты, например борная кислота.

Однако, установлено, что при электродиализе, на фоне подавляющего количества одновалентных ионов (Na⁺, K⁺, NO₃⁻), в анолит и католит мигрируют и присутствующие в солевом растворе поливалентные ионы (Co²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻),

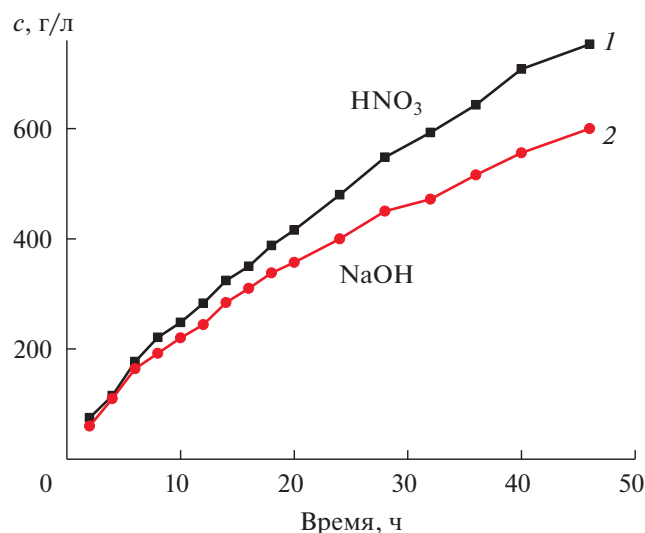


Рис. 4. Кинетика изменения концентраций (1) HNO₃ и (2) NaOH.

также накапливается бор как в анолите, до 17%, так и в католите, до 9% от исходного содержания в СК.

Оригинальное технологическое решение одновременной очистки от бора и кальция, в основе которого лежит предварительное извлечение бора в отделяемый осадок бората кальция с последующим его переводом в раствор в виде борной кислоты, отделяемой от осадка сульфата кальция с получением товарных продуктов: чистой кристаллической H₃BO₃ (ГОСТ 18704-78, марка “А”) и гипса CaSO₄·2H₂O, защищено международным патентом [27]. Извлечение бора и кальция из технологических растворов составляет более 99.6%.

Электродиализная рекуперация кислот и щелочей из предварительно очищенных технологических растворов

Очищенный маточный раствор примерного состава, г/л: 146.2 Na⁺, 13.6 K⁺, 0.03 Co²⁺, <0.01 Fe²⁺, 0.087 Ca²⁺, 305.5 NO₃⁻, 2 Cl⁻, 0.5 SO₄²⁻, 1 BO₃⁻, подвергают электродиализу в трехкамерном электродиализаторе с анионо- и катионообменными мембранами. Представленные кинетические изменения концентраций рекуперированных HNO₃ и NaOH (рис. 4) показывают возможность концентрирования электродиализным методом кислоты до 750 г/л HNO₃, а щелочи — 600 г/л NaOH. Быстрейшему достижению наибольшего концентрирования рекуперированных реагентов способствует сокращение скорости потоков анолита V_а и католита V_к относительно солевого раствора средней камеры V_{ск}, выраженное в объемах циркулирующих растворов: V_{ск} : V_а = 1 : 0.5–1.0 и V_{ск} : V_к = 1 : 0.4–0.6 и т.п.

В табл. 2 представлены характеристики обессоленного раствора и рекуперированных реагентов. Предварительное снижение примесных элементов в солевом растворе приближает составы рекуперированных растворов кислоты и щелочи к составу закупаемых реагентов: 57% HNO₃ (ГОСТ Р 53789–2010) и натрия едкого технического NaOH (ГОСТ 2263–79), а обессоленный раствор — к технической воде.

Проведение электродиализа при плотностях тока 5–15 А/дм² и напряжении 4–10 В обеспечивает извлечение из солевого раствора более 99% целевых ионов (Na⁺, K⁺, NO₃⁻) с выходом по току около 50–70% при удельном расходе электроэнергии до 7.5 кВт ч/кг.

Таблица 2. Состав очищенного технологического раствора и продуктов его электродиализной переработки: обессоленного раствора и рекуперированных растворов HNO₃ и NaOH с КОН

Компоненты	Содержание, г/л, в продуктах электродиализа			
	исходный раствор	обессоленный	анолит (HNO ₃)	католит (NaOH с КОН)
Na ⁺	146.2	0.093	—	270 (469.6 г/л NaOH)
K ⁺	13.6	0.0034	—	26 (37 г/л КОН)
Ca ²⁺	0.087	0.031	—	0.032
Fe ²⁺	0.01	0.002	0.001	0.0008
NO ₃ ⁻	305.5	4.93	653 (664 г/л HNO ₃)	—
SO ₄ ²⁻	0.5	0.04	1.3	—
Cl ⁻	2	0	0	—

Однако концентрирование рекуперированных реагентов в периодическом процессе протекает на фоне истощения солевого раствора СК, что сопровождается понижением эффективности электролиза в течение процесса. Так, извлечение в анолит $C = 96\%$ нитрат-ионов с образованием кислоты и 90% катионов натрия и калия с образованием в католите щелочного раствора протекает с постепенным снижением скорости миграции, например нитрат-ионов от $Q = 1.25$ до 0.63 кг/(м² ч) и с соответствующим снижением ВТ (рис. 5). При этом ВТ по HNO_3 падает от 100 до 53%.

Исследуемый процесс электролизной рекуперации кислот и щелочей подчиняется общим закономерностям электролиза. Эффективности электролиза способствуют повышение в солевом растворе концентрации целевых компонентов (Na^+ , K^+ , NO_3^-) и снижение остальных, примесных. Повышение плотности тока способствует увеличению производительности процесса, но, как известно, сопровождается снижением ВТ вследствие развития побочных процессов.

Поэтому для поддержания приемлемого выхода по току работа с истощаемыми солевыми растворами требует снижения, например, плотности тока, а также повышения массообмена путем ускорения циркуляции потоков. Рациональным является поэтапное осуществление электролизного процесса в каскаде электролизаторов, работающих с солевыми растворами понижающейся, но поддерживаемой на каждом каскаде постоянной концентрации, например: 500, 250, 50 г/л NaNO_3 и т.д.

Поскольку мигрирующие через мембраны ионы переносятся с гидратной оболочкой, в которой количество воды обусловлено рядом факторов от свойств мембраны до типа ионов, состава электролитов и силы тока, то процесс электролиза при этом сопровождается убылью объема обессоливаемого раствора средней камеры. При этом объемы анолита и католита повышаются, но с учетом разряда воды на электродах при образовании газообразных кислорода на аноде и водорода на катоде. Средний перенос воды в исследуемом процессе с нитрат-ионами через МА-40 составляет 0.25 моль H_2O /моль HNO_3 , а с катионами натрия и калия через мембрану МК-40 — до 2.5 моль H_2O /моль NaOH .

В табл. 3 представлены сравнительные результаты электролиза модельного раствора 500 г/л NaNO_3 с плотностью тока 15 А/дм² при использовании различных мембранных пар. Сочетание отечественных мембран МА-40 с МК-40 при прочих равных условиях обеспечивает высокое концентрирование как кислоты (840 г/л HNO_3), так и щелочи (более 360 г/л NaOH) с производительностью 1.1 и 0.96 кг/(м² ч) соответственно. Анало-

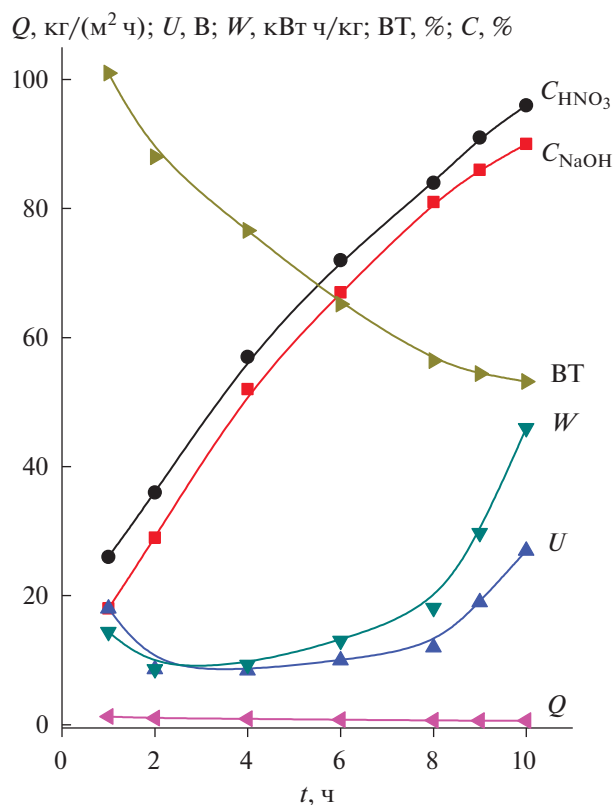


Рис. 5. Параметры процесса электролизной рекуперации при ЭД с плотностью тока 15 А/дм².

гичным образом проявляет себя в паре с МК-40 и мембрана МА-41, разработанная для окислительных сред, какой и является азотнокислый анолит: концентрированная азотная кислота в смеси с выделяющимся на аноде кислородом.

Транспортные свойства мембран фирмы MEGA соизмеримы с отечественными. Их использование может обеспечить несколько меньшее падение напряжения на электролизаторах. Однако в работе предпочтения отданы использованию доступных отечественных мембран.

Исследование массообменных процессов в электролизаторе с биполярными мембранами

Провели рекуперацию кислоты и щелочей из модельного солевого раствора, содержащего 500 г/л NaNO_3 , в процессе электролиза с биполярными мембранами (МБ-2), по схеме, приведенной на рис. 2.

Вследствие высокого сопротивления биполярной мембраны в рамках экспериментальных возможностей удалось развить невысокую плотность тока 1.7 А/дм² при значительном напряжении на электролизаторе 40 В. При этом протекание БЭД сопровождалось ростом воздушной подуш-

Таблица 3. Концентрирование HNO_3 и NaOH и производительность их рекуперации от типа пар ионообменных мембран при плотности тока 15 А/дм^2 . $[\text{NaNO}_3]^0 = 500 \text{ г/л}$, $V_{\text{ск}} : V_{\text{а}} = 1 : 0.5$, $V_{\text{ск}} : V_{\text{к}} = 1 : 0.8$

Мембранная пара	U, В	Анолит – HNO_3		Католит – NaOH	
		$[\text{HNO}_3]$, г/л	Q, кг/(м ² ч)	$[\text{NaOH}]$, г/л	Q, кг/(м ² ч)
МА-40, МК-40	7.8	840	1.10	360	0.96
МА-40, МФ-4СК	7.6	858	1.23	292	0.95
МА-40, СМН-РАД	5.9	513	1.15	292	0.93
МА-41, МК-40	8.1	832	1.28	348	1.00
МА-41, МФ-4СК	8.5	760	1.12	264	1.00
АМН-РАД, МК-40	7.5	620	1.09	280	0.87
АМН-РЕС, МК-40	6.1	787	1.09	308	0.88

ки в верхней части примембранных камер, что закончилось разрывом МБ-2 в верхней ее части (рис. 6), перетеканием и смешиванием анолита (HNO_3) с католитом (NaOH), вследствие чего процесс рекуперации из-за нейтрализации потоков прекращался. Разрыв МБ-2, произошел вследствие повышенной плотности тока, подаваемой в ячейку.

При снижении плотности тока от 1.7 до 1.3 А/дм^2 удалось избежать разрыва биполярных мембран в пределах опытов и достигнуть концентрирования реагентов несколько большего в приэлектродных и меньшего в примембранных потоках (табл. 4). Пониженная плотность тока (1.3 А/дм^2) при повышенном падении напряжения на БЭД (22 В) обуславливает низкую производительность процесса $0.11 \text{ кг/(м}^2 \text{ ч)}$ при значительном расходе

электроэнергии – 30 кВт ч/кг с выходом по току 23.9% . При этом как анолиты, так и католиты в значительной мере оказываются загрязнены, особенно в примембранных камерах. Причем загрязнение нарастает с самого начала процесса. Так, раствор 79.6 г/л HNO_3 в приэлектродной камере может содержать $3\% \text{ Na}^{3+}$, а раствор 54.3 г/л HNO_3 в примембранной камере содержит $12.3\% \text{ Na}^{3+}$. Аналогичным образом и щелочные растворы могут содержать от 12.9 до 99.4% нитрат-ионов. Подобные продукты не удовлетворяют задачам переработки отходов ни по составу, ни по концентрации целевого компонента.

Результаты электродиализа с биполярной мембраной подтверждают известные ограниченные возможности БЭД. Это невысокие скорости процесса из-за повышенного сопротивления МБ-2.

*Исследование массообменных процессов
в электродиализаторе
с монополярными мембранами*

Провели рекуперацию кислоты и щелочей из модельного солевого раствора, содержащего 500 г/л NaNO_3 , в процессе электродиализа с монополярными мембранами, по схеме, приведенной на рис. 3.

ЭД протекал по регламенту и приводил к значительному концентрированию рекуперированных кислоты и щелочи (табл. 4). Представленные данные по рекуперации показывают возможность концентрирования кислоты до 433 г/л HNO_3 , а щелочи – до 386 г/л NaOH , что не является пределом. Показано, что электродиализ при плотности тока 11.5 А/дм^2 и напряжении 5.2 В обеспечивает извлечение из солевого раствора более 99% нитрат-ионов с выходом по току около 51% . При этом проточная диффузия через мембрану МА-41 катионов Na^+ в анолит не превышает 0.18% относительно концентрации в нем HNO_3 , а NO_3^- через



Рис. 6. Разрыв МБ-2 при БЭД.

Таблица 4. Сравнительные характеристики процессов БЭД и ЭД рекуперации HNO_3 и NaOH из растворов NaNO_3 различной исходной концентрации

i , А/дм ²	U , В	$[\text{NaNO}_3]^0$, г/л	Анолит HNO_3 ,		Католит NaOH ,		Q , кг/(м ² ч)	W , кВт ч/кг	ВТ, %
			г/л	Na^+ , %	г/л	NO_3^- , %			
БЭД									
1.7	46	500	V_{a-1}	2.0	V_{k-2}	99.4	0.30	24.7	81.7
			123.8		16				
1.3	22	250	V_{a-2}	82.5	V_{k-1}	12.9	0.11	30	23.9
			17.7		104				
1.3	22	250	V_{a-1}	3.0	V_{k-2}	55.1	0.11	30	23.9
			79.6		36				
1.3	22	250	V_{a-2}	12.3	V_{k-1}	15.4	0.11	30	23.9
			54.3		60				
ЭД									
11.5	5.2	500	433	0.18	386	0.73	0.45	4.0	50.8
17.2	5.6	250	469	0.07	244	0.22	0.48	6.3	41.5
11.5	7.9	50	106	0.17	58	0.41	0.60	4.5	67.1

МК-40 в католит — не превышает 0.73% относительно содержания в нем NaOH .

Более высокая концентрация как кислоты, так и щелочи может быть получена при проведении процесса электродиализа ЭД в режиме циркуляции растворов при пропускании солевого раствора через набор мембран с регулированием потоков анолита и католита относительно объема солевого раствора. Не исключается также вывод и упаривание растворов кислоты и щелочи в выпарных аппаратах. На лабораторной установке опробован непрерывный процесс получения из раствора 500 г/л NaNO_3 реагентов HNO_3 и NaOH с концентрацией около 440 г/л (рис. 7) за счет непрерывного слива реагентов и подпитки солевого раствора расчетным количеством соли, эквивалентным мигрирующему количеству ионов. Расчетное количество соли подавали аликвотами более концентрированного раствора с концентрацией 600 г/л NaNO_3 .

Характер кривых (рис. 7, кривые 5, 6) указывает на возможность стабильного получения реагентов заданной концентрации при подпитке солевого раствора либо солью, либо солевым раствором. При плотности тока 15 А/дм² выход по току при этом составлял 64%, расход электроэнергии — 9 кВт ч/кг в электродиализаторе с единичной мембранной поверхностью 0.2 дм² и объемом камер 0.02 дм³.

Таким образом, для получения высококонцентрированных кислот и щелочей использованию ЭД нет альтернативы. Отягощающими факторами остаются объемы платиносодержащих

анодов и электродных газов, подлежащих разделному удалению для избегания взрывоопасности.

Использование БЭД может быть оправдано пониженными требованиями к концентрированию реагентов, где это возможно. Встречающиеся в литературе концентрации рекуперированных реагентов менее 0.5 моля нуждаются в оптимизации для конкретных технологий и использовании ассиметричных биполярных мембран для снижения физической миграции коионов.

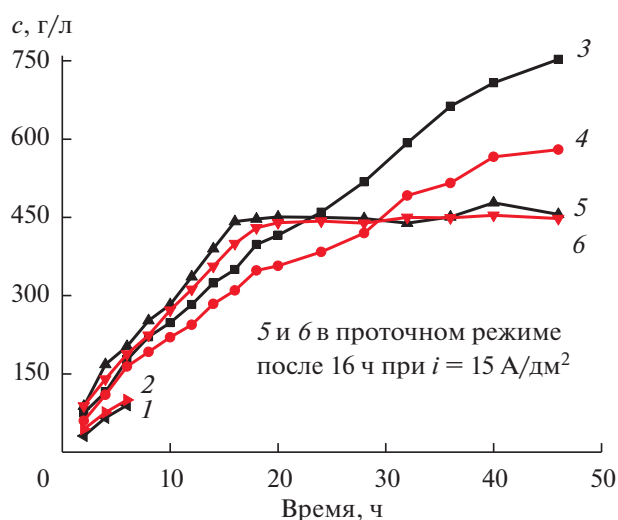


Рис. 7. Кинетика изменения концентрации HNO_3 (1, 3, 5) и NaOH (2, 4, 6) при ЭД раствора NaNO_3 с плотностью тока, А/дм²: 5 (1, 2); 10 (3, 4) в периодическом и 15 (5, 6) в проточном режиме, начиная от 16 ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс рекуперации азотной кислоты и смеси щелочей NaOH и KOH из концентрированных солевых растворов от водорастворимых отходов атомной электростанции методом электродиализа.

Установлена необходимость предварительной очистки технологических растворов от соединений кальция и бора, которая решается получением кристаллической борной кислоты H_3BO_3 и гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [27].

Показано, что в пределах одной и той же геометрии электрохимической ячейки и возможностей источника питания плотность тока, а следовательно, скорость процесса при электродиализе с монополярными мембранами можно было установить на порядок выше, чем при электродиализе с биполярными мембранами с меньшим напряжением на каскаде: 11.5 А/дм² против 1.7 и 5.2 В против 46. Кинетика концентрирования реагентов при электродиализе с биполярными мембранами значительно отстает от электродиализа с монополярными мембранами, особенно в примембранных камерах, в которых наблюдается нарастающее во времени значительное загрязнение электролитов.

Показана возможность получения из очищенных концентрированных солевых растворов кислоты и щелочей с концентрациями более 300–600 г/л, пригодных для повторного использования в технологическом цикле атомной электростанции. При этом обессоленный раствор, содержащий около 1% примесей, близок к составу технической воды и может быть использован в производственном цикле.

Действительными отходами технологии являются кислород и водород, удаляемые в атмосферу через систему раздельной вентиляции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Niftaliev, S.I., Kozaderova, O.A., and Kim, K.B., Electroconductance of heterogeneous ion-exchange membranes in aqueous salt solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 794, p.58.
- Ferella, F., Michelis, I.De., and Veglio, F., Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries, *J. Power Sources*, 2008, № 1, p. 78.
- Jarozek, H. and Dydo, P., Ion-exchange membranes in chemical synthesis—a review, *Open Chem.*, 2016, vol. 14(1), p. 1.
- Meng, H., Li, H., Li, Ch., and Li, L., Synthesis of ionic liquid using a four-compartment configuration electro-dialyzer, *J. Membr. Sci.*, 2008, vol. 318, p. 1.
- Bai, L., Wang, X.L., Nie, Y., Dong, H.F., Zhang, X.P., and Zhang, S.J., Study on the recovery of ionic liquids from dilute effluent by electro-dialysis method and the fouling of cation-exchange membrane, *Sci. China Chem.*, 2013, vol. 56, p. 1811.
- Li, H., Meng, H., Li, C., and Li, L., Competitive transport of ionic liquids and impurity ions during the electro-dialysis process, *Desalination*, 2009, vol. 245, p. 349.
- Forquet, V., Sabaté, C.M., Jacob, G., Guelou, Y., Delalu, H., and Darwich, C., Energetic 2, 2-Dimethyl-triazanium Salts: A New Family of Nitrogen-Rich Hydrazine Derivatives, *Chem. Asian J.*, 2015, vol. 10, p. 1668.
- Rózsenszki, T., Komáromy, P., Kőrösi, E., Bakonyi, P., Nemestóthy, N., and Bélafi-Bakó, K., Investigation of Itaconic Acid Separation by Operating a Commercialized Electro-dialysis Unit with Bipolar Membranes, *Processes*, 2020, vol. 8(9), p. 1031.
- Melnikov, S., Bondarev, D., Nosova, E., Melnikova, E., and Zabolotskiy, V., Water Splitting and Transport of Ions in Electromembrane System with Bilayer Ion-Exchange Membrane, *Membranes*, 2020, vol. 10(11), p. 346.
- Nir, O., Sengpiel, R.G., and Wessling, M., Closing the cycle: Phosphorus removal and recovery from diluted effluents using acid resistive membranes, *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 346, p. 640.
- Gurreri, L., Tamburini, A., Cipollina, A., and Micale, G., Electro-dialysis, Applications in Wastewater Treatment for Environmental Protection and Resources Recovery: A Systematic Review on Progress and Perspectives, *Membranes*, 2020, no. 10, p. 146.
- Shi, L., Hu, Y., Xie, S., Wu, G., Hu, Z., and Zhan, X., Recovery of nutrients and volatile fatty acids from pig manure hydrolysate using two-stage bipolar membrane electro-dialysis, *Chem. Eng. J.*, 2018, vol. 334, p. 134.
- Patel, A., Mungray, A.A.K., and Mungray, A.A.K., Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review, *Chemosphere*, 2020, vol. 259, p. 127372.
- Melnikova, E.D., Pismenskaya, N.D., Bazinet, L., Mikhaylin, S., and Nikonenko, V.V., Effect of ampholyte nature on current–voltage characteristic of anion-exchange membrane, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 285, p. 185.
- Rybalkina, O., Tsygurina, K., Melnikova, E., Mareev, S., Moroz, I., Nikonenko, V., and Pismenskaya, N., Partial fluxes of phosphoric acid anions through anion-exchange membranes in the course of NaH_2PO_4 solution electro-dialysis, *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, vol. 20, p. 593.
- Melnikov, S., Kolot, D., Nosova, E., and Zabolotskiy, V., Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids, *J. Membr. Sci.*, 2018, 557, p. 1.
- Чечельницкий, Г.М., Рабинович, С.М., Синявский, П.Н., Ким, В.В., Терещенко, Л.И., Бессонов, О.В. Способ обработки жидких радиоактивных отходов АЭС с борным регулированием. Пат. 2012076 (Россия), 1994. [Chechelnitskiy, G.M., Rab-

- inovich, S.M., Sinyavskiy, P.N., Kim, V.V., Tereshchenko, L.I., and Bessonov, O.V., Method for processing liquid radioactive waste from nuclear power plants with boron regulation, Pat. 2012076 (Russia), 1994.]
18. Vladimirov, V.A., Method and installation for the treatment of a radioactive wastes, Pat. 7323613 (USA), 2004.
19. Седнева, Т.А., Тихомирова, И.А. Электромембранное концентрирование фтористоводородной кислоты. Критические технологии. *Мембраны*. 2004. № 1. С. 35. [Sedneva, T.A. and Tikhomirova, I.A., Electromembrane concentration of hydrofluoric acid. Critical Technologies, *Membranes* (in Russian), 2004, no. 1, p. 35.]
20. Sedneva, T.A. and Lokshin, E.P., Electromembrane Hydrolysis of Cerium and Lanthanum Nitrates, *Petroleum Chem.*, 2012, vol. 52, no. 7, p. 533.
21. Локшин, Э.П., Тареева, О.А., Седнева, Т.А. Способ переработки фторсодержащего апатитового концентрата, Пат. 2650923 (Россия), 2018. [Lokshin, E.P., Tareeva, O.A., and Sedneva, T.A., Method for processing fluorine-containing apatite concentrate, Pat. 2650923 (Russia), 2018.]
22. Седнева, Т.А., Локшин, Э.П. Электромембранный гидролиз нитратов церия и лантана. *Мембраны и мембранные технологии*. 2012. Т. 2. № 2. С. 105. [Sedneva, T.A. and Lokshin, E.P., Electromembrane hydrolysis of cerium and lanthanum nitrates, *Membranes and membrane technologies*, 2012, vol. 2, no. 2, p. 105.]
23. ООО “Innovacionnoe Predpriyatie Shhekinoazot” <http://www.azotom.ru/bipolyarnye-membrany/> (in Russian).
24. АО “МЕГА”, <http://www.mpline.ru/oborudovanie/membrany> (in Russian).
25. Березина, Н.П., Тимофеев, С.В., Ролле, А.Л., Федорович, Н.В., Дюран-Видал, С. Электротранспортные и структурные свойства перфторированных мембран Нафион-117 и МФ-4СК. *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С. 1009. [Berezina, N.P., Timofeev, S.V., Rolle, A.L., Fedorovich, N.V., and Durand-Vidal, S., Electrical transport and structural properties of perfluorinated membranes Nafion-117 and MF-4SK, *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, p. 1009.]
26. Березина, Н.П., Кононенко, Н.А., Лоза, Н.В., Сычева, А.А.-Р. Исследование электрохимического поведения композитов на основе МФ-4СК и полианилина методом мембранной вольтамперометрии. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 1417. [Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Loza, N.V., and Sycheva, A.A.-R., Investigation of the electrochemical behavior of composites based on MF-4SK and polyaniline by the method of membrane voltammetry, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 1417.]
27. Ivanenko, V.I., Sedneva, T.A., Lokshin, E.P., and Korneikov, R.I. / Int. Appl. WO 2018/190751, Int. Cl. G21F 9/06, G21F 9/20 (2006.01). Method for treating liquid waste from a nuclear power plant with boron control / Joint Stock Company “Rosenergoatom”, Joint Stock Company “Science and Innovations”. – № PCT/RU2018/000179; appl. 22.03.18; publ. 18.10.18; prior. 12.04.17, № 2017112521/07 (RU).