



УДК 541.135

Структурно-кинетические параметры ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония

Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Власов Ю.Н., Ким К.Б., Матчина К.С.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж

Поступила в редакцию 24.06.2015 г.

Изучена электропроводность гетерогенных катионо- и анионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония в широком диапазоне концентраций. Для эксперимента выбран контактно-разностный метод измерения электросопротивления ионообменных мембран, который позволяет работать при очень низких концентрациях внешнего равновесного раствора. Из данных по электропроводности, полученных при предельном разбавлении, рассчитаны коэффициенты диффузии ионов аммония и нитрат-ионов в мембранах. С применением микрогетерогенной двухфазной модели строения ионообменного материала определены доли проводимости гелевой и межгелевой фаз.

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

Structural and kinetic parameters of the ion exchange membranes MC-40 and MA-41 in solutions of ammonium nitrate

Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Vlasov Yu.N., Kim K.B., Matchina K.S.

Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh

The electroconductivity of the heterogeneous cation and anion exchange membranes MC-40 and MA-41 in the ammonium nitrate solution in wide concentration range has been studied. For the experiment, contact-difference method of measuring the electrical resistance of the ion-exchange membranes was chosen. This method allows us to work at very low concentrations of the external equilibrium solution. From the data on the electroconductivity obtained by the maximum dilution, the diffusion coefficients of ammonium ions and nitrate ions in the membranes were calculated: they are much less than in the solutions that is connected with the high viscosity of the polymeric material as well as the movement of the counter ions in the field of the charge of the fixed ions whose density is higher than in the solution. Using the micro heterogeneous two-phase model of the structure of the ion exchange material the shares of the conductivity of the gel and nongel phases were determined. It is shown that for the anion exchange membrane the contribution of the phase of the inner solution to the total conductivity of the sample is higher than for the cation exchange membrane. This is due to a lower sorption capacity of the anion exchanger, and the low mobility of the nitrate ions in the membrane in comparison with the ammonium ions in the cation exchanger. The points of isoelectroconductivity of the membranes MC-40 and MA-41 in the solution of ammonium nitrate: the equality of electroconductivities of the gel and nongel phases in the case of the anion exchange membrane is observed at lower concentration of the external equilibrium solution. These results are necessary for calculate ion of energy consumption in electrodialysis, mathematical modeling of electrodialysis desalination and concentration processes, as well as forecasting the electrochemical behavior of ion exchange membranes in the electro-membrane systems.

Keywords: ion-exchange membranes, electroconductivity, contact-difference method, the diffusion coefficient, gel and nongel phase.

Введение

Электродиализ раствора нитрата аммония – основного компонента сточных вод – перспективный способ обработки отходов производства минеральных удобрений [1]. Электропроводность ионообменных мембран является важной характеристикой, необходимой для моделирования и оценки эффективности электродиализа.

Гетерогенные ионообменные мембраны, которые в настоящее время активно применяются для различных электромембранных процессов, представляют собой композицию частиц ионообменной смолы и инертного наполнителя - полиэтилена, дополнительная прочность листов обеспечивается армирующей тканью [2] (рис. 1). Согласно микрогетерогенной модели [3] с точки зрения электропроводности такую ионообменную систему представляют в виде двух фаз: фазы геля и фазы равновесного раствора (межгелевая фаза). К гелевой фазе относят фрагменты, содержащие фиксированные и подвижные ионы, а также полимерные цепи матрицы и наполнитель.

Цель данной работы – измерение электропроводности ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония; расчет структурно-кинетических параметров исследуемых мембран с использованием микрогетерогенной модели; определение коэффициентов диффузии ионов NH_4^+ и NO_3^- в мембране. В табл. 1 представлены характеристики исследуемых мембран.

Таблица 1. Характеристики ионообменных мембран

Мембрана	МК-40	МА-41
Функциональная группа	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$
Полная обменная емкость по 0.1 М NaOH или HCl, ммоль/см ³	2.2±0.22	2.1±0.21
Обменная емкость по $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$	1.69	1.38

В разное время, для измерения электропроводности ионообменных мембран, были разработаны такие методы как контактный, разностный, зондово-разностный, дифференциально-разностный, импедансный, амплитудный и дифференциальный контактно-разностный [3,4].

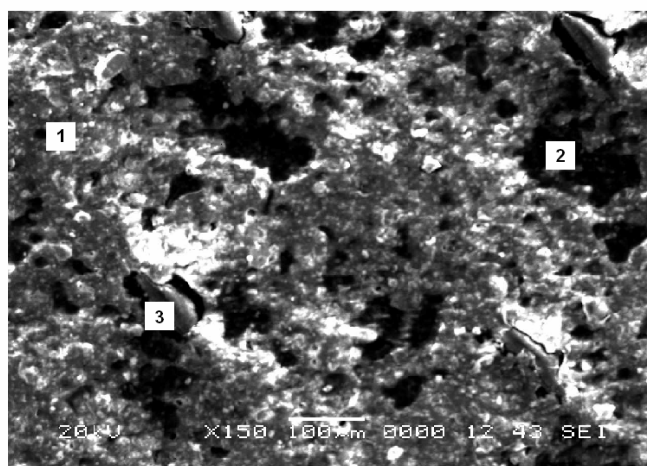


Рис. 1. Микрофотография поверхности анионообменной гетерогенной мембраны: 1 –полиэтилен с частицами ионообменной смолы; 2 –поры, заполненные равновесным раствором; 3 – армирующая ткань

Эксперимент

В настоящей работе для измерения электросопротивления мембран применяется контактно-разностный метод [5], который заключается в нахождении истинного сопротивления образца без влияния границ электрод-мембрана по разности сопротивлений двух и одной мембран. Особенностью метода является возможность определения сопротивления образцов ионообменных мембран при предельно низкой концентрации внешнего раствора. В таких условиях электропроводность обусловлена только ионообменной составляющей мембраны, что позволяет определить коэффициенты диффузии противоионов в ионообменнике по формулам:

$$k = \frac{l}{R \cdot A}, \quad (1)$$

$$D = \Lambda \frac{R \cdot T}{z \cdot F^2}. \quad (2)$$

где k – удельная электропроводность, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; l – толщина мембраны, см; A – площадь мембраны, см^2 ; R – сопротивление, Ом; Λ – молярная электропроводность, $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T – температура, К; z – заряд иона; F – число Фарадея, $\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для определения доли гелевой и межгелевой фаз необходимо иметь концентрационную зависимость электропроводности исследуемой мембраны. Измерение электропроводности мембран проводили в диапазоне концентраций раствора NH_4NO_3 0.05-0.7 Мв ячейке, изображенной на рис. 2, которая подключалась к измерителю RLC E7-8, позволяющему работать при частоте переменного тока 1 кГц.

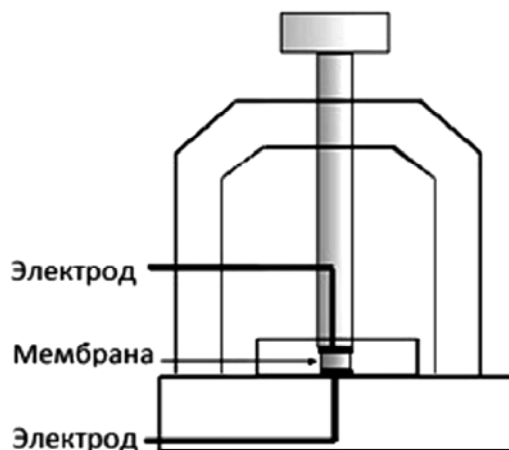


Рис. 2. Ячейка для измерения электросопротивления мембран контактно-разностным методом

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлена концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемых мембран и раствора нитрата аммония. В области малых концентраций внешнего раствора электропроводность мембраны выше, чем электропроводность равновесного раствора. Это связано с тем, что концентрация фиксированных групп мембраны имеет постоянное значение; с фиксированными

группами связано эквивалентное количество противоионов, концентрация которых выше, чем концентрация этих же ионов в растворе, заполняющем межгелевое пространство. С повышением концентрации раствора проводимость таких участков возрастает, и их вклад в общую электропроводность мембраны увеличивается. При некоторой концентрации внешнего равновесного раствора электропроводность мембраны и раствора межгелевой фазы равны (k_{iso}). Это есть точка изоэлектропроводности, которая находится по пересечению концентрационных зависимостей электропроводности мембраны и раствора.

Анализ полученных результатов показал, что точка изоэлектропроводности для мембраны МК-40 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.

В рамках микрогетерогенной модели предполагается, что доля гелевой фазы неизменна, коэффициенты диффузии ионов в растворе и в гелевой фазе не зависят от изменения концентрации электролита, а удельная электропроводность раствора, заполняющего межгелевые промежутки считается пропорциональной концентрации электролита.

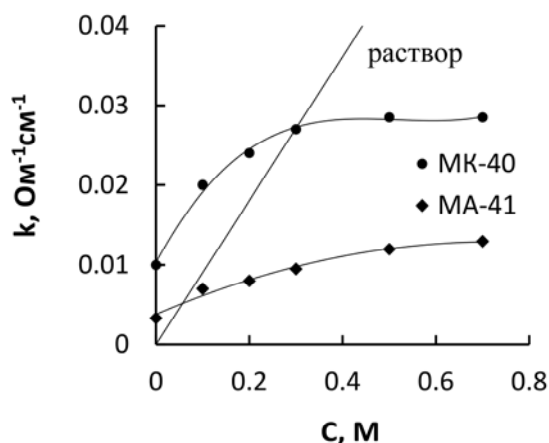


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония

С увеличением концентрации внешнего раствора электропроводность мембраны k_m растет и её изменение описывается с помощью уравнения:

$$k_m = \bar{k}^{f_1} \cdot k^{f_2},$$

где \bar{k} и k - удельные электропроводности, а f_1 и f_2 – объемные доли гелевой и межгелевой фазы соответственно, причем $f_1 + f_2 = 1$, а $\bar{k} = \text{const}$ [3].

Зависимость удельной электропроводности мембраны от концентрации раствора, построенная в билогарифмических координатах, представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен f_2 . Такие зависимости, полученные для исследуемых мембран, приведены на рис. 4. Рассчитанные величины f_1 , f_2 , а также коэффициенты диффузии противоионов, определенные по формулам (1) и (2), представлены в таблице 2.

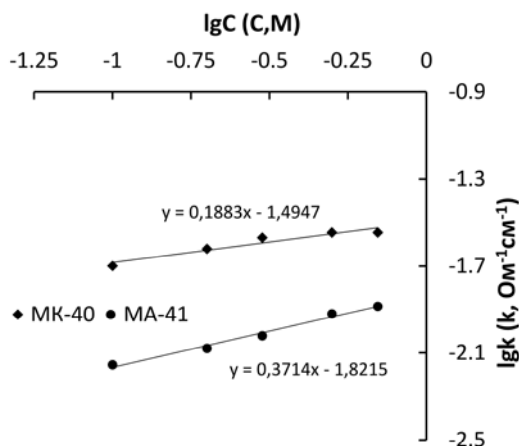


Рис. 4. Концентрационные зависимости мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония, представленные в билогарифмических координатах.

Таблица 2. Результаты исследований

Мембрана	МК-40	МА-41
Ионная форма	NH_4^+	NO_3^-
$f_2, \%$	18.8	37.14
$f_1, \%$	81.2	62.86
Коэффициент диффузии иона $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ в растворе D , $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [5]	19.5	19.0
Коэффициент диффузии противоиона в мембране \bar{D} , $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$	1.21	0.42

Заключение

Определены точки изоэлектропроводности мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония: равенство электропроводностей гелевой и межгелевой фаз в случае мембраны МА-41 наблюдается при более низкой концентрации внешнего равновесного раствора.

Для анионообменной мембраны МК-41 в растворе нитрата аммония вклад фазы внутреннего раствора в общую проводимость образца выше, чем для катионообменной мембраны МК-40. Это объясняется более низкой сорбционной емкостью анионообменника, а также низкой подвижностью нитрат-ионов в этой мембране в сравнении с ионами аммония в катионообменнике.

Определены коэффициенты диффузии противоионов для мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония. В мембранах значения коэффициентов диффузии ионов значительно меньше, чем в растворе, что объясняется высокой вязкостью полимерного материала, а также перемещением противоионов в поле заряда фиксированных ионов, плотность которого выше, чем в растворе.

Полученные результаты необходимы для расчета энергетических затрат при электролизе, математического моделирования процессов электролизного обессоливания и концентрирования, а также прогнозирования электрохимического поведения ионообменных мембран в электромембранных системах.

Список литературы

1. Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б. // Химическая промышленность сегодня. 2014. № 7. С. 52-56.
2. Гаршина Т.И., Маркова Л.П. // Российская научная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах». Краснодар, Туапсе: Изд-во Куб. гос. ун-та. 2006. С.44.
3. Заболоцкий В. И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 390 с.
4. Мембраны и мембранные технологии / под ред. А.Б. Ярославцева. М.: Научный мир. 2013. 612 с.
5. Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах. М.: МФТИ. 2001. 200 с.

References

1. Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., *Chemical industry today*, 2014, No 7. pp.52-56.
2. Garshina T.I. Ion-exchange membranes produced by JSC "Shchekinoazot" Russian Scientific Conference "Ion transfer in organic and inorganic membranes". Krasnodar, 2006, p.44 [In Russ.].
3. Zabolotskii V.I., Nikonenko V.V. Ion transfer in membranes, Moscow, 1996, 390 p.
4. Membrane and membrane technology, ed by A.B. Yaroslavcev, Moscow, MFTI, 2001, 612 p.
5. Shaposhnik V.A., Vasilyeva V.I., Grigorchuk O.V. Transfer phenomena in ion-exchange membranes, Moscow, 2001, 200 p.

Нифталиев Сабухи Ильич - д.х.н., проф., зав. кафедрой неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж

Козадерова Ольга Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж

Власов Юрий Николаевич – к. ф.-м.н., доцент кафедры физики Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж

Ким Ксения Борисовна – аспирант кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж

Матчина Ксения Сергеевна – студент кафедры неорганической химии и химической технологии Воронежского государственного университета инженерных технологий, Воронеж

Niftaliev Sabukhi I. - prof., grand Ph.D. (chemistry), head of the department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh

Kozaderova Olga A. –Ph.D.(chemistry), department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh, kozaderova-olga@mail.ru

Vlasov Yuri N. - Ph.D.(phys. and math), department of physics, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh

Kim Kseniya B. – the postgraduate student, department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh

Matchina Kseniya S. - student, department of inorganic chemistry and chemical technology, Voronezh State University of Engineering Technology, Voronezh