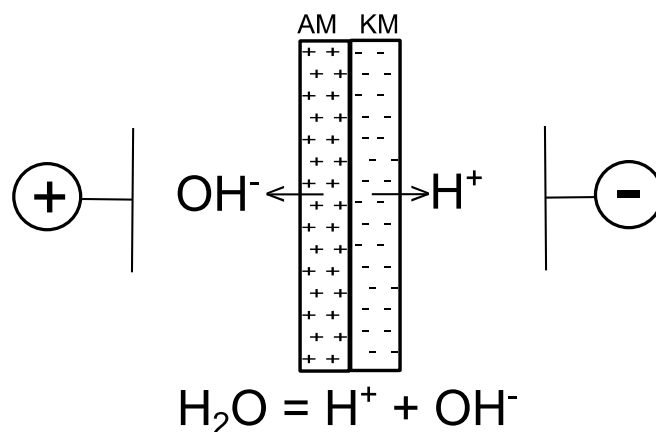


Laboratorní práce

Vlastnosti bipolárních membrán

Úvod

Bipolární membrány (BPM) jsou zvláštním typem iontově selektivních membrán. Skládají se z katexové a anexové vrstvy. Při správné aplikaci stejnosměrného elektrického pole a odpovídajícím uspořádání dalších membrán lze s její pomocí konvertovat procesem elektrodialýzy vstupující roztoky solí přímo na odpovídající kyseliny a zásady. K tomu dochází díky disociaci vody na rozhraní mezi katexovou a anexovou vrstvou BPM, jak ukazuje obrázek 1. Na rozdíl od elektrolýzy vody, kde probíhá oxidačně/redukční proces vzniku vodíku a kyslíku, zde dochází k disociaci vody na proton a hydroxylový iont vynucené vysokou lokální intenzitou elektrického pole na rozhraní dvou částí membrán o různé polaritě. Aby mohlo k disociaci vody dojít, je zapotřebí překonat aktivační bariéru vložení elektrického pole o dostatečné intenzitě. Separační schopnosti obou iontově selektivních vrstev pak musí zabránit pronikání nežádoucích iontů membránou. Toto pronikání snižuje proudovou účinnost procesu. Vlastnosti BPM jsou tak pro kvalitu a energetickou náročnost procesu zcela zásadní.



Obrázek 1: Schéma bipolární membrány, AM – anexová vrstva, KM – katexová vrstva

Mezi základní vlastnosti BPM patří především intenzita procesu, tj. množství generovaného hydroxidu resp. kyseliny, odpovídající danému vloženému napětí (rozdílu potenciálů) na membráně. K rozkladu vody dochází již při napětí 0,7 V. Intenzity dostatečné pro většinu průmyslových aplikací je však obvykle dosahováno až při napětí vyšším než 1,5 V.

S rostoucím rozdílem koncentrací kyseliny a zásady na stranách membrány vzrůstá i hnací síla pronikání iontů BPM z jednoho prostoru do druhého. Druhou významnou veličinou je tedy proudová účinnost procesu. Za předpokladu ideálního chování systému mohou BPM, resp. jejími individuálními částmi, procházet pouze protony a hydroxylové ionty vznikající štěpením vody na rozhraní katexové a anexové vrstvy. V tom případě odpovídá množství generovaných protonů, ev. Hydroxidových iontů, prošlému náboji dle Faradayova zákona:

$$n = I t / (z F) \quad (1)$$

kde n je množství vzniklých protonů (hydroxidových iontů) v [mol], I je procházející proud v [A] po dobu t v [s], z odpovídá počtu elektronů v reakci (zde rovno 1) a F je Faradayova konstanta (96485,3 C/mol). Pokud dochází k nežádoucímu pronikání iontů BPM, je výsledné množství generovaných protonů nižší než vypočtená hodnota. Poměr mezi skutečnou hodnotou a hodnotou teoretickou dle Faradayova zákona určuje proudovou účinnost procesu.

Vedle zmíněných dvou je rovněž významná celá řada dalších vlastností, jako jsou například chemická a mechanická odolnost, tloušťka, vodivost a vnitřní struktura membrány. Jejich stanovení je často přístrojově i časově náročné a není předmětem této laboratorní práce.

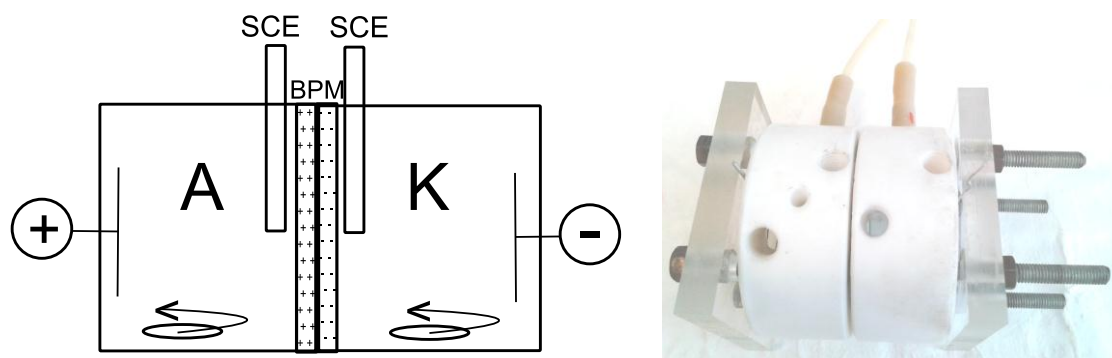
Úkol:

- (A) Stanovte rozkladnou proudovou hustotu, tj. intenzitu procesu rozkladu vody, na vzorku BPM při vloženém potenciálovém rozdílu na membráně 1,6 V.
- (B) Stanovte míru pronikání iontů BPM a vypočtete proudovou účinnost procesu. Vypočtete celkovou energetickou náročnost na výrobu 1 molu hydroxidu resp. kyseliny.

Postup práce:

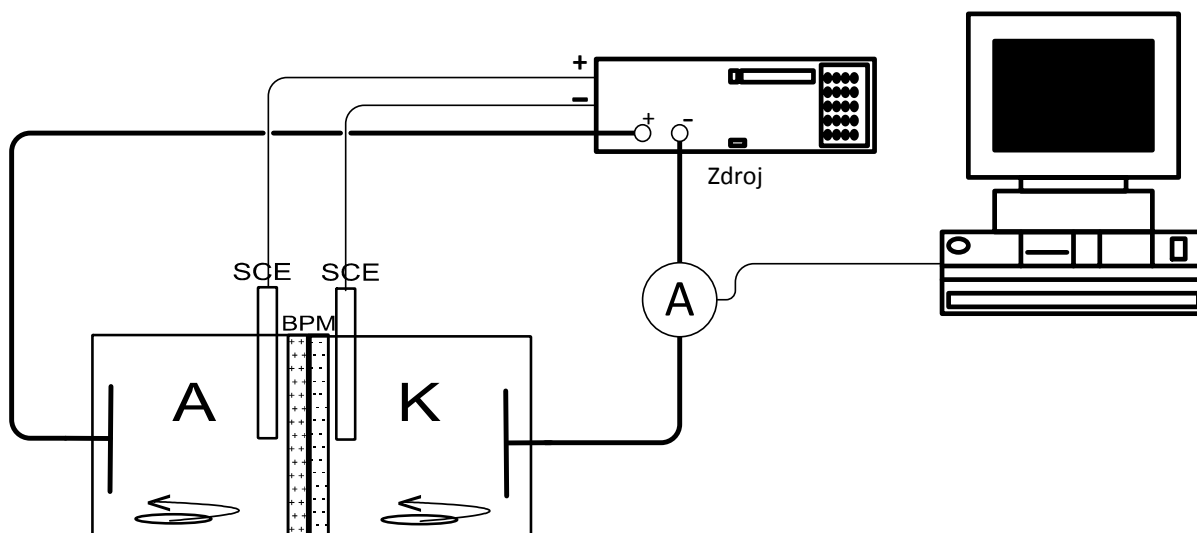
Příprava měřicí cely

V rámci této práce bude testována již kondicionovaná (tj. uvedená do provozního stavu) membrána. Membránu vyjměte ze skladovacího roztoku a opláchněte v demineralizované vodě. Následně sestavte měřicí celu s BMP mezi komorami (Obr. 2.).



Obr. 2: Elektrochemická cela pro měření vlastností BPM. A – anodový prostor, K – katodový prostor, SCE – nasycená kalomelová elektroda

Jako referenční elektrody použijte nasycené kalomelové elektrody. Jako terminální (proudové) elektrody použijte platinové síťky. Do anodové komory nalijte 50 ml roztoku Na_2SO_4 o koncentraci $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Do katodové komory nalijte 50 ml roztoku K_2SO_4 o koncentraci $0,2 \text{ mol/dm}^3$. Na celu připojte stabilizovaný zdroj se samostatným snímáním napětí na celu. Snímací vodiče připojte na referenční elektrody podle obrázku 3. Při zapojení je třeba dbát zvýšené opatrnosti na správnou polaritu elektrod. Opačná polarita vede k destrukci membrány. V obou komorách cely jsou umístěna míchadla zajišťující dostatečnou homogenizaci roztoků v komorách.



Obr. 3: Schéma zapojení aparatury pro měření vlastností BPM

Vlastní měření

Na stabilizovaném zdroji nastavte napětí $1,6 \text{ V}$ a připravte si vhodnou časomíru. Z obou komor odeberte vzorky o objemu 1 ml a změřte a zaznamenejte pH roztoků. Vzorky uschovejte pro následnou analýzu. Přepínačem připojte zdroj k měřicí cele. Pomocí externího

multimetru připojeného k osobnímu počítači zaznamenávejte procházející proud s intervalem 1 s. Každých 30 minut odeberte z obou komor vzorek o objemu 1 ml a popište jej. Zároveň stanovte a zaznamenejte pH roztoku v obou komorách. Vzhledem k použitému experimentálnímu systému dochází na elektrodách k rozkladu vody. Na katodě vzniká vodík dle rovnice (2). Jsou zde tedy spotřebovávány protony vzniklé v BPM. Obdobně na anodě reagují hydroxidové ionty na kyslík a vodu podle rovnice (3).



Díky tomu by v ideálním případě měl zůstat roztok v obou komorách téměř beze změny (objemová změna z rozkladu vody je zanedbatelná). Změna pH roztoku v jednotlivých komorách tak indikuje pronikání iontů membránou. Měření ukončete po 2 hodinách provozu s pravidelným odběrem vzorků v uvedených časových intervalech.

Stanovte koncentraci Na^+ a SO_4^{2-} v odebraných vzorcích. Ke stanovení použijte emisní spektrometr s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES). Koncentraci Na^+ a K^+ lze stanovit přímo pomocí kalibrační křivky. V případě SO_4^{2-} se stanovuje obsah síry, rovněž pomocí kalibrační křivky. Před analýzou je nezbytné vzorky naředit na koncentrace vhodné k analýze, tj. pro Na^+ a K^+ přibližně 5000x. Pro stanovení SO_4^{2-} postačí ředění 1000x.

Vyhodnocení

V programu MS-EXCEL, ev. podobném, sestavte graf závislosti proudové hustoty na čase. Diskutujte průběh křivky.

Ze záznamu procházejícího proudu v čase vypočtete prošlý elektrický náboj a vypočtete teoretické množství generované kyseliny/zásady dle Faradayova zákona.

Z naměřené změny pH v obou komorách vypočtete množství vzniklé zásady a kyseliny za předpokladu jednotkových aktivitních koeficientů. Co je příčinou změny pH v komorách?

Z analýzy odebraných vzorků vypočtete množství proniklých Na^+ a K^+ iontů do sousedních komor a určete proudovou účinnost procesu.

Diskutujte získané poznatky a zhodnoťte kvalitu studované BPM.

Doplňkové pokyny

V laboratoři vždy pracujte v laboratorním plášti. K práci je zapotřebí kalkulačka, psací potřeby, laboratorní sešit a flash disk. Každé vrácení protokolu k opravě znamená snížení výsledného hodnocení o jeden stupeň.