

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ТОКА В СИСТЕМЕ ГЕТЕРОГЕННАЯ ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА—РАСТВОР НИТРАТА АММОНИЯ

© 2016 С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким, К. С. Матчина

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Революции пр., 19,
394036 Воронеж, Россия
e-mail: kmkseniya@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2016 г.

Аннотация. Измерение концентрационной зависимости электропроводности ионообменных материалов является основой для исследования микроструктуры неоднородных образцов. Представляет интерес оценка влияния природы противоиона на распределение путей проводимости в композитном ионообменном материале. В связи с этим в настоящей работе контактно-разностным методом измерена электропроводность гетерогенных катионо- и анионообменных мембран МК-40, МК-41, Ralex CM(H)-PP, МА-41, Ralex AM(H)-PP в растворах нитрата аммония, нитрата калия и хлорида аммония в широком диапазоне концентраций.

Ключевые слова: гетерогенные ионообменные мембраны, электропроводность, контактно-разностный метод, гелевая, межгелевая и смешанная фаза.

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность мембран как величина, непосредственно влияющая на интенсивность протекания процессов переноса в электродиализных аппаратах и общие энергозатраты процесса, характеризует эксплуатационные и физико-химические свойства ионообменных материалов [1].

Гетерогенные ионообменные мембраны состоят из ионита, распределенного в пленке инертного связующего — полиэтилена (рис. 1). В них отсутствует сплошная фаза ионообменного материала. Перенос ионов происходит в местах контакта ионообменной смолы друг с другом, а также благодаря раствору, находящемуся между частицами. Прочность мембран достигается армированием капроном или лавсаном [2].

Для описания общей электрической проводимости композиционных материалов ($\sigma_{об}$) их фрагменты представляют в виде последовательно и параллельно соединенных элементов (проводимости которых σ_1 и σ_2). При параллельном подключении (формула 1) перенос электричества осуществляется через высокопроводящие слои, а при последовательном (формула 2) — как через фазу с большей, так и с меньшей проводимостью.

$$\sigma_{об}^{-1} = (1 - \eta_2)\sigma_1^{-1} + \eta_2\sigma_2^{-1}, \quad (1)$$

$$\sigma_{об} = (1 - \eta_2)\sigma_1 + \eta_2\sigma_2, \quad (2)$$

Здесь η_2 — фаза с большей проводимостью. Эти варианты отражают теоретические верхний и нижний пределы проводимости. В реальных системах наблюдаются промежуточные ситуации, когда проводящая и инертная фаза распределены хаотично, тогда общую проводимость можно описать формулой:

$$\sigma_{об}^\alpha = (1 - \eta_2)\sigma_1^\alpha + \eta_2\sigma_2^\alpha, \quad (3)$$

где α — параметр, указывающий на взаимное расположение фаз в мембране по отношению к движению тока — принимает значения от -1 до 1 .

На основании такого подхода были предложены различные модели электропроводности ионообменных колонок, описанные в [4]. Со временем эти представления были распространены на ионообменные мембраны, и в настоящее время существуют различные модели, позволяющие описать процессы переноса в мембранах: двухфазные модели с одной и двумя проводящими фазами, микрогетерогенная модель [5]. Описание структурно — кинетических характеристик мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония с применением микрогетерогенной модели приведено в работе [6].

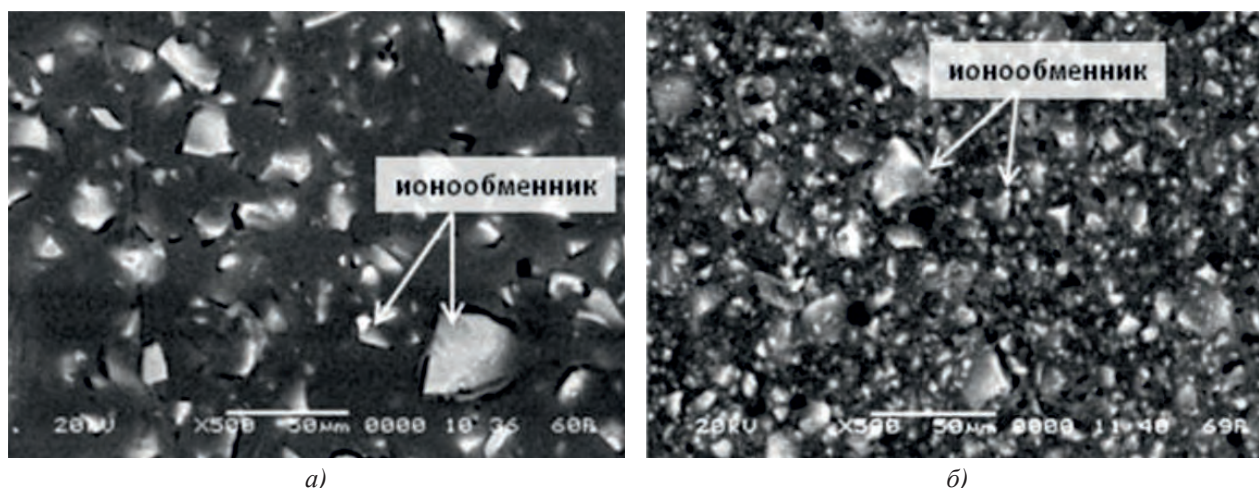


Рис. 1. Микрофотографии поверхности ионообменных мембран МК-40 (а) и Ralex CM(H)-Pes (б) в набухшем состоянии [3]

Цель данной работы — выявление структурно обусловленных особенностей переноса тока в гетерогенных ионообменных мембранах разного типа в растворе нитрата аммония. Задачи — измерение электропроводности ионообменных мембран МК-40, МК-41, Ralex CM(H)-PP и МА-41, Ralex AM(H)-PP в растворах нитрата аммония, нитрата калия и хлорида аммония в широком диапазоне концентраций; расчет структурно-кинетических параметров исследуемых мембран с использованием комбинированной трехпроводной и микрогетерогенной модели; оценка влияния противоиона на токовые параметры системы.

В табл. 1 представлены характеристики исследуемых в настоящей работе мембран. Мембраны Ralex CM(H)-PP, Ralex AM(H)-PP имеют более низкую рабочую обменную емкость в растворе нитрата аммония. Еще одной существенной особенностью мембран Ralex является большая степень измельчения ионита, использованного для приготовления композита, что не может не отразиться на механизме токопереноса в этих образцах. Характеристики ионов, входящих в состав исследуемых растворов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Характеристики ионообменных мембран

Мембрана	МК-40	МК-41	Ralex CM(H)-PP	МА-41	Ralex AM(H)-PP
Функциональные группы	-SO ₃ ⁻	-PO ₃ ²⁻	-SO ₃ ⁻	-N ⁺ (CH ₃) ₃	-N ⁺ (CH ₃) ₃
Полная обменная емкость, ммоль/г (по NaOH или HCl с конц. 0.1 моль/дм ³)	2.20±0.10	2.80±0.22	1.60±0.12	2.10±0.20	1.60±0.12
Обменная емкость по NH ₄ ⁺ /NO ₃ ⁻ , ммоль/г	1.20±0.11	0.5±0.05	1.00±0.08	1.20±0.11	0.87±0.081

Таблица 2. Характеристика ионов

	Радиус Стокса r_{st} , нм [9, 10]	Коэффициент диффузии в растворе $D \cdot 10^{-9}$, м ² /с [10]
NH ₄ ⁺	0.124	1.957
K ⁺	0.125	1.957
NO ₃ ⁻	0.128	1.902
Cl ⁻	0.120	2.032

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе для измерения электросопротивления мембран применяли контактно-разностный метод [7], который заключается в нахождении истинного сопротивления образца без влияния границ электрод-мембрана по разности сопротивлений двух и одной мембран. Измерение электропроводности мембран проводили для растворов NH_4NO_3 , NH_4Cl и KNO_3 в диапазоне концентраций $0.05\text{--}0.7$ моль/дм³ в ячейке, изображенной на рис. 2, на приборе RLC E7-8 при частоте переменного тока 1 кГц.

Для оценки структурно-кинетических параметров мембран использовали объединенную трехпроводную и микрогетерогенную модель [8], в рамках которой предполагается, что ток через ионообменный материал протекает по гелевым участкам (фрагменты, содержащие фиксированные и подвижные ионы, полимерные цепи матрицы и наполнитель), межгелевому раствору, а также по смешанному каналу гель-раствор. Доли тока, протекающие по этим фазам, характеризуются параметрами b , c , a соответственно ($b + c + a = 1$). Доли раствора и геля в смешанном канале характеризуются параметрами d и e ($d + e = 1$). Параметр f_1 представляет собой долю тока, переносимого по гелевой фазе, f_2 — по межгелевому раствору. Вклад каждого канала в электропроводность ионообменной мембраны оценивается по уравнениям:

$$K_m = [f_1 K_d^a + f_2]^{1/\alpha} \quad (4)$$

$$K_m = \frac{aK_d}{e + dK_d} + bK_d + c \quad (5)$$

где K_m — относительная электропроводность системы, K_d — относительная электропроводность ионита.

Уравнения (6, 7) показывает взаимосвязь некоторых параметров микрогетерогенной и трехпроводной модели:

$$f_1 = ae + b \quad (6)$$

$$b = f^{1/\alpha} \quad (7)$$

По экспериментальным данным были рассчитаны вспомогательные коэффициенты K_m и K_d :

$$K_m = \frac{k_m}{k} \quad (8)$$

$$K_d = \frac{k_{iso}}{k} \quad (9)$$

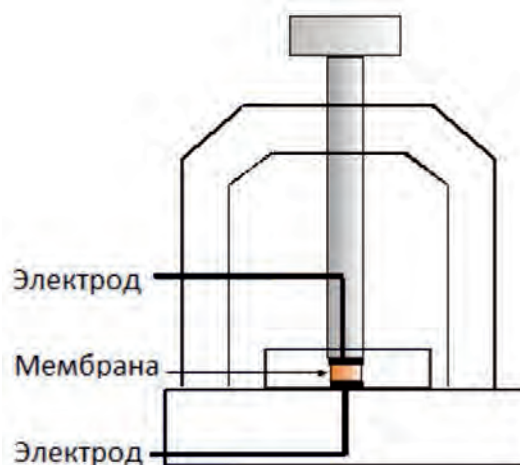


Рис. 2. Ячейка для измерения электросопротивления мембран контактно-разностным методом

Здесь k_m и k электропроводности мембраны и равновесного раствора, а k_{iso} — электропроводность системы, в состоянии, когда электропроводность мембраны и раствора межгелевой фазы равны. Последовательное построение графических зависимостей $K_m = f(K_d)$, $1/(1 - K_d) = f(1/(1 - K_m/K_d))$ позволило определить значение модельных параметров, отражающих пути переноса тока (a , b , d , e), объемную долю гелевой (f_1) и межгелевой (f_2) фаз, а также ориентацию фаз по отношению к направлению тока (α).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности исследуемых катионо- и анионообменных мембран в растворе нитрата аммония. В области малых концентраций внешнего равновесного раствора электропроводность мембраны выше. Это связано с тем, что концентрация фиксированных групп мембраны имеет постоянное значение; с этими группами связано эквивалентное количество противоионов, концентрация которых выше, чем концентрация этих же ионов в равновесном растворе. С повышением концентрации раствора число ионов в растворе растет, количество же подвижных противоионов в мембране ограничено величиной обменной емкости. Поэтому электропроводность мембран с увеличением концентрации раствора принимает постоянное значение. При некоторой концентрации внешнего равновесного раствора электропроводности мембраны и раствора равны (точка изоэлектропроводности, которая находится по пересечению концентрационных зависимостей электропроводности мембраны и раствора).

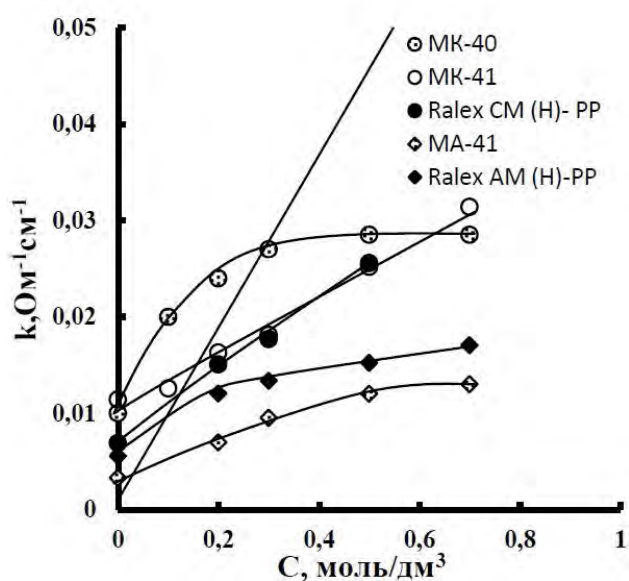


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран в растворах нитрата аммония

Анализ полученных результатов показал, что точка изоэлектропроводности для мембраны МК-40 в растворе NH_4NO_3 наблюдается при концентрации внешнего раствора 0.28 М, для МА-41 — 0.05 М. Более низкое значение величины k_{iso} для

анионообменника с точки зрения проводимости композитных материалов объясняется более высоким вкладом фазы внутреннего раствора в общую проводимость образца.

Значения электропроводности катионо- и анионообменных мембран в исследуемых растворах располагаются в ряды:

$$k_{\text{МК-40}}^{\text{NH}_4\text{NO}_3} \approx k_{\text{Ralex CM}}^{\text{NH}_4\text{NO}_3} > k_{\text{МК-40}}^{\text{KNO}_3} \approx k_{\text{Ralex CM}}^{\text{KNO}_3} \approx k_{\text{МК-41}}^{\text{NH}_4\text{NO}_3} \approx k_{\text{МК-40}}^{\text{KNO}_3}$$

$$k_{\text{Ralex AM}}^{\text{NH}_4\text{Cl}} > k_{\text{Ralex AM}}^{\text{NH}_4\text{NO}_3} \approx k_{\text{МА-41}}^{\text{NH}_4\text{Cl}} > k_{\text{МА-41}}^{\text{NH}_4\text{NO}_3}$$

Общим для мембран МК-40 и Ralex CM(H)-PP является более высокая электропроводность их аммонийной формы по сравнению с калиевой из-за присутствия водородных ионов, образующихся при гидролизе сульфокатионообменной мембраны в форме ионов аммония.

Все анионообменные мембраны в форме NO_3^- имеют более низкие значения проводимости, что связано с большим радиусом нитрат-иона и более низким его коэффициентом диффузии (табл. 2).

Результаты расчета параметров объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели представлены на рис. 4 и 5 в виде двумерных изображений путей протекания тока через структурные фрагменты исследованных мембран и в табл. 3.

Таблица 3. Результаты исследований

Мембрана	МК-40	МК-41	Ralex CM(H)-PP	МА-41	Ralex AM(H)-PP
Равновесный раствор	NH_4NO_3				
Ионная форма	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NO_3^-	NO_3^-
k_{iso}	0.008	0.015	0.015	0.0055	0.007
$f_1, \%$	94.31	79.40	95.67	80.3	70.34
a	0.351	0.388	0.784	0.308	0.486
b	0.649	0.612	0.216	0.692	0.514
d	0.160	0.581	0.055	0.641	0.611
Равновесный раствор	KNO_3			NH_4Cl	
Ионная форма	K^+	K^+	K^+	Cl^-	Cl^-
k_{iso}	0.007	0.011	0.016	0.014	0.01
$f_1, \%$	84.90	82.76	95.67	91.02	92.88
a	0.215	0.343	0.697	0.208	0.547
b	0.785	0.657	0.303	0.792	0.453
d	0.701	0.502	0.089	0.432	0.13

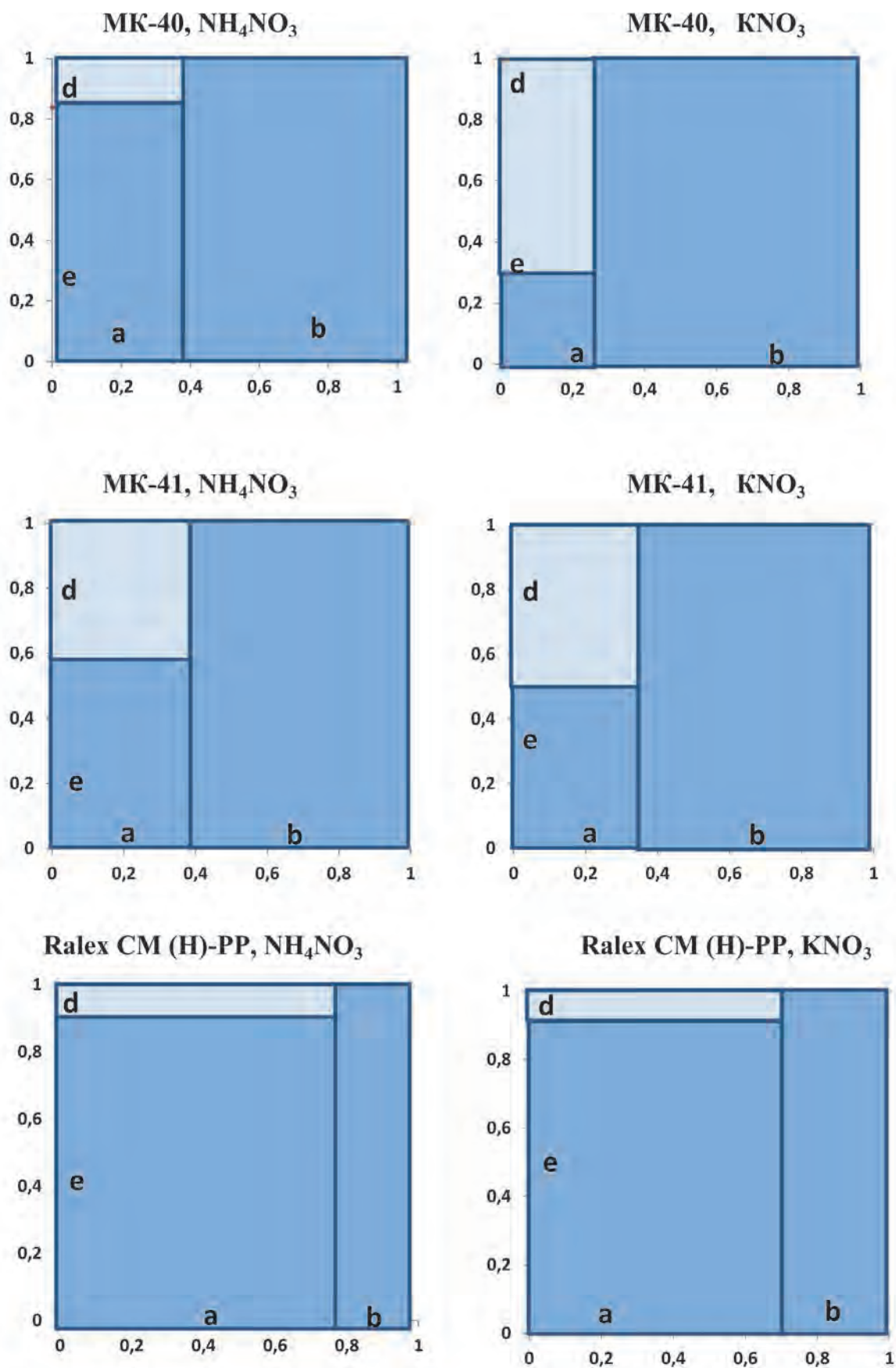


Рис. 4. Схематическое изображение путей протекания тока в катионообменных мембранах

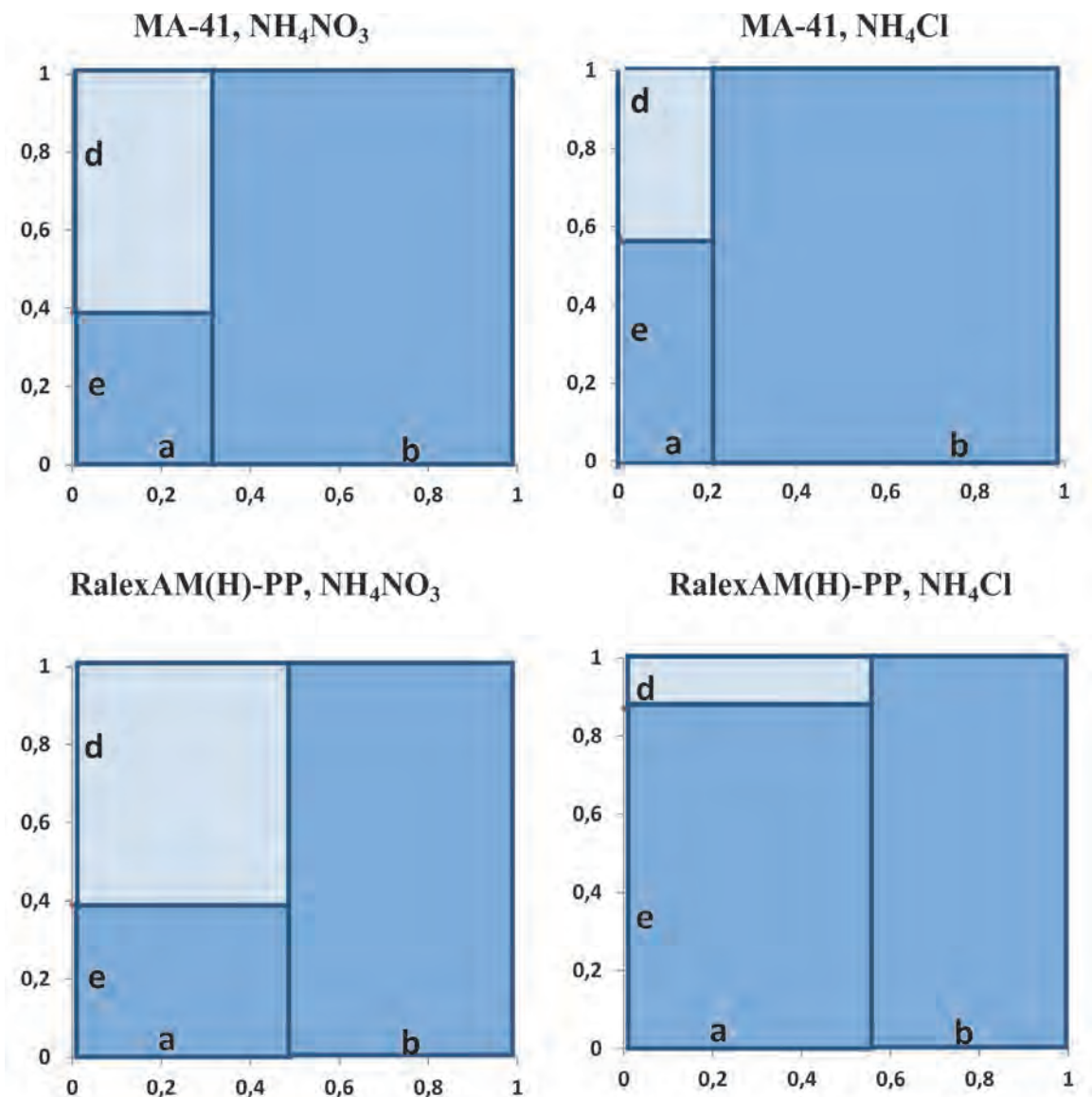


Рис. 5. Схематическое изображение путей протекания тока в анионообменных мембранах

Для катионообменных мембран МК-40 и Ralex CM(H)-PP при переходе от калиевой формы к аммонийной наблюдается расширение смешанного канала *a*, рост доли *f₁* и уменьшение параметра *d*, что говорит об увеличении вклада гелевой фазы в электропроводность мембраны. Это может быть связано с участием в процессе переноса водородных ионов, которые, как известно, обладают значительно более высокой подвижностью в растворах и сильноосновных мембранах, чем другие ионы [9, 10].

В отличие от МК-40 и Ralex CM(H)-PP мембрана на основе фосфоновокислого катионообменника промежуточной основности МК-41, характеризуется более низким вкладом гелевой фазы в проводимость для случая, когда в качестве про-

тивоионов в ней присутствуют ионы аммония. Это объясняется тем, что водородные ионы в данной мембране имеют очень низкие коэффициенты диффузии и не вносят заметный вклад в проводимость, так как связаны в слабодиссоциированные группы.

Для анионообменных мембран МА-41 и Ralex AM(H)-PP при переходе от хлоридной формы к нитратной доля проводимости по гелевым участкам уменьшается, что характеризуется ростом параметров *d* и *f₂*. Это позволяет сделать заключение, что миграция нитрат-ионов в большей степени происходит по сольватационному механизму, в отличие от хлорид-ионов, которые, вероятнее всего, перемещаются по эстафетному механизму.

Общим для всех мембран Ralex в сравнении с МК и МА является наличие более широкого сме-

шанного канала a и уменьшение доли тока, протекающего по каналу гелевой зоны b , однако, величина параметра f_j , меняется слабо. Эти особенности — следствие более высокой степени дисперсности ионита, применяемого для изготовления мембран типа Ralex, которые позволяют охарактеризовать данный вид мембран как более однородный с точки зрения проводимости.

Для всех исследованных ионообменных мембран параметр α не зависит от природы противоиона, принимает значения от 0.1 до 0.3, что говорит о хаотичном распределении проводящих фаз. Наибольшее значение α (0.5) получено для фосфоновокислой катионообменной мембраны МК-41, что позволяет сделать вывод о большей доле параллельно расположенных относительно направления тока проводящих фаз в составе образца.

Для анионообменных мембран МА-41 и Ralex АМ(Н)-РР в растворе нитрата аммония вклад фазы внутреннего раствора в общую проводимость системы выше, чем для катионообменных мембран МК-40 и Ralex СМ(Н)-РР. Это объясняется более низкой сорбционной емкостью анионообменников, а также низкой подвижностью нитрат-ионов в этих мембранах в сравнении с ионами аммония в катионообменниках.

ВЫВОД

С применением объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели проводимости ионообменных мембран определены параметры, позволяющие оценить участие в переносе тока различных фаз мембраны: гелевой, межгелевой и смешанной.

Выявлено влияние степени измельчения ионита, являющегося основным компонентом гетерогенных мембран, на реализацию путей протекания тока в композитных мембранных материалах. Мембраны типа Ralex, содержащие в своей структуре более мелкие частицы проводящей фазы, характеризуются широким каналом смешанной проводимости гель-раствор, что связано с наличи-

ем большей площади контактов ионообменной смолы друг с другом и раствором.

Показано, что появление в анионообменном материале (МА-41, Ralex АМ(Н)-РР) нитрат-ионов приводит к увеличению вклада внутреннего раствора в общий перенос тока и расширению смешанного канала проводимости гель-раствор. При переходе от калиевой формы для сульфокатионообменных мембран МК-40 и Ralex СМ(Н)-РР к аммонийной наоборот, наблюдается увеличение вклада гелевой фазы в результирующую проводимость системы. В этом случае наблюдается участие водородных ионов в токопереносе, что проявляется и в более высокой электропроводности аммонийных форм катионообменных образцов с сульфогруппами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уилсон Д. *Деминерализация методом электродиализа*. Москва, Госатомиздат, 1963, 351 с. (*Demineralization by Electrodialysis*. Ed. Wilson J. R., London, Butterworths Sci. Publ., 1960).
2. Нефедова Г. З., Климова З. Г. *Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог*. Москва, НИИ-ТЭХим, 1977, 31 с.
3. Жильцова А. В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2013, 18 с.
4. Sauer M. C., Southwick P. F., Spiegler R. S., Wylie R. W. // *Industrial and engineering Chemistry*, 1955, vol. 47, pp. 2187—2193.
5. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. *Перенос ионов в мембранах*. Москва, Наука, 1996, 390 с.
6. Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Влазов Ю. Н., Ким К. Б., Матчина К. С. // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2015, т. 15, № 5, с. 708—713.
7. Шапошник В. А., Емельянов Д. Е., Дробышева И. В. // *Коллоидный журнал*, 1984, т. 46, № 4, с. 820—822.
8. Гнусин Н. П. // *Электрохимия*, 2009, т. 45, № 4, с. 522—528.
9. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия*. Москва, Химия, 2001, 624 с.
10. Волков А. И., Жарский И. М. *Большой химический справочник*. Минск, Современная школа, 2005, 608 с.

RESEARCH OF CURRENT TRANSFER PROCESS IN THE SYSTEM THE HETEROGENEOUS ION-EXCHANGE MEMBRANE— AMMONIUM NITRATE SOLUTION

© 2016 S. I. Niftaliev, O. A. Kozaderova, K. B. Kim, K. S. Matchina

Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19, 394036 Voronezh, Russia
e-mail: kmkseniya@yandex.ru

Received 25.02.2016

Abstract. The ion-exchange membrane electroconductivity is a significant characteristic which affords to estimate the power inputs for electro dialysis process, and the measurement of the concentration dependence of the ion-exchange material electroconductivity is a research method of heterogeneous sample microstructure. The research of electroconductive qualities of ion-exchange membranes in the ammonium nitrate solution is dictated by the necessity of a research of electro dialysis process of the solutions which can be used for modelling nitrogen-containing sewage. The estimation of the influence of counter-ion nature on conduction path distribution in composite ion-exchange material is also of interest. In this connection in this paper the electroconductivity of heterogeneous cation- and anion-exchange membranes MK-40, MK-41, Ralex CM(H)-PP, MA-41, Ralex AM(H)-PP in the ammonium nitrate, potassium nitrate and sal ammoniac solutions in wide concentration range is measured by the contact-differential method. With the use of the united three-wire and microheterogeneous model of ion-exchange membrane conductivity the parameters that afford to estimate the participation in the current transfer of different membrane phases: gel, intergel and mixed are defined. There is influence of the degree of comminution of the ion exchanger that is the main component of heterogeneous membranes on the realization of current flow paths in composite membrane materials. It is shown that appearance of nitrate-ions in the anion-exchange material (MA-41, Ralex AM(H)-PP) results in the increase of the internal solution quota into the total current transfer and the expansion of the mixed conductance channel the gel-solution. In passing from the potassium form for the sulfonic cation-exchange membranes MK-40 и Ralex CM(H)-PP to the ammonium form, on the contrary, there is increase of the gel phase contribution to the resulting system conduction. In this case there are the hydrogenous ions which participate in the current transfer that is appeared and in higher electroconductivity of ammonium forms of cation-exchange samples with sulfonate groups.

Keywords: heterogeneous ion-exchange membranes, electroconductivity, contact-differential method, gel, intergel and mixed phase.

REFERENCES

1. Wilson D. *Demineralizatsiya metodom elektrodializa*. Moscow, Gosatomizdat Publ., 1963, 351 p. (*Demineralization by Electrodialysis*. Ed. Wilson J. R., London, Butterworths Sci. Publ., 1960).
2. Nefedova G. Z., Klimova Z. G. *Ionitovye membrany. Granuljaty. Poroshki: catalog* [Ion exchange membrane. Granules. Powders: directory]. Moscow, NIITEKhim Publ., 1977, 31 p.
3. Zhil'tsova A. V. Avtoref. diss. ... kand. khim. nauk. Voronezh, 2013, 18 p.
4. Sauer M. C., Southwick P. F., Spiegler R. S., Wylie R. W. // *Industrial and engineering Chemistry*, 1955, vol. 47, pp. 2187—2193.
5. Zabolotskii V. I., Nikonenko V. V. *Perenos ionov v membranakh* [Ion transport in membranes]. Moscow, Nauka Publ., 1996. 390 p.
6. Niftaliev S. I., Kozaderova O. A., Vlasov Yu.N., Kim K. B., Matchina K. S. // *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, vol. 15, no. 5, pp. 708—713. Available at: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20150514.pdf>
7. Shaposhnik V. A., Emelyanov D. E., Drobysheva I. V. // *Colloid Journal*, 1984, vol. 46, no. 4, pp. 820—822.
8. Gnusin N. P. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. 2009, vol. 45, no. 4, pp. 522—528.
9. Damaskin B. B., Petrii O. A., Tsirlina G. A. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 2001, 624 p.
10. Volkov A. I., Zharskii I. M. *Bol'shoi khimicheskii spravochnik* [Large Chemical Handbook]. Minsk, Sovremennaya shkola Publ., 2005, 608 p.

Нифталиев Сабухи Ильич — д. х. н., профессор, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(920) 4004004, e-mail: sabukhi@gmail.com

Козадерова Ольга Анатольевна — к. х. н., доцент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(905) 0518336, e-mail: kozaderova-olga@mail.ru

Ким Ксения Борисовна — аспирант, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(952) 5470463, e-mail: kmkseniya@yandex.ru

Матчина Ксения Сергеевна — студент, кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий; тел.: +7(920) 4248373, e-mail: mks4kseny@mail.ru

Niftaliev Sabukhi I. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(920) 4004004, e-mail: sabukhi@gmail.com

Kozaderova Olga A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(905) 0518336, e-mail: kozaderova-olga@mail.ru

Kim Kseniya B. — post-graduate student, Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(952) 5470463, e-mail: kmkseniya@yandex.ru

Matchina Kseniya S. — student, Inorganic Chemistry and Chemistry Technology Department, Voronezh State University of Engineering Technology; ph.: +7(920) 4248373, e-mail: mks4kseny@mail.ru