

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»**

*На правах рукописи*



**Ким Ксения Борисовна**

**ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ АММОНИЙ- И НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

**Специальность 02.00.05 – электрохимия**

**Диссертация на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Нифталиев С.И.**

**Воронеж -2016**

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 4  |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....  | 8  |
| 1.1. Современные методы очистки сточных вод предприятий по<br>производству минеральных удобрений.....               | 8  |
| 1.2. Процессы, протекающие в электромембранной системе при<br>электродиализе.....                                   | 12 |
| 1.2.1. Концентрационная поляризация.....  | 12 |
| 1.2.2. Осадкообразование.....   | 16 |
| 1.2.3. Барьерные эффекты.....   | 19 |
| 1.3. Синтез и свойства ионообменных мембран.....  | 22 |
| 1.3.1. Ионообменные материалы.....  | 22 |
| 1.3.2. Синтез гетерогенных ионообменных мембран.....  | 23 |
| 1.3.3. Современные представления о структуре гетерогенных<br>ионообменных мембран с точки зрения электропроводности | 28 |
| 1.4. Способы измерения электропроводности ионообменных<br>мембран.....  | 34 |
| 1.5. Механизм переноса ионов в ионообменных мембранах.....  | 40 |
| ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ...  | 42 |
| 2.1. Характеристика сточной воды.....   | 42 |
| 2.2. Ионообменные материалы.....  | 43 |
| 2.2.1. Подготовка мембран к работе.....   | 45 |
| 2.2.2. Определение физико-химических характеристик ионо-<br>обменных мембран.....                                   | 46 |
| 2.2.3. Контактно-разностный метод измерения импеданса<br>ионообменных мембран.....                                  | 52 |
| 2.2.4. Метод избирательной поляризации ионообменных мем-<br>бран при электродиализе.....                            | 54 |
| 2.2.5 Метод вольт – амперных характеристик.....   | 56 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.3. Методы компонентного анализа растворов.....                    | 58  |
| 2.4. Материальная база эксперимента.....                            | 64  |
| 2.5. Статистическая обработка результатов измерения .....           | 69  |
| Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН                  | 70  |
| 3.1. Сорбция ионов гетерогенными ионообменными мембранами           | 70  |
| из растворов нитрата аммония.....                                   |     |
| 3.1.1 Исследование кинетики сорбции.....                            | 70  |
| 3.1.2. Определение теплового эффекта процесса сорбции ионов         | 75  |
| из раствора нитрата аммония.....                                    |     |
| 3.2. Электропроводность ионообменных мембран в растворе             | 83  |
| $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....                                      |     |
| 3.3. Кинетические характеристики противоионов в ионообмен-          | 92  |
| ных мембранах.....  |     |
| 3.4. Исследование электропроводящих свойств ионообменных            | 94  |
| мембран методом спектроскопии электрохимического импеданса.....     |     |
| Глава 4. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ.....                | 102 |
| 4.1.Электродиализ раствора нитрата аммония с сульфокатионо-         | 102 |
| обменной мембраной.....   |     |
| 4.2. Влияние ионов аммония на транспорт нитрат-ионов через          | 110 |
| ионообменную мембрану.....  |     |
| 4.3. Электродиализ раствора нитрата аммония с применением           | 115 |
| фосфоновокислой мембраны.....                                       |     |
| 4.4. Электродиализ сточной воды производства азотных удобрений..... | 117 |
| ВЫВОДЫ.....   | 123 |
| СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....                                    | 125 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....                                 | 129 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Одним из направлений развития электродиализа водных растворов является использование высокоинтенсивных токовых режимов, которые достигаются превышением предельных диффузионных плотностей тока. В этих условиях на межфазных границах мембран и раствора в секциях обессоливания происходит необратимая диссоциация молекул воды. Для случаев, когда диссоциация воды более активно протекает на анионообменной мембране, в секции концентрирования наблюдается подщелачивание растворов. В итоге на мембранах в рассольной секции образуются осадки малорастворимых электролитов. Известно, что на степень генерации водородных и гидроксильных ионов влияют как природа функциональных групп ионообменных мембран, так и тип обрабатываемого электролита, и существует возможность подбора такого варианта, когда в секции концентрирования будет происходить подкисление раствора. Последнее очень актуально для обработки сточных вод производства минеральных удобрений, содержащих помимо основного компонента – нитрата аммония – осадкообразующие ионы железа, кальция, магния. Однако процесс электродиализа аммонийно-нитратных растворов изучен недостаточно полно. Отмечается низкая эффективность процесса, имеются сведения об уменьшении электропроводности анионообменных мембран в присутствии ионов аммония.

Поэтому сравнительный анализ транспортных характеристик ионообменных мембран в растворах нитрата аммония для интенсивных токовых режимов, детализация процессов влияния природы ионов на перенос тока и транспорт в мембранах, установление особенностей генерации водородных ионов мембранами при электродиализе азотсодержащих солей является актуальной научной проблемой, решение которой может способствовать совершенствованию процесса электродиализа.

*Работа выполнена в соответствии с планами НИР кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ по теме «Исследование физико-*

*химических процессов, протекающих в гетерогенных системах (№ ГР 01201253882, код ГРНТИ: 31.17.01)» .*

**Цель работы:** установление характеристик ионного транспорта и особенностей протекания процесса электродиализа в условиях превышения предельной диффузионной плотности тока в системе "гетерогенная ионообменная мембрана – раствор нитрата аммония".

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести сравнительный анализ физико-химических и транспортных характеристик мембран МК-40, МК-41, Ralex CM(H)-PP, MA-41 и Ralex AM(H)-PP в растворе нитрата аммония.

2. Определить потоки ионов электролита при электродиализе раствора нитрата аммония в широком диапазоне плотностей тока, в том числе и при превышении предельных диффузионных.

3. Исследовать процесс электродиализа раствора нитрата аммония с применением различных мембранных пар: МК-40/МА-41, МК-41/МА-41, Ralex CM(H)-PP / Ralex AM(H)-PP. Оценить потоки водородных ионов, генерируемых на межфазных границах катионообменной мембраны и раствора секции обессоливания, с целью поиска варианта, позволяющего осуществить подкисление раствора секции концентрирования.

### **Научная новизна.**

Из экспериментальных данных по микрокалориметрическому исследованию взаимодействия мембран МК-41, МК-40, Ralex CM(H)-PP, MA-41 и Ralex AM(H)-PP с раствором нитрата аммония (0,012 моль/дм<sup>3</sup>) рассчитаны величины энтальпии сорбции противоионов. Они имеют значения от -64 Дж/моль для МК-41 до -480 Дж/моль для Ralex AM(H)-PP. Это говорит о преобладании энтальпии образования ионной связи над энергетическими затратами, связанными с дегидратационными эффектами и конформацией полимерных цепей ионообменника.

Показано влияние ионов аммония на перенос нитрат-ионов при электродиализе, которое заключается в увеличении каталитической активности функциональных групп анионообменной мембраны по отношению к реакции диссоциации

воды и проявляется в том, что при увеличении плотности тока потоки нитрат-ионов проходят через максимум, наблюдающийся вблизи предельного тока.

Установлено, что применение мембранной пары МК-41/МА-41 в электродиализном аппарате при обработке раствора нитрата аммония позволяет проводить безреагентное подкисление раствора секции концентрирования даже при значительном превышении предельной плотности тока, что способствует предотвращению осадкообразования на анионообменных мембранах.

### **Практическая значимость:**

Электродиализ азотсодержащих солевых растворов – отходов производства минеральных удобрений – перспективное направление реализации безотходных технологий, так как позволяет получать концентрат, используемый как вторичный сырьевой поток и дилуат, подходящий к применению в качестве технической воды в том же технологическом цикле. Исследование поведения различных мембранных пар при электродиализе раствора нитрата аммония в широком диапазоне плотностей тока позволяет осуществить выбор оптимальных параметров процесса обработки азотсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Характер зависимости удельной электропроводности гетерогенных ионообменных мембранах от концентрации внешнего равновесного раствора определяется типом противоиона, особенностями его взаимодействия в ионообменной мембране с водой и фиксированными группами.

2. При электродиализе раствора нитрата аммония наблюдается нелинейная зависимость потока нитрат-ионов от плотности тока. Снижение потока нитрат-ионов в «запредельных токовых режимах» обусловлено изменением состава и каталитической активности по отношению к реакции диссоциации молекул воды функциональных групп анионообменной мембраны, вызванным влиянием аммонийных ионов.

3. Высокая каталитическая активность ионогенных групп фосфоно-вокислой мембраны МК-41 по отношению к реакции диссоциации воды позволяет получить устойчивое подкисление раствора секции концентрирования, если процесс элек-

тродиализа раствора нитрата аммония ведется в гальваностатическом режиме при плотности тока, превышающей предельную диффузионную.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 7 статей, 6 из которых в журналах, входящих в рекомендованный ВАК РФ перечень научных изданий, и тезисы 22 докладов в сборниках материалов конференций.

**Апробация работы.** Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Менделеев-2014» (Санкт-Петербург, 2014), «High-Tech in Chemical Engineering – 2014» (Звенигород, 2014), «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов» (Воронеж, 2014), «РССТ-2015» (Нижний Новгород, 2015), «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2015), «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015).

**Объем и структура работы.** Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 78 рисунков, 21 таблицу. Список литературы содержит 119 библиографических наименований.

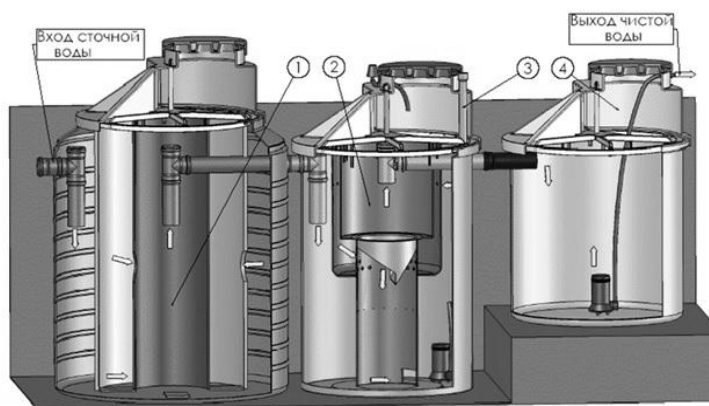
## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.5. Современные методы очистки сточных вод предприятий по производству минеральных удобрений

В настоящее время существуют следующие методы очистки сточных вод предприятий по производству минеральных удобрений: десорбционный, биохимическая очистка, сжигание сточных вод, ионный обмен с использованием ионообменных гранул, электродиализ.

*Десорбционный метод* используют преимущественно для удаления летучих веществ, например, аммиака. Он осуществляется при кипячении растворов, подаче в раствор перегретого пара, инертных газов, воздуха как в искусственных сооружениях, так и в открытых водоемах. Выделение аммиака из связанных солей аммония возможно только при вытеснении его из соли более сильными, чем гидроксид аммония, основаниями с последующей десорбцией образовавшегося гидратированного аммиака при температуре кипения раствора [1]. Недостатком этого метода является потребление химических реагентов и образование большого количества вторичных сточных вод.

*Биологическая очистка* сопряжена с использованием активного ила в аэротенках и вторичных отстойниках, с последующей доочисткой высшими водными растениями (рис 1.1) [2, 3].



**Рисунок 1.1** – Биологическая очистка сточных вод: 1 – отстойник, 2 – аэротенк, 3 – узел обеззараживания, 4 – сборно - распределительный колодец.



Эффективность работы таких сооружений сильно зависит от равномерности поступления сточных вод: залповые сбросы приводят к гибели микрофлоры и нарушению процесса биологической очистки [4].

Способы биологической очистки сточных вод имеют низкую интенсивность процесса, нуждаются в организации сложного биоценоза, предполагающего наличие активного ила, способного к быстрой адаптации при изменении состава и концентрации компонентов очищаемых вод. Также существует ряд недостатков, связанных со значительным объемом очистных сооружений и необходимостью использования больших промышленных площадок.

### ***Сжигание сточных вод.***

Радикальным способом обработки промышленных сточных вод является их термическое обезвреживание, в результате которого азотсодержащие неорганические вещества превращаются в элементарный азот. Данный метод заключается в тепловом воздействии на отходы, при котором происходит окисление или восстановление некоторых вредных веществ с образованием безвредных или менее вредных. В работе [5] описан способ удаления различных азотсодержащих соединений из водной фазы: проводят идентификацию типа азотсодержащих соединений, присутствующих в водных отходах; определяют их концентрацию, приводят в равновесие окисленную и восстановленную формы азота добавлением соответствующего реагента. Нагревают смеси до заданной температуры (300 °С – 600 °С), под давлением, достаточном для поддержания потока в жидкой или надкритической фазе. Однако такой метод нельзя считать перспективным из-за большого расхода топлива (0,2-0,3 т/т сточной воды) при его реализации и значительных капитальных затрат. Кроме того, при сжигании растворов, содержащих аммиак, возможно образование цианистого водорода, гидразина и других высокотоксичных веществ.

Одним из эффективных способов очистки сточных вод от азотсодержащих веществ является ***ионный обмен с использованием ионообменных смол*** (рис.1.2).

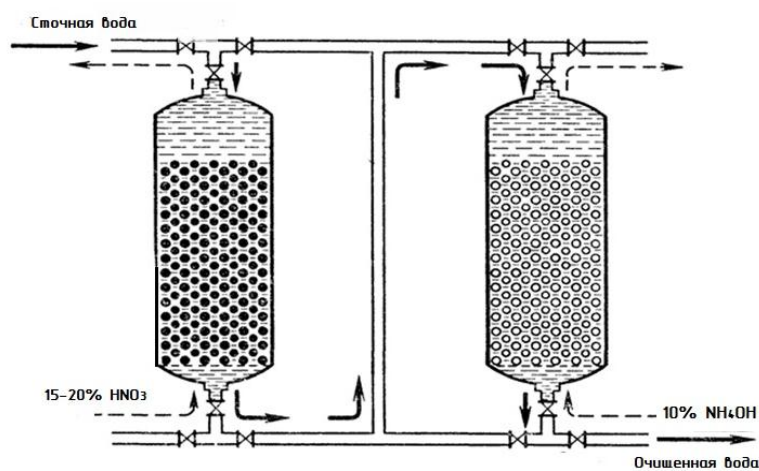
Очистка от ионов проводится в две ступени:

1. удаление  $\text{NH}_4^+$  – с помощью катионита КУ-2 в  $\text{H}^+$  - форме;

2. удаление  $\text{NO}_3^-$  –с использованием слабоосновного анионита АН-2Ф.

Выбор катионита КУ-2 обусловлен тем, что он имеет значительную погло- тительную емкость по аммиаку (до 2 тыс.г-экв/м<sup>3</sup>).

В этом случае катионит регенерируют 15-20 %-м раствором  $\text{HNO}_3$ . Фильтр отмывают очищенным конденсатом до содержания аммиака в промывной воде около 0,5 мг/л. Анионит регенерируют 10 %-м раствором аммиака. Этот метод очистки внедрен на ряде предприятий [6].



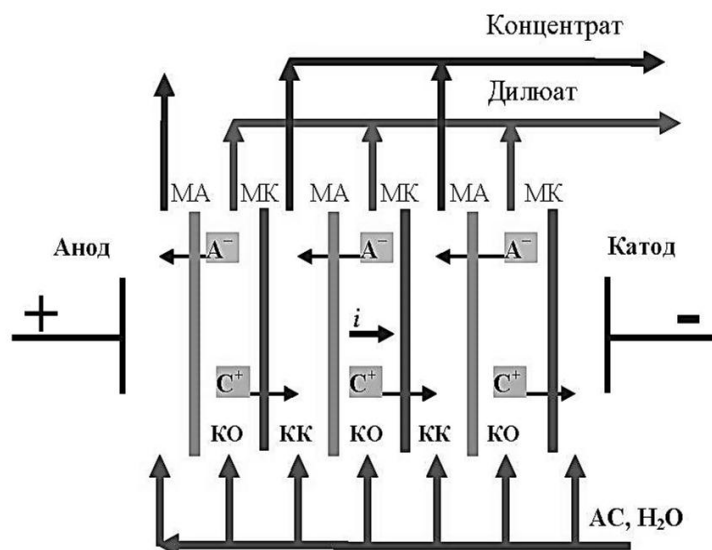
**Рисунок 1.2.** – Очистка сточных вод с использованием ионообменных смол

Недостатки описанного метода связаны с необходимостью периодической регенерации смол азотной кислотой и раствором аммиака, а также с утилизацией возникающих вторичных стоков.

В настоящее время все более активно на предприятиях химической про- мышленности применяются электромембранные методы, основным достоинством которых является безреагентность, компактность оборудования, невысокая энер- гоемкость [7, 8], например, *электродиализ*, основанный на направленном движе- нии ионов в электрическом поле, электролитической диссоциации и селективном переносе ионов через ионообменную мембрану [9].

Сущность электродиализного обессоливания и концентрирования солевых растворов заключается в том, что через аппарат, разделенный чередующимися ка- тионообменными и анионообменными мембранами, пропускают раствор соли

(рис. 1.3). Под действием постоянного электрического тока формируются секции обессоливания (дильюатные секции) и концентрирования.



**Рисунок 1.3** – Принцип действия электродиализатора: МА – мембрана анионообменная, МК – мембрана катионообменная, КО – камера обессоливания, КК – камера концентрирования

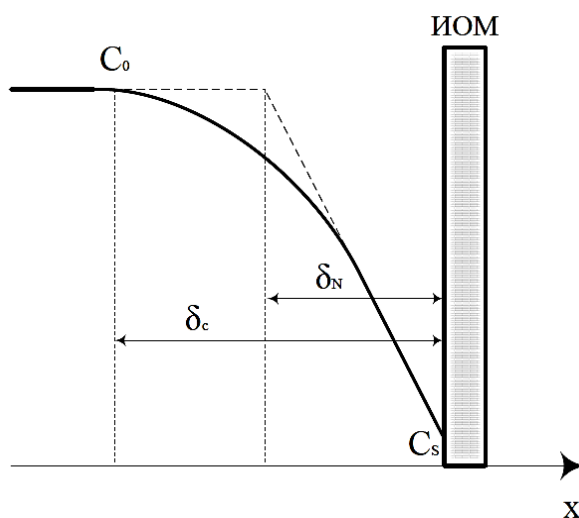
Использование электродиализа для обработки сточных азотсодержащих вод позволит получить более концентрированный солевой раствор и, тем самым, вернуть в технологический процесс значительную долю  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , а также обессоленный раствор, который можно вновь использовать в качестве технической воды [10, 11].

В работе [12] описан процесс обессоливания раствора состава 0,302 г/л  $\text{HNO}_3$  и 0,328 г/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{pH} = 2,3$  на промышленном блоке электродиализатора. Отмечается, что достигается степень обессоливания по нитрату аммония 67,8 %, при этом степень концентрирования составляет 56,8 %. Такие результаты были получены при 3-4 кратной циркуляции раствора.

## 1.2. Процессы, протекающие в электромембранной системе при электродиализе

### 1.2.1. Концентрационная поляризация

Одной из причин, ограничивающих применение электродиализа, является концентрационная поляризация [13]. На границе «раствор – мембрана» происходит уменьшение концентрации раствора электролита и появляется диффузионный поток, направленный к межфазной границе (рис. 1.4).



**Рисунок 1.4** – Схема концентрационной поляризации:  $\delta_c$  – толщина реального диффузионного слоя,  $\delta_N$  – толщина диффузионного слоя Нернста

Следствием концентрационной поляризации является уменьшение ионных потоков через мембрану и увеличение электросопротивления системы. Максимум переноса ионов через мембрану соответствует предельной плотности тока. Предельное состояние на мембранах достигается в том случае, когда концентрация электролита вблизи мембраны практически равна нулю, плотность тока, соответствующая такому состоянию называется предельной диффузионной ( $i_{lim}$ ) [13].

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i C_0}{(\bar{t}_i - t_i) \delta}, \quad (1.1.)$$

Подбор оптимальных параметров процесса, а именно, токовых режимов, за-

висит от диапазона концентраций, в котором проводится процесс [14].

В «допредельном» режиме ( $i < i_{lim}$ ) предпочтительнее проводить электродиализ концентрированных растворов ( $C > 0,1M$ ). В этом случае для достижения необходимой предельной плотности тока не потребуется высокое напряжение, так как сопротивление раствора и мембран довольно низкое [14].

При проведении процесса электродиализа слабоконцентрированных растворов ( $C < 0,01 M$ ) наблюдается высокое сопротивление мембранной системы, так как сопротивление обрабатываемого раствора больше сопротивления ионообменных мембран.

Увеличение производительности за счет увеличения плотности тока приводит к диссоциации молекул воды на межфазной границе «мембрана-раствор», что в свою очередь ведет к образованию осадков на анионообменной мембране в секции концентрирования [14]. Одно время считалось, что нецелесообразно проводить процесс при превышении предельного значения диффузионного тока из-за возникающей при этом концентрационной поляризации [14]. Однако в настоящее время для интенсификации процесса электродиализ ведут при «сверхпредельных» токовых режимах ( $i > i_{lim}$ ). Исследования [15, 16, 17] показали, что даже при превышении предельного тока в 2-4 раза, степень обессоливания раствора заметно увеличивается.

Причиной интенсификации массопереноса при сверхпредельных токовых режимах являются так называемые эффекты сопряженной концентрационной поляризации: в примембранном слое активно начинает протекать необратимая диссоциация молекул воды, приводящая к появлению конкурентного ионам соли потока ионов среды [18]; электроконвекция, вызванная пространственным зарядом [19]; термоконвекция, связанная с тепловыми эффектами реакций диссоциации молекул воды и рекомбинации ионов среды [20] и др. Под «сопряженными эффектами концентрационной поляризации» понимаются явления, вызываемые разностью концентраций в потоке и на поверхности массообмена, а также прохождением тока через слой раствора, обедненного ионами.

Одни явления вызваны градиентом концентраций ионов внутри обедненного диффузионного слоя. К ним можно отнести сопряженный эффект экзальтации предельного тока, конвекцию раствора вблизи поверхности мембран, возникновение макроскопического пространственного заряда, образование ионов водорода и гидроксила вблизи границы раствор – мембрана [21]. Другие – связаны с взаимодействием ионов слабых электролитов с водой и продуктами ее диссоциации как на поверхности раздела раствор/мембрана, так и внутри ионообменного материала [14].

В развитии сопряженных эффектов концентрационной поляризации важную роль играет пространственный электрический заряд, образованный в диффузионном слое. Он принимает непосредственное участие в возникновении электроконвекции, а именно, в формировании объемной электрической силы; пространственный заряд влияет на условия диссоциации растворителя (воды) на межфазной границе; в области пространственного заряда происходит наибольшее выделение джоулева тепла [21].

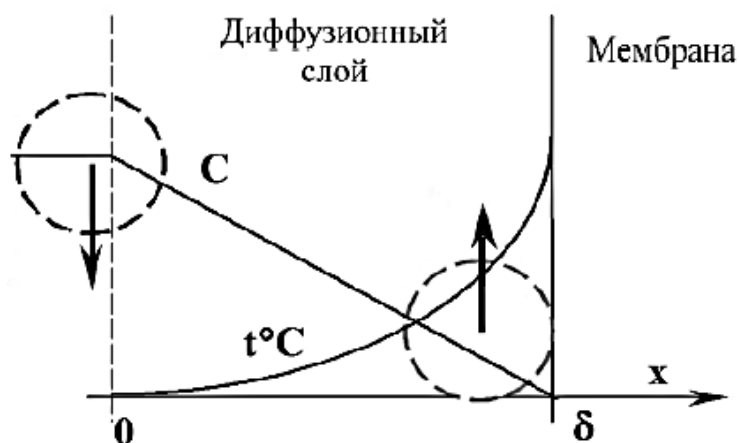
Сущность эффекта экзальтации заключается в следующем. Продукты диссоциации молекул воды на межфазной границе мембрана – раствор образуют вокруг себя дополнительное электрическое поле, притягивающее противоположно заряженные ионы из глубины раствора. Впервые данный эффект применительно к электромембранным системам изучил Ю.И. Харкац [22]. Уравнение (1.2) позволяет рассчитать поток противоионов соли ( $j_+$ ) с учетом эффекта экзальтации (случай катионообменной мембраны):

$$j_+ = \frac{2D_+ \cdot C_0}{\delta} + \frac{D_+}{D_{OH^-}} j_{H^+} \quad (1.2)$$

Влияние экзальтации на увеличение потока противоионов соли в электромембранной системе незначительно по сравнению с конвекцией (гравитационная конвекция и электроконвекция) [23].

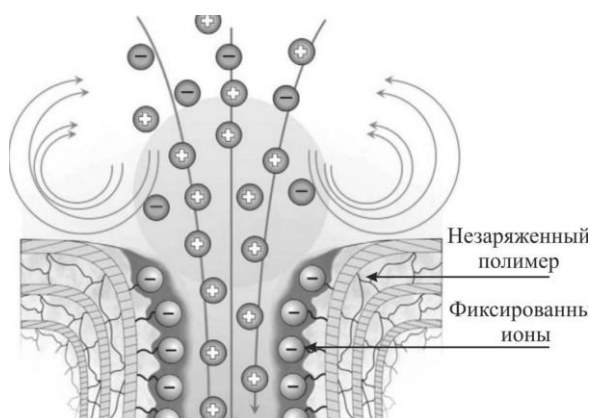
Гравитационная конвекция и электроконвекция способствуют дополнительному перемешиванию обедненного раствора у поверхности мембраны, связанно-

му с возникновением локальных вихрей в результате действия объемных сил. Образование гравитационной конвекции в мембранном канале происходит в результате неравномерного распределения плотности тока и температуры раствора, что в свою очередь ведет к возникновению объемной силы Архимеда, приводящей к вихревому движению жидкости в некотором пространстве у поверхности мембраны [24]. Таким образом, более легкие слои жидкости вблизи мембранной поверхности поднимаются вверх, а более плотные в центре канала опускаются вниз (рис. 1.5) [25].



**Рисунок 1.5** – Схематическое изображение гравитационной конвекции. Направление движения жидкости показано стрелками.

Электроконвекция возникает при наличии достаточно большого пространственного заряда, неравномерно расположенного на некотором расстоянии от мембраны, т.е. основным механизмом является электроосмотическое скольжение второго рода (рис.1.6) [25].



**Рисунок 1.6** – Схема возникновения электроконвекции у входа в заряженную нанопору ионообменной мембраны

Так как с разбавлением раствора протяженность пространственного заряда возрастает [26, 27], то вклад электроконвекции в сверхпределный массоперенос разбавленных растворов увеличивается.

Различия в электроконвекции возле катионо- и анионообменных мембран объясняются разными числами гидратации противоионов, образующих пространственный заряд вблизи мембраны [27, 28]. Так в случае хлорида натрия, ионы натрия (радиус Стокса 0,183 нм, число гидратации – 4) обеспечивают более интенсивное перемешивание у поверхности катионообменной мембраны, чем хлорид-ионы (радиус Стокса 0,120 нм, число гидратации – 1-2) вблизи анионообменной мембраны.

### 1.2.2. Осадкообразование

Основным недостатком электродиализа при деминерализации и концентрировании сточных вод, является осадкообразование [24]. Азотсодержащие сточные воды производства минеральных удобрений содержат ионы (табл. 1.1), способные к образованию осадков малорастворимых гидроксидов на анионообменной мембране в секции концентрирования в связи с подщелачиванием концентрата при проведении процесса в интенсивных токовых режимах.

**Таблица 1.1** – Состав азотсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений, ОАО "Минудобрения", г. Россошь [29]



| Наименование компонента | Концентрация       |  |
|-------------------------|--------------------|--|
|                         | мг/дм <sup>3</sup> | ммоль/ дм <sup>3</sup>                     |
| Азот аммонийный         | 50 – 200           | 2,8-11,1                                   |
| Азот нитратный          | 20 – 120           | 0,32-1,94                                  |
| Фосфаты                 | 0,2 – 2,0          | 0,002-0,020                                |
| Хлориды                 | 1,7 – 7,5          | 0,05-0,21                                  |
| Сульфаты                | 3,1 – 11,8         | 0,03-0,12                                  |
| Нитриты                 | 0,24 – 13,1        | 0,005-0,285                                |
| Железо общее            | 0,01 – 0,25        | $0,18 \cdot 10^{-3}$ - $4,5 \cdot 10^{-3}$ |
| Медь                    | 0,04               | $0,63 \cdot 10^{-3}$                       |
| Кальций                 | 0,62-6,69          | 0,016-0,170                                |
| Магний                  | 0,10-3,82          | 0,004-0,160                                |
| pH                      | 6,5-8,5            |  |

При превышении предельного диффузионного тока на границе «мембрана-раствор» начинается необратимая диссоциация молекул воды, вследствие чего в процессе переноса ионов также начинают принимать участие гидроксильные ионы, которые образуют в секции концентрирования труднорастворимые гидроксиды металлов, осаждающиеся на поверхности мембраны [28]. Образовавшиеся осадки уменьшают рабочую поверхность мембраны, увеличивают электросопротивление аппарата, снижают выход по току и делают невозможным дальнейшее протекание процесса. В связи с этим приходится ограничивать рабочую величину плотности тока [30], что негативно сказывается на производительности. Поэтому, для того чтобы избежать этих нежелательных последствий, необходимо рассмотреть существующие способы предотвращения осадкообразования и подобрать оптимальный.

Осадкообразование обычно протекает в две стадии: вначале образуется рыхлый налет, который с течением времени «цементируется». Рыхлый налет можно удалить водой или слабоконцентрированными растворами кислот. На многих предприятиях два раза в год предусмотрена периодическая промывка камер электролизатора 3-% раствором азотной кислоты. Цементированный налет сложно удалить даже при суточной циркуляции 5-% раствора соляной кислоты и

пропускании электрического тока. Более эффективна обработка мембран щетками в кислой среде [31]. Но данные методы требуют периодической остановки процесса, что в свою очередь ведет к простоям и экономическим потерям.

Описан способ предотвращения и замедления образования отложений в мембранных системах, сущность которого заключается в использовании ингибиторов различного состава [32]. Недостатком является дополнительное использование химических реагентов в процессе очистки сточных вод.

Также для борьбы с отложениями солей на мембране предлагается использовать реверсивный электродиализ, заключающийся в переполюсовке электродов с одновременным изменением потоков дилюата и концентрата [33, 34]. При таком переключении происходит изменение функций камер: камеры концентрирования переходят в камеры обессоливания и наоборот, а образовавшийся осадок растворяется. Недостаток – увеличение затрат на изготовление обоих электродов из благородных металлов, например платины. Кроме того, для применения реверсивного электродиализа необходимо предварительно разработать сложную гидравлическую систему, которая позволит менять направление потоков жидкости в камерах и трансформировать секцию обессоливания в секцию концентрирования.

Проведение электродиализа в импульсном режиме также способствует предотвращению осадкообразования на мембранах [35, 36], т.к. в этом случае предельная плотность тока достигается при больших значениях, по сравнению со стационарным режимом. Отличие импульсного режима от стационарного заключается в варьировании формы, амплитуды и частоты тока (потенциала), которые позволяют регулировать рН примембранного слоя, тем самым влияя на процесс осадкообразования на мембранах [37]. Известен метод импульсной переполюсовки, в котором для изменения рН предлагается пропускать мощный импульс положительной полярности, при этом в камере концентрирования происходит снижение концентрации раствора практически до нуля (т.е. наблюдается диссоциация воды на границе мембрана-раствор), способствующее подкислению раствора в камере концентрирования [31].

Другой физический метод борьбы с осадкообразованием связан с интенсивной циркуляцией раствора. При этом сначала часть циркулянта выводится из системы, а затем вводится такое же количество исходного раствора [38]. Применение этого метода приводит к уменьшению концентрации дилюата и концентрата и увеличению общих энергозатрат, связанных с дополнительной циркуляцией растворов.

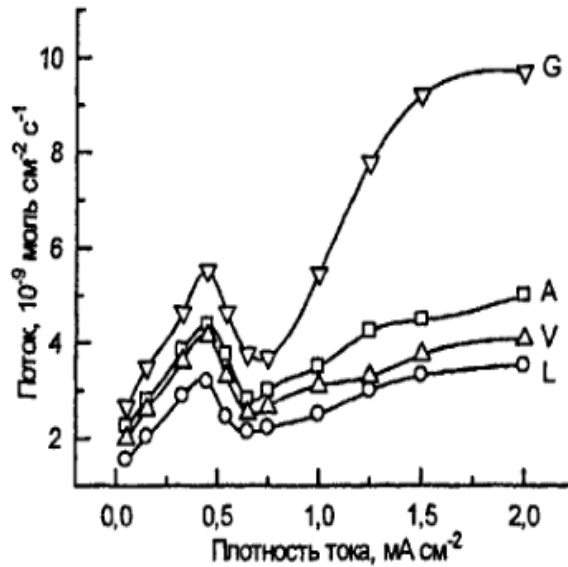
Для исключения осадкообразования также предлагается [36] вести электродиализ при циркуляции анолита через катодную и анодную камеры в соотношении катодной и анодной плотностей тока (7,5-1,5). Однако данный способ не всегда может быть применим в технологическом цикле.

Несмотря на многочисленные преимущества электродиализа, необходимы эффективные способы интенсификации процесса [25]. Таким образом, поиск возможностей подавления осадкообразования в камерах концентрирования является актуальной задачей для данной работы.

### **1.2.3. Барьерные эффекты**

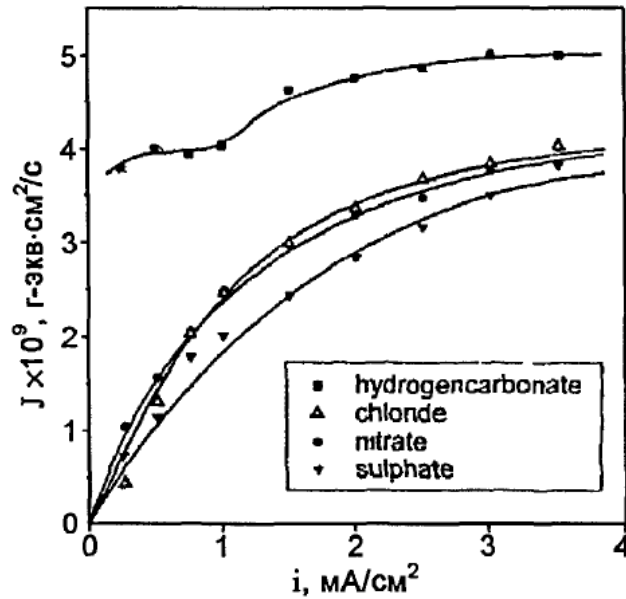
При проведении процесса электродиализа амфолитов в сверхпредельных токовых режимах наблюдается явление нелинейного переноса ионов. Полученные результаты при электродиализе аминокислот [39] показывают, что на начальном этапе, при плотности тока ниже предельной диффузионной, наблюдается линейная зависимость потока ионов аминокислоты от плотности тока. Далее, при превышении предельной плотности тока, происходит снижение потоков ионов, которое связано с необратимой диссоциацией воды на межфазной границе «мембрана-раствор» и появлением, например, вблизи катионообменной мембраны отрицательно заряженных ионов аминокислоты, которые теряют возможность проходить через катионообменник, и начинают двигаться по полю в сторону анионообменной мембраны. При дальнейшем увеличении плотности тока потоки аминокислот вновь возрастают: это связано с тем, что при интенсивной генерации ионов среды происходит превращение биполярных ионов, например, вновь в катионы, и их активный транспорт через катионообменник. Т.е. перезарядка ионов амфолита на

межфазных границах «мембрана-раствор» ведет к интенсификации процесса переноса аминокислоты. Такое поведение электромембранной системы, когда наблюдается максимум переноса ионов, получило название «барьерный эффект» (рис. 1.7).



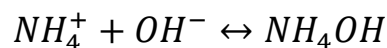
**Рисунок 1.7** – Зависимость потоков аминокислот через катионообменную мембрану МК-40 от плотности тока

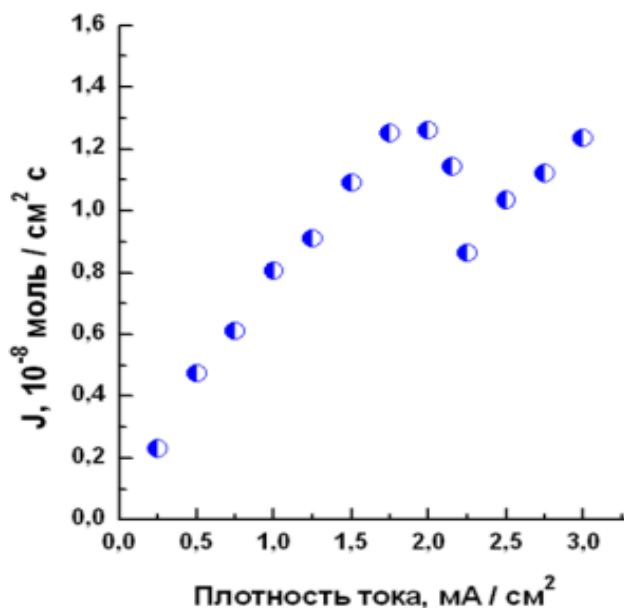
В работе [40] рассматривается электродиализ неорганического амфолита–гидрокарбоната калия - у которого также наблюдается замедление массопереноса при плотности тока, близкой к предельной, с последующим увеличением потока при плотности выше предельной диффузионной (рис.1.8).



**Рисунок 1.8** – Зависимость плотности потоков через анионообменную мембрану МА-41

Транспорт ионов аммония через катионообменную мембрану при электро-диализе раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для плотности тока, превышающей предельную диффузионную, исследован в работе [41]. Полученную зависимость (рис. 1.9) авторы условно делят на 3 участка. Для первого участка ( $i < i_{lim}$ ), наблюдается линейная зависимость, которая соответствует переносу ионов аммония через катионообменную мембрану. При превышении предельной плотности ( $i > i_{lim}$ ) поток ионов падает, что связано с необратимой диссоциацией воды на межфазной границе мембрана – раствор, которая приводит к изменению рН в секциях, граничащих с мембраной. При взаимодействии ионов аммония с гидроксильными ионами в щелочном диффузионном пограничном слое вблизи катионообменной мембраны секции обессоливания происходит образование основания:





**Рисунок 1.9** – Зависимость потока ионов аммония через катионообменную мембрану от плотности тока при электродиализе

Такое уменьшение потоков аммония, как и в случае с аминокислотами [40], авторы назвали барьерным эффектом. Далее опять происходит рост потока ионов аммония, так как щелочная среда вблизи катионообменной мембраны нейтрализуется ионами водорода, образованными на анионообменной мембране, поскольку генерация гидроксильных ионов на границе анионообменной мембраны происходит более интенсивно, чем генерация водородных ионов на катионообменной мембране [27]. Возникает сопряженная миграция водородных и аммонийных ионов.

### 1.3. Синтез и свойства ионообменных мембран

#### 1.3.1. Ионообменные материалы

В последние годы в электрохимической технологии успешно применяется внедрение ионообменных материалов – высокомолекулярных соединений, молекулы которых содержат ионогенные группы, способные как к диссоциации, так и к обмену подвижных ионов одного вида на ионы другого типа в растворе [42].

Ионообменник состоит из матрицы, в стенках которой неподвижно закреплены заряды одного знака – фиксированные ионы; в порах содержатся ионы противоположного знака – противоионы, которые компенсируют электрический за-

ряд фиксированных ионов. Также в ионообменниках могут присутствовать коионы: они - подвижные, но имеют одинаковый знак заряда с фиксированными ионами [43].

Реакции ионного обмена с участием ионообменников могут быть представлены в следующем виде [43]:

-для катионитов  $\overline{RA} + B^+ \leftrightarrow \overline{RB} + A^+$ ,

- для анионитов  $\overline{RY} + Z^- \leftrightarrow \overline{RZ} + Y^-$ ,

-для амфолитов  $\overline{RAY} + B^+ \leftrightarrow \overline{RBY} + A^+$ ,  $\overline{RAY} + Z^- \leftrightarrow \overline{RAZ} + Y^-$ ,

где  $\overline{R}$  – фаза ионита,  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $Y^-$ ,  $Z^-$  - обменивающиеся ионы.

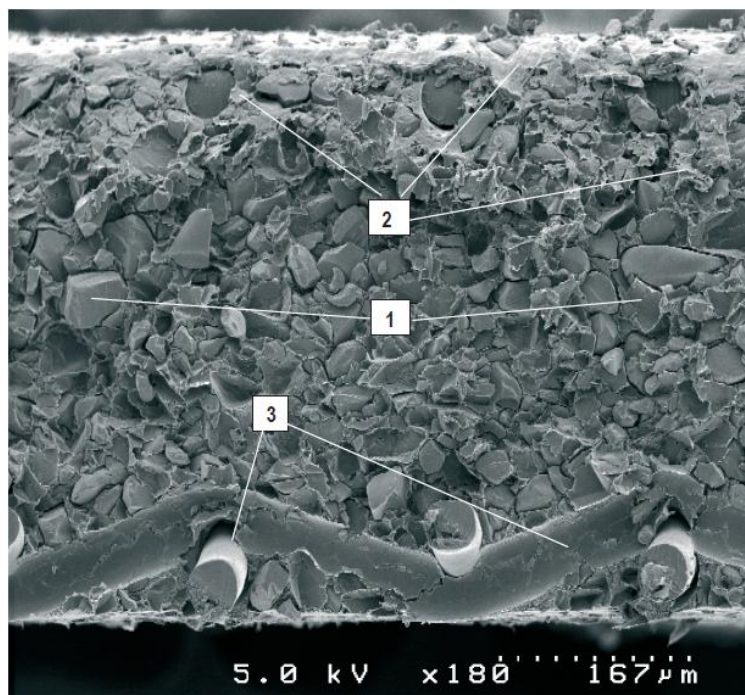
### 1.3.2. Синтез гетерогенных ионообменных мембран

Большое распространение в промышленности получили ионообменники, выполненные в виде мембран [42]. Ионообменная мембрана – это пленка, состоящая из нерастворимого ионита или из ионита и инертного связующего.

Данный вид материала классифицируется по заряду функциональных групп и структуре. По заряду обменивающихся ионов мембраны делятся на катионообменные и анионообменные. По структуре – на гомогенные, интерполимерные и гетерогенные [43].

В гомогенных мембранах ионообменный компонент образует непрерывную сплошную пленку. Интерполимерные мембраны состоят из переплетенных между собой макромолекул полиэлектролита и термопластичного полимера. Отличительной особенностью этих мембран является отсутствие химической связи между полиэлектролитом и полимером.

Гетерогенные мембраны состоят из ионита, распределенного в пленке инертного связующего материала – полиэтилена (рис.1.10).



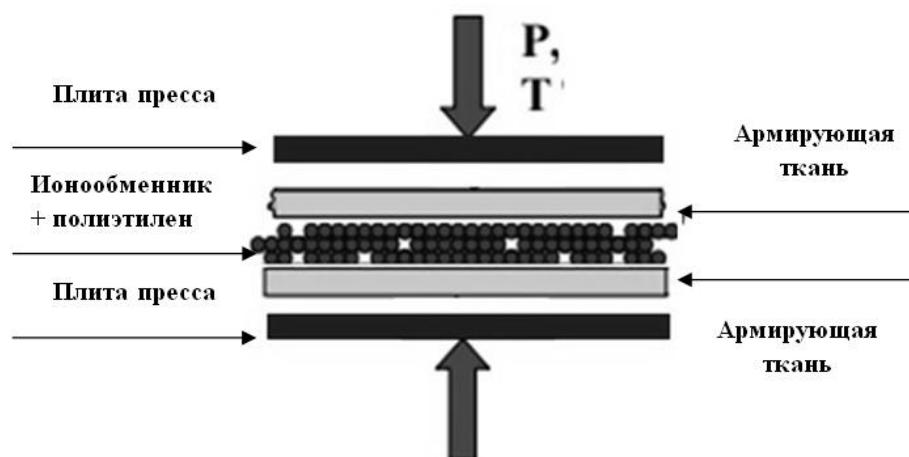
**Рисунок 1.10** – Микрофотография гетерогенной ионообменной мембраны: 1 – ионообменная смола 2- полиэтилен, 3 – армирующее волокно [44]

В таких мембранах 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 [45].

Единственным отечественным предприятием, производящим гетерогенные мембраны в промышленных масштабах является ООО «ИП Щекиноазот» (г. Щекино) [46]. Для получения гетерогенных мембран МК-40, МК-41 и МА-41 гранулированные смолы предварительно кондиционируют и измельчают во встречных потоках воздуха при соударении гранул друг о друга. Далее измельченный ионообменник смешивается с мелкодисперсным полиэтиленом, необходимым для придания механической прочности, затем при температуре 140 °С и давлении 250-290 атм. прессуется с армирующей тканью в листы (рис.1.11) [46].

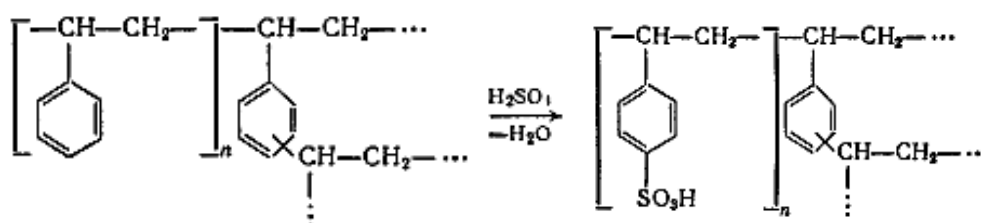
Катионообменная мембрана МК-40 состоит на 65 % из сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2-8 и на 35 % из полиэтилена.





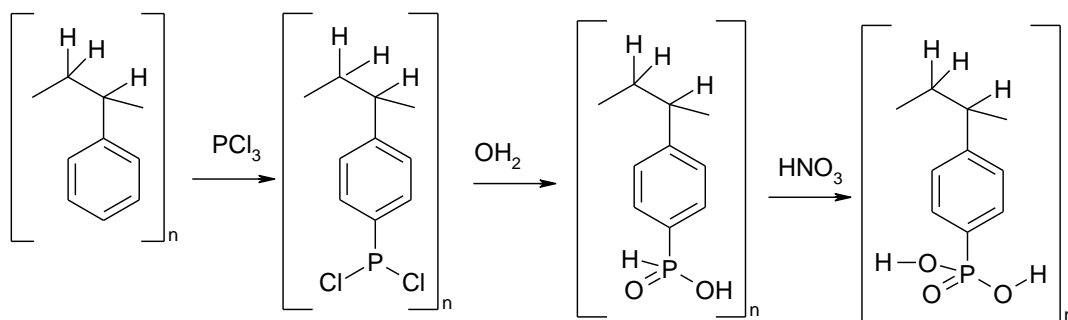
**Рисунок 1.11** – Изготовление мембран прессованием

Производство сульфокатионита КУ-2-8 включает следующие стадии: подготовку исходного сырья, набухание сополимера стирола и дивинилбензола в дихлорэтане, сульфирование сополимера (рис. 1.12), гидратацию сульфированного продукта, расфасовку и упаковку готового катионита [42]. Дивинилбензол используется в качестве сшивающегося агента при сополимеризации со стиролом.



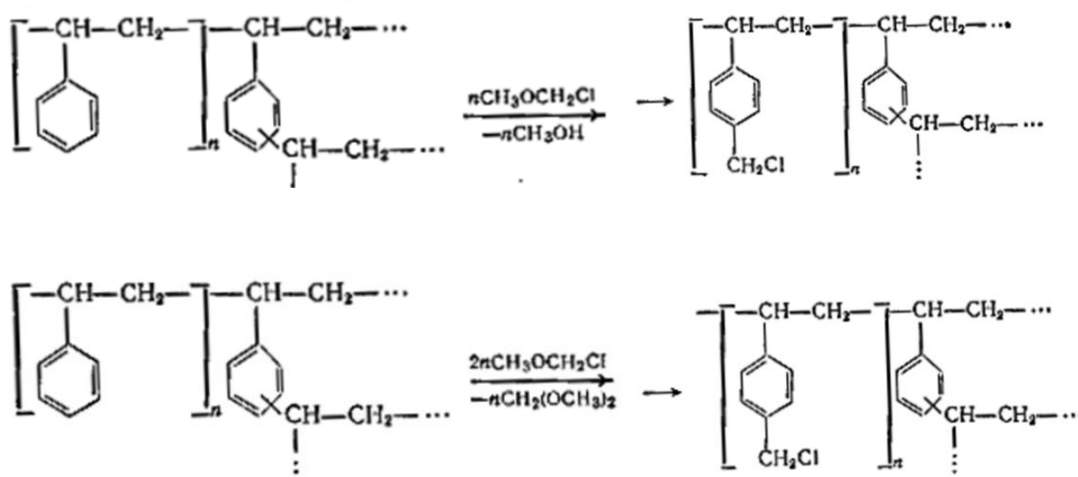
**Рисунок 1.12** – Сульфирование сополимера стирола с дивинилбензолом

Активным компонентом гетерогенной мембраны МК-41 является катионообменник КФ-1. Он имеет фосфоновокислые группы, содержащие две гидроксильные группы с различной степенью диссоциации ( $pK_1=2$ ,  $pK_2=7$ ) [48]. Синтез катионообменника КФ-1 с фосфоновокислыми ионогенными группами осуществляют по Фриделю-Крафтсу [50]. На первой стадии протекает реакция взаимодействия полистирола с треххлористым фосфором, затем ее продукт подвергается гидролизу. В результате реакции взаимодействия с азотной кислотой получают фосфоновокислые ионогенные группы, привитые к полистиролу (рис.1.13):



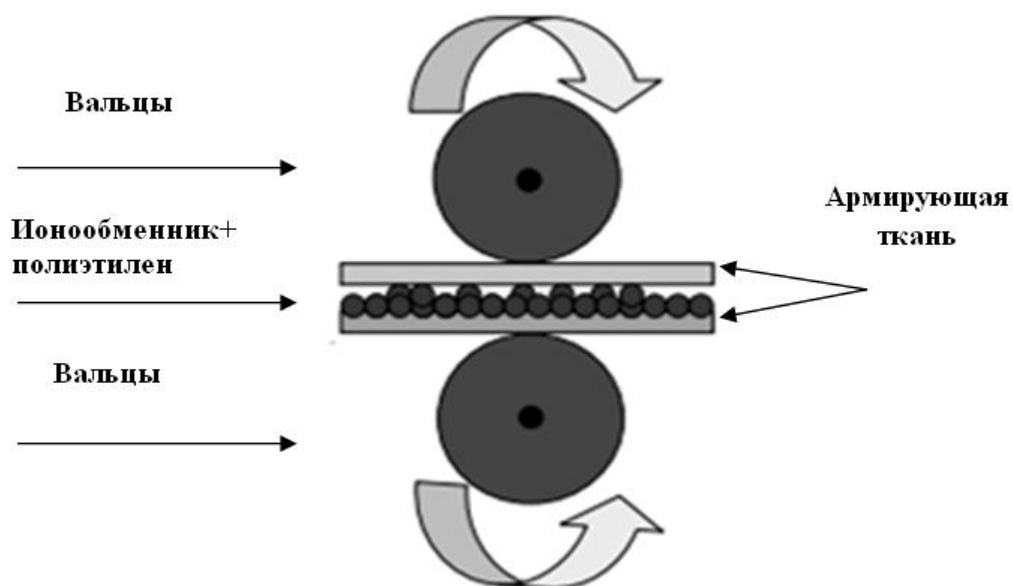
**Рисунок 1.13**– Синтез фосфовокислого катионообменника КФ-1

Анионообменная мембрана МА-41 изготавливается из анионита АВ-17, который получают аминированием триметиламино хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом. Для этого ионообменника характерна высокая механическая прочность и химическая стойкость. Технологический процесс производства сильноосновного анионообменника АВ-17 состоит из следующих стадий: подготовка исходного сырья, хлорметилирование сополимера, фильтрование и промывка, аминирование хлорметилированного сополимера, фильтрование и промывка с последующей нейтрализацией промывных вод, и упаковка готового продукта [42]. Реакция протекает по схеме, изображенной на рис.1.14.



**Рисунок 1.14** – Производство сильноосновного анионообменника АВ-17

Для описанной выше мембраны характерна высокая механическая прочность [49].



**Рисунок 1.15**– Изготовление мембран вальцеванием

Из зарубежных ионообменных материалов популярны мембраны производства АО «Мега» (Чехия). В состав мембран RalexCM(H)-PP/ RalexAM(H)-PP (АО «Мега», Чехия) входят ионогенные группы, аналогичные группам в мембранах МК-40 и МА-41 (ООО «ИП Щекиноазот», Россия). Мембраны RalexCM(H)-PP/RalexAM(H)-PP получают по вальцевой технологии (рис. 1.15) [50]. Они характеризуются более высокой степенью дисперсности ионита по сравнению с российскими мембранами [51]. Доля поверхности, занятой гранулами ионита, у гетерогенных ионообменных мембран Ralex составляет 25-30%, у гетерогенных мембран фирмы ООО «ИП Щекиноазот» эта характеристика в 2 раза ниже. Радиус участков выхода ионообменных зерен на поверхность для катионообменных мембран Ralex CM(H) составляет 0,5-7,0 мкм, для МК-40 – 1-12 мкм; для анионообменных мембран Ralex AM(H) и МА-41 – 0,6-7,0 мкм и 1-17 мкм соответственно [52].

### 1.3.3. Современные представления о структуре гетерогенных ионообменных мембран с точки зрения электропроводности

Гетерогенные мембраны представляют собой материалы, состоящие из ионообменника, инертного связующего и армирующей ткани.

Для описания электрической проводимости композиционных материалов их фрагменты представляются в виде последовательно и параллельно соединенных элементов с одинаковым удельным сопротивлением [53]. При параллельном подключении перенос электричества осуществляется через высокопроводящие слои (формула 1.3), а при последовательном – как через фазу с большей, так и с меньшей проводимостью (формула 1.4).

$$\sigma_{об.}^{-1} = (1 - \eta_2)\sigma_1^{-1} + \eta_2\sigma_1^{-1} \quad (1.3)$$

$$\sigma_{об.} = (1 - \eta_2)\sigma_1 + \eta_2\sigma_2 \quad (1.4)$$

С помощью этих моделей можно определить теоретические верхний и нижний пределы проводимости.

В реальных системах наблюдается промежуточные ситуации, когда проводящая и инертная фаза распределены хаотично, тогда общую проводимость можно задавать формулой (1.5), где  $\alpha$  – параметр, указывающий на взаимное расположение фаз в мембране по отношению к движению тока - принимает значения от -1 до 1.

$$\sigma_{об.}^{\alpha} = (1 - \eta_2)\sigma_1^{\alpha} + \eta_2\sigma_2^{\alpha} \quad (1.5)$$

Электропроводность мембран как величина, непосредственно зависящая от характера протекания процессов переноса в электродиализаторных аппаратах и от строения гетерогенной структуры ионита, характеризует эксплуатационные и физико-химические свойства ионообменных материалов. Существуют различные модели, позволяющие описать процессы переноса в мембранах: двухфазные модели с одной и двумя проводящими фазами, микрогетерогенная модель [21].

### *Двухфазные модели с одной проводящей фазой*

В рамках этих моделей предполагается, что полимерный каркас материала, инертный с точки зрения взаимодействия с противоионами, делает перемещение ионов внутри материала более сложным по сравнению с раствором за счет необходимости огибать макромолекулы или двигаться по извилистым порам. При этом считается, что ионы не связаны ни с полимерным каркасом, ни с фиксированными группами, а сам ионообменник является квазигомогенной структурой с регулярной кубической решеткой, у которой размеры ионов, молекул воды и ячеек полимерной матрицы соизмеримы. При таких допущениях предлагаются следующие выражения для коэффициента диффузии иона в ионообменнике:

$$D_i^* = D_i \zeta(V_m), \quad (1.6)$$

$$D_i^* = D_i V_0^n \quad (1.7)$$

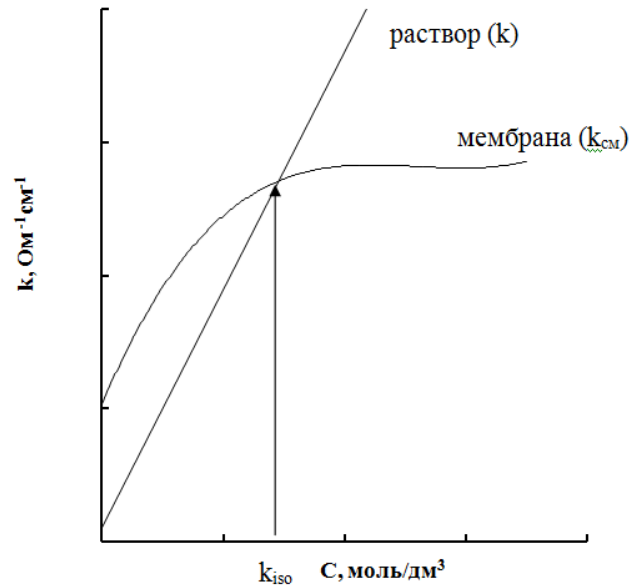
Такой подход оказался малоприменимым в случае ионов. Он объясняет только факт уменьшения проводящих свойств ионообменника по сравнению с равновесным раствором и не описывает зависимость электропроводности ионита от концентрации равновесного раствора [21].

### *Двухфазные модели с двумя проводящими фазами*

В моделях с двумя проводящими фазами описание проводимости ионита как гетерогенной системы основано на подборе такого универсального способа расположения составляющих фаз заданной геометрической формы, которое позволит, варьируя ограниченное число геометрических параметров, добиться совпадения с экспериментом, определив при этом объемные доли фаз независимым способом [21].

Двухпроводная модель позволяет не только количественно описать зависимость удельной электропроводности ионита от концентрации равновесного раствора, но и объяснить эту зависимость качественно. Электропроводность гелевой фазы не зависит от концентрации раствора и считается постоянной, в то время как проводимость межгелевых промежутков пропорциональна концентрации раствора. При некоторой концентрации внешнего равновесного раствора электропро-

водность мембраны ( $k_m$ ) и раствора межгелевой фазы ( $k$ ) равны. Это есть точка изоэлектропроводности ( $k_{iso} = k = k_{cm}$ ), которая находится по пересечению концентрационных зависимостей электропроводности мембраны и раствора (рис. 1.16) [21].

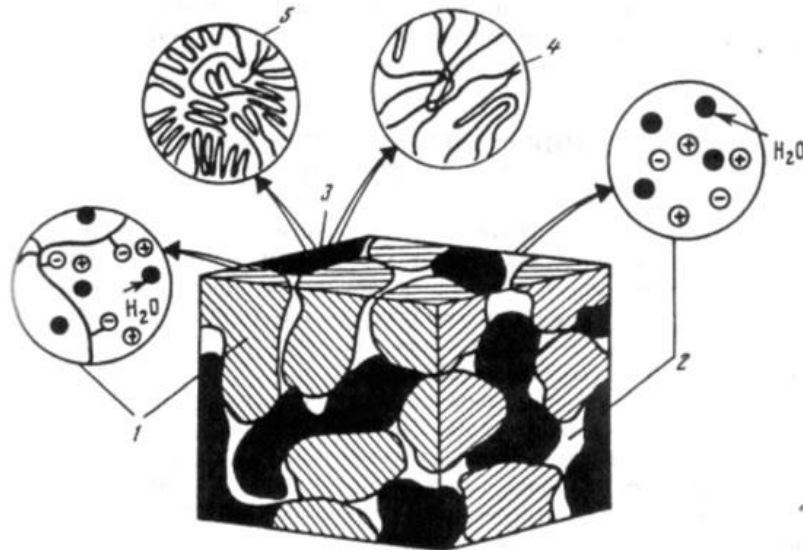


**Рисунок 1.16** – Определение точки изоэлектропроводности

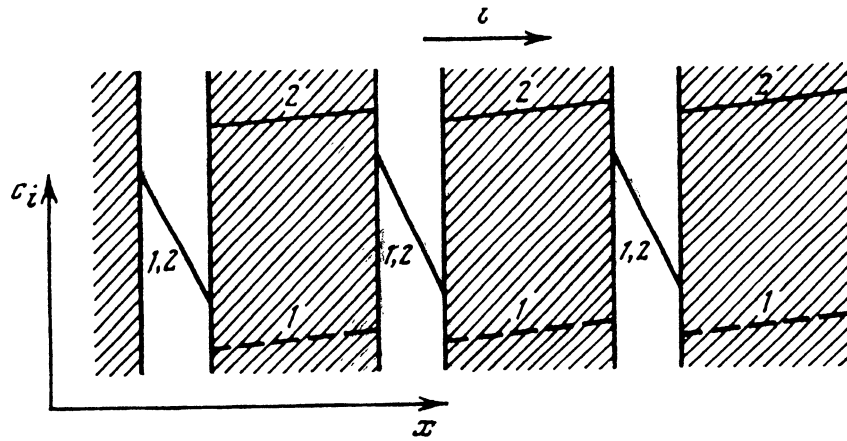
### *Микрогетерогенная модель*

В этой модели ионообменник представлен в виде двухфазной системы, состоящей из гелевой фазы и межгелевой фазы, заполненной равновесным раствором. Первая часть (гелевая) содержит участки заряженной матрицы, в микропорах которой присутствуют фиксированные и подвижные ионы, компенсирующие заряд матрицы. Вторая часть (межгелевая) представляет из себя объем электронейтрального раствора, который заполняет центральную часть кластеров и каналов, а так же трещины, каверны и другие дефекты однородной структуры (рис. 1.17) [21]. Эта модель помогает объяснить влияние концентрации раствора на электропроводность мембраны и учесть вклад в перенос ионов как гелевых, так и межгелевых промежутков, а также обосновать появление концентрационной поляризации на внутренних границах. Локальные градиенты концентрации возникают из-за разбаланса потока электромиграции при протекании постоянного электрического тока в среде с переменным числом переноса. Данное явление ана-

логично протеканию тока в системе «диффузионный слой/мембрана/диффузионный слой» (рис. 1.18). Отмечено, что локальные перепады концентраций в отдельных фазах малы по сравнению с самими концентрациями. Градиент концентрации в межгелевой фазе раствора внутри мембраны равен градиенту концентрации в диффузионном слое, прилегающем к этой мембране, т.к. они определяются разностью чисел переноса в граничащих фазах и плотностью тока. Скачок концентрации в межгелевой фазе будет во столько раз меньше скачка концентрации в диффузионном слое, во сколько раз отличаются их линейные размеры [21].



**Рисунок 1.17** – Схематичное строение гетерогенной ионообменной мембраны: 1- гелевые участки (полимерные цепи с гидратированными фиксированными группами, заряд которых компенсируется гидратированными противоионами и коионами,  $r < 2$ ); 2 - межгелевые промежутки (внутренняя часть макро- и мезопор ( $r > 4-5$  нм и  $2 < r < 4$  нм соответственно), заполненная равновесным раствором); 3 - гидрофобные участки (скопление полимерных цепей без фиксированных групп 4) и/или инертное связующее 5 [21].



**Рисунок 1.18** – Схематическое изображение концентрационных профилей коионов (1) и противоионов (2) в гелевой фазе (заштрихованные прямоугольники) и в межгелевых промежутках мембраны при протекании постоянного тока (случай последовательного соединения фаз) [21].

### *Трехпроводная модель*

Эта модель возникла как развитие моделей электропроводности ионообменных колонок [54]: в своих работах Н.П. Гнусин [55, 56] дополнил известное уравнение трехпроводной модели электропроводности ионообменных колонок структурными параметрами микрогетерогенной модели и уравнениями связи между токовыми параметрами.

В трехпроводной модели предполагается, что ток через ионообменник протекает по трем параллельным каналам: через фазу геля, по межгелевому раствору и по смешанному каналу гель-раствор.

Совместное решение уравнений микрогетерогенной (1.8) и трехпроводной (1.9) модели, полученных на основе теории обобщенной проводимости двухфазных систем, позволит определить вклад каждого канала в электропроводность ионообменной мембраны:

$$K_m = [f_1 K_d^a + f_2]^{1/\alpha}, \quad (1.8)$$

$$K_m = \frac{aK_d}{e+dK_d} + bK_d + c, \quad (1.9)$$



Геометрические параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  (рис.1.20) характеризуют количество тока, протекающего через канал фазы геля и раствора ( $a$ ), только через фазу геля ( $b$ ), только через канал раствора ( $c$ ):

$$a+b+c = 1 \quad (1.10)$$

Параметры  $d$  и  $e$  описывают долю раствора и геля в смешанном канале  $a$ :

$$d+e=1 \quad (1.11)$$

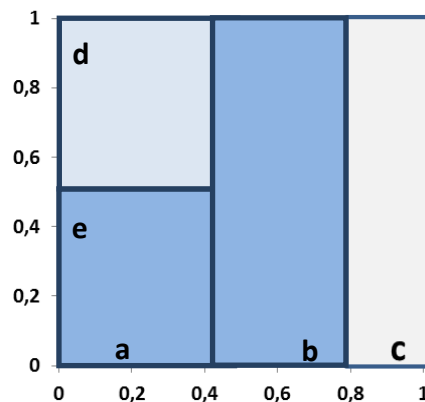
Уравнения (1.12, 1.13, 1.14) показывает взаимосвязь параметров микрогетерогенной и трехпроводной модели между собой:

$$f_1 = ae + b, \quad (1.12)$$

$$c = (1 - f_1)^{1/\alpha}, \quad (1.13)$$

$$b = f^{1/\alpha} \quad (1.14)$$

На рисунке 1.19 представлена схема мембраны с каналами проводимости.



**Рисунок 1.19** – Схема мембраны с каналами проводимости:  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  и  $e$

Приведенные структурно-кинетические модели позволяют не только рассмотреть связь между структурой мембраны и свойствами с различных и многочисленных точек зрения, но и представить механизм транспорта ионов в ионообменнике [21].

#### 1.4. Способы измерения электропроводности ионообменных мембран

Электропроводность ионообменных мембран является важной характеристикой, необходимой для моделирования и оценки эффективности электродиализа.

С электрохимической точки зрения ионообменный материал представляет собой концентрированный раствор электролита [57], состоящий из фиксированных ионов, коионов и противоионов. Переносчиками заряда являются в основном противоионы, так как их концентрация в растворе значительно выше, чем концентрация коионов.

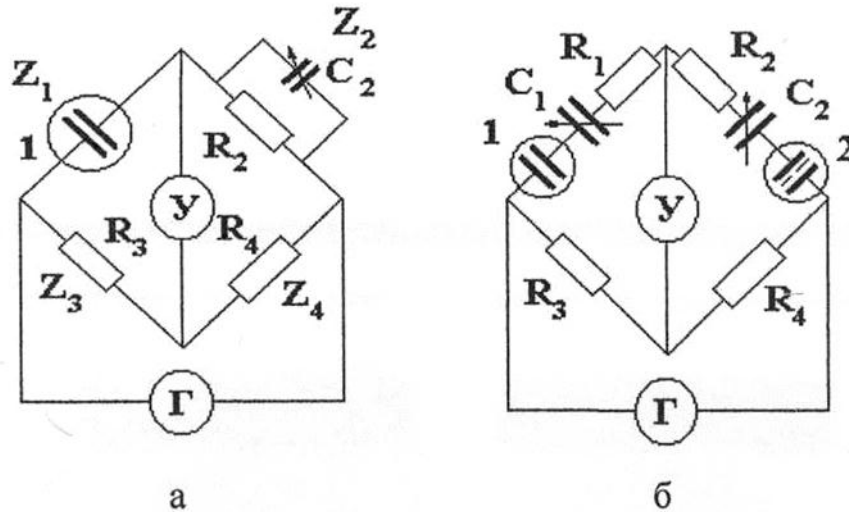
Методы измерения электропроводности ионообменных мембран делятся на методы измерения проводимости в продольном и поперечном направлениях. Наибольшую практическую ценность представляют методы измерения в поперечном направлении [58].

Определять сопротивление мембран можно, используя как постоянный, так и переменный ток [59]. Измерения, проведенные на постоянном токе  $i$ , позволяют найти разность потенциалов  $\Delta E$  между двумя индикаторными электродами, расположенными на расстоянии  $l$  друг от друга по обе стороны ионообменной мембраны. Электропроводность мембраны в этом случае можно рассчитать по формуле:

$$\bar{\kappa} = \frac{i \cdot l}{\Delta E \cdot A}. \quad (1.15)$$

Данные, полученные на постоянном токе в области концентрированных растворов (т.е. выше точки изоэлектропроводности) выдают ошибку, связанную с потерей тока по пленке раствора на поверхности мембраны. Также недостатками метода можно считать концентрационные изменения на границе фаз и поляризацию электродов [60].

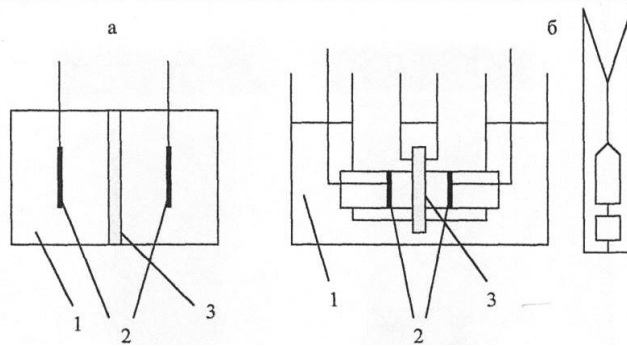
Наибольшую популярность приобрели методы измерения сопротивления ионообменных мембран, основанные на использовании переменного тока. Простейшие мостовые схемы для измерения сопротивления ионообменных мембран при частоте тока более 1 кГц представлены на рис.1.20 [61].



**Рисунок 1.20** – Мостовые схемы переменного тока для измерения электросопротивления: а - мост, уравниваемый параллельно соединенными емкостью и сопротивлением; б - мост для дифференциальных измерений [60]; Г - низкочастотный генератор;  $R_3$ ,  $R_4$  - постоянные сопротивления;  $R_1$ ,  $R_2$  - магазины сопротивлений;  $C_2$  - магазин емкостей; 1,2 - ячейки; У - указатель равновесия моста (осциллограф, вольтметр).

Методы измерения, основанные на использовании переменного тока делятся на контактные и разностные [21, 59].

Сущность разностного метода заключается в измерении сопротивления электрохимической ячейки с мембраной и без нее (рис.1.21).



**Рисунок 1.21** – Ячейки для измерения сопротивления мембран разностным методом: (а) - общий принцип, (б) - конструкция ячейки прищепного типа: 1 – раствор, 2 - электроды, 3 – мембрана.

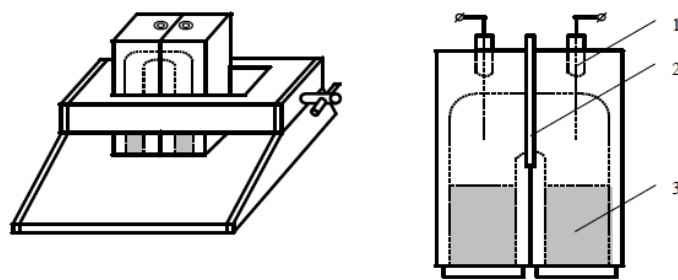
Разность этих показаний и есть искомое сопротивление мембраны. Достоинством метода является отсутствие сопротивлений переходных границ электрод-раствор-мембрана и мембрана-раствор-мембрана. Лучшие результаты этот метод дает в области высоких и средних концентраций равновесного раствора. При измерении электропроводности мембран в области разбавленных растворов точность метода снижается, так как в этом случае электропроводность растворов намного меньше электропроводности мембран [61]. Однако именно в разбавленных растворах проявляются истинные кинетические характеристики исследуемых мембран. В этом случае в мембранах отсутствует необменно сорбированный электролит и электропроводность отражает только свойства мембран [13].

Дальнейшее развитие разностного метода положило начало для создания зондового-разностного, дифференциально – разностного, импедансного, амплитудного методов [27].

Для определения электросопротивления мембран в разбавленных растворах используют контактный метод, в котором электроды непосредственно примыкают к мембране. Недостатком метода считают влияние контактов электрод-раствор-мембрана на величину общего измерения, а также деформацию мембраны при сжатии ее электродами, что приводит к изменению электрических свойств образца [13].

Исключить деформацию ионообменных мембран возможно при использовании ртутно-контактного метода. Использование ртути в качестве электродов обеспечивает электропроводный контакт твердых металлических электродов с поверхностью мембраны [62], что обеспечивает снижение сопротивления на границе электрод-раствор. Однако при измерении электропроводности ртутно-контактным методом [60] наблюдаются трудности с воспроизводимостью результатов, возникающие при подсыхании мембран при перемещении образцов из раствора в ячейку. К недостаткам метода также следует отнести необходимость удаления равновесного раствора с поверхности мембраны, в противном случае, происходит изменение влагосодержания и температуры образца в ячейке, влияющие на точность измерения. Использование ртути в качестве электродов ограничивает применение метода.

Ячейка для измерения электросопротивления ионообменных мембран ртутно-контактным методом (рис. 1.22) состоит из двух частей: одна жестко закреплена на кронштейне, другая – свободно перемещается в продольном направлении. Мембрана помещается между двумя частями ячейки и зажимается винтовым механизмом. При проведении измерений ртутью заполняют каналы электродных камер, к которым подсоединены электроды из платиновой проволоки.

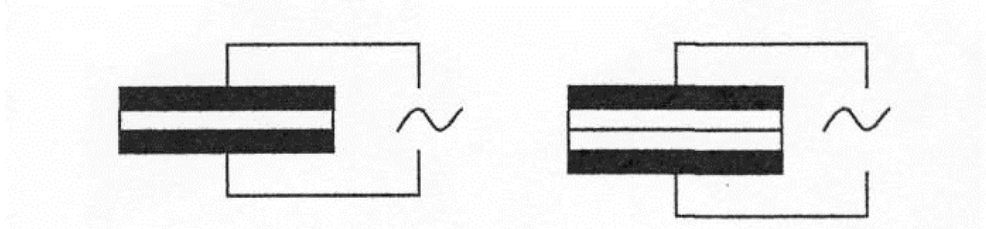


**Рисунок 1.22** – Ячейка для измерения электропроводности ионообменных мембран контактным способом: 1 – платиновые электроды, 2 – мембрана, 3 – ртуть

В работе [63] был предложен контактно-разностный метод (метод двойной мембраны) измерения электропроводности, объединяющий контактный и разностный методы. Согласно этому способу сопротивление мембраны ( $R_{мб}$ ) опреде-

ляют по разности сопротивлений двух ( $R_2$ ) и одной ( $R_1$ ) мембран, измеренных контактным методом (рис 1.22):

$$R_{\text{мб.}} = R_2 - R_1 \quad (1.16)$$



**Рисунок 1.22** – Измерение сопротивления мембран контактным методом.

Таким образом, полученная разность не содержит электросопротивлений контактов мембрана – раствор – электрод. 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 дает возможность определить коэффициенты диффузии противоионов в ионообменном материале мембраны [13].

Важным фактором, определяющим комплекс эксплуатационных характеристик гетерогенных ионообменных мембран, представляющих собой композиционный материал, является их структура. Электропроводность композитных материалов зависит от природы фаз, составляющих систему, от их взаимного расположения. Импедансная спектроскопия является одним из эффективных методов определения структуры и электрохимических характеристик как композитного материала в целом, так и фаз входящих в его состав.

Метод спектроскопии электрохимического импеданса заключается в измерении в переменном электрическом поле частотных зависимостей действительной  $Z'$  и мнимой  $Z''$  компонент комплексного импеданса  $Z$ . График, представленный в координатах  $Z''(Z')$ , называется годографом или спектром импеданса.

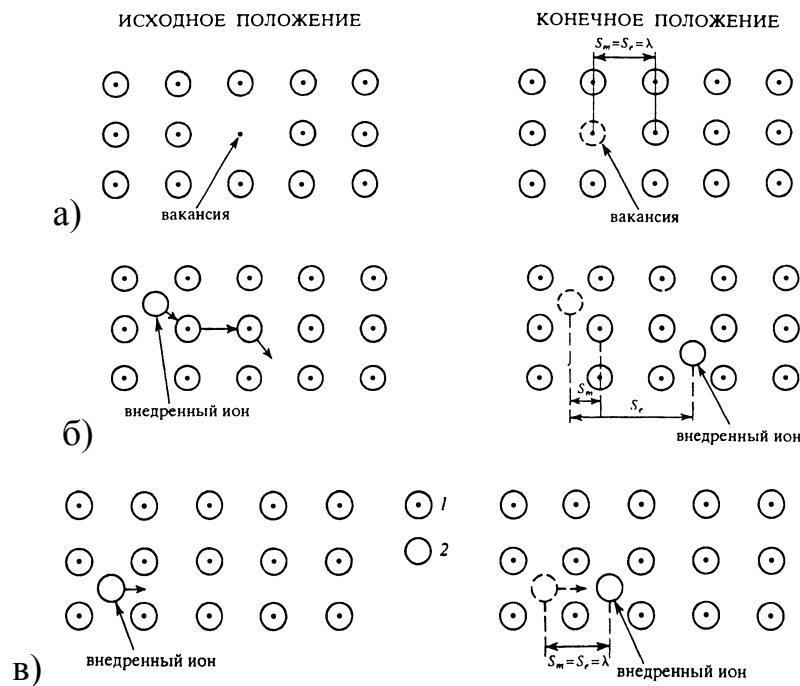
Метод импедансной спектроскопии был разработан для исследований электрохимических систем "металлический электрод - раствор" [64, 65]. Позднее тео-

рия импеданса была распространена для исследования твердых электролитов. Для таких систем хорошо сформированы модельные представления, существуют классические способы теоретического описания и физической интерпретации импедансного поведения изучаемых объектов [66]. Трудности применения спектроскопии импеданса в анализе ионообменных мембран связаны в первую очередь с неоднозначностью выбора метода для измерения их электропроводности. Для исследования процессов в биполярных мембранах метод частотного спектра импеданса впервые применен в работе [67, 68, 69], где дано подробное описание системы "мембрана-раствор". В работе Гнусина Н.П. [70] предложена упрощенная математическая модель импеданса монополярных мембран и экспериментально изучены спектры импеданса. Метод теоретического описания низкочастотных спектров импеданса монополярных мембран на основе уравнений Нернста-Планка предложен в работе [71]. Дальнейшее развитие этого метода в исследовании [72] позволяет проводить расчет толщины диффузионного пограничного слоя из низкочастотных спектров импеданса монополярных ионообменных мембран. В работе [73] выведено уравнение (при использовании уравнения Нернста-Планка), применение которого позволит теоретически описать эквивалентную схему импеданса при полном диапазоне частот. Похожие результаты получены и с использованием специального аппарата моделирования электрических сетей [74, 75]. В статье [76] применяется ртутно-контактный метод для измерения импеданса гомогенных катионообменных мембран Nafion в разных ионных формах и при различном влагосодержании в диапазоне частот переменного тока 100 кГц – 1 МГц.

### 1.5. Механизм переноса ионов в ионообменных мембранах

Выделяют три основных механизма переноса ионов в ионообменных мембранах: вакансионный, эстафетный, сольватационный [21].

При вакансионном механизме переход противоионов от одной фиксированной группы к другой происходит при условии, что около соседней группы не локализованы противоионы, т.е. группа вакантна (рис. 1.23, а).



**Рисунок 1.23** – Механизм переноса ионов: 1 – фиксированная группа; 2 – противоион;  $S_m$  и  $S_e$  – элементарное смещение массы и заряда соответственно (а – вакансионный механизм, б – эстафетный механизм, коллинеарный переход, в – сольватационный механизм).

При эстафетном механизме свободный ион выталкивает противоион, связанный с фиксированной группой. Вытолкнутый ион может стать как внедренным ионом, так и образовать эстафету, замещая очередной связанный ион. Если вытеснение последнего совпадает с направлением движения внедренного иона, то наблюдается коллинеарный переход (рис.1.23, б). При сольватационном меха-



низме наблюдается переход внедренного иона из одного окружения в другое, характеризующееся скачкообразным движением ионов и наличием потенциального барьера (рис.1.23, в). В том случае, если противоион, покинувший потенциальную яму, не может выйти за границу ионита, то наблюдается совместное протекание как вакансионного, так и сольватационного механизма.

Высота потенциальной ямы зависит от энергии электростатического взаимодействия ионов, химического взаимодействия противоиона, фиксированной группы и энергии, необходимой для раздвижения полимерной матрицы для прохода иона. В некоторых случаях переноса ионов высота барьера зависит от энергии образования ионных вакансий и внедренных противоионов. Ширина определяется длиной скачка иона, рассчитывается по формуле:

$$\lambda = \frac{a}{\sqrt[3]{Q}} \quad (1.17)$$

Предположение, что перенос ионов в мембранах можно описать как совокупность элементарных скачков через потенциальные ямы, дает возможность представить элементарный акт переноса заряда и массы в виде химической реакции. Данное предположение позволяет применить теорию абсолютных скоростей реакции для описания переноса частиц [77].

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Характеристика сточной воды

В работе исследовался модельный раствор нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/дм<sup>3</sup>, который был выбран исходя из анализа состава сточных вод производства азотсодержащих минеральных удобрений, а также реальная сточная вода этого производства. Характеристика сточной воды приведена в таблице 2.1[78].

**Таблица 2.1** – Характеристика сточной воды

| Показатель  | Значение |
|---|----------|
| Массовая концентрация:                              |          |
| Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>               | 0,90     |
| Mg <sup>2+</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>              | 0,20     |
| Na <sup>+</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>               | 0,10     |
| K <sup>+</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>                | 0,15     |
| Si <sup>2+</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>              | 0,08     |
| Fe <sup>2(3)+</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>           | 0,12     |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>  | 216,50   |
| Cl <sup>-</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>               | 3,20     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , мг/ дм <sup>3</sup> | 7,90     |
| F <sup>-</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>                | 75,50    |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/ дм <sup>3</sup>  | 372,00   |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/ дм <sup>3</sup> | 0,61     |
| Общее солесодержание, мг/ дм <sup>3</sup>           | 593,10   |
| Проводимость, мкСм/см                               | 1970,00  |
| pH  | 7,40     |

Основными компонентами сточной воды являются ионы аммония и нитрат-ионы. Наличие ионов кальция, магния, меди, железа опасно тем, что это может привести к образованию осадков малорастворимых гидроксидов на анионообменной мембране в секции концентрирования.

Предполагается, что перед подачей сточной воды в электродиализный аппарат для устранения мешающих компонентов будет проведена предварительная очистка, включающая две ступени фильтрации. На первой стадии происходит осветление и механическая очистка на фильтрах: при прохождении воды через фильтрующий слой она очищается от взвешенных веществ и оксидов железа. На второй стадии, для обеспечения более качественной фильтрации, вода подается на микрофильтрацию, в которой используются патронные фильтры, задерживающие взвешенные вещества размером более 5 мкм [78].

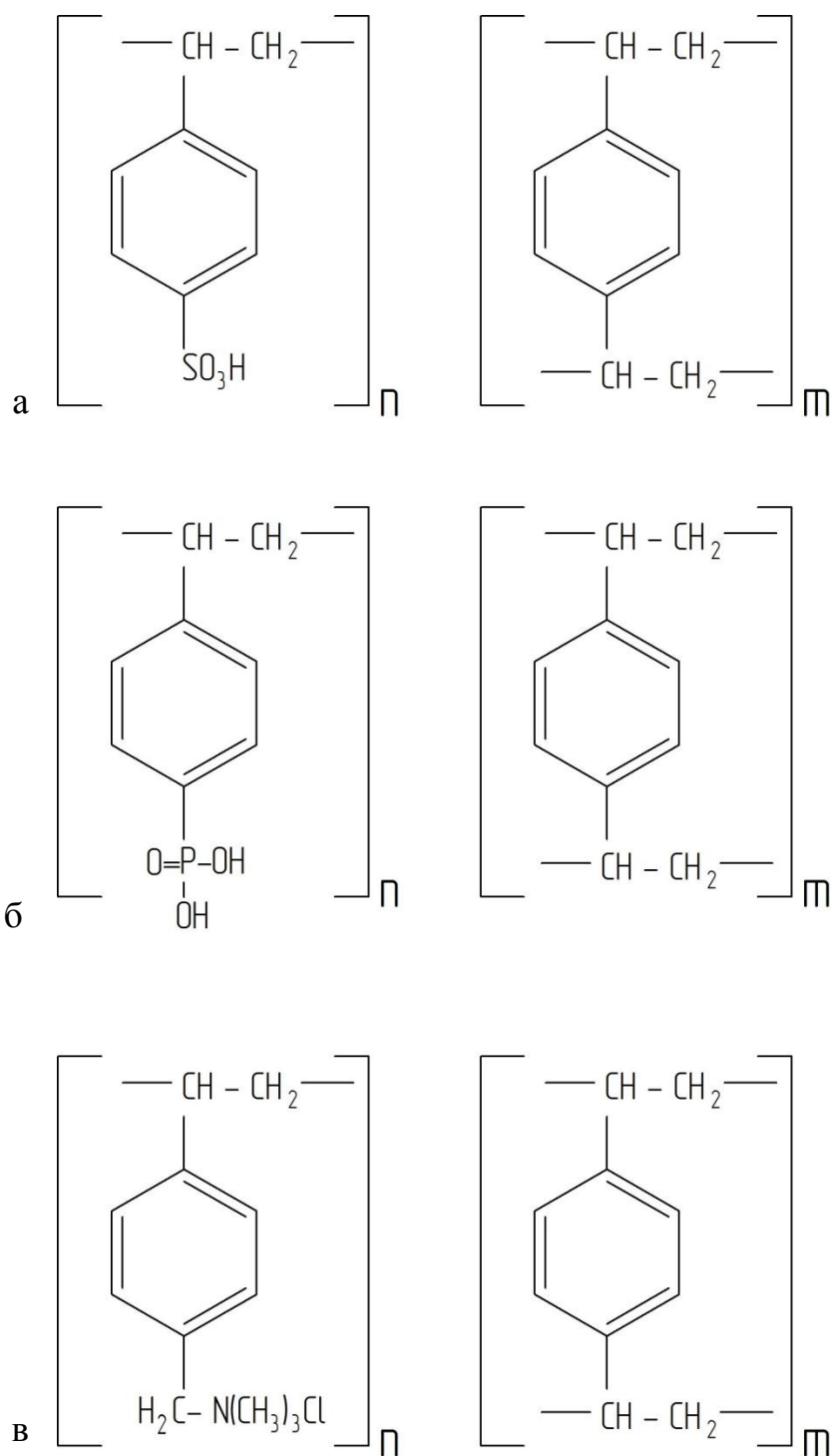
## 2.2. Ионообменные материалы

В данной работе исследовались гетерогенные мембраны МК-40, МК-41 и МА-41 (ООО «ИП Щекиноазот», Россия); RalexСМ(Н)-PP, RalexАМ(Н)-PP (АО «Мега», Чехия), основные характеристики которых (по данным предприятия – производителя) представлены в табл. 2.2. [79, 80].

**Таблица 2.2** – Характеристики гетерогенных мембран

| Показатель  | МК-40              | МК-41                           | МА-41   | Ralex<br>СМ(Н)-PP  | Ralex<br>АМ(Н)-PP                               |
|---|--------------------|---------------------------------|---|--------------------|---|
| Марка ионита  | КУ-2               | КФ-1                            | АВ-17   | -                  |   |
| Функциональные группы   | -SO <sub>3</sub> H | -PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | -SO <sub>3</sub> H | -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| Связующее   | полиэтилен         |                                 |   |                    |   |
| Армирующая ткань  | капрон             |                                 |   | полипропилен       |   |
| Полная обменная емкость,<br>ммоль/г наб. мемб.                      | 2,6±0,3            | 2,8±0,3                         | 2,0±0,2   | 2,2±0,2            | 1,8±0,2   |
| Влагосодержание W,<br>Г <sub>H2O</sub> /Г <sub>наб. мемб.</sub> , % | 40±5               | 35,49±5                         | 40±5  | <60                | <55   |
| Плотность,<br>г/см <sup>3</sup> наб. мемб.                          | 1,16±0,1           | 1,16±0,1                        | 1,16±0,1  | 1,25±0,2           | 1,21±0,2  |
| Числа переноса  | >0,8               | >0,8                            | >0,94   | >0,95              | >0,95   |

Структурные фрагменты исследуемых мембран представлены на рис. 2.1



**Рисунок 2.1** – Структурные фрагменты исследуемых мембран: а – МК-40, Ralex CM(H)-PP, б – МК-41, в – МА-41, RalexAM(H)-PP

Мембраны МК-40/МА-41 и RalexCM(H)-PP/ RalexAM(H)-PP имеют одинаковые ионогенные группы, но отличаются степенью измельчения ионита.

### 2.2.1. Подготовка мембран к работе

При изготовлении мембран часто используют некондиционные фракции ионитов с различной степенью чистоты [45, 80]. Этот и ряд других факторов, связанных с несовершенством технологии при изготовлении, приводят к тому, что образцы одних и тех же мембран разных партий могут отличаться свойствами, что в свою очередь скажется на воспроизводимости результатов и качестве экспериментов. Поэтому мембраны перед применением предварительно подготавливали по общепринятой методике: проводили отбор, химическую обработку, кондиционирование и перевод в стандартную форму [80].

Из сухих ненабухших листов ионитовых мембран вырезали образцы требуемого размера и формы, одинаковой толщины, однородные по виду и не содержащие какие-либо внешние дефекты. Измеряли основные геометрические параметры.

Перед началом исследований предварительно выдерживали гетерогенные мембраны в этиловом спирте (6 часов) для удаления остатков растворимых низкополярных органических веществ и поверхностно-активных веществ, участвующих в синтезе ионообменных материалов [42]. Так как эти компоненты, попадая в продукты переработки электродиализа, могут вызвать дополнительные загрязнения.

Одной из обязательных операций при проведении точных измерений и изучении физико-химических, электрохимических свойств мембран является кондиционирование - многократный попеременный перевод мембран из основной (кислотной) формы в солевую [58]. Для этого мембраны попеременно обрабатывали соляной кислотой и гидроксидом натрия, при этом происходил обмен ионами  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  и  $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{OH}^-$ . Таким образом, мембраны приобретали стабильные свойства.

## 2.2.2. Определение физико-химических характеристик ионообменных мембран

### *Определение влагосодержания мембран*

Влагосодержание мембран определили в соответствии с ГОСТ 17554-72 [81]. Избыток влаги с поверхности мембран удаляли фильтровальной бумагой, образцы взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, затем высушивали в эксикаторе до постоянной массы (осушитель  $\text{CaCl}_2$ ) при комнатной температуре. После этого образцы помещали в сухие, предварительно взвешенные бюксы и высушивали при температуре  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  (анионообменные мембраны) и  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  (катионообменные мембраны) до постоянной массы.

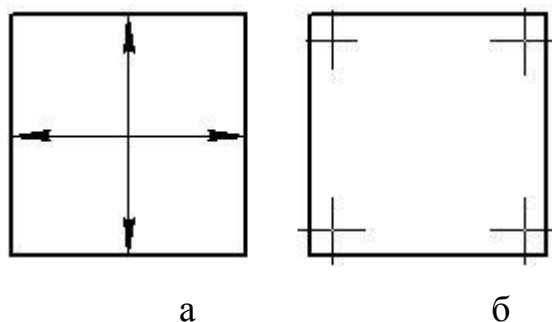
Количество влаги в набухших образцах рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\% \quad (2.1)$$

### *Определение степени набухания мембран*

Из листа мембраны вырезали образцы размером 40x40 мм (по 3 образца). Затем каждый образец измеряли микрометром посередине в двух взаимоперпендикулярных направлениях параллельно сторонам квадрата (рис. 2.2, а) [45]. Толщину образца находили микрометром с погрешностью не более 0,02 мм по углам и в середине (рис. 2.2, б). За результат принимали среднее арифметическое значение. Мембраны оставляли набухать на 6 часов при комнатной температуре, перемешивая каждый час. После набухания образцы вынимали, удаляли фильтровальной водой избыток влаги, затем измеряли линейные размеры и толщину.

После измерений образцы заливали дистиллированной водой.



**Рисунок 2.2** – Измерение линейных размеров образца мембраны по длине, ширине (а) и толщине (б)

Степень набухания мембран по длине ( $S_d$ ) и толщине ( $S_i$ ) вычисляли по формулам [63]:

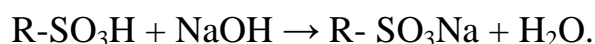
$$S_d = 100 \frac{d_N - d_o}{d_o} \quad (2.2)$$

$$S_i = 100 \frac{l_N - l_o}{l_o} \quad (2.3)$$

За результат измерений принимали среднее арифметическое трех параллельных определений.

### **Определение полной обменной емкости**

Полная обменная емкость мембран учитывает общее количество поглощенных противоионов и определяется суммой всех активных центров, вступающих в реакции ионного обмена. Определение полной обменной емкости мембран проводили по стандартной методике [82]. Образцы катионообменной мембраны в водородной форме заливали раствором NaOH с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup> ( $C_0$ ). В результате ионообменной реакции концентрация щелочи в растворе уменьшалась:



Через 24 часа катионообменные мембраны вынимали из растворов щелочи. Аликвоту равновесного раствора ( $C_p$ ) – 10,0 см<sup>3</sup> – титровали раствором,

соляной кислоты (0,1 моль/дм<sup>3</sup>), приготовленным из фиксанала, в присутствии индикатора метилового оранжевого.

По разнице исходной ( $C_0$ ) и равновесной ( $C_p$ ) концентрации щелочи, а также с учетом объема раствора ( $V$ ) и массы ( $m$ ) навески воздушно-сухого образца мембраны определяли концентрацию ионов, сорбированных мембраной.

$$q = \frac{(C_0 - C_p)V}{m} \quad (2.4)$$

Для определения полной обменной емкости анионообменной мембраны применяли раствор HCl с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. При контакте с анионообменником в гидроксильной форме концентрация кислоты уменьшалась, что после титрования равновесного раствора кислоты щелочью (0,1 моль/дм<sup>3</sup> NaOH) позволяло определить количество сорбированных противоионов и рассчитать емкость мембраны (формула 2.4).

Физико-химические характеристики ионообменных мембран полученные в работе представлены в таблице 2.3.

**Таблица 2.3** – Физико-химические характеристики ионообменных мембран

| Показатель                                       | МК-40         | МК-41         | МА-41         | Ralex<br>CM(H)-PP | Ralex<br>AM(H)-PP |
|--|---------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|
| Толщина в набухшем состоянии, 10 <sup>-3</sup> м | 0,41<br>±0,04 | 0,72<br>±0,07 | 0,61<br>±0,06 | 0,60<br>±0,06     | 0,60<br>±0,06     |
| Содержание влаги, %                              | 34 ± 1        | 35±1          | 36 ± 1        | 28±1              | 30±1              |
| Степень набухания мембран, %                     |               |               |               |                   |                   |
| -по длине  | 8±2           | 7 ± 2         | 8 ± 2         | 7±2               | 7±2               |
| -по толщине                                      | 30 ± 5        | 40 ± 5        | 30 ± 5        | 50±5              | 50±5              |

### ***Получение изотерм сорбции ионов***

Изотермы сорбции показывают зависимость между количеством поглощенного вещества единицей массы ионообменника и его содержанием в растворе [82]. Одним из способов получения изотерм сорбции является метод переменных концентраций [83], который и применялся в настоящей работе.



Сущность метода заключается в том, что ионообменный материал в соответствующей ионной форме помещают в колбы и приливают определенный объем раствора, содержащий обменивающийся ион в различных концентрациях. Объем раствора выбирается таким образом, чтобы содержание в нем сорбируемого вещества в несколько раз превышало полную обменную емкость мембраны. После установления в системе равновесия ионообменный материал отделяют от раствора и определяют в нем содержание поглощенных ионов по разности между концентрациями исходного и равновесного растворов или по десорбции поглощенных ионов. Концентрацию ионов аммония или нитрат-ионов мы находили методом прямой потенциометрии [84]. Содержание вещества в мембране ( $q$ ) определяли по формуле (2.4).

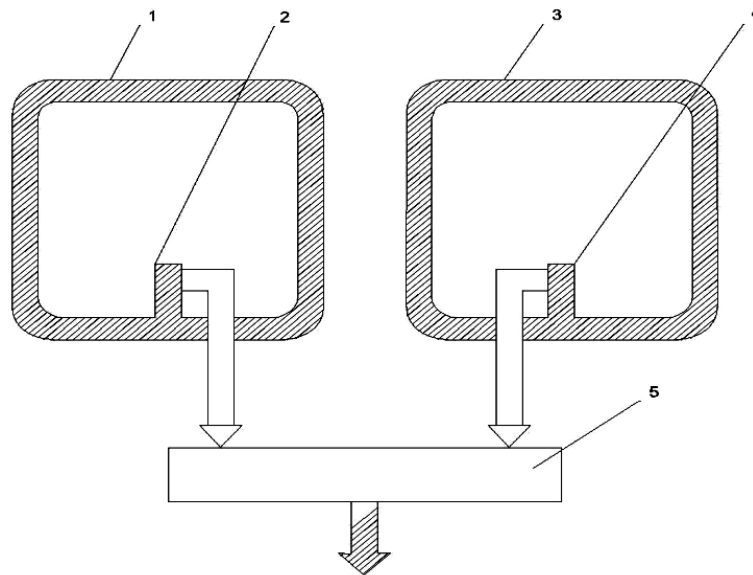
#### ***Исследование кинетики сорбции***

Для изучения кинетики сорбции применялся метод ограниченного объема [83], в котором навеска ионообменника (0,5 г) погружалась в раствор, содержащий поглощаемое вещество ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 0,012 моль/дм<sup>3</sup>). Эксперимент проводился при температуре  $25 \pm 2$  °С. Постоянное перемешивание приводило к мгновенному выравниванию концентрации в объеме раствора. Изменение концентрации ионов определяли методом прямой потенциометрии. Количество сорбированного вещества рассчитывали по формуле (2.4).

#### ***Определение теплового эффекта процесса сорбции ионов мембранами и гранулами из растворов нитрата аммония***

При сорбции ионов на ионообменниках необходимо учитывать совокупность взаимодействий различной природы, отражающихся на энергетических и структурных свойствах системы ион-вода-ионообменник. Для этого были определены тепловые эффекты сорбции катионов аммония ионообменными мембранами МК -40, МК-41, RalexCM(H)-PP и катионитом КУ-2-8; нитрат-анионов мембранами МА-41, RalexAM(H)-PP и анионитом АВ-17 из водных растворов.

Исследования проводили при 25 °С на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [85-87]. Микрокалориметр состоит из блока измерения, регистрирующего устройства и компьютера. В калориметре имеется система качания и переворачивания ячеек. На рис. 2.3 показана принципиальная схема дифференциального калориметра.



**Рисунок 2.3** – Схема дифференциального микрокалориметра: 1, 3 – калориметрические системы; 2, 4 – калориметрические ячейки для исследуемого образца и образца сравнения; 5 – устройство для сравнения тепловых потоков; светлые стрелки – тепловые потоки, выходящие из калориметрических систем, заштрихованная стрелка – дифференциальный тепловой поток.

В приборе симметрично смонтированы две одинаковые калориметрические системы в общей оболочке. Для такой системы начальное значение измеряемого результирующего теплового потока равно нулю. В одну калориметрическую ячейку помещается исследуемый образец, а в другую – образец сравнения. Рабочие ячейки окружены термоэлектрическими тепломерами. Тепломеры двух ячеек включены навстречу друг другу. Калориметрический сигнал, пропорциональный проходящему тепловому потоку, регистрируется измерительным устройством. Из градуировочного опыта определяется коэффициент пропорциональности – чувствительность ячеек микрокалори-

метра. Интегрирование калориметрического сигнала позволяет определить выделившееся количество теплоты за определенный промежуток времени.

Методика эксперимента заключалась в следующем. В калориметрический стакан наливали 50 см<sup>3</sup> раствора соли с помощью градуированной пипетки, а в лодочку, плавающую на поверхности, помещали навеску ионообменника (0,5 г) и 2 см<sup>3</sup> воды для его набухания. Ячейка сравнения, готовилась аналогично, только калориметрический стаканчик был пустой. Дифференциальная схема калориметра позволяет устранить влияние на измеряемый тепловой эффект помех, связанных с перемешиванием растворов при вращении ядра калориметра. Исследования проводили при температуре 298 К.

После термостатирования в течение 24 ч ионообменник и раствор соли смешивались с помощью вращающегося барабана, и калориметр регистрировал тепловые эффекты их взаимодействия. На экран компьютера выводились значения энергии ( $W$ ) процесса с учетом заданного времени. Погрешность калориметрических измерений не превышала 2 %.

Для калибровки микрокалориметра МИД-200 использовался принцип «калибровки по отклонению», который заключался в том, что в рабочую камеру калориметра вводилась постоянная тепловая мощность. При установленном тепловом режиме наблюдалось постоянное и устойчивое показание милливольтметра.

Определение чувствительности рабочей ячейки производили по формуле:

$$A = U_{\text{вых.}} - \frac{U_{01} - U_{02}}{2} \quad (2.5)$$

По результатам калориметрических измерений строили термокинетическую кривую  $W = f(t)$ . Энтальпия процесса рассчитывалась по формуле:

$$\Delta H = \frac{\sum W}{A \cdot v} \quad (2.6)$$

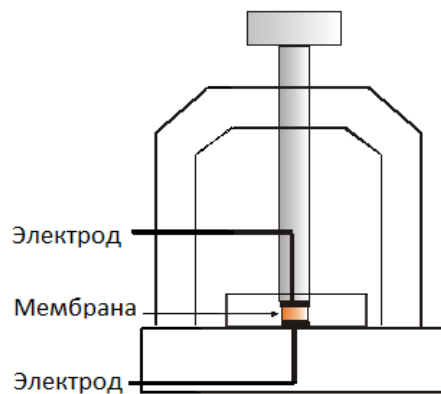
### 2.2.3. Контактно-разностный метод измерения импеданса ионообменных мембран

Для измерения электросопротивления мембран применялся контактно-разностный метод [13], который заключается в нахождении сопротивления образца без влияния границ электрод-мембрана по разности сопротивлений двух и одной мембран, измеренных контактным способом. 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:

$$k = \frac{l}{R \cdot A} \quad (2.7)$$

$$D = \Lambda \frac{RT}{zF^2} \quad (2.8)$$

Для определения доли гелевой и межгелевой фаз измеряли зависимость электропроводности ионообменных мембран. Измерение электропроводности мембран проводили в диапазоне концентраций раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,05-0,7 моль/дм<sup>3</sup> в ячейке, изображенной на рис. 2.4, которая подключалась к измерителю RLC E7-8, позволяющему работать при частоте переменного тока 1кГц.



**Рисунок 2.4** – Ячейка для измерения электросопротивления мембран контактно-разностным методом

Данная ячейка изготовлена в виде пресса с платиновыми электродами. Один из электродов неподвижно закреплен на основании ячейки, другой – на подвижном штоке. Для поддержания постоянной температуры в термостатируемый цилиндр, заполненный раствором, помещали стеклянный теплообменник, концы которого были соединены с ультратермостатом. Между электродами помещали сначала две мембраны, затем одну. По разнице сопротивлений двух и одной мембран находили истинное электросопротивление образца. Далее проводили расчеты в соответствии с формулами (2.7, 2.8).

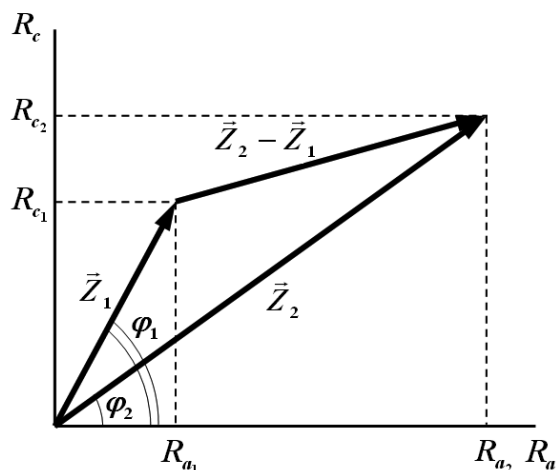
Импеданс мембраны измеряли контактно-разностным методом в ячейке, представленной на рис. 2.2., в стакан, где размещены электроды, заливали воду. Ячейку подключали к LCR-генератору НЮКИ-3535 (рис. 2.5). Измеряемый импеданс  $Z$  определяли в виде величин – модуля  $Z$  и фазового угла  $\varphi$  (оба значения отображаются на дисплее). Перед измерениями проводили калибровку прибора. Измерения проводили в диапазоне частот переменного тока 100 кГц - 20 МГц.



**Рисунок 2.5** – LCR-генератор НЮКИ-3535Я

Для оценки импеданса индивидуальной мембраны проводили векторное вычитание импедансов двух ( $Z_2$ ) и одной ( $Z_1$ ) мембран.

$$|\vec{Z}| = |\vec{Z}_2 - \vec{Z}_1| = \sqrt{(Z_2 \cos \varphi_2 - Z_1 \cos \varphi_1)^2 + (Z_2 \sin \varphi_2 - Z_1 \sin \varphi_1)^2} \quad (2.9)$$



**Рисунок 2.6** – Векторное вычитание импеданса

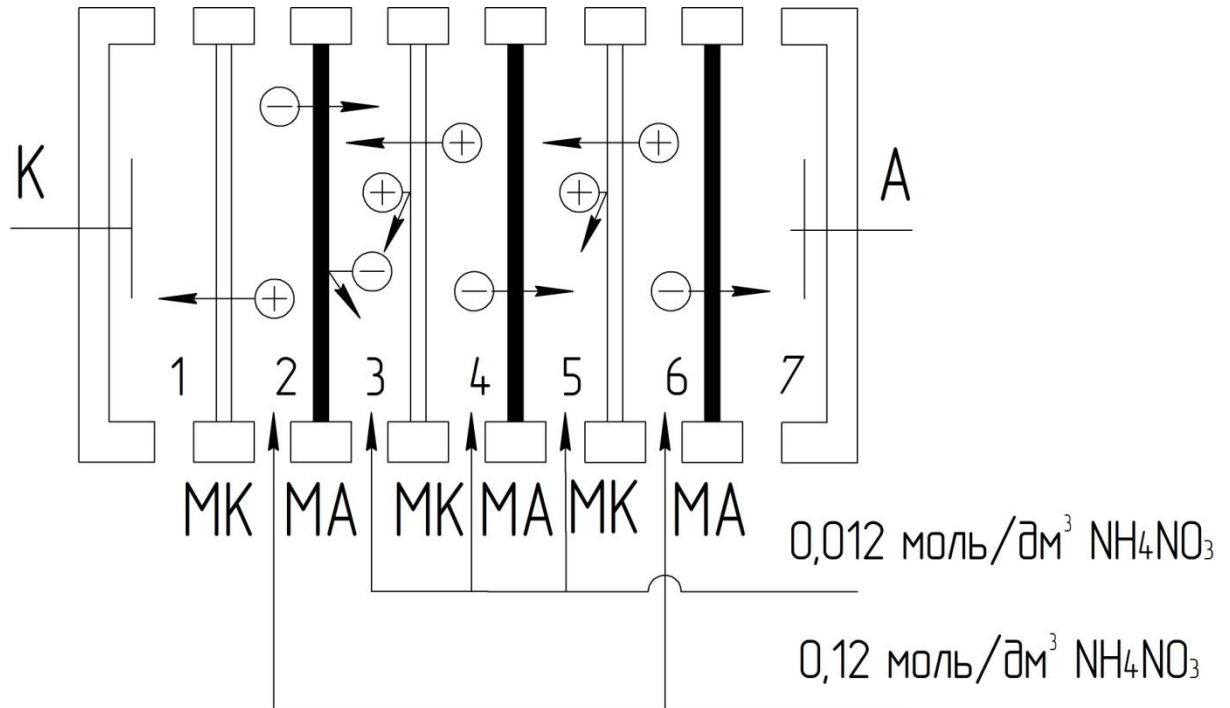
На рис. 2.6 показана процедура векторного вычитания, которая позволяет найти импеданс одной мембраны по разности импедансов двух и одной мембран.

#### 2.2.4 Метод избирательной поляризации ионообменных мембран при электродиализе

В работе для оценки интенсивности генерации ионов среды на межфазных границах мембраны и раствора секции обессоливания применялся метод избирательной поляризации ионообменных мембран. Это название было предложено в работах Шапошника В. А. [88]. Однако сама идея такой оценки поляризации мембран возникла гораздо раньше [89], аналогичный подход применяли Rosenberg и Tirrel [90], но авторы никак не называли этот метод. Позже идея подачи растворов разных концентраций в ближайшие секции обессоливания применялась в работах Исаева Н. И. и Шапошника В. А. для растворения осадков малорастворимых электролитов [91].

В нашей работе в секции обессоливания 2 и 6 подавался раствор с концентрацией  $0,12 \text{ моль/дм}^3$ , а в остальные секции –  $0,012 \text{ моль/дм}^3$  (рис. 2.7). Из-за разницы концентраций подаваемых растворов предельная плотность тока на мембранах, отделяющих секции 3 и 4, 4 и 5, достигалась при более низких плотностях тока, чем на мембранах, отделяющих секции 2 и 3, 5 и 6.

Водородные и гидроксильные ионы, возникающие на межфазной границе при превышении предельной плотности тока на мембранах секции 4, не были нейтрализованы мигрирующими им навстречу ионами, как в случае электродиализа с равными концентрациями электролита во всех секциях.



**Рисунок 2.7** – Электродиализатор с анионообменными (А) и катионообменными (С) мембранами. 1-7 – номера секций.

Для определения количества ионов среды, прошедших через ионообменные мембраны, анализировали растворы из секций 3, 5 на содержание ионов водорода, гидроксидов, ионов электролита. Полученные значения использовали для дальнейших расчетов потоков ионов (2.10) и чисел переноса (2.11):

$$J_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{\tau \cdot S} \quad (2.10)$$

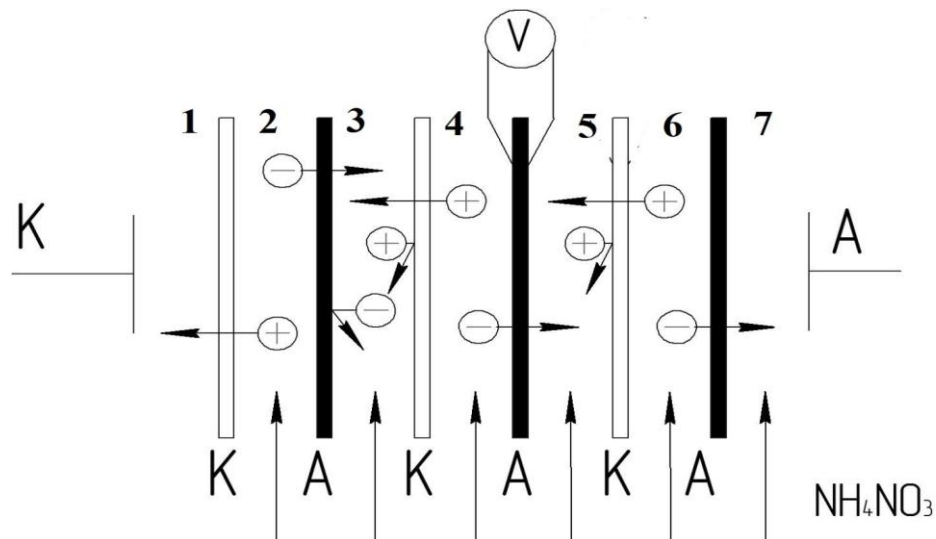
$$\bar{t}_i = \frac{z_i \cdot F \cdot J_i}{i} \quad (2.11)$$

### 2.2.5 Метод вольт – амперных характеристик

Проблема снижения концентрационной поляризации является одной из основных проблем электродиализа, влияющая на экономичность процесса и конструкцию электродиализатора. В данной работе были проведены исследования, посвященные изучению влияния различных факторов на концентрационную поляризацию гетерогенных ионообменных мембран при электродиализе азотсодержащих сточных вод. Параметром, характеризующим поляризацию мембран, является предельная плотность тока [92].

Существует несколько экспериментальных методов определения предельной плотности тока [93]. Нами был выбран наиболее распространенный – метод анализа вольт-амперных характеристик (ВАХ) мембраны.

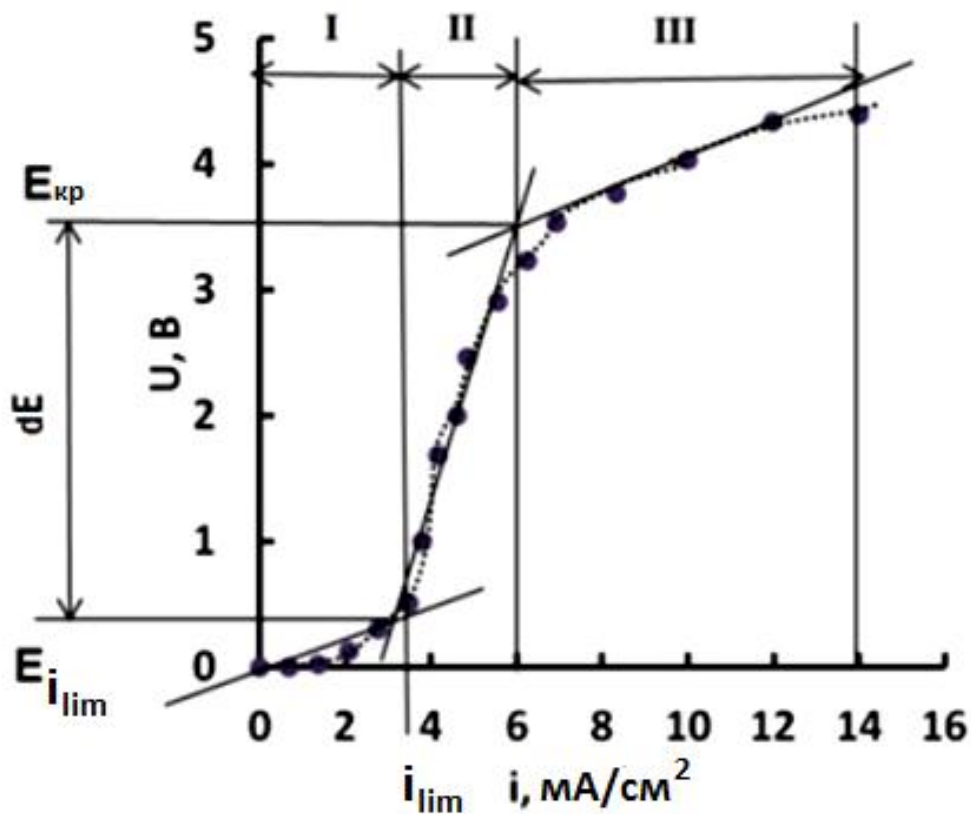
Для измерения напряжения на мембране в смежных секциях электродиализатора с обеих ее сторон устанавливали два хлоридсеребряных зонда, нерабочая поверхность которых изолировалась химически стойким лаком. Разность потенциалов измеряли вольтметром В7-22А. Для снятия вольт-амперной характеристики постепенно увеличивали силу тока и измеряли напряжение в цепи (рис. 2.8).



**Рисунок 2.8** – Схема экспериментальной установки. К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана



По полученным показателям строились графики зависимости  $U=f(i)$ . На рис. 2.9 представлен характерный вид кривой с тремя участками, различающимися наклоном к оси плотности тока: линейный участок омического сопротивления (I), участок, переходящий в вертикальное плато – плато предельного тока (II); участок (III), характеризующийся появлением в растворе дополнительных переносчиков тока - ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , образованных в результате гетеролитической реакции диссоциации воды [94].



**Рисунок 2.9** – Вольт-амперная характеристика

Предельная плотность тока определялась графически по точке перегиба зависимости  $U=f(i)$  (между I и II участками). Анализировались следующие параметры ВАХ: величина предельной плотности тока ( $i_{лим}$ ); потенциалы, соответствующие наступлению предельного ( $E_{пр}$ ) и сверхпредельного ( $E_{кр}$ ) состояния; протяженность плато предельного тока ( $\Delta E$ ).

### 2.3. Методы компонентного анализа растворов

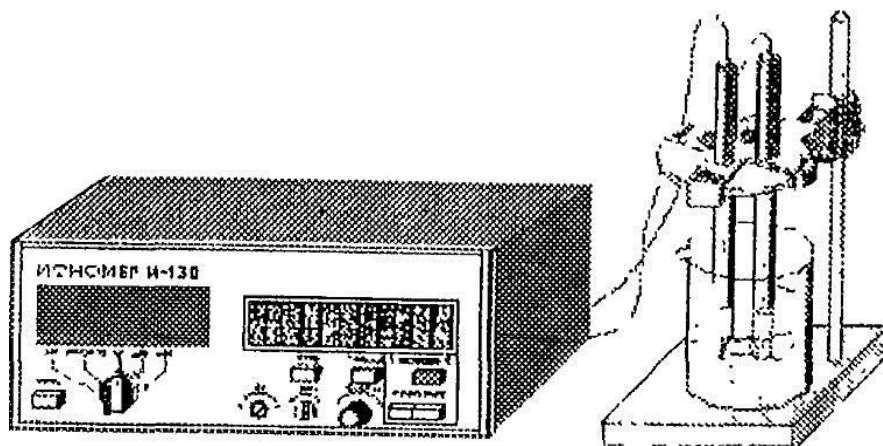
Для измерения концентрации ионов аммония, калия, водорода и нитрат-ионов в растворе применялся потенциометрический метод. Зависимость потенциала электрода от активности ионов и концентрации веществ описывается уравнением Нернста (2.8) [95, 96]:

$$E = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}} \quad (2.12)$$

При  $T = 298,15$  К уравнение (2.10) превращается в следующую зависимость:

$$E = E_{Ox/Red}^o + \frac{0,059}{n} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E_{Ox/Red}^o + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}, \quad (2.13)$$

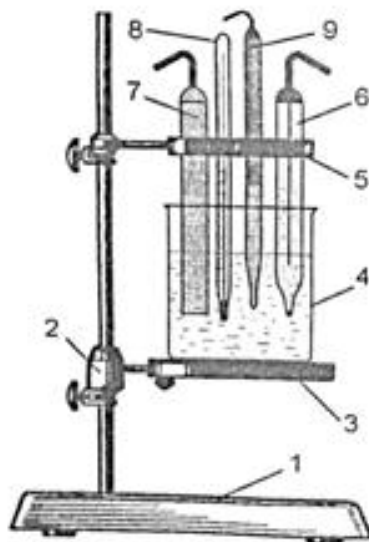
Для измерения рН растворов, а также содержания нитрат-ионов и ионов аммония использовали иономер универсальный И -130. Общий вид установки для прямой потенциометрии представлен на рис.2.10.



**Рисунок 2.10** – Установка для прямой потенциометрии

Установка состоит из иономера И-130 и электрохимической ячейки, закрепленной на штативе (рис.2.10).

В зависимости от вида измерений подбирали необходимые электроды и собирали установку как показано на рис. 2.11



**Рисунок 2.11 – Электрохимическая ячейка:** 1 – штатив, 2 – кронштейн (поворачивается вокруг вертикальной оси), 3 – столик, 4 – стакан, 5 – держатель, 6 – электрод сравнения, 7 – индикаторный электрод. В держателе 5 может быть закреплен или термометр 8, или датчик термокомпенсатора 9.

Перед использованием электроды промывали дистиллированной водой, остатки воды удаляли фильтровальной бумагой. Исследуемый раствор наливали в стакан 4.

В электрохимической ячейке для потенциометрических измерений использовали два вида электродов: индикаторный электрод, потенциал которого меняется в зависимости от концентрации определяемого вещества в анализируемом растворе, и электрод сравнения, потенциал которого остается постоянным. В качестве электрода сравнения использовался хлорид - серебряный.

### **Определение концентрации $\text{NO}_3^-$ - ионов**

Определение нитрат – ионов основано на измерении ЭДС элемента, состоящего из электрода сравнения с дальнейшим расчетом концентрации  $\text{NO}_3^-$  в растворе.

Активным компонентом нитрат-селективного электрода является раствор нитрата трис (4,7 – дифенил – 1,10- фенантролината) никеля (II) в n –

нитроцимоле. При погружении электрода в раствор на границе раздела фаз «мембрана – раствор» возникает разность потенциалов, пропорциональная величине активности нитрат ионов [97].

Потенциал электрода связан с активностью нитрат-ионов в растворе уравнением Нернста в следующем виде:

$$E = E^{\circ} + S \cdot \lg a_{NO_3^-} \quad (2.14)$$

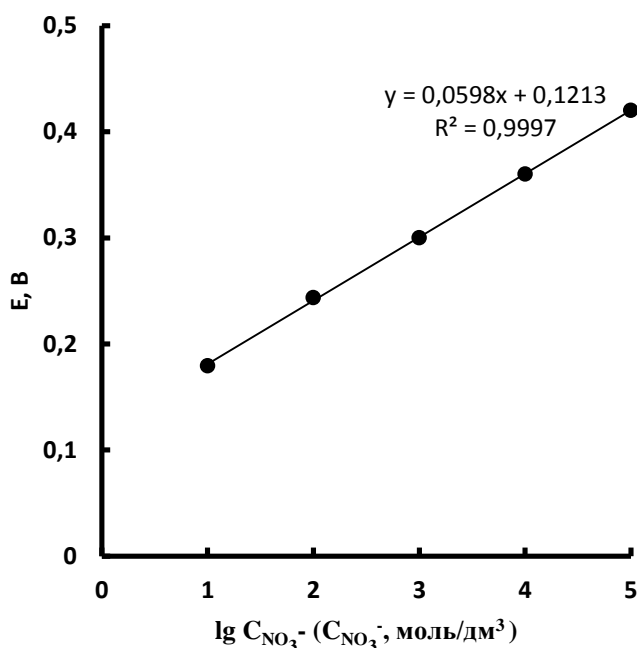
Величина активности связана с концентрацией ионов в анализируемом растворе через коэффициент активности, который зависит от ионной силы раствора. При поддержании одинаковой ионной силы в стандартных и анализируемых растворах  $E$  пропорционален отрицательному логарифму концентрации ионов в растворе.

Анализируемые растворы не должны содержать органических соединений, способных загрязнить и растворить активную фазу электрода.

#### *Построение градуировочного графика [97]*

Для приготовления стандартных растворов навеску нитрата калия массой 10,22 г количественно переносили в колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, растворяли и доводили дистиллированной водой до метки. Далее методом последовательного разбавления в колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup> готовили серию стандартных растворов с концентрациями 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> моль/ дм<sup>3</sup>. Каждый последующий раствор готовили разбавлением предыдущего.

Анализ стандартных растворов начинали с более разбавленного раствора. В электрохимическую ячейку последовательно помещали стандартные растворы и измеряли ЭДС цепи. Показания снимали после достижения устойчивого значения потенциала нитрат – селективного электрода. По полученным данным строили градуировочный график в координатах  $E = f(-\lg C_{NO_3^-})$ .



**Рисунок 2.12** – Градуировочный график для определения концентрации ионов  $\text{NO}_3^-$

По градуировочному графику находили  $-\lg C_{\text{NO}_3^-}$  и рассчитывали концентрации ионов.

### Определение концентрации $\text{NH}_4^+$ -ионов

Определение концентрации ионов аммония основано на измерении ЭДС элемента, состоящего из аммоний-селективного электрода и электрода сравнения. Ионочувствительная мембрана электрода изготовлена из поливинилхлоридной пленки с электродоактивным компонентом. При погружении электрода в раствор происходит обмен ионами между раствором и поверхностью ионочувствительной мембраны, в результате чего возникает разность потенциалов, величина которой пропорциональна отрицательному логарифму концентрации иона аммония в анализируемом растворе.

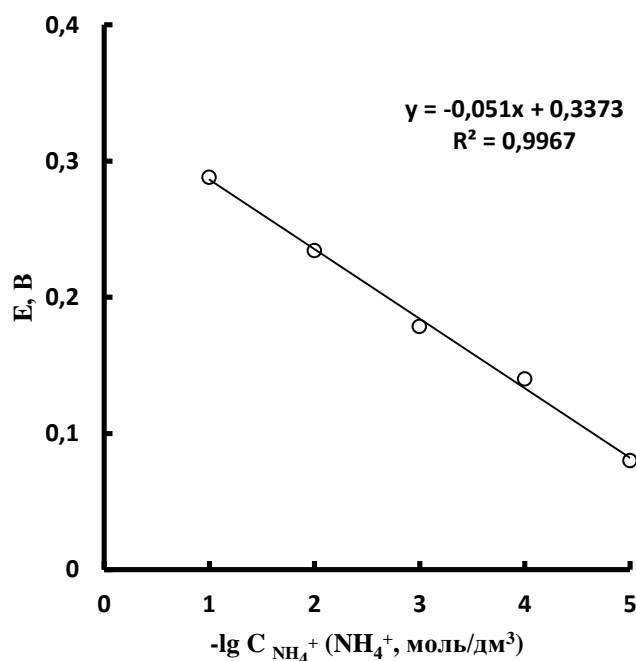
Потенциал электрода связан с активностью нитрат-ионов в растворе уравнением Нернста в следующем виде:

$$E = E^o + S \cdot \lg a_{\text{NH}_4^+} \quad (2.15)$$

*Построение градуировочного графика [98]*

Точную навеску хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), необходимую для приготовления  $1 \text{ дм}^3$  с концентрацией раствора  $0,1 \text{ моль/ дм}^3$ , взвешивали на аналитических весах, растворяли и доводили дистиллированной водой до метки. Методом последовательного разбавления готовили серию растворов с концентрацией  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5} \text{ моль/ дм}^3$  в колбах вместимостью на  $100 \text{ см}^3$ .

Измерения в электрохимической ячейке проводили аналогично измерениям нитрат-ионов. По результатам измерений строили калибровочный график в координатах  $E = f(-\lg C_{\text{NH}_4^+})$ .



**Рисунок 2.13** – Градуировочный график для определения концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$

Для определения концентрации ионов аммония в анализируемых растворах измеряли потенциал электрода и проводили его перерасчет по градуировочному графику в концентрацию ионов  $\text{NH}_4^+$ .

## Определение концентрации $K^+$ - ионов

Ионочувствительная мембрана калий-селективного электрода состоит из поливинилхлоридной пленки с электродоактивным веществом. При погружении электрода в раствор на границе раздела фаз «мембрана – раствор» возникает разность потенциалов, пропорциональная величине активности ионов калия.

Потенциал электрода связан с активностью ионов калия в растворе уравнением Нернста в следующем виде:

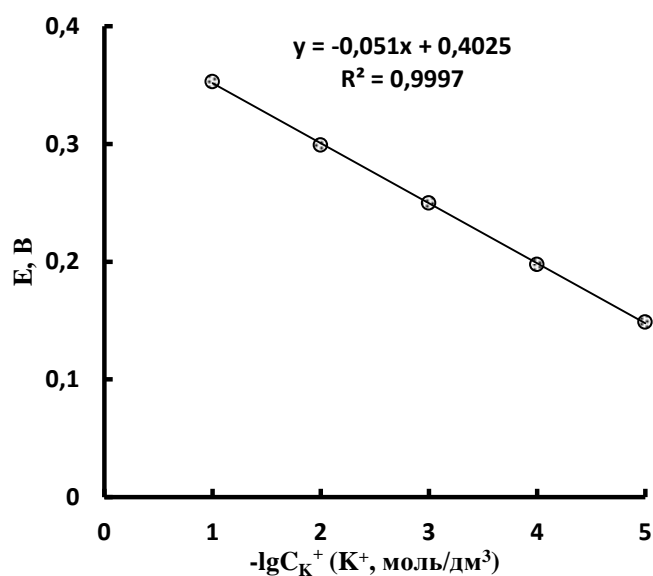
$$E = E^0 + S \cdot \lg a_{K^+} \quad (2.16)$$

Для приготовления раствора хлорида калия (KCl) с концентрацией  $10^{-1}$  моль/дм<sup>3</sup> необходимо взять навеску массой 7,4 г, растворить в дистиллированной воде и довести объем до 1 дм<sup>3</sup>.

### Построение градуировочного графика [99]

Калибровочные растворы с концентрацией  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> готовяли методом последовательного разбавления.

По результатам измерений строили калибровочный график в координатах  $E = f(-\lg C_{K^+})$ .



**Рисунок 2.14** – Градуировочный график для определения концентрации ионов  $K^+$

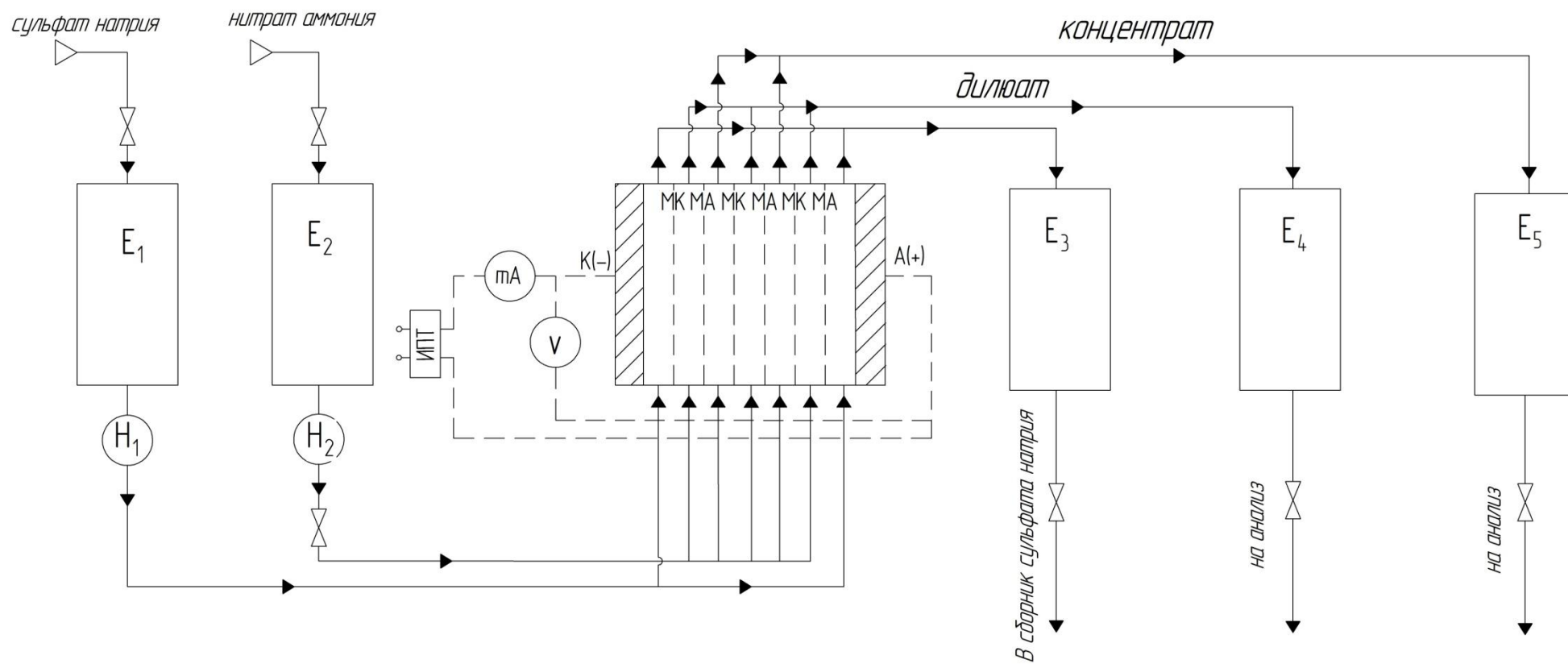
Для определения концентрации ионов калия в анализируемых растворах измеряли потенциал электрода и проводили его перерасчет по градуировочному графику в концентрацию ионов  $K^+$ .

## 2.4. Материальная база эксперимента

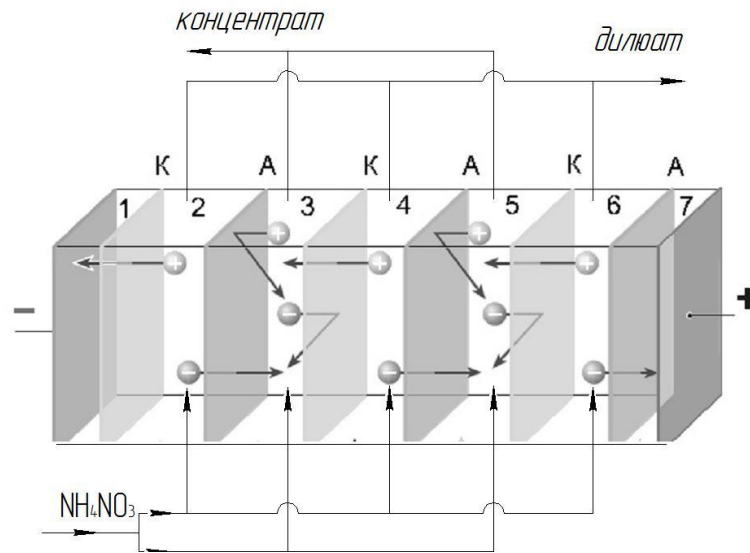
Принципиальная схема лабораторной установки для проведения процесса электродиализа модельного раствора представлена на рис. 2.15. В качестве модельного раствора использовали раствор нитрата аммония с концентрацией  $0,012 \text{ моль/дм}^3$ , поступающий в рабочие камеры электродиализатора из бака E2 со скоростью  $0,45 \text{ см/с}$  (скорости подачи раствора в секции концентрирования и обессоливания были одинаковыми). Из емкости E1 в электродные секции аппарата подавался раствор сульфата натрия, концентрация которого составляла  $0,01 \text{ моль/дм}^3$ . Растворы в электродные и рабочие камеры подавались снизу вверх перистальтическими насосами – дозаторами (Н1, Н2) марки МДП-200. Гальваностатический режим электродиализа обеспечивался источником постоянного тока (ИПТ) АКПП-1137-200-1, величина тока контролировалась миллиамперметром (mA). Напряжение измерялось вольтметром (V). Отработанный раствор из приэлектродных секций стекал в бак E3. Полученные в результате электродиализа дилуат и концентрат поступали в емкости E4 и E5 соответственно.

Эксперимент проводили в семисекционном аппарате, состоящем из чередующихся катионо- и анионообменных мембран. Были рассмотрены три типа мембранных пар: МК-40/МА-41; МК-41/МА-41; Ralex CM(H)-PP / Ralex AM(H)-PP. В секции 2-6 подавался исследуемый раствор (рис. 2.16).





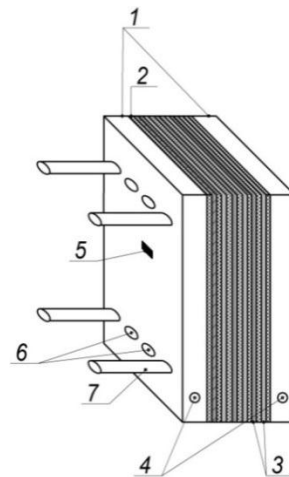
**Рисунок 2.15** – Принципиальная схема электролиза для концентрирования и обессоливания растворов



**Рисунок 2.16** – Семисекционный электродиализатор

Принцип работы аппарата основан на том, что под действием электрического тока ионы аммония мигрировали к катоду через катионообменную мембрану. Дальнейшее их движение было ограничено анионообменной мембраной. Аналогичный процесс происходил с нитрат - анионами. Таким образом, при наложении разности потенциалов формировались секции обессоливания (2, 4, 6) и концентрирования (3, 5).

На рис.2.17 представлен электродиализатор в сборе. Аппарат выполнен в виде фильтр-пресса.



**Рисунок 2.17** – Электродиализатор в сборе: 1 – прижимные плиты, 2 – прокладки, 3 – ионообменные мембраны, 4 – отверстия для входа и выхода приэлектродного раствора, 5 – электроды, 6 – отверстия для входа и выхода основного раствора, 7 – шпильки стальные

Электроды (5) и мембраны (3) образуют камерное пространство электролизатора. Для регулирования межмембранного расстояния ( $l=1\text{мм}$ ) и направления потока жидкости, между ними расположены прокладки (2), изготовленные из полиэтилена. Катод и анод изготовлены из платины. Пакет мембран и прокладок стягивается с помощью стальных шпилек прижимными (7) плитами (1), изготовленными из оргстекла и укрепленными стальными пластинами. Рабочая площадь мембраны составляла  $14,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ .

Электролиз азотсодержащей сточной воды (состав представлен в таблице 2.1) проводили в электролизном аппарате типа фильтр-пресс (рис.2.17), однако с другими геометрическими характеристиками (рабочая площадь мембран составляла  $67,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ ). Процесс проводили в непрерывном режиме. Сточную воду подавали в многокамерный электролизатор снизу вверх. Линейная скорость подачи раствора в секции обессоливания в 10 раз превышала скорость подачи раствора в секции концентрирования.

При низких значениях плотности тока условия проведения эксперимента обеспечивали ламинарный гидродинамический режим. Массоперенос в канале обессоливания ячейки в таких условиях может быть описан конвективно-диффузионной моделью [19], которая позволяет рассчитывать значения предельного тока для мембранной системы в отсутствие эффектов концентрационной поляризации по формуле:

$$i_{lim} = 1,47 \frac{FD_i C_0}{h(t_i - t_i)} \left( \frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3}, \quad (2.17)$$

При проведении эксперимента измерялись и контролировались «первичные» характеристики: рН раствора на входе и выходе из секций обессоливания и концентрирования, сила тока, напряжение на мембране и аппарате, а также скорость потока раствора по всем секциям (табл. 2.4). Отбор проб для определения концентрации ионов в концентрате и дилуате и рН раствора производился через определенные промежутки времени.

**Таблица 2.4** – Параметры проведения эксперимента

| Измеряемые и контролируемые             |                  | Рассчитываемые   |                                     |
|---|------------------|--|-------------------------------------|
| Время, с                                | t                | Концентрация в секции обессоливания и концентрирования, моль/л | C <sub>об.</sub><br>C <sub>к.</sub> |
| Сила тока, А                            | I                | Поток ионов, моль м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup>              | j                                   |
| Напряжение на аппарате, В               | U <sub>1</sub>   | Производительность, моль м <sup>-2</sup> ч                     | P                                   |
| Объем пробы, м <sup>3</sup>             | V                | Степень обессоливания, %                                       | F <sub>об.</sub>                    |
| Площадь мембраны, м <sup>2</sup>        | S,               | Степень концентрирования, %                                    | F <sub>к.</sub>                     |
| Начальная концентрация раствора, моль/л | C <sub>0</sub>   | Затраты электроэнергии, кВт·ч/кг                               | W                                   |
| Водородный показатель                   | pH               |  |                                     |
| Напряжение на мембране, В               | U <sub>1</sub> , |  |                                     |

Полученные значения позволили определить потоки ионов, которые представляют собой количество вещества, прошедшее через единицу поверхности мембраны в единицу времени, рассчитанные по формуле (2.10). Критерии эффективности процесса обработки раствора нитрата аммония методом электродиализа – производительность, энергозатраты, степень обессоливания – определяли по формулам (2.18 – 2.20), представленным в таблице 2.5.

**Таблица 2.5** – Формулы для расчета основных параметров процесса

| Параметр                                     | Формула для расчета                                  |
|--|--|
| Производительность, моль/(м <sup>2</sup> ·ч) | $P = \frac{\Delta n}{(S \cdot t)} \quad (2.18)$      |
| Степень обессоливания, %                     | $F_{об.} = \frac{(C_0 - C_{об.})}{C_0} \quad (2.19)$ |
| Затраты электроэнергии, кВт·ч/кг             | $W = \frac{I \cdot U \cdot t}{m} \quad (2.20)$       |

## 2.5. Статистическая обработка результатов измерения

Для статистической обработки результатов исследований применялись следующие метрологические параметры: среднее значение единичных отклонений ( $\bar{x}$ ), среднеквадратичное отклонение ( $S_n$ ), дисперсия ( $\sigma^2$ ), доверительный интервал ( $\Delta x$ ) [100, 101].

Среднее значение единичных отклонений определяется по уравнению:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.21)$$

Среднее квадратичное отклонение и дисперсия являются мерой воспроизводимости. Воспроизводимость – это качество единичных измерений ( $x_i$ ), показывающее близость результатов измерений друг к другу, полученных на идентичных объектах испытаний в различных условиях (в различных лабораториях, в различное время, разными методами, с использованием различного оборудования).

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2.22)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \quad (2.23)$$

Доверительный интервал показывает правильность измерений, т.е. качество измерений, при котором систематическая погрешность близка к нулю.

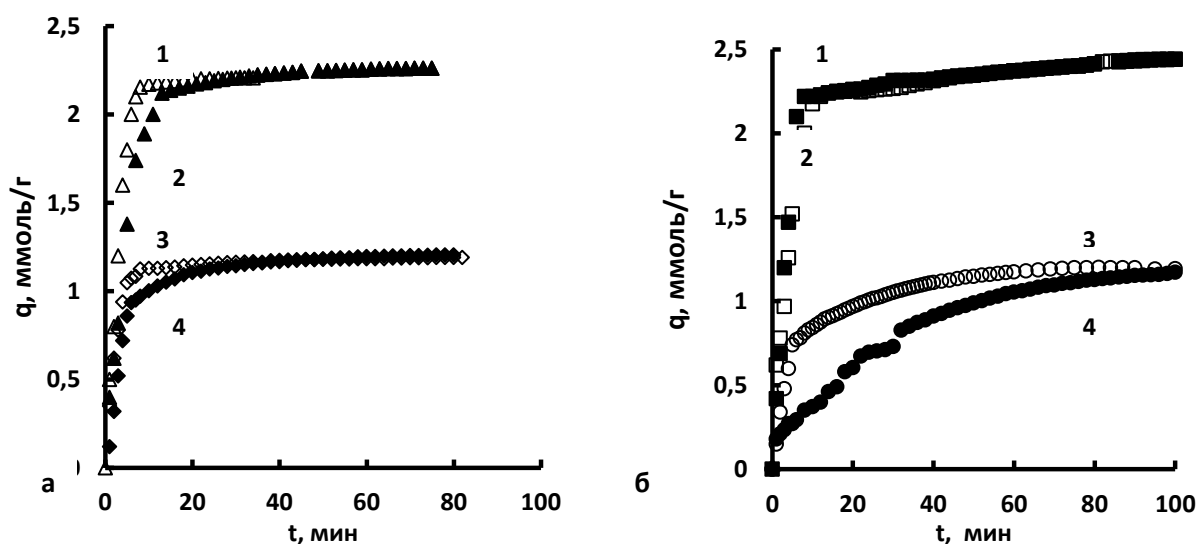
$$\Delta x = \frac{\pm t_{p,f} \cdot S_n}{\sqrt{n}} \quad (2.24)$$

## Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

### 3.1. Сорбция ионов гетерогенными ионообменными мембранами из растворов нитрата аммония

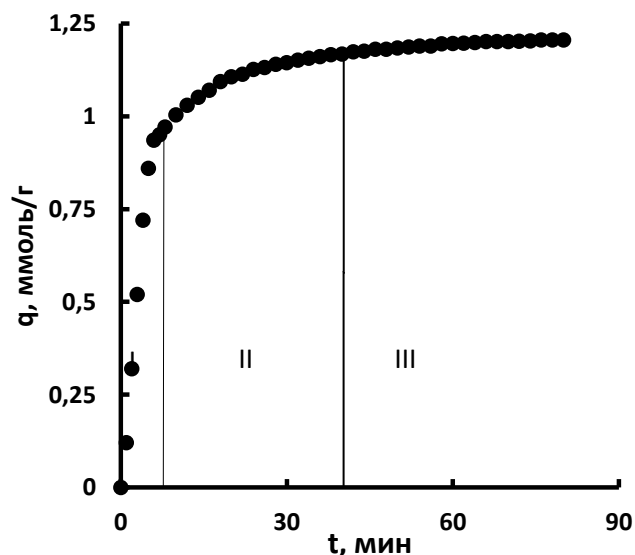
#### 3.1.1 Исследование кинетики сорбции

Обменная емкость, которая показывает поглотительную способность мембран и определяется количеством ионов, сорбированных единицей объема или массы образца, относится к числу основных характеристик ионообменных материалов. Сорбцию нитрата аммония изучали в статических условиях мембранами МА-41 в  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  – формах, Ralex АМН-РР в  $\text{OH}^-$  – форме; МК-40 в  $\text{H}^+$  – и  $\text{Na}^+$  – формах, мембранами Ralex СМН-РР и МК-41 в  $\text{H}^+$  – форме, а также ионитами АВ-17 и КУ-2-8 в  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  – формах соответственно. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  представлены на рис.3.1.



**Рисунок 3.1** – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией  $0,012 \text{ моль/дм}^3$ : а-катионитами КУ-2-8 в  $\text{H}^+$  – форме (1) и  $\text{Na}^+$  – форме (2), мембранами МК-40 в  $\text{Na}^+$  – форме (3) и  $\text{H}^+$ -форме (4); б – анионитами АВ-17 в  $\text{SO}_4^{2-}$  – форме (1) и  $\text{OH}^-$  – форме (2), мембранами МА-41 в  $\text{SO}_4^{2-}$  – форме (3) и  $\text{OH}^-$  – форме (4)

Форма зависимостей  $q - t$  имеет вид кривых насыщения, которые можно разбить на три участка (рис. 3.2). В начале ионного обмена зона химической реакции находится вблизи поверхности мембраны (прямолинейная область I). Это объясняется тем, что преодолев пограничный слой и перейдя через границу раздела фаз в мембрану, ионам аммония не нужно диффундировать далеко вглубь мембраны к ионообменным функциональным группам, т.к. на поверхности раздела фаз находится много свободных функциональных групп. Со временем, по мере фронтального продвижения зоны реакции вглубь мембраны, процесс поглощения ионов замедляется (область II). Дальнейшее поглощение ионов аммония мембраной прекращается (область III), даже, несмотря на то, что полная обменная емкость еще не достигнута. При данных условиях ионного обмена ионы аммония не могут проникать к свободным функциональным группам в объеме мембраны, а все доступные группы заняты. Наступает равновесие между процессом диффузии ионов вглубь мембраны и процессом перемещения этих ионов из мембраны.



**Рисунок 3.2** – Кинетика поглощения ионов мембраной

Представленные на рис. 3.1. зависимости позволяют сделать вывод, что исходная форма ионообменника не влияет на максимальную величину сорбции, однако на начальных этапах (область I) различается скорость сорбции:

наблюдается сокращение времени сорбции анионообменниками в  $\text{SO}_4^{2-}$  - форме по сравнению с  $\text{OH}^-$ , и катионообменниками в  $\text{H}^+$  по сравнению с  $\text{Na}^+$ . Также кинетические кривые показали, что при сорбции  $\text{NH}_4^+$  – ионов катионообменниками (КУ-2-8 и МК-40) максимальная сорбционная емкость по ионам аммония достигается через 20 минут. Величина сорбционной емкости для КУ 2-8 составляет 2,26 ммоль/г, для МК-40 – 1,20 ммоль/г. Результаты по определению аналогичных характеристик для всех исследуемых образцов приведены в таблице 3.1. Для мембран обменная емкость почти в два раза меньше, чем для ионитов, на основе которых они изготовлены. Это объясняется тем, что в гетерогенных мембранах кроме самого ионита присутствуют полиэтилен и армирующая ткань, которые не участвуют в процессе ионного обмена, таким образом, количество ионогенных групп, находящихся в единице массы мембраны меньше, чем в единице массы ионита.

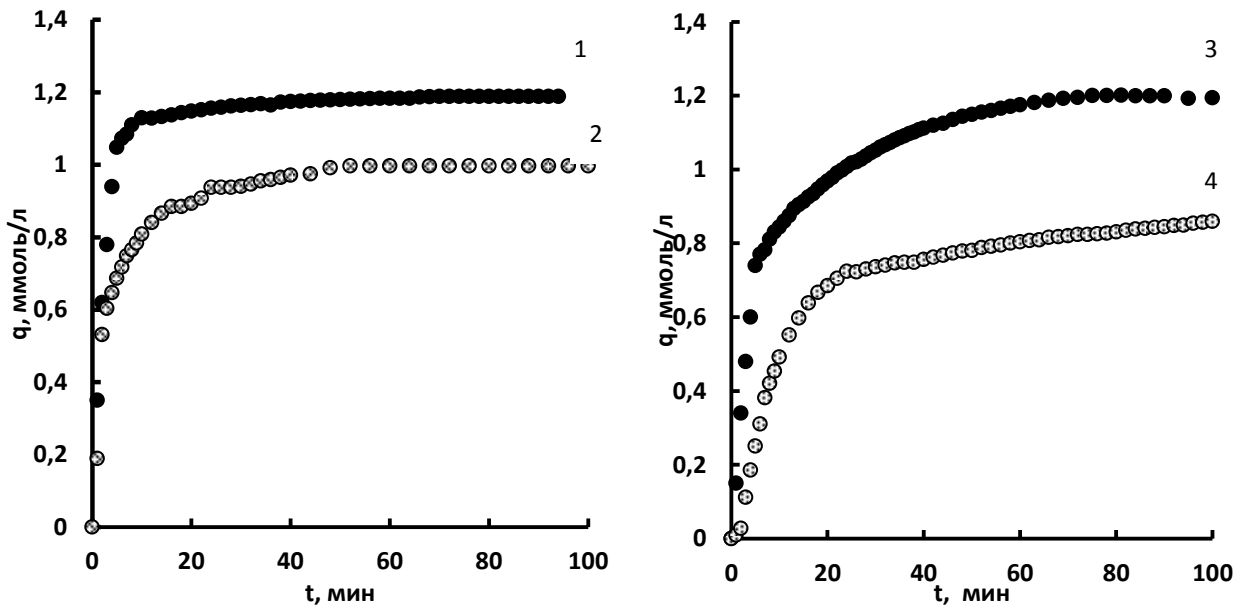
**Таблица 3.1** – Сорбция  $\text{NH}_4^+$  - и  $\text{NO}_3^-$  - ионов ионообменными мембранами и гранулами

| Исследуемый ионообменник | Исходная форма образца | Время выхода кинетической кривой сорбции на плато (время насыщения), мин | Максимальная величина сорбции, ммоль/г (q) |
|--------------------------|------------------------|--|--|
| КУ-2-8                   | $\text{H}^+$           | 7,0±0,52   | 2,26 ±0,16                                 |
|                          | $\text{Na}^+$          | 13,0±0,97  | 2,26±0,16                                  |
| МК - 40                  | $\text{H}^+$           | 7,0±0,52   | 1,19±0,08                                  |
|                          | $\text{Na}^+$          | 18,0±1,32  | 1,20±0,90                                  |
| АВ-17                    | $\text{SO}_4^{2-}$     | 6,0±0,45   | 2,44±0,15                                  |
|                          | $\text{OH}^-$          | 11,0±0,86  | 2,44±0,15                                  |
| МА - 41                  | $\text{SO}_4^{2-}$     | 60±4,70  | 1,20±0,90                                  |
|                          | $\text{OH}^-$          | 80±5,33  | 1,19±0,08                                  |

На рисунке 3.3 представлены кинетические кривые сорбции  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  ионов из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 0,012 моль /дм<sup>3</sup> мембранами RalexСМ(Н)-РР) и RalexАМ(Н)-РР) в сравнении с МК-40 и МА-41. Чешские образцы характеризуются более низкой максимальной обменной емкостью, чем мембраны Российского производства. Это объясняется изначально меньшей обменной емкостью мембран этого типа (табл.3.2), по причине более высокого влагосодержания мембран. Времена достижения предельной



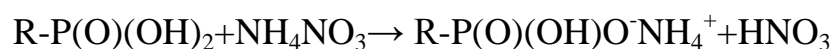
обменной емкости и скорости сорбции ионов на начальном этапе ионного обмена у мембран Ralex и МК (МА) сопоставимы.

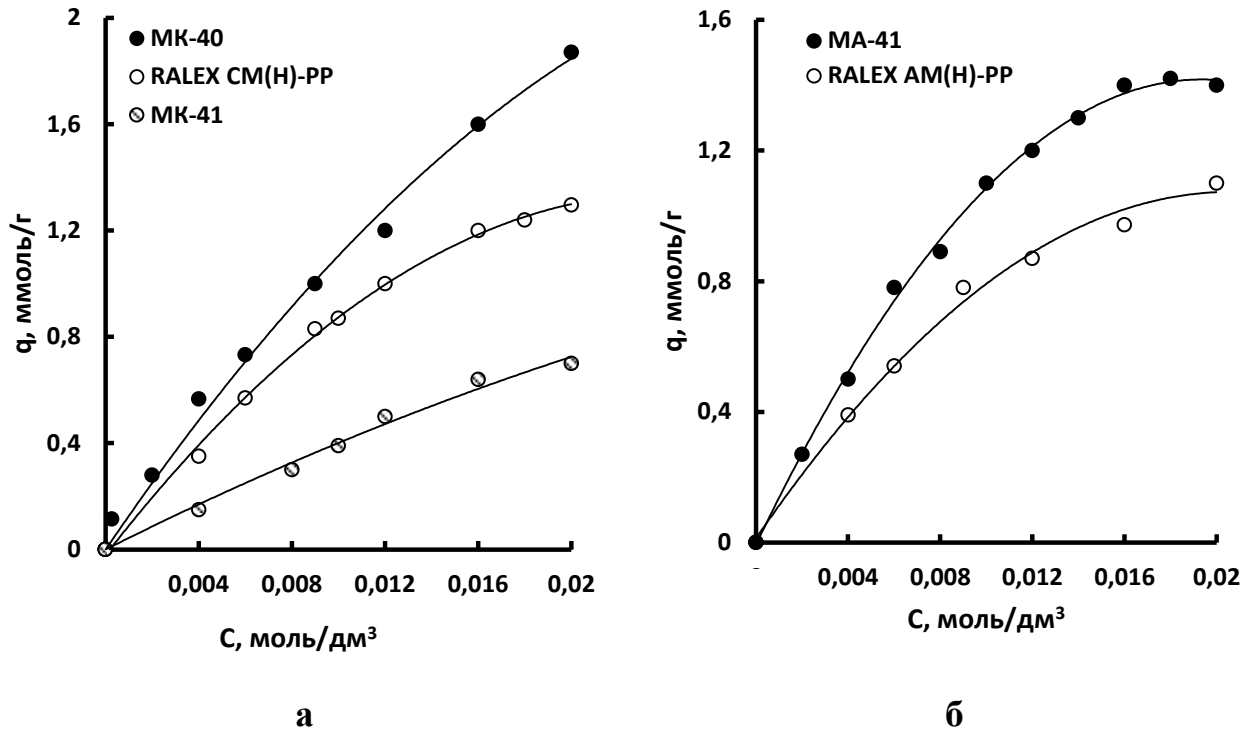


**Рисунок 3.3** – Интегральные кинетические кривые сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией  $0,012 \text{ моль/дм}^3$  мембранами: 1 – МК-40, 2 – RalexCM(H)-PP, 3 – МА-41, 4 – RalexAM(H)-PP

Сорбционная емкость для катионообменных мембран в  $\text{H}^+$  - форме и анионообменных мембран в  $\text{OH}^-$  - форме была определена для растворов нитрата аммония с разной концентрацией, что позволило построить изотермы сорбции ионов мембранами (рис.3.4).

Более низкие сорбционные характеристики мембраны МК-41 в сравнении с МК-40 для нитрата аммония объясняются тем, что при сорбции ионов фосфоновокислым катионообменником из нейтральных растворов идет замещение лишь одного из двух противоионов водорода, так как только при сорбции из щелочных растворов фосфоновокислая группа ионизирована полностью [102]:





**Рисунок 3.4** – Изотермы сорбции: а – ионов аммония мембранами МК-40, МК-41 и RalexCM(H)-PP; б – нитрат-ионов мембранами МА-40 и RalexAM(H)-PP

Сорбционные характеристики для катионообменной и анионообменной мембран производства ООО «Мега» несколько ниже, чем для мембран МК-40 и МА-41, что объясняется меньшей полной обменной емкостью чешских аналогов.

Результаты определения полной обменной емкости и рабочей обменной емкости мембран в растворе нитрата аммония приведены в таблице 3.2.

При концентрациях равновесного раствора нитрата аммония не превышающих  $0,010$  моль/дм<sup>3</sup> для катионообменных мембран и  $0,008$  моль/дм<sup>3</sup> для анионообменных мембран вид изотерм сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  можно описать изотермой адсорбции типа Генри:

$$q = K_{\text{распр}} \cdot C, \quad (3.1)$$

Коэффициенты распределения ( $K_{\text{распр}}$ ) ионов между мембраной и раствором, найденные для изучаемых мембран из уравнения адсорбции Генри,

приведены таблице 3.2. Для всех мембран коэффициент распределения  $\gg 1$ , что говорит о высоком сродстве мембран к сорбируемым ионам.

**Таблица 3.2** – Сорбционные характеристики мембран

| Показатель   | МК-40 | МК-41 | Ralex<br>СМ(Н)-<br>РР | МА-41 | Ralex<br>АМ(Н)-<br>РР |
|--|-------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|
| Полная обменная емкость, ммоль/г<br>(по NaOH или HCl<br>с концентрацией 0,1 моль/дм <sup>3</sup> )                               | 2,2   | 2,8   | 1,6                   | 2,1   | 1,6                   |
| Рабочая обменная емкость, ммоль/г<br>(в растворе NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub><br>с концентрацией 0,012 моль/дм <sup>3</sup> ) | 1,2   | 0,5   | 1,0                   | 1,2   | 0,9                   |
| $K_{распр} \text{ NH}_4^+ \text{ или NO}_3^-$ ,<br>$K_{распр} = q_{мембр}/C_{раствор}$   | 100   | 60    | 84                    | 100   | 72,5                  |

Для анионообменных образцов во всем изучаемом диапазоне концентраций изотерму сорбции можно описать уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [103].

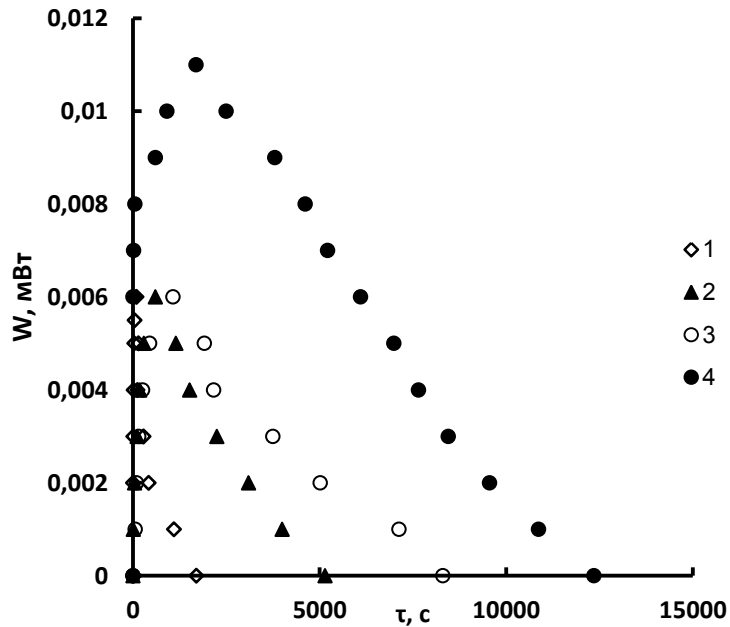
$$q = q_{max} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.2)$$

Изотермы сорбции имеют три участка: начальный линейный, последний – горизонтальный, отвечающий состоянию, когда сорбент полностью насыщен сорбируемым веществом и средний участок, соответствующий промежуточным степеням заполнения.

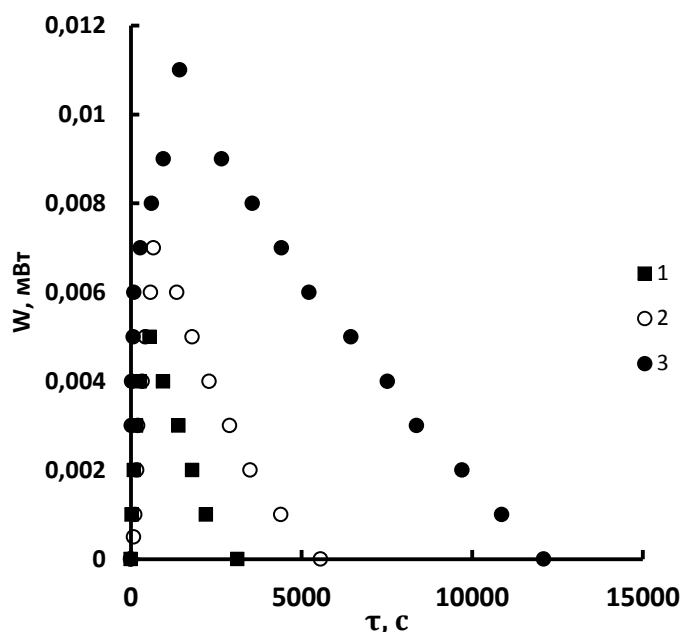
Для катионообменных мембран МК-40 и МК-41 в изучаемом диапазоне концентраций горизонтальный участок изотермы, отвечающий за насыщение мембраны, в явном виде не представлен.

### 3.1.2. Определение теплового эффекта процесса сорбции ионов из раствора нитрата аммония

На рис. 3.5 и 3.6 представлены термокинетические кривые взаимодействия катионо- и анионообменных мембран (МК-40, МК-41, RalexCM(H)-PP, МА-41, RalexAM(H)-PP), ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8, на основе которых изготовлены мембраны МК-40 и МА-41 (табл.2.2), с ионами аммония и нитрат ионами, соответственно, представляющие собой энергию процесса как функцию времени  $W=f(\tau)$ .



**Рисунок 3.5** – Термокинетические кривые взаимодействия ионов  $\text{NH}_4^+$  с катионообменными мембранами и катионитом при концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,012 моль/дм<sup>3</sup>: 1 - МК-41, 2 - RalexCM(H)-PP, 3 - МК-40, 4 - КУ-2-8.



**Рисунок 3.6** – Термокинетические кривые взаимодействия ионов  $\text{NO}_3^-$  с анионообменными мембранами и анионитом при концентрации  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0,012 моль/дм<sup>3</sup>: 1 - Ralex AM(H)-PP, 2 - МА-41, 3 - АВ-17-8.

Из полученных калориметрических данных видно, что процесс взаимодействия ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  с мембранами и ионитами, находящимися в  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  формах, сопровождается выделением тепла. Сравнение термокинетических кривых показывает, что они близки по форме, но различаются по высоте пика и длительности процесса. Так для мембран МК-40, RalexCM(H)-PP и МК-41 максимум тепловыделения  $W_{\text{max}}$  одинаков, а для катионита КУ-2-8 наблюдается увеличение  $W_{\text{max}}$  почти в 2 раза. Данный факт, вероятно, объясняется тем, что в процессе взаимодействия катионита с ионами  $\text{NH}_4^+$  участвует большее число функциональных групп по сравнению с мембранами. Второе отличие для катионита КУ-2-8, связано с большим временем достижения максимума тепловыделения  $\tau_{\text{max}}$  (табл. 3.3).

**Таблица 3.3** –Результаты термокинетических измерений взаимодействия ионитов и мембран с катионами аммония и нитрат ионами

| n/p | Ионит/мембрана | Время, соответствующее максимуму выделения тепла, $\tau_{\max}$ , с | Продолжительность взаимодействия ионита/мембраны с ионами, $\tau_{\text{общ}}$ , с |
|-----|----------------|---|--|
| 1   | МК-40          | 1073  | 8300   |
| 2   | RalexCM(H)-PP  | 600   | 5150   |
| 3   | КУ-2-8         | 1690  | 12350  |
| 4   | МК-41          | 99  | 1700   |
| 5   | МА-41          | 980   | 7550   |
| 6   | RalexAM(H)-PP  | 550   | 3120   |
| 7   | AB-17-8        | 1439  | 12100  |

По мере увеличения  $\tau_{\max}$  анионообменники можно расположить в следующий ряд: RalexAM(H)-PP < МА 41 < АВ-17-8. Также необходимо отметить, что максимум тепловыделения для зернистого анионита наступает позже, чем для мембран МА-41 и RalexAM(H)-PP. Данный факт свидетельствует о разном количестве и расположении функциональных групп в мембранах и ионитах. Результаты термокинетических измерений представлены в таблице 3.3. Из таблицы 3.3 видно, что общая продолжительность процесса взаимодействия катионита КУ-2-8 с ионами  $\text{NH}_4^+$  превышает в 1,5 раза  $\tau_{\text{общ}}$  для мембраны МК-40 и в 2,4 раза для мембраны RalexCM(H)-PP. Для анионита АВ-17-8 наблюдается аналогичная картина, в 1,6 раза  $\tau_{\text{общ}}$  больше, чем для мембраны МА-41 и в 3,9 раза для мембраны RalexAM(H)-PP.

Из термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии взаимодействия мембран и ионитов с ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  по формуле (2.6), которые приведены в таблице 3.5. Величина энтальпии зависит от концентрации солевого раствора, природы обмениваемых ионов, структуры мембраны и ионита, количества и вида функциональных групп ионообменника.

Природа ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  также должна влиять на величину энтальпии. В таблице 3.4. приведены некоторые характеристики исследованных ионов, такие как ионный радиус, энтальпии ( $\Delta H_{\text{гидр.}}$ ) и энтропии ( $\Delta S_{\text{гидр.}}$ ) гидратации, изменение энтропии воды при гидратации данных ионов ( $\Delta S_{\text{II}}$ )

[104]. Из табл 3.4 видно, что величины  $\Delta H_{\text{гидр}}$  и  $\Delta S_{\text{гидр}}$  зависят от радиуса ионов.

**Таблица 3.4** – Ионный радиус (по Гольдшмидту), энтальпия и энтропия гидратации, изменение энтропии воды при гидратации ионов [104]

| Ион             | г, нм | $-\Delta H_{\text{гидр}}$ кДж/моль | $-\Delta S_{\text{гидр}}$ , Дж/(моль·К) | $-\Delta S_{\text{II}}$ , Дж/(моль·К) |
|-----------------|-------|------------------------------------|---|---------------------------------------|
| $\text{NH}_4^+$ | 0,143 | 797,1                              | 214,2                                   | 5,4                                   |
| $\text{NO}_3^-$ | 0,155 | -127,2                             | 233,9                                   | 9,2                                   |

Это обусловлено тем, что при введении в воду неорганических ионов возникают два эффекта. Один связан с тем, что взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению ее структуры, характерной для чистой воды. Этот эффект сопровождается ростом энтропии (эффект разупорядочения). Второй эффект – взаимодействие иона с водой приводит к стабилизации ее структуры и сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения).

Общий знак  $\Delta S_{\text{II}}$  зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Эта величина относит исследуемые ионы к  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  к структурообразователям воды. Также необходимо учитывать вклад в изменение структуры воды, связанный с дополнительным эффектом упорядочения молекул воды за счет вращения многоатомных и комплексных ионов. Он проявляется в стабилизации структуры воды за счет упрочнения водородной связи между ее молекулами.

Полученные результаты позволяют расположить исследуемые мембраны и иониты в порядке возрастания количества выделенного тепла, величина которого пропорциональна площади под кривой для зависимости  $W = f(t)$ , следующим образом:

$$\text{МК-41} < \text{Ralex CM(H)-PP} < \text{МК 40} < \text{КУ-2-8},$$

$$\text{Ralex AM(H)-PP} < \text{МА 41} < \text{АВ-17-8}.$$

Данные ряды совпадают с изменениями параметров сорбции нитрат-ионов и ионов аммония.

Величина энтальпии зависит от концентрации солевого раствора, природы обмениваемых ионов и вида функциональных групп ионообменника. Процесс взаимодействия ионообменников с ионами складывается из параллельно идущих стадий, каждая из которых дает определенный вклад в энтальпию процесса в целом ( $\Delta H$ ). Необходимо учитывать следующие основные вклады: сорбцию ионов мембраной (ионитом) ( $\Delta H_{\text{сорб}}$ ), дегидратацию ионов ( $\Delta H_{\text{д.и.}}$ ) и функциональных групп мембраны (ионита) ( $\Delta H_{\text{д.ф.}}$ ), изменение структуры воды в растворе и фазе ионообменника ( $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ ), деформацию полимерных цепей ионообменников для образования сорбционных центров ( $\Delta H_{\text{деф}}$ ). Преобладание той или иной стадии будет определять знак энтальпии.

Энтальпия сорбции ионов мембранами (ионитами) может быть представлена формулой:

$$\Delta H_{\text{сорб}} = \Delta H - (\Delta H_{\text{д.и.}} + \Delta H_{\text{д.ф.}} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta H_{\text{деф}}) \quad (3.3)$$

Как следует из экспериментальных данных, вероятно, что экзотермический эффект сорбции мембранами и ионитами указанных ионов не перекрывается энергетическими затратами, связанными с дегидратационными эффектами и конформационными изменениями полимерных цепей. Величина  $\Delta H_{\text{сорб}}$  будет в большей степени влиять на  $\Delta H$ . Это характерно для обменного механизма сорбции ионов мембранами и ионитами.

Энтальпия взаимодействия гелевых ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8 с ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  выше, чем энтальпия взаимодействий ионообменных мембран (табл.3.5), изготовленных на их основе и содержащих до 65 % ионита (гелевой фазы).



**Таблица 3.5** – Энтальпии взаимодействия мембран и ионитов с ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  в водном растворе

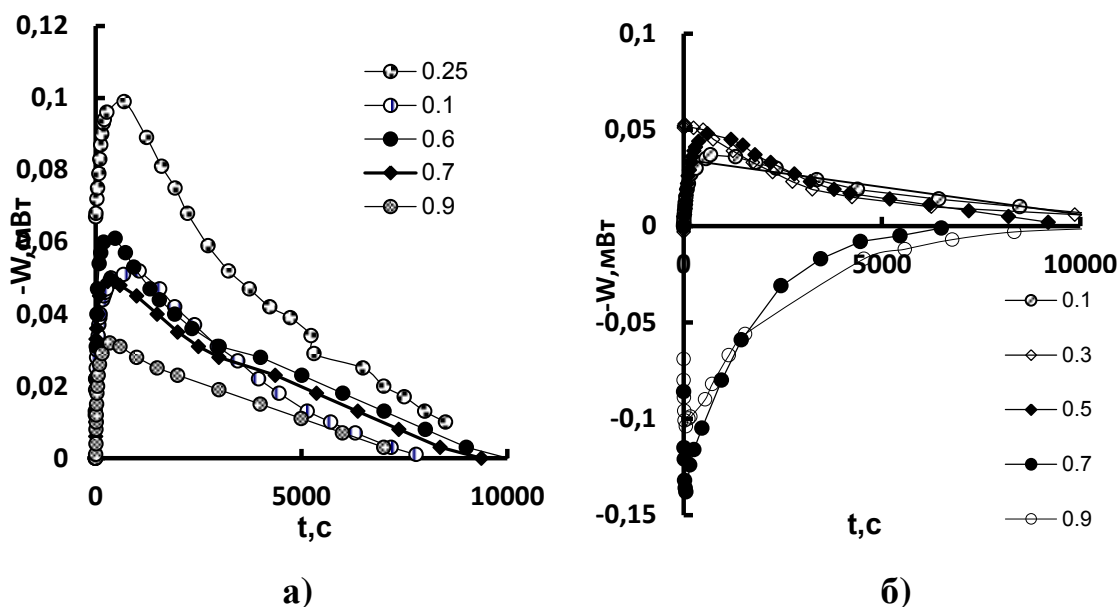
| n/n | Ионит/мембрана | $-\Delta H$ , Дж/моль |
|-----|----------------|-----------------------|
| 1   | МК-40          | 740                   |
| 2   | RalexCM(H)-PP  | 586                   |
| 3   | КУ-2-8         | 956                   |
| 4   | МК-41          | 64                    |
| 5   | МА-41          | 566                   |
| 6   | RalexAM(H)-PP  | 480                   |
| 7   | АВ-17-8        | 732                   |

Это можно объяснить тем, что при сорбции на ионообменных мембранах действуют стерические затруднения. Также на энтальпию взаимодействия влияет влагосодержание исследуемых образцов. Чем выше влагоемкость ионообменника (таблица 2.3), тем меньше влияние вклада эффекта дегидратации ионов (эндотермического) на общую энтальпию взаимодействия, и тем выше экзотермический эффект взаимодействия в системе "ионообменник-раствор нитрата аммония".

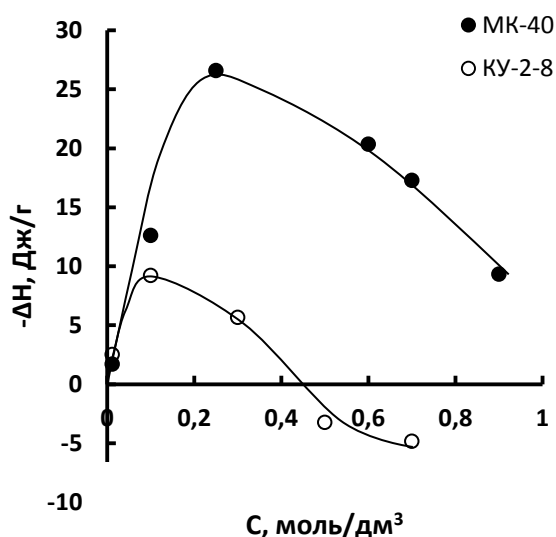
Термокинетические кривые сорбции ионов аммония катионитом КУ-2-8 и мембраной МК-40 в диапазоне концентраций раствора нитрата аммония 0,21-0,9 моль/дм<sup>3</sup>, полученные из калориметрических измерений, представлены на рис.3.7, а.

Интенсивность тепловыделения для КУ-2-8 достигает максимальных значений на 6-15 минуте начала процесса сорбции, а для мембраны МК-40 – на 3-12 минуте (рис.3.7, б).

Следует отметить, что величина максимума тепловыделения сорбции зависит от структуры ионообменника. Для сульфокатионита КУ-2-8 она почти в два больше, чем для мембраны. Это может быть связано с большей концентрацией сульфогрупп в катионите КУ-2-8 по сравнению с мембраной. Длительность процесса сорбции для КУ-2-8 составила 1,4-2,8 часа, а МК-40 – 2,5-3,8 часа.



**Рисунок 3.7** – Термокинетические кривые сорбции ионов аммония: а – катионитом КУ-2-8; б – мембраной МК-40



**Рисунок 3.8** – Концентрационная зависимость теплового эффекта сорбции ионов аммония на КУ-2-8 и МК-40.

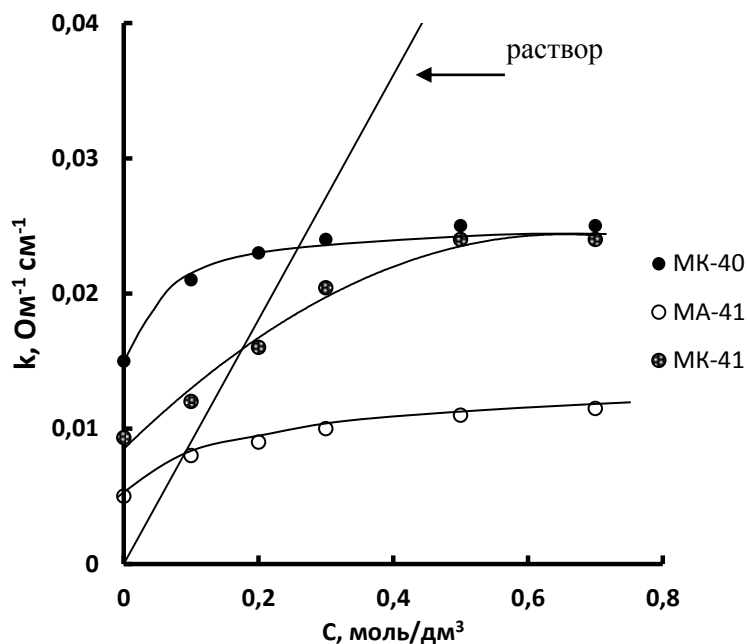
Из термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии процесса (рис.3.7 а, б). Для мембраны МК-40 наблюдается уменьшение экзотермичности с ростом концентрации соли и переход в эндотермическую область. Такое изменение энтальпии процесса, вероятно, обусловлено большими энергетическими затратами на дегидратацию ионообменных групп мембраны МК-40, по сравнению с КУ-2-8, и перераспределением воды в системе. Суммарный тепловой эффект процесса сорбции катионов аммония

ионообменниками складывается из тепловых эффектов нескольких протекающих процессов: взаимодействия ионов аммония с функциональными группами ионообменников, гидратации ионов, дегидратации сульфогрупп ионообменников и катионов аммония, перестройки молекул воды в растворе и фазе катионита и мембраны, деформации полимерной матрицы при образовании сорбционных центров. Также необходимо учитывать, что с ростом концентрации соли аммония в растворе, возможно образование ионных пар, на разрушение которых требуются затраты энергии.

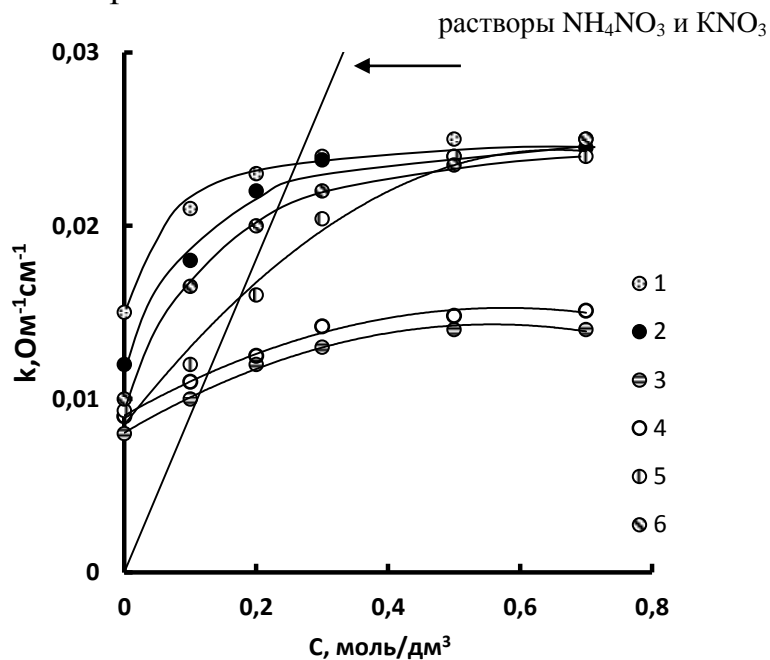
### **3.2. Электропроводность ионообменных мембран в растворе $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

Электропроводность катионообменных мембран МК-40, МК-41 и RalexСМ(Н)-РР исследовали в  $\text{K}^+$ - и  $\text{NH}_4^+$ - формах с целью оценки выявления особенностей переноса иона аммония в катионообменниках, отличающихся природой ионогенной группы (МК-40 и МК-41), а также степенью дисперсности ионообменника в составе мембраны (МК-40 и RalexСМ(Н)-РР). Для анионообменных образцов электропроводность измерялась в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , что позволило найти различия в транспорте анионов для мембран с различной степенью измельчения ионообменника - МА-41 и RalexАМ(Н)-РР.

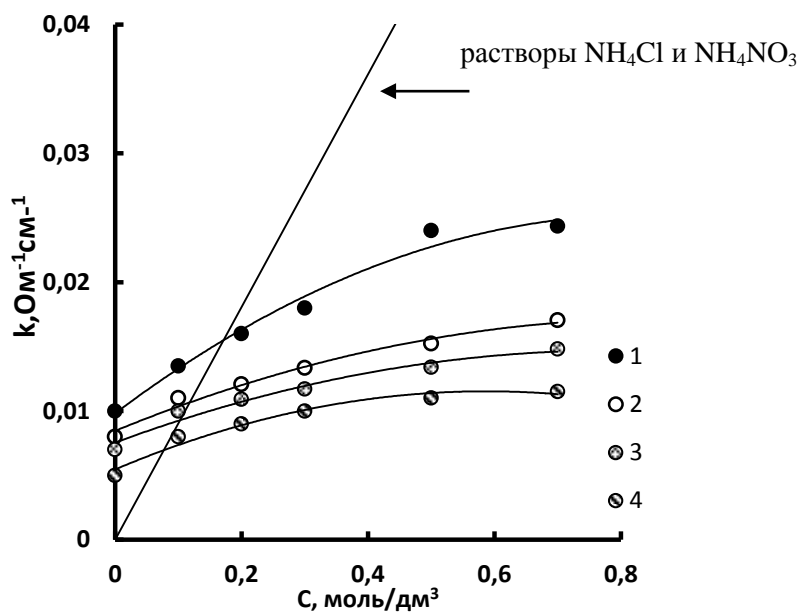
На рис.3.9, 3.10, 3.11 представлена концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемых мембран и растворов.



**Рисунок 3.9** – Концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран в растворах нитрата аммония.



**Рисунок 3.10** – Концентрационная зависимость удельной электропроводности катионообменных мембран в растворах: 1 – МК-40 в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2 – Ralex CM(H)-PP  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 3 – МК-40 в  $\text{KNO}_3$ , 4 – Ralex CM(H)-PP в  $\text{KNO}_3$ , 5 – МК-41 в  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 6 – МК-41 в  $\text{KNO}_3$



**Рисунок 3.11** – Концентрационная зависимость удельной электропроводности анионообменных мембран: 1–RalexAM(H)-PP в растворе NH<sub>4</sub>Cl, 2 – RalexAM(H)-PP в растворе NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 3 – MA-41 в растворе NH<sub>4</sub>Cl, 4 – MA-41 в растворе NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

В области малых концентраций внешнего раствора электропроводность мембраны выше, чем электропроводность равновесного раствора. Это объясняется тем, что концентрация фиксированных групп мембраны имеет постоянное значение. С ними связано эквивалентное количество противоионов, концентрация которых в мембране выше, чем концентрация этих же ионов в равновесном растворе. С повышением концентрации раствора электропроводность раствора растет быстрее, чем проводимость мембраны, которая содержит в себе ограниченное число противоионов. При некоторой концентрации внешнего равновесного раствора электропроводность мембраны и раствора 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 0,26 моль/дм<sup>3</sup>, для МК-41 – 0,20 моль/дм<sup>3</sup>, а для MA-41 – 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Более

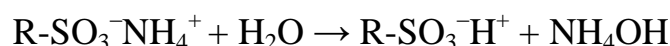
низкое значение величины  $k_{iso}$  для анионообменника с точки зрения проводимости композитных материалов объясняется большим вкладом фазы внутреннего раствора в общую проводимость образца.

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

$$k_{MK-40}^{NH_4NO_3} \approx k_{Ralex\ CM}^{NH_4NO_3} > k_{MK-40}^{KNO_3} \approx k_{Ralex\ CM}^{KNO_3} \approx k_{MK-41}^{NH_4NO_3} \approx k_{MK-41}^{KNO_3}$$

$$k_{Ralex\ AM}^{NH_4Cl} > k_{Ralex\ AM}^{NH_4NO_3} \approx k_{MA-41}^{NH_4Cl} > k_{MA-41}^{NH_4NO_3}$$

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.3.7).

**Таблица 3.7** –Характеристика ионов

|          | Радиус Стокса $r_{st}$ , нм [43, 92] | Коэффициент диффузии в растворе, $D, 10^{-9}$ , м <sup>2</sup> /с [92] |
|----------|--------------------------------------|--|
| $NH_4^+$ | 0,124                                | 1,957  |
| $K^+$    | 0,125                                | 1,957  |
| $NO_3^-$ | 0,128                                | 1,902  |
| $Cl^-$   | 0,120                                | 2,032  |

Очень важным является вопрос о ходе концентрационной зависимости удельной электропроводности ионообменных мембран ( $k_m$ ) от концентрации растворов электролитов с разной природы. На рис. 3.12 и 3.13 показано, что вид концентрационной зависимости разный для катионообменных мембран в  $NH_4^+$ - и  $K^+$ - формах и  $NO_3^-$  – и  $Cl^-$  – формах в случае анионообменных мембран. Понимание причин таких закономерностей необходимо как для совер-

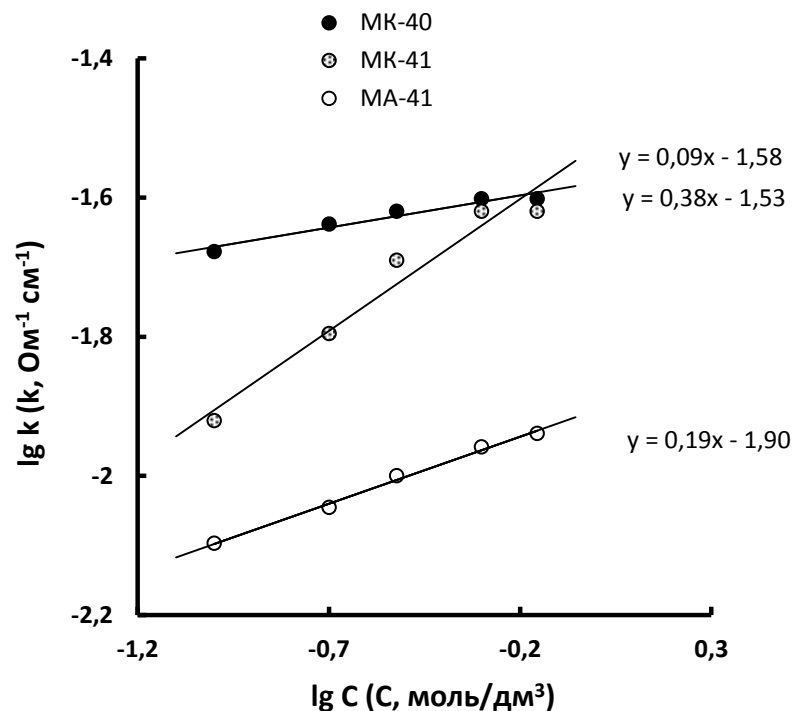
шенствования мембран, так и для оптимизации их применения в процессах разделения.

В настоящей работе для оценки влияния противоиона на ход концентрационной зависимости удельной электропроводности применялась микрогетерогенная модель, в рамках которой 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 внешнего электролита.

С увеличением концентрации внешнего раствора электропроводность мембраны  $k_m$  растет и её изменение описывается с помощью уравнения [21]:

$$k_m = \bar{k}^{f_1} \cdot k^{f_2}, \quad (3.4)$$

Зависимость удельной электропроводности мембраны от концентрации раствора, построенная в билогарифмических координатах, представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен  $f_2$  (рис. 3.11).



**Рисунок 3.12** – Концентрационные зависимости мембран в растворе нитрата аммония, представленные в билогарифмических координатах.

Согласно микрогетерогенной модели, причиной низкой проводимости мембраны в области разбавленных растворов является низкая удельная электропроводность межгелевых промежутков. Тангенс угла наклона зависимости  $\lg k_m - \lg C$  равен величине объемной доли электронейтрального раствора, заполняющего межгелевые промежутки,  $f_2$ . В работах Никоненко В.В., Заболоцкого В.И., Гнусина Н.П., Письменской Н.Д. [92-96] было показано, что в случае NaCl, для которого рост удельной электропроводности мембраны с увеличением концентрации раствора связан только с возрастанием электропроводности межгелевых промежутков,  $f_2 = 0,15-0,20$  (для гетерогенных мембран). Такое же значение ( $f_2 = 0,15$ ) мы определили для  $K^+$  - формы МК-40 (табл.3.8). Для  $NH_4^+$  - формы сульфокатионообменной мембраны  $f_2$  имеет меньшее значение (более медленный рост  $k_m$  с увеличением концентрации раствора), т.к. в этом случае на ход зависимости  $\lg k_m - \lg C$  влияет не только электропроводность межгелевого раствора мембраны, но и изменение концентрации  $H^+$  в мембране: с ростом концентрации внешнего раствора гидролиз сульфокатионообменной мембраны подавляется, происходит смещение рН внутреннего раствора мембраны в щелочную сторону. Для фосфоновокислой мембраны МК-41, наоборот,  $f_2$  имеет более высокое значение, т.к. с ростом концентрации внешнего раствора при увеличении рН внутреннего раствора увеличивается степень диссоциации фосфоновокислых групп. Таким образом, различие характера зависимости удельной электропроводности мембраны от концентрации внешнего раствора для электролитов разной природы объясняется химическими взаимодействиями подвижных ионов в ионообменных мембранах с водой, с фиксированными группами или с матрицей.



**Таблица 3.8** – Результаты исследований электропроводности ионообменных мембран в рамках микрогетерогенной модели

| Мембрана     | МК-40           | МК-41           | МА-41           |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ионная форма | $\text{NH}_4^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{NO}_3^-$ |
| $f_2$        | 0,09            | 0,38            | 0,19            |
| $f_1$        | 0,91            | 0,62            | 0,81            |

Сравнительный анализ электрохимического поведения мембран МК-40 и Ralex CMH-PP, МА-41 и Ralex AMH-PP отличающихся разной степенью измельчения ионообменника, проводился с применением объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели. С точки зрения этой модели перенос тока через ионообменный материал происходит по трем каналам: гелевым участкам, межгелевому раствору и смешанному каналу гель-раствор (глава 1, с 37-38). Исходными экспериментальными данными для расчета параметров этой модели также является концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран. На рис. 3.10 и рис. 3.11 представлены такие зависимости для мембран МК-40, Ralex CMH, МА-41, Ralex AMH.

По экспериментальным данным были рассчитаны вспомогательные коэффициенты  $K_m$  и  $K_d$ :

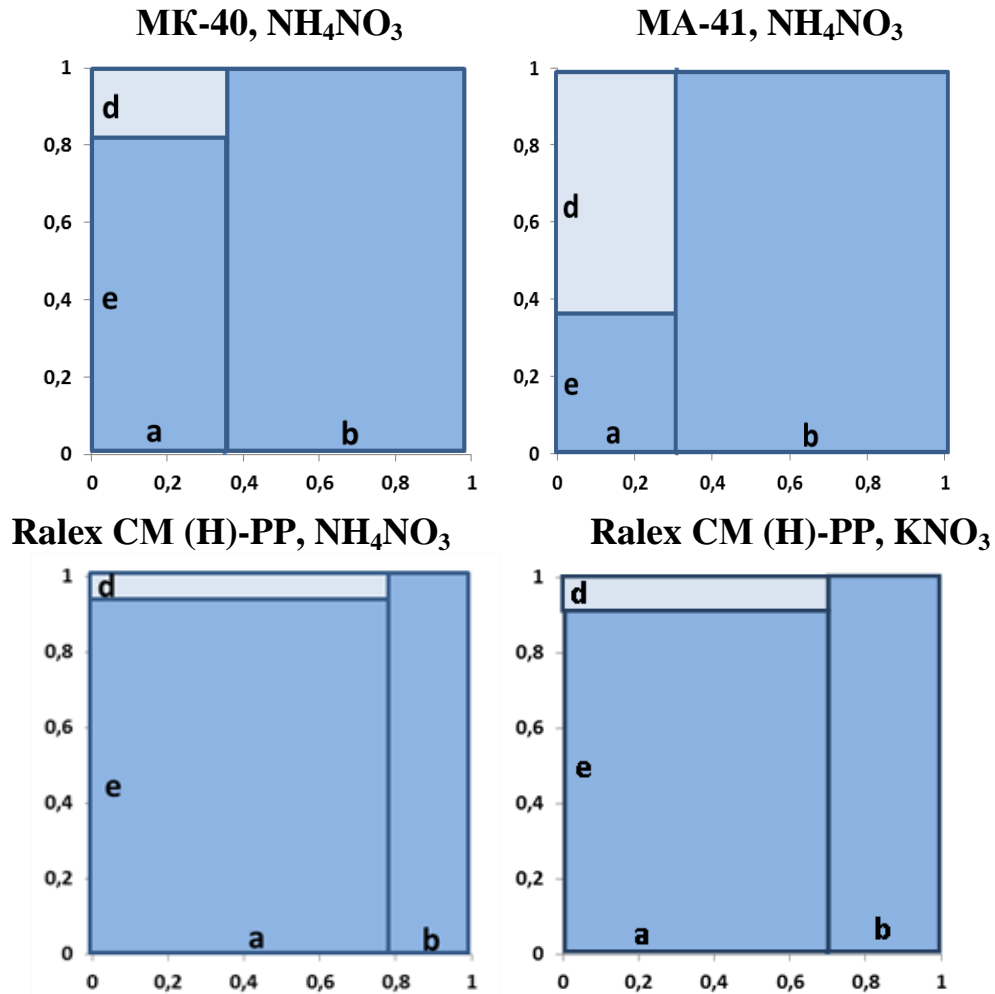
$$K_m = k_m / k \quad (3.5)$$

$$K_d = k_{iso} / k \quad (3.6)$$

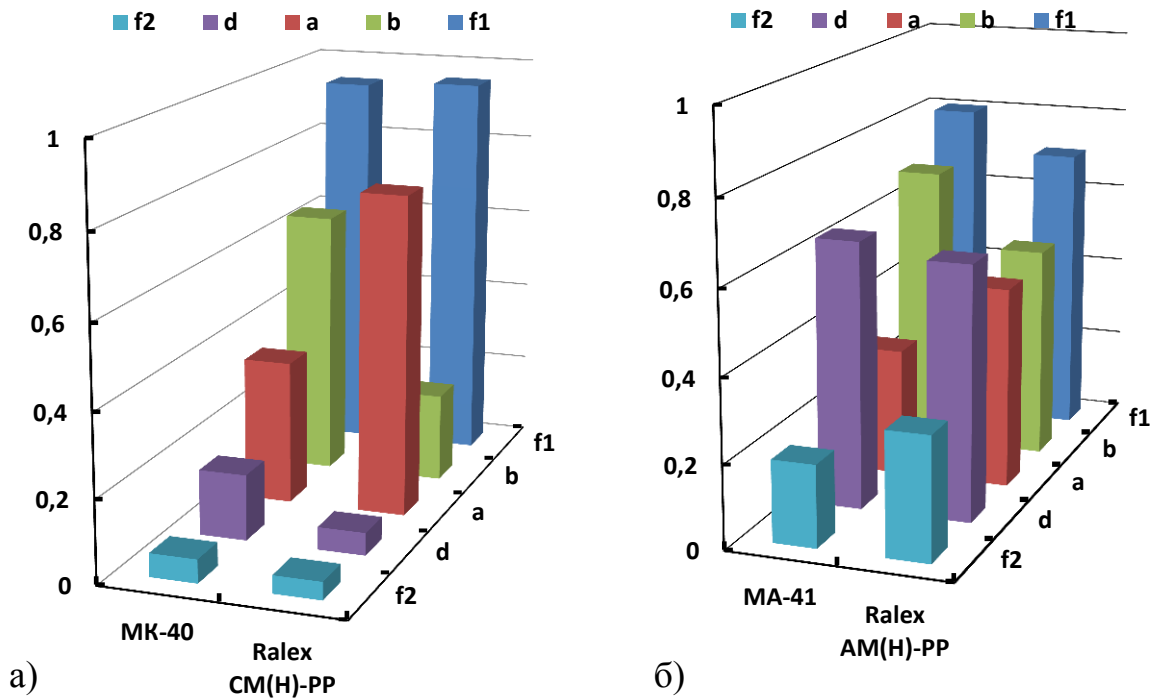
Здесь  $k_m$  и  $k$  электропроводности мембраны и равновесного раствора, а  $k_{iso}$  - электропроводность системы, в состоянии, когда электропроводность мембраны и раствора межгелевой фазы равны.

Последовательное построение графических зависимостей в координатах  $K_m = f(K_d)$ ,  $1/(1-K_d) = f(1/(1-K_m/K_d))$  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 ( $\alpha$ ).

Результаты расчета параметров объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели представлены на рис. 3.13 в виде двумерных изображений путей протекания тока через структурные фрагменты исследованных мембран, на рис. 3.14 в виде столбиковых диаграмм, а также в табл. 3.9.



**Рисунок 3.13** – Схематическое изображение путей протекания тока в катионообменных мембранах (МК-40 и Ralex CM(H)-PP) и анионообменных мембранах (МА-41 и Ralex AM(H)-PP): значение параметров а-е дано в тексте, заливка светлого тона соответствует доле межгелевой фазы, темного – гелевой.



**Рисунок 3.14** – Диаграмма распределения тока в каналах  $a$ ,  $b$ ,  $d$  и изменение параметра  $f_2$  в катионообменных мембранах (а) и анионообменных мембранах (б).

**Таблица 3.9** – Результаты исследований электропроводности ионообменных мембран в рамках объединенной микрогетерогенной и трехпроводной модели

| Мембрана     | МК-40           | RalexCM(H)-PP   | МА-41           | RalexAM(H)-PP   |
|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Ионная форма | $\text{NH}_4^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{NO}_3^-$ |
| $f_1$        | 0,94            | 0,96            | 0,80            | 0,70            |
| $f_2$        | 0,06            | 0,04            | 0,20            | 0,30            |
| $a$          | 0,35            | 0,78            | 0,31            | 0,49            |
| $b$          | 0,65            | 0,22            | 0,69            | 0,51            |
| $d$          | 0,16            | 0,06            | 0,64            | 0,61            |

Для всех мембран Ralex в сравнении с МК и МА наблюдается наличие более широкого смешанного канала  $a$  и уменьшение доли тока, протекающего по каналу гелевой зоны  $b$ , однако, величина параметра  $f_1$ , 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 анионообменных мембран МА-41 и Ralex AM(H)-PP в растворе нитрата аммония вклад фазы внутреннего раствора в общую проводимость системы выше, чем для катионообменных мембран МК-40 и Ralex CM(H)-PP. Это объясняется более низкой сорбционной емкостью анионообменников, а также низкой подвижностью нитрат-ионов в этих мембранах в сравнении с ионами аммония в катионообменниках.

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

### **3.3. Кинетические характеристики противоионов в ионообменных мембранах**

Количество переносчиков заряда в ионообменном материале зависит от концентрации раствора, с которым ионообменник находится в равновесии.

При малых концентрация растворов электропроводность ионообменного материала выше электропроводности внешнего раствора и стремится к постоянному значению при этих концентрациях [60], потому что обменная ёмкость в состоянии равновесия с разбавленным раствором зависит от концентрации фиксированных ионов:

$$\bar{\kappa} = \bar{\Lambda} \cdot \bar{C}, \quad (3.7)$$

При увеличении концентрации внешнего раствора электропроводность раствора возрастает:

$$\kappa = (\lambda_+ + \lambda_-) \cdot C, \quad (3.8)$$

Условие электронейтральности для системы, в которой  $\bar{C}$ ,  $\bar{\bar{C}}$ ,  $\bar{X}$  - равновесная концентрация противоионов внутри мембраны, коионов и фиксированных ионов соответственно [24]:

$$\bar{C} = \bar{X} + \bar{\bar{C}} \quad (3.9)$$

Согласно уравнению Гиббса-Доннана при равновесии должно соблюдаться условие:

$$\bar{C} \cdot \bar{\bar{C}} = C^2, \quad (3.10)$$

где  $C$  – концентрация внешнего раствора.

Совместно решая уравнения (3.4) и (3.5) получим соотношение:

$$\begin{aligned} \bar{C} &= \left[ \left( \frac{\bar{X}}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} + \frac{\bar{X}}{2} \\ \bar{\bar{C}} &= \left[ \left( \frac{\bar{X}}{2} \right)^2 + C^2 \right]^{1/2} - \frac{\bar{X}}{2} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Для мембран с большой концентрацией фиксированных ионов, находящихся в равновесии с сильно разбавленными внешними растворами или с водой, устанавливается высокая концентрация противоионов по сравнению с концентрацией коионов:

$$(\bar{C} \approx \bar{X}) \approx C > \bar{\bar{C}} \quad (3.12)$$

Из уравнение (3.7) видно, что при достижении низких концентраций внешнего раствора любую заряженную ионообменную мембрану можно представить в виде идеально селективной, так как при прохождении тока через мембрану переносить его будут только противоионы, и поэтому их число переноса будет равно единице.

Электросопротивление мембраны, измеренное контактно-разностным методом, в случае, когда мембрана помещена в воду, позволяет определить электрические коэффициенты диффузии противоионов по уравнению Нернста-Эйнштейна (3.8). Результаты исследований представлены в таблице 3.10.

**Таблица 3.10** – Кинетические характеристики ионов в ионообменных мембранах

|   | МК-40           | МК-41     | Ralex<br>СМ(Н)-РР | МА-41           | Ralex<br>АМ(Н)-РР |
|---|-----------------|-----------|-------------------|-----------------|-------------------|
| Ионная форма противоиона  | $\text{NH}_4^+$ |           |                   | $\text{NO}_3^-$ |                   |
| Коэффициент диффузии $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ в растворе $D, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [20] | 19,5            |           |                   | 19,0            |                   |
| Коэффициент диффузии противоионов в мембране $\bar{D}, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$                 | 1,81±0,18       | 0,87±0,08 | 2,01±0,20         | 0,63±0,03       | 0,83±0,08         |
| Отношение коэффициента диффузии в растворе к коэффициенту диффузии в мембране, $\frac{D}{\bar{D}}$    | 10,77           | 22,41     | 9,70              | 30,16           | 22,89             |

В мембранах значения коэффициентов диффузии ионов на порядок 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 [60].

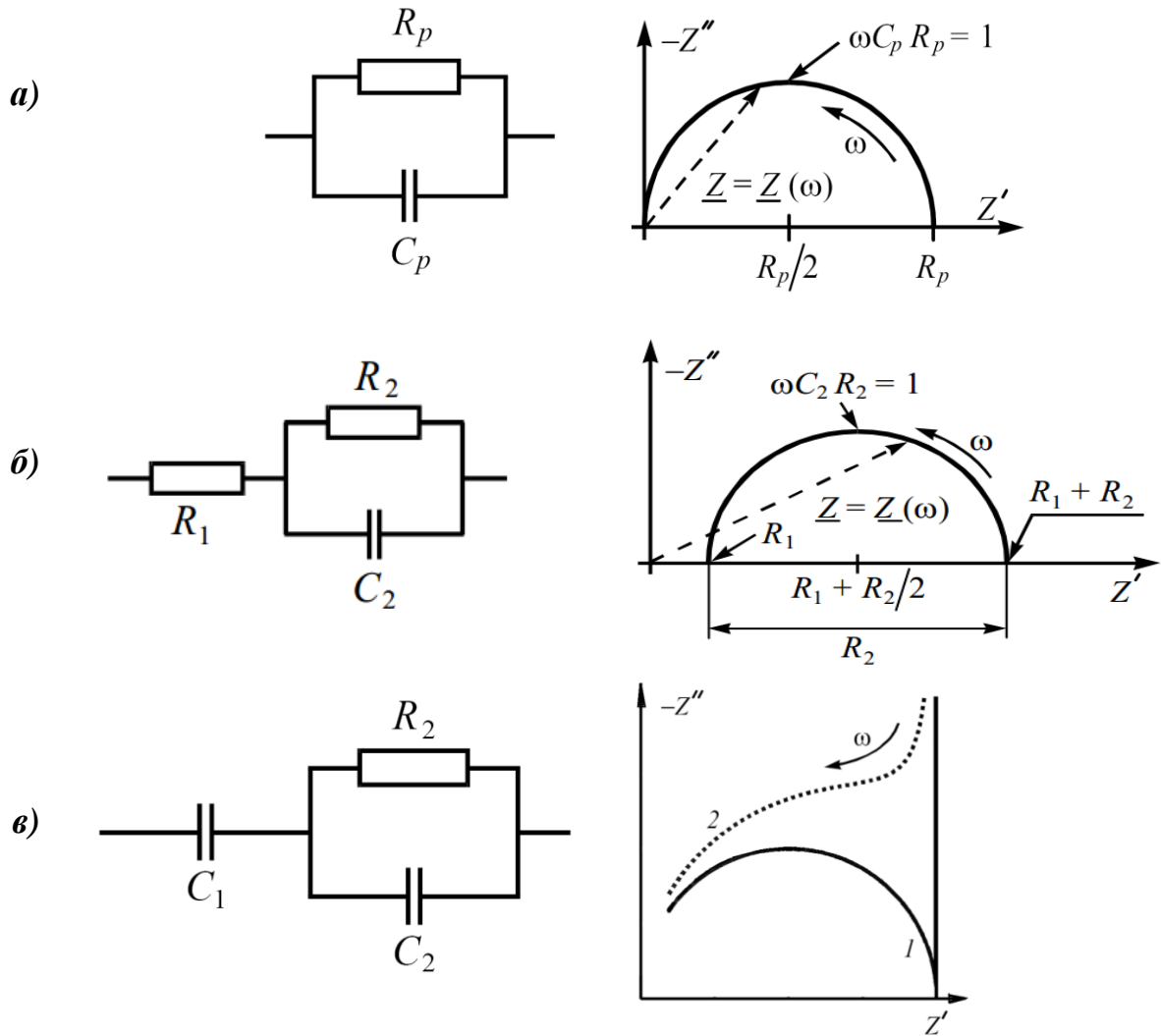
Как видно из таблицы 3.10 для ионообменных мембран, имеющих одинаковые функциональные группы, коэффициенты диффузии имеют близкие значения.

#### **3.4. Исследование электропроводящих свойств ионообменных мембран методом спектроскопии электрохимического импеданса**

При анализе экспериментальных результатов использовалось приближение эквивалентных схем, то есть аппроксимирование полученных частотных зависимостей  $Z'$  и  $Z''$  известными компонентами импеданса модельной электрической цепи [66].

Годографом импеданса для схемы, представляющей собой параллельный RC-контур, является полуокружность диаметром  $R$  с центром на оси  $Z'$ , проходящая через начало координат (рис. 3.15, а). Такое импедансное поведение характерно для однородного образца с низкоомными контактами, для

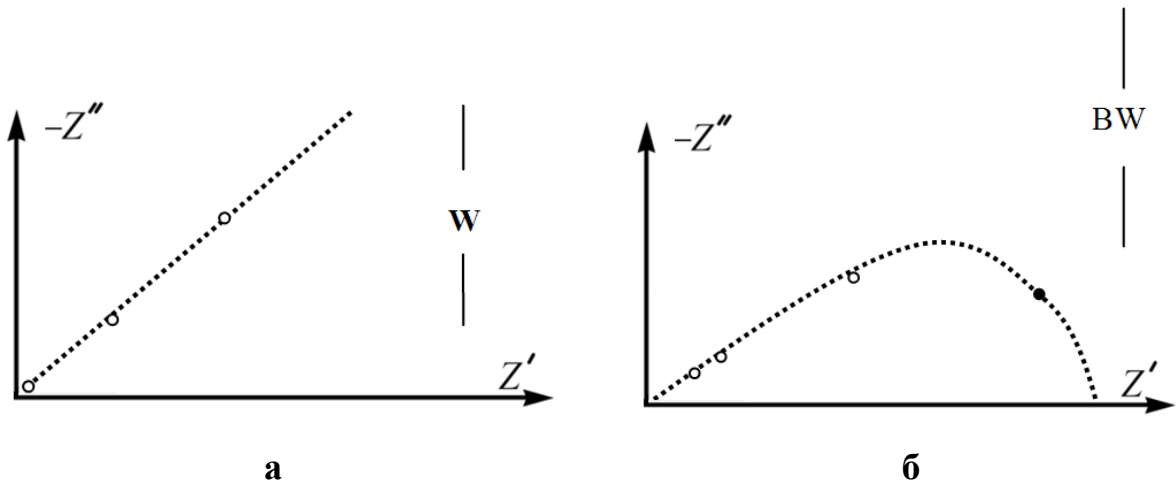
этого случая  $R$  и  $C$  соотносят с сопротивлением и емкостью образца, причем в максимуме функции  $Z''(Z')$  справедливо равенство  $\omega RC=1$  ( $\omega$  – угловая частота переменного тока,  $\omega = 2\pi f$ ). В случае последовательного соединения  $RC$ -контура и сопротивления годографом импеданса является полуокружность, сдвинутая по оси  $Z'$  вправо на величину  $R_1$  (рис. 3.15, б). В общем случае годографы эквивалентных схем замещения гетерогенных систем представляют собой комбинации полуокружностей и лучей. Например, годограф импеданса для схемы, приведенной на рис. 3.15, в, состоит из луча, параллельного оси ординат и полуокружности радиуса  $R_2/2$ .



**Рисунок 3.15** – Модельные электрические цепи (слева) и соответствующие им годографы импеданса (справа)

При увеличении частоты переменного тока ( $\omega \rightarrow \infty$ ) импеданс схемы стремится к нулю, что соответствует прохождению переменного тока через конденсаторы  $C_1$  и  $C_2$ . При  $\omega \rightarrow 0$  импедансы конденсаторов бесконечно велики и  $Z'' \rightarrow \infty$ . При прочих равных условиях полуокружность в годографе импеданса выделяется тем ярче, чем больше отношение  $C_1/C_2$ , а также, чем меньше  $1/R_2C_2$  тем полнее при фиксированном диапазоне частот годограф описывает полуокружность.

Диффузионный импеданс Варбурга (рис. 3.16, а) изображает импеданс идеальной линейной полубесконечной диффузии, которая во временной области подчиняется закону Фика. Вещественная и мнимая составляющие этого импеданса равны между собой и определяют сдвиг по фазе на  $\pi/4$ .

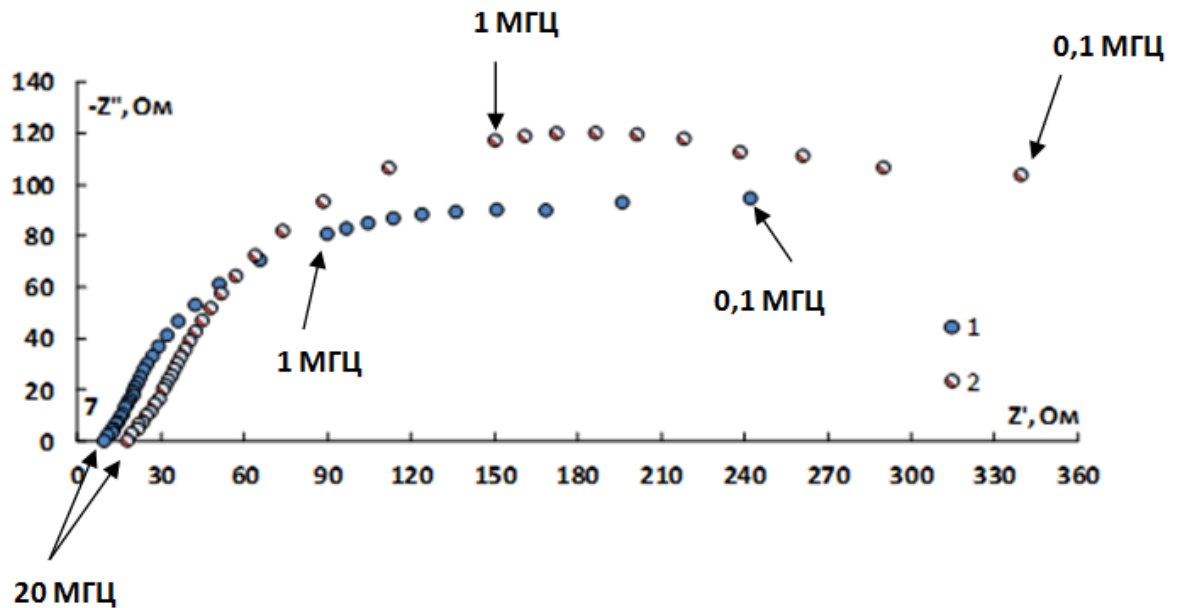


**Рисунок 3.16** – Импедансные диаграммы: а – диффузионного элемента типа Варбурга; б – конечного диффузионного импеданса.

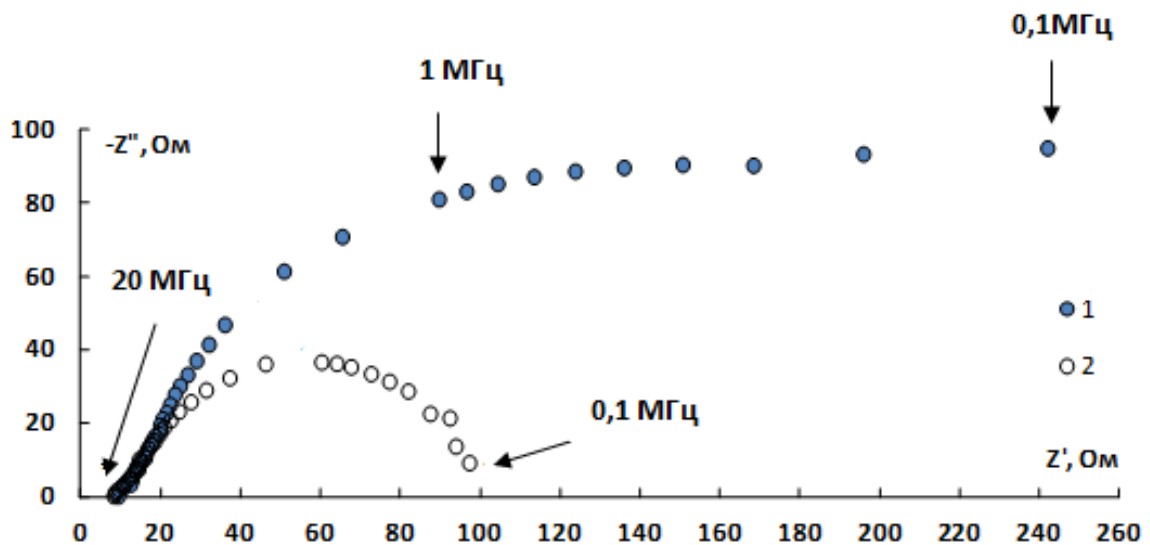
Конечный диффузионный импеданс моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной (рис. 3.16, б), в литературе он обозначается как BW. При  $\omega \rightarrow \infty$  импеданс элемента BW стремится к импедансу Варбурга (при высоких частотах диаграмма хорошо аппроксимируется прямой линией). При  $\omega \rightarrow 0$  импеданс  $Z_{BW}$  стремится к конечному, вещественному значению, что демонстрирует эквивалентность между ограниченным диффузионным процессом и конечной проводимостью [65].



На рис. 3.17 показан годограф импеданса одной и двух мембран, находящихся в воде.



**Рисунок 3.17** – Годограф импеданса мембраны МК-40 в форме  $\text{Na}^+$ : 1-одиначная мембрана, 2-двойная мембрана.



**Рисунок 3.18** – Годограф импеданса одиначной мембраны МК-40 (1) и разницы двух и одной мембран (2).

Спектр импеданса мембраны, найденный по разнице импедансов двух и одной мембран приведен на рис. 3.18. Для сравнения на графике также представлен спектр импеданса одиначной мембраны, измеренный контактным

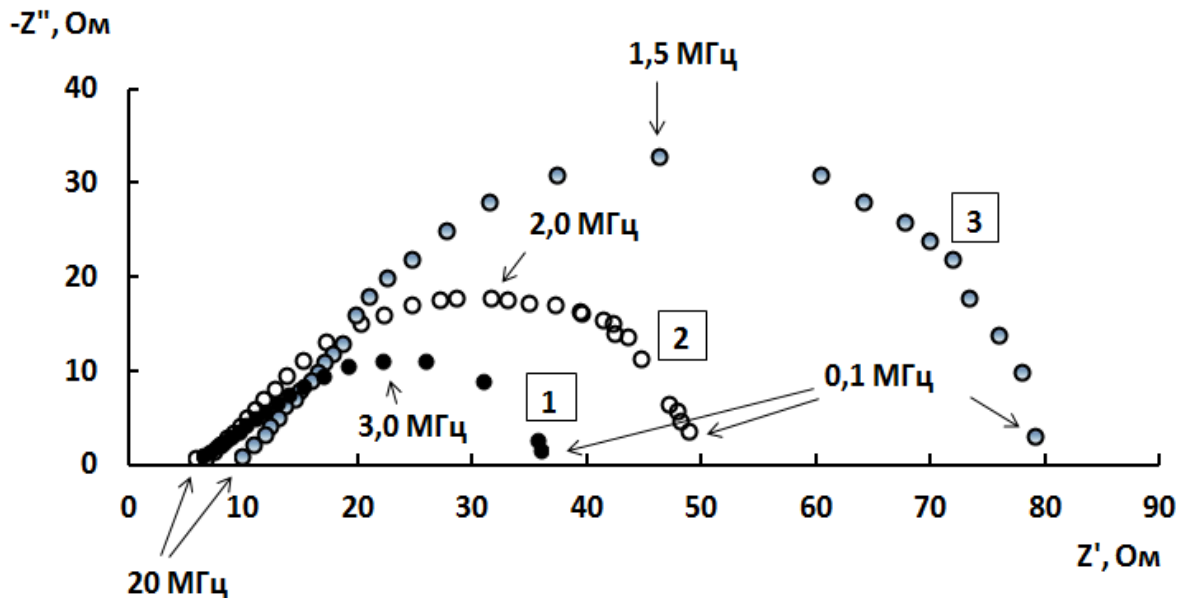
способом. Видно, что для одиночной мембраны, импеданс которой измерен контактным способом, велик вклад границ электрод/мембрана в общий спектр импеданса. Для описания такого годографа подойдет схема, изображенная на рис.3.15 (в). Спектр электрохимического импеданса мембраны, найденный по разности двух и одной мембран, представляет собой полуокружность, смещенную вдоль действительной оси вправо. Такому варианту соответствует эквивалентная схема, изображенная на рис. 3.15 (б). Полуокружность несколько смещена вниз (её центр находится ниже действительной оси), что говорит о неравномерном распределении электропроводящей фазы инертном материале. С точки зрения строения композитного материала [93] сопротивление  $R_1$  должно соответствовать сопротивлению частиц электропроводящей фазы, (в нашем случае ионообменника),  $R_2$  – сопротивлению диэлектрических прослоек (полиэтилена и макропор, заполненных раствором),  $C_2$  - емкости конденсаторов, образованных частицами электропроводящей фазы и прослойками диэлектрической матрицы между ними: накопление ионов на межфазной границе «ионообменник-диэлектрическая прослойка» вызывает емкостной ток. Величина емкости ( $2,7 \cdot 10^{-9}$  Ф), определенная в максимуме функции  $Z''$  ( $Z'$ ) подтверждает тот факт, что полуокружность характеризует именно "межзёрненную" границу [94]. Аналогичное электрохимическое поведение характерно для сульфокатионообменных гомогенных мембран Nafion при низком влагосодержании (в условиях осуществления эксперимента, близких к нашему: ртутно-контактный метод, 100 кГц – 1 МГц) [76]. Разница заключается в том, что в случае мембраны Nafion емкостной ток возникает в результате накопления ионов на границе кластера и канала (гомогенная мембрана представляет собой кластерно-канальную систему и при низком влагосодержании имеет очень узкие каналы).

Таким образом, импеданс гетерогенной мембраны, находящейся в равновесии с водой, складывается из чистого сопротивления (сопротивление частиц ионообменника), последовательно соединенного с импедансом прослоек диэлектрика (сопротивление и емкость полиэтилена и растворителя).

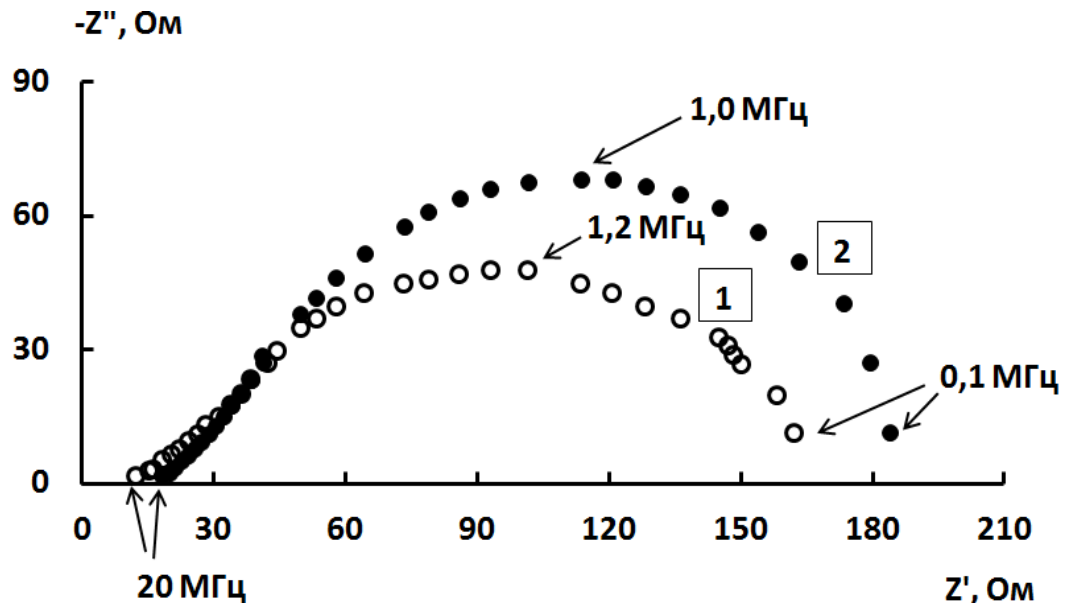
Для определения сопротивления частиц дисперсной фазы в композиционном материале необходимо выполнять измерения на максимально высоких частотах. На низких частотах (правое пересечение годографа с осью  $Z'$ ) значения импеданса соответствуют суммарному сопротивлению прослоек диэлектрической матрицы и частиц электропроводящей фазы.

Далее в работе приводится сравнение спектров электрохимического импеданса образцов мембран в различных ионных формах, найденных по разности импедансов двух и одной мембран (см. рис. 2.6, с. 56).

На рис. 3.19 и 3.20 показаны спектры импеданса исследуемых катионо- и анионообменных мембран в различных ионных формах.



**Рисунок 3.19** – Годографы импеданса: а - мембраны МК-40 в  $\text{H}^+$  (1),  $\text{NH}_4^+$  (2) и  $\text{K}^+$  (3) формах



**Рисунок 3.20** – Годографы импеданса мембраны МА-41 в  $\text{Cl}^-$  (1) и  $\text{NO}_3^-$  (2) формах

Величины проводимости мембран в исследуемых растворах уменьшаются в ряду:

$$Y_{MK-40}^{H^+} > Y_{MK-40}^{NH_4^+} > Y_{MK-40}^{K^+} > Y_{MA-41}^{Cl^-} > Y_{MA-41}^{NO_3^-}$$

Величины электропроводности частиц ионита в составе мембраны и электропроводность всего образца, рассчитанные из сопротивлений, отвечающих левому и правому пересечению годографа импеданса с осью абсцисс, приведены в таблице 3.9 .

**Таблица 3.10** – Электропроводности частиц ионита в составе мембраны и электропроводность всего образца

| Мембрана | Ионная форма    | Характеристика ионов в растворе        |  | Электропроводность, $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ |                       |
|----------|-----------------|--|--|---|-----------------------|
|          |                 | Радиус Стокса $r_{st}$ , нм [105, 106] | Коэффициент диффузии в растворе $D, 10^{-9}, \text{ м}^2/\text{с}$ [106] | Частицы ионообменника в составе мембраны                      | Ионообменная мембрана |
| МК-40    | $\text{H}^+$    | 0,0262                                 | 9,311  | 104,2   | 17,4                  |
|          | $\text{NH}_4^+$ | 0,124                                  | 1,957  | 89,3  | 12,5                  |
|          | $\text{K}^+$    | 0,125                                  | 1,957  | 62,5  | 7,8                   |
|          | $\text{Na}^+$   | 0,183                                  | 1,334  | 52,0  | 6,3                   |
| МА-41    | $\text{Cl}^-$   | 0,120                                  | 2,032  | 52,0  | 3,9                   |
|          | $\text{NO}_3^-$ | 0,128                                  | 1,902  | 36,8  | 3,4                   |

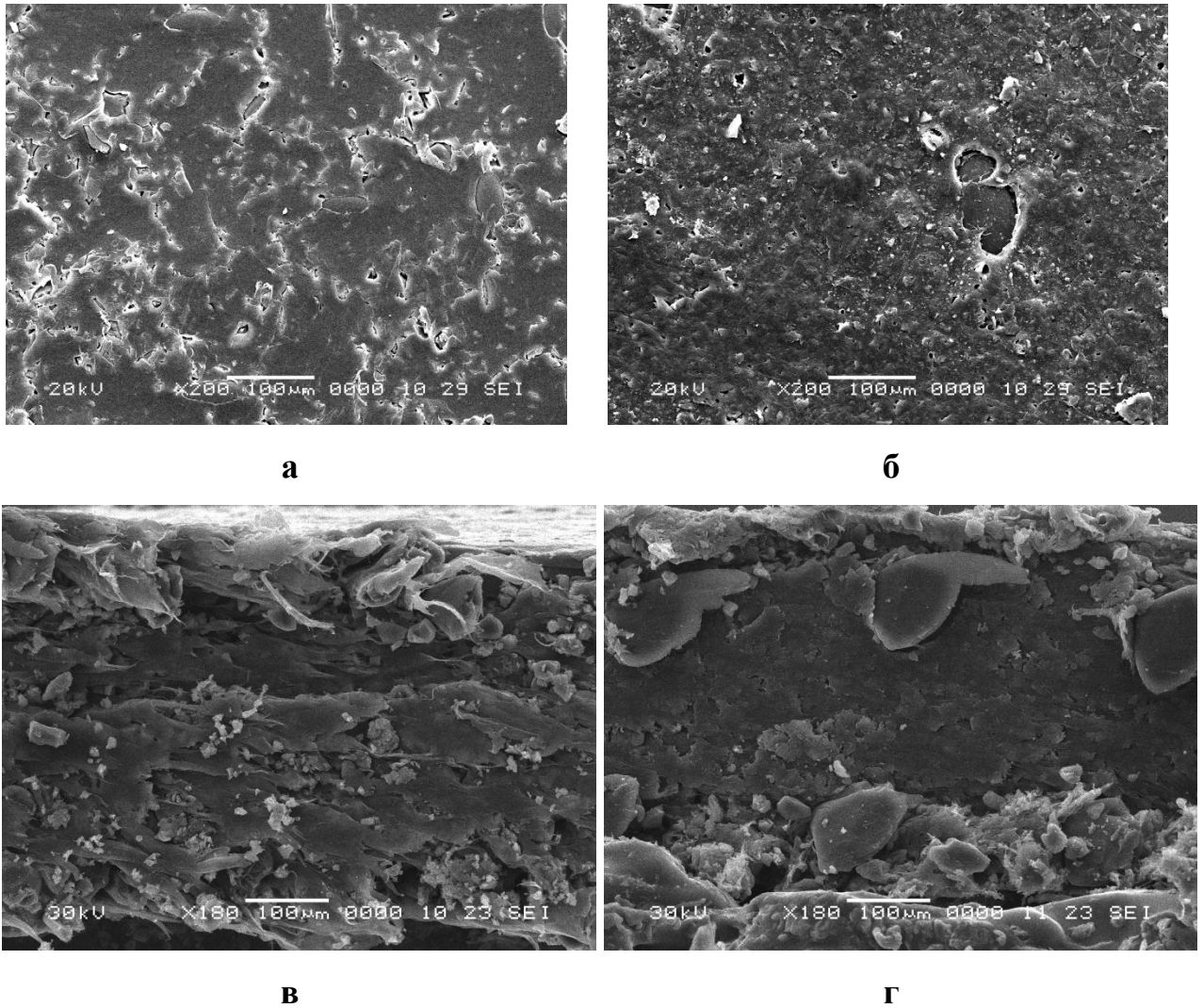
Следует отметить асимметрию годографа и появление формы, характерной для конечного диффузионного импеданса Варбурга. Такие же по форме спектры электрохимического импеданса для мембран АМХ (гомогенная анионообменная), Nafion-117 (гомогенная катионообменная), МК-40 (гетерогенная катионообменная) были получены в работе [107, 108] в диапазоне частот переменного тока 0,003-250 Гц при наложении постоянного тока. Обработка экспериментальных спектров импеданса позволила авторам найти нернстовскую толщину диффузионного пограничного слоя как функцию плотности тока, так как при таких условиях эксперимента конечный диффузионный импеданс позволяет говорить о переносе через диффузионный слой между мембраной и раствором. В нашем случае конечный диффузионный импеданс, полученный при частотах 100 кГц – 20 МГц, может описывать перенос через раствор в межгелевых промежутках гетерогенной мембраны, где также происходит концентрационная поляризация при наложении внешнего поля (концентрационная поляризация на внутренних межфазных границах мембраны) [21].

## Глава 4. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАСТВОРА НИТРАТА АММОНИЯ

### 4.1. Электродиализ раствора нитрата аммония с сульфокатионообменной мембраной

Эксперимент проводили в семисекционном электродиализном аппарате проточного типа (рис.2.16). В качестве модельного раствора использовали раствор нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/дм<sup>3</sup>.

В ячейке применялись мембранные пары: МК-40/МА-41 и RalexСМ(Н)-РР/RalexАМ(Н)-РР. Мембраны МК-40/МА-41 имеют функциональные группы, аналогичные мембранам RalexСМ(Н)-РР/RalexАМ(Н)-РР, но отличаются степенью дисперсности ионита (табл. 2.2) Микроскопический анализ (рис. 4.1) российских и чешских мембран, изготовленных по разной технологии (глава 1, с.29-30, 32-33), показал, что поверхность МК-40 имеет более протяженные непроводящие участки (полиэтилен), более крупные зерна ионита, выходящего на поверхность, что ослабляет электро- или термоконвективное перемешивание раствора вблизи мембраны из-за разрозненности участков, на которых наблюдается локальное достижение предельного тока.



**Рисунок 4.1** – Микрофотографии мембран: а – поверхность МК-40; б – поверхность Ralex CM(H)-PP, в – поперечное сечение МК-40, г - поперечное сечение Ralex CM(H)-PP (измерения проводили в ЦКП ВГУ с использование прибора JSM-6380 LV (Япония) с напылением золотом на сухих образцах).

Теоретическое значение предельного тока  $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , рассчитанное из конвективно-диффузионной модели по уравнению (2.21) составляет для катионообменных мембран  $0,67 \text{ mA/cm}^2$ , для анионообменных мембран –  $0,92 \text{ mA/cm}^2$ .

Известно, что производительность электродиализатора пропорциональна его токовой нагрузке [36]. В таблице 4.1 приведена сравнительная характеристика электродиализа раствора нитрата аммония при плотности тока

не достигающей предельного диффузионного значения (при безразмерной плотности тока  $i^*=0,8$ ) и превышающей предельную диффузионную величину (при безразмерной плотности тока  $i^*=2,5$ ). Безразмерная плотность тока ( $i^*$ ) представляет собой отношение плотности тока ( $i$ , мА/см<sup>2</sup>) к предельной диффузионной плотности тока ( $i_{lim}$ , мА/см<sup>2</sup>).

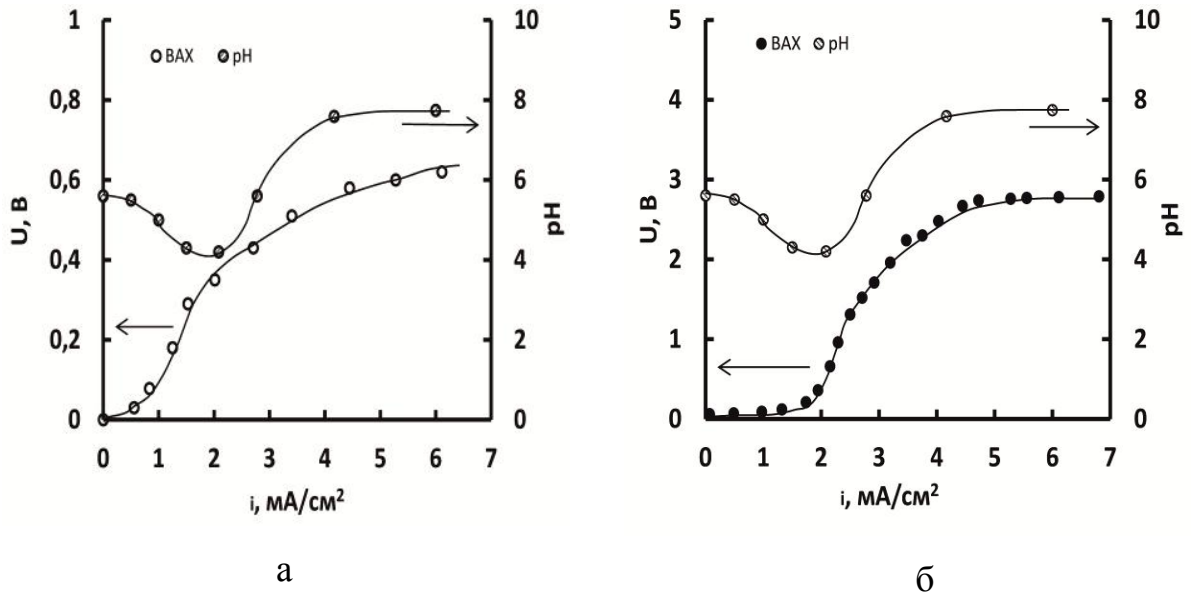
**Таблица 4.1** – Параметры процесса электродиализа раствора нитрата аммония (МК-40/МА-41, Ralex CM(H)-PP/ Ralex AM(H)-PP)

|  | МК-40/МА-41 | Ralex CM(H)-PP/ Ralex AM(H)-PP |
|--|-------------|--------------------------------|
| Интенсивность токовой нагрузки                       | $i^*=0,8$   |                                |
| $P(\text{NH}_4 \text{NO}_3)$ , моль/м <sup>2</sup> ч | 7,10        | 14,46                          |
| $F(\text{NH}_4 \text{NO}_3)$ , %                     | 40,89       | 67,91                          |
| $W(\text{NH}_4 \text{NO}_3)$ , кВт·ч/кг              | 4,37        | 4,26                           |
| Интенсивность токовой нагрузки                       | $i^*=2,5$   |                                |
| $P(\text{NH}_4 \text{NO}_3)$ , моль/м <sup>2</sup> ч | 11,8        | 21,79                          |
| $F(\text{NH}_4 \text{NO}_3)$ , %                     | 91,4        | 96,1                           |
| $W(\text{NH}_4 \text{NO}_3)$ , кВт·ч/кг              | 11,6        | 4,8                            |
| pH в секции концентрирования                         | 7,80        | 5,50                           |

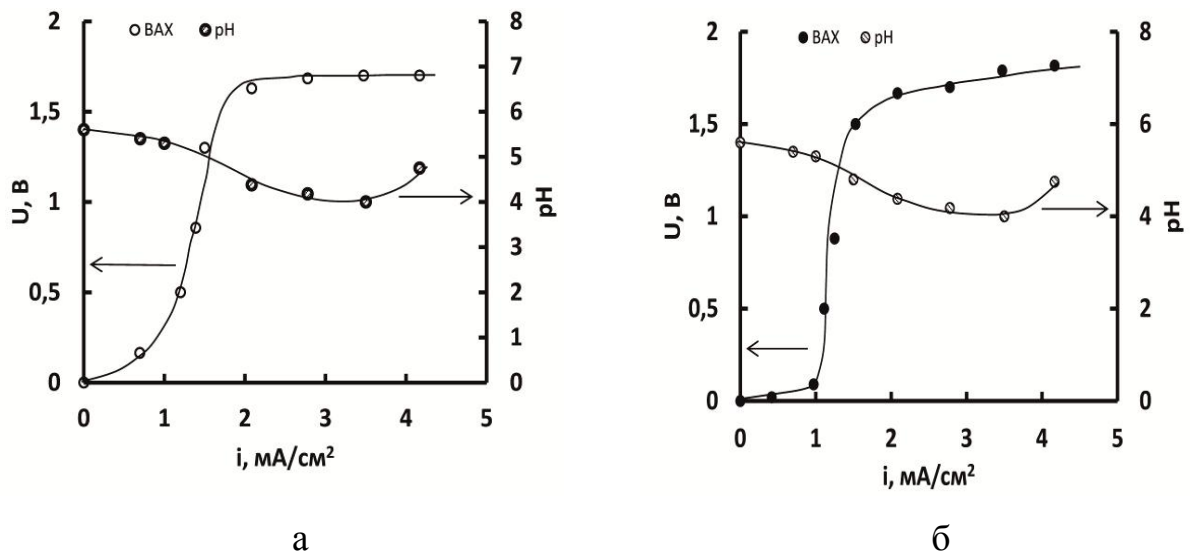
Мембранная пара RalexCM(H)-PP/RalexAM(H)-PP отличается от МК-40/МА-41 более высокой производительностью и низкими энергозатратами по целевому продукту.

Для характеристики процессов, происходящих на мембранах во время электродиализа, были оценены вольт-амперные характеристики (ВАХ) мембран (рис. 4.2 – 4.3).





**Рисунок 4.2** – Вольт-амперные характеристики мембран в паре МК-40/МА-41 (а – катионообменная мембрана, б – анионообменная мембрана) и изменение рН раствора в секции концентрирования



**Рисунок 4.3** – Вольт-амперные характеристики мембран в паре RalexCM(H)-PP/RalexAM(H)-PP (а – катионообменная мембрана, б – анионообменная мембрана) и изменение рН раствора в секции концентрирования

На кривых можно выделить три участка. Начальный участок кривой соответствует образованию диффузионного пограничного слоя. При увеличении градиента концентрации происходит увеличение

электросопротивления мембран и рост мембранного потенциала. Первый перегиб на кривой соответствует предельной плотности тока, который можно определить по пересечению касательных, проведенных к первому и второму участку. Второй перегиб на кривой свидетельствует о начале диссоциации воды на границе «мембрана/раствор» и характеризуется проявлением эффектов сопряженной концентрационной поляризации [13, 21].

Исследование вольт-амперных кривых мембран (таблица 4.2) показало, что сопряженная конвекция примембранного раствора для образцов RalexСМ(Н)-PP/RalexАМ(Н)-PP проявляется при более низких значениях  $E_{кр}$ , чем для МК-40/МА-41. Также мембраны типа Ralex характеризуются наименее интенсивной генерацией ионов среды, что видно по величине плато предельного тока. Кроме того, для образцов Ralex область сверхпредельных токов смещена в сторону меньших значений падения напряжения на мембране, что выражается в увеличении массопереноса ионов соли через мембраны.

Для мембран МК-40 и Ralex СМ(Н)-PP  $i_{lim}^{exp}$  совпадает с  $i_{lim}^{theor}$ , это может наблюдаться в случае, когда формирование диффузионного слоя и его развитие обусловлено только электродиффузией и вынужденной конвекцией электролита в межмембранном пространстве.

**Таблица 4.2** – Результаты анализа вольт-амперных характеристик мембран

| Мембранная пара                 | Мембрана | $i_{lim}^{exp}$ ,<br>мА/см <sup>2</sup> | $E_{пр}$ , В | $E_{кр}$ , В | $\Delta E$ , В |
|---------------------------------|----------|---|--------------|--------------|----------------|
| МК-40/МА-41                     | МК-40    | 0,8                                     | 0,05         | 0,55         | 0,50           |
|                                 | МА-41    | 2,0                                     | 0,20         | 2,80         | 2,60           |
| Ralex СМ(Н)-PP / Ralex АМ(Н)-PP | Ralex С  | 0,7                                     | 0,20         | 1,60         | 1,44           |
|                                 | Ralex А  | 1,0                                     | 0,15         | 1,80         | 1,35           |

Следует отметить, что вольт-амперные характеристики для МК-40, имеющей в своем составе одинаковые с мембраной RalexСМ(Н)-PP функциональные группы, различаются. В случае RalexСМ(Н)-PP сближение мелких зерен ионита способствует формированию более однородной поверхности мембраны, ее электрохимическое поведение становится похожим на поведение гомогенных мембран, которые характеризуются более протяженным

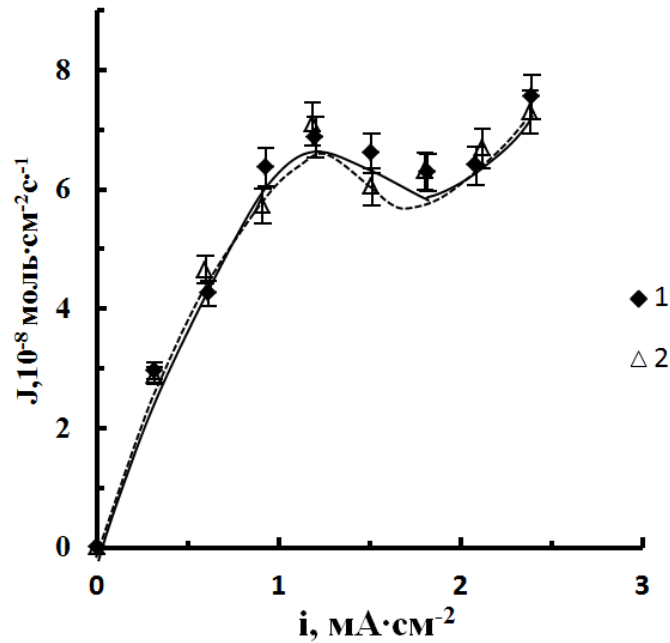
плато ВАХ по сравнению с аналогичными по функциональным группам гетерогенными образцами [109].

Азотсодержащие сточные воды производства минеральных удобрений содержат ионы, способные к образованию осадков малорастворимых гидроксидов на анионообменной мембране в секции концентрирования, так как проведение процессов в интенсивных токовых режимах приводит к подщелачиванию концентрата при проведении процесса в интенсивных токовых режимах. Поэтому одной из основных задач эксперимента была оценка рН раствора в секции концентрирования.

Анализ изменения рН в секции концентрирования с использованием мембранной пары МК-40/МА-41 показывает, что подкисление растворов наблюдается при достижении значения плотности тока  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Это происходит потому, что предельный диффузионный ток раньше достигается на МК-40, чем на МА-41. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к достижению предельного диффузионного тока на МА-41 и, как следствие, происходит подщелачивание растворов секции концентрирования, так как генерация гидроксильных ионов на границе «анионообменная мембрана/раствор» протекает сильнее, чем генерация водородных ионов на границе катионообменная мембрана/раствор [110].

Для мембранной пары RalexСМ(Н)-PP/RalexАМ(Н)-PP характерно более слабое подкисление растворов секции концентрирования на ранних стадиях процесса ( $i < 2 \text{ mA/cm}^2$ ) и отсутствие ярко выраженного подщелачивания при  $i > 4 \text{ mA/cm}^2$ .

Зависимость величины потока ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  при электродиализе модельного раствора с мембранной парой МК-40/МА-41 от плотности тока показана на рисунке 4.4.



**Рисунок 4.4** – Зависимость потоков ионов  $\text{NH}_4^+$  (1) через МК-40 и  $\text{NO}_3^-$  (2) через МА-41 от плотности тока при электродиализе раствора нитрата аммония с концентрацией  $0,012 \text{ моль/дм}^3$

Следует отметить, что потоки  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$  при электродиализе модельного раствора совпадают, так как эти ионы имеют близкие диффузионно-кинетические характеристики в мембранах и растворах (табл.4.3), а в модельном растворе находятся в эквимольном соотношении.

**Таблица 4.3** – Диффузионно-кинетические параметры ионов

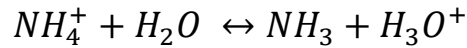
|                 | Радиус гидратированного иона, нм [106] | Предельная электрическая подвижность в растворе, $10^{-4} \text{ м}^2 \text{ Ом}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ [106] | Коэффициент диффузии в мембране, $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ |
|-----------------|--|--|--|
| $\text{NH}_4^+$ | 0,243                                  | 73,5   | 1,18   |
| $\text{NO}_3^-$ | 0,257                                  | 71,5   | 0,63   |

Коэффициенты диффузии ионов в мембране, представленные в таблице 4.3., были получены из данных по электропроводности мембран, измеренных контактно-разностным методом (табл.3.10).

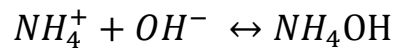
С увеличением значений плотности тока перенос ионов возрастает, после достижения предельной плотности тока ( $i^* > I$ ) наблюдается уменьшение потока противоионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  через мембраны. Оценочное значение

предельной плотности тока может быть определено как по формуле (1.1), так и по формуле (2.20) [20]:

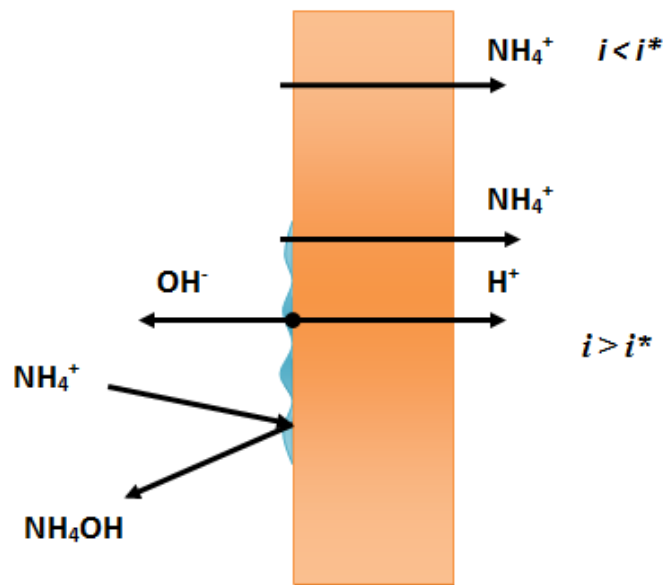
Уменьшение потока ионов аммония можно объяснить так называемым «барьерным эффектом» [40]. Согласно теории Бренстеда ион аммония считается слабой кислотой, для которой константа диссоциации равна  $5,55 \cdot 10^{-5}$  [96]:



В щелочном диффузионном пограничном слое происходит образование основания  $\text{NH}_4\text{OH}$  (константа диссоциации  $1,8 \cdot 10^{-5}$ ) при взаимодействии ионов аммония с гидроксильными ионами, образовавшимися в результате диссоциации молекул воды вблизи катионообменной мембраны [41].



Таким образом, уменьшение потока ионов  $\text{NH}_4^+$  связано с конкурентным переносом  $\text{H}^+$  - ионов и образованием слабого электролита  $\text{NH}_4\text{OH}$  в щелочном слое вблизи катионообменной мембраны. На рис. 4.5 представлена схема переноса ионов  $\text{NH}_4^+$  через катионообменную мембрану на разных стадиях поляризации мембранной системы.



**Рисунок 4.5** – Схема переноса ионов  $\text{NH}_4^+$  через катионообменную мембрану

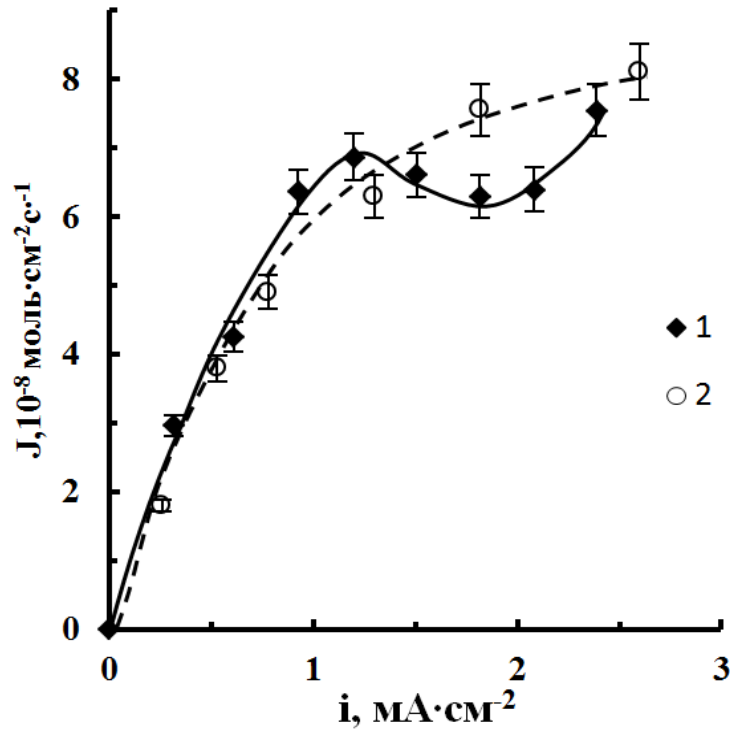
Однако уменьшение потока нитрат-ионов с точки зрения «барьерного

эффекта» объяснить невозможно, так как при взаимодействии  $\text{NO}_3^-$ -ионов с продуктами диссоциации молекул воды вблизи анионообменной мембраны ( $\text{H}^+$ -ионы) образования слабого амфолита не происходит. Анализ литературы показал, что ионы аммония в щелочной среде могут оказывать влияние на анионообменные мембраны с четвертичными и третичными аммониевыми группами [111, 112, 113, 114], которое приводит к изменению состава функциональных групп. Поэтому в дальнейшем нами были проведены исследования, оценивающие влияние ионов аммония на транспорт нитрат-ионов через мембрану при электродиализе.

#### **4.2. Влияние ионов аммония на транспорт нитрат-ионов через ионообменную мембрану**

Для изучения влияния ионов аммония на перенос нитрат-ионов при электродиализе в условиях превышения предельного диффузионного тока был проведен электродиализ растворов нитрата аммония и нитрата калия, с концентрацией  $0,012$  моль/дм<sup>3</sup>. Раствор нитрата калия был выбран потому, что ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в растворах и мембранах имеют очень близкие характеристики (табл.3.9). Электродиализ проводили с использованием мембран МК-40/МА-41.

На рис. 4.6 представлена зависимость потока  $\text{NO}_3^-$ -ионов от плотности тока при электродиализе нитратов аммония и калия. При превышении предельного тока наблюдается уменьшение потока нитрат-ионов в присутствии ионов аммония. В случае, когда в качестве катионов в растворе присутствуют ионы  $\text{K}^+$ , уменьшения потока нитрат-ионов не наблюдается.



**Рисунок 4.6** – Зависимость потоков  $\text{NO}_3^-$  – ионов через анионообменную мембрану МА-41 от плотности тока при электродиализе растворов с концентрацией  $0,012 \text{ моль/дм}^3$ : 1 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2 –  $\text{KNO}_3$

Для объяснения причины уменьшения потока нитрат-ионов в присутствии ионов аммония был проведен эксперимент, позволяющий определить интенсивность генерации ионов среды. Для этого мы применяли метод избирательной поляризации мембран (глава 2, пункт 2.2.4), позволяющий определить электромиграционные числа переноса  $\text{OH}^-$ -ионов через анионообменную мембрану при электродиализе (формула 2.10).

Числа переноса ионов являются количественной характеристикой селективности мембраны. Они показывают долю тока, переносимого определенным видом ионов. В растворе электролита сумма чисел переноса катионов ( $t_+$ ) и анионов ( $t_-$ ) равна единице:

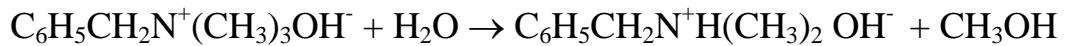
$$t_+ + t_- = 1, \quad (4.1)$$

Ионообменная мембрана – униполярный проводник второго рода, поэтому, например, в катионообменной мембране  $\bar{t}_+' = 1$ , в анионообменной

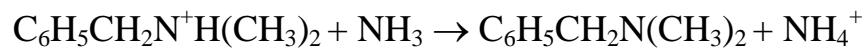
мембране  $\bar{t}_- = 1$  ( $\bar{t}_+' -$  число переноса противоиона-катиона,  $\bar{t}_- -$  числа переноса противоиона-аниона). Если в ионообменнике имеется два вида противоионов, то:

$$\bar{t}_+' + \bar{t}_-'' = 1, \quad (4.2)$$

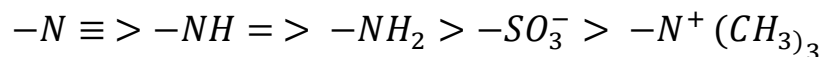
Четвертичные аммониевые основания, содержащиеся в анионообменных мембранах, частично переходят в третичные амины в процессе изготовления, хранения и эксплуатации мембран [115]. В дальнейшем использование этих мембран при проведении электродиализа в щелочных растворах также приводит к изменению состава функциональных групп [116, 117]:



Известно, что в слабощелочных и нейтральных растворах ион аммония находится в виде частиц гидрата аммиака  $NH_3 \cdot H_2O$ , присутствие которых приводит к снижению количества подвижных противоионов. Частицы гидрата аммиака, необменно поглощаемые мембранами, способны частично депротонировать функциональные группы [112, 113]:



В ряду каталитической активности ионогенных групп мембран по отношению к реакции диссоциации молекул воды наблюдается снижение каталитической активности от первичных аминогрупп к четвертичным аммониевым [118]:

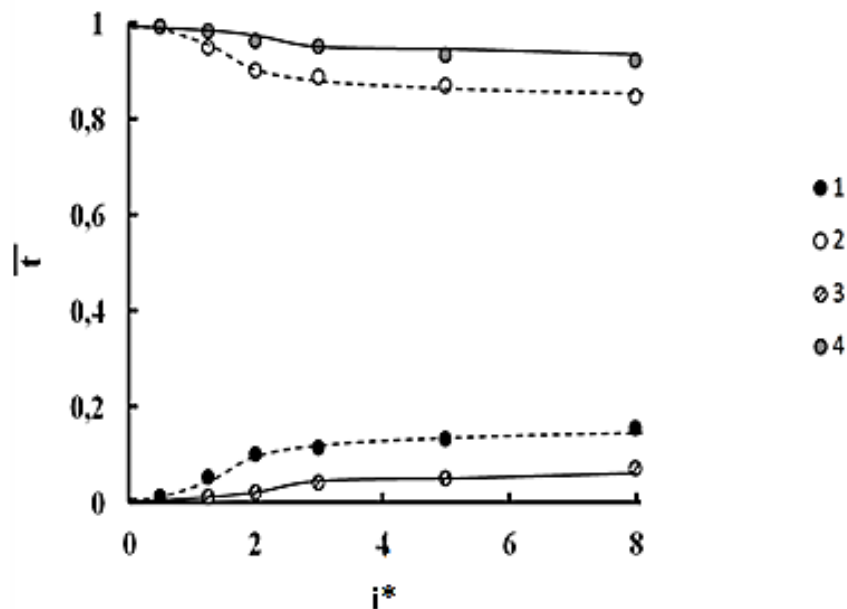


Поэтому переход четвертичных аммониевых групп в третичные и вторичные приводит к увеличению генерации ионов  $H^+/OH^-$  при проведении процесса электродиализа в сверхпредельных токовых режимах. Это приво-

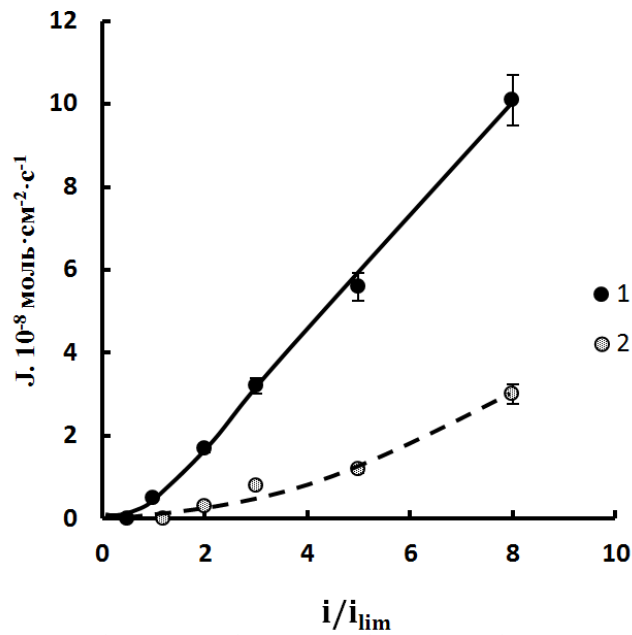


дит к преимущественному переносу  $\text{OH}^-$ -ионов через анионообменную мембрану по сравнению с ионами электролита.

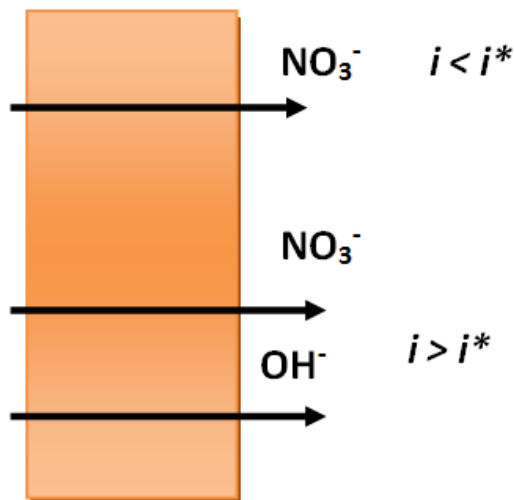
На рис. 4.7 и 4.8 показаны числа переноса и потоки ионов среды и электролита через анионообменную мембрану. При электродиализе нитрата аммония наблюдаются более высокие потоки и числа переноса  $\text{OH}^-$ -ионов. Уменьшение чисел переноса ионов электролита при превышении предельной диффузионной плотности тока связано с тем, что вместе с ионами электролита через ионообменную мембрану переносятся ионы  $\text{OH}^-$ , образованные при диссоциации воды вблизи анионообменной мембраны.



**Рисунок 4.7** – Зависимость чисел переноса ионов для анионообменной мембраны МА-41 от безразмерной плотности тока при электродиализе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ : 1 –  $\text{OH}^-$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 2 –  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 3 –  $\text{OH}^-$  ( $\text{KNO}_3$ ), 4 –  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{KNO}_3$ ).



**Рисунок 4.8** – Зависимость потоков  $\text{OH}^-$  - ионов через анионообменную мембрану МА-4 от безразмерной плотности тока при электродиализе: 1 –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2 –  $\text{KNO}_3$



**Рисунок 4.9** – Схема переноса ионов  $\text{NO}_3^-$  через анионообменную мембрану

Таким образом, уменьшение потока нитрат-ионов в присутствии ионов аммония, связано с влиянием  $\text{NH}_4^+$  - ионов на функциональные группы анионообменной мембраны, которое проявляется в увеличении каталитической активности этих групп по отношению к реакции диссоциации воды и, как следствие в более высоком конкурентном потоке ионов среды (рис.4.9).

### 4.3. Электродиализ раствора нитрата аммония с применением фосфоновокислой мембраны

Осадкообразование на мембранах в секции концентрирования при сверхпредельных плотностях тока является одной из проблем, ограничивающих применение электродиализа.

Для исследования возможности проведения процесса электродиализа нитрата аммония с безреагентным подкислением раствора секции концентрирования был проведен процесс электродиализа с применением катионообменной фосфоновокислой мембраной МК-41 и сильноосновной анионообменной мембраны МА-41.

Эксперимент проводили в условиях, аналогичных эксперименту с применением мембранных пар МК-40/МА-41 и RalexСМ(Н)-РР/ RalexАМ(Н)-РР (пункт 4.1).

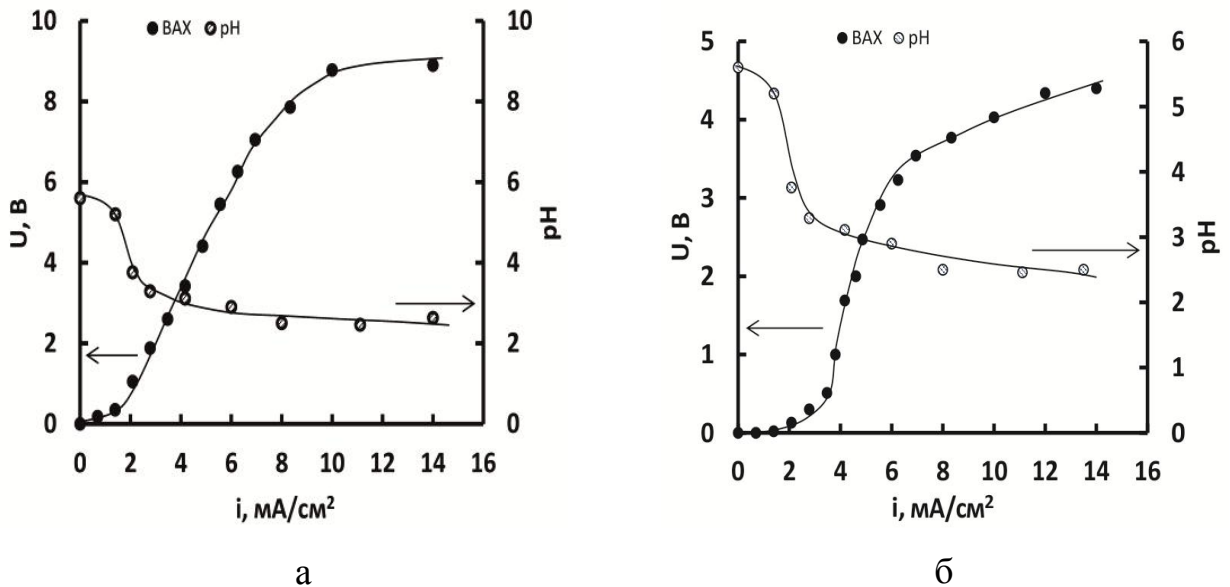
Вольтамперная кривая, полученная для исследуемых мембран, изображена на рис.4.10.

Подкисление растворов в секции концентрирования наблюдается как в допредельном режиме, так и при достижении предельного диффузионного тока на анионообменной мембране. Причиной такого поведения мембранной пары МК-41/МА-41 является природа функциональных групп катионообменника: в соответствии с рядом каталитической активности по отношению к реакции диссоциации воды [118] фосфоновокислые группы в большей мере, чем четвертичные аммониевые увеличивают скорость диссоциации воды.

Плато предельного тока у МК-41 более протяженное, чем у сульфокатионообменных мембран (рис. 4.2, 4.3). Однако такое поведение мембраны приводит более низким потокам ионов аммония (табл.4.4), чем у сульфосодержащих катионообменных мембран (табл. 4.3), из-за очень активного конкурентного переноса ионов водорода.

**Таблица 4.4** – Параметры процесса электродиализа раствора нитрата аммония с МК-41 при  $i^*=2.5$

|  | МК41/МА-41 |
|--|------------|
| $P(\text{NH}_4^+)$ , моль/м <sup>2</sup> ч | 6,14       |
| $P(\text{NO}_3^-)$ , моль/м <sup>2</sup> ч | 11,03      |
| $F^-(\text{NH}_4^+)$ , %                   | 89         |
| $F^-(\text{NO}_3^-)$ , %                   | 70         |
| $W(\text{NH}_4^+)$ , кВт·ч/кг              | 38,32      |
| $W(\text{NO}_3^-)$ , кВт·ч/кг              | 48,46      |
| рН в секции концентрирования               | 3,1        |

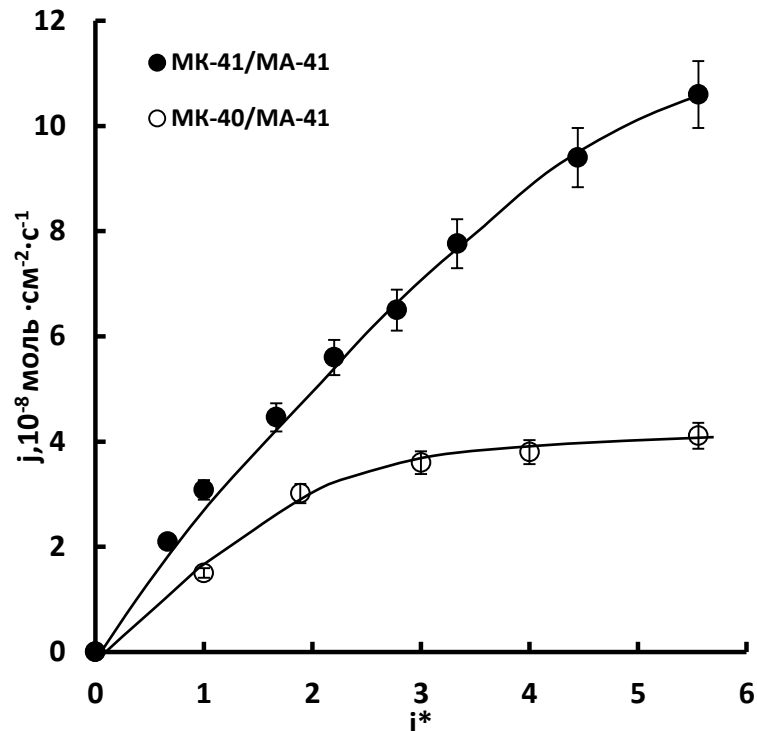


**Рисунок 4.10** – Вольт-амперные характеристики мембран в паре МК-41/МА-41 (а – катионообменная мембрана, б – анионообменная мембрана) и изменения рН раствора в секции концентрирования

Для изучения влияния генерации водородных ионов на перенос ионов среды был проведен электродиализ с избирательной поляризацией мембран (глава 2, п. 2.2.4). На рис. 4.11 изображен поток ионов водорода при электродиализе нитрата аммония с применением мембран МК-40/МА-41 и МК-41/МА-41

Поток водородных ионов при электродиализе нитрата аммония через катионообменную мембрану МК-41 выше, чем через МК-40, что приводит, с одной стороны, к подкислению растворов секции концентрирования, а, с

другой, к уменьшению производительности. Это связано с тем, что фосфоновокислая мембрана МК-41 является более активной с точки зрения генерации водородных и гидроксильных ионов.



**Рисунок 4.11** – Зависимость потоков  $H^+$  - ионов при электродиализе нитрата аммония через катионообменные мембраны МК-41 и МК-40

Полученные результаты показывают, что применение катионообменной мембраны МК-41 в паре с МА-41 при электродиализе раствора нитрата аммония позволит проводить безреагентное подкисление растворов секции концентрирования, что в свою очередь приведет к предотвращению осадкообразования на мембранах в этой секции.

#### 4.4. Электродиализ сточной воды производства азотных удобрений

Сточные воды от производства азотсодержащих минеральных удобрений содержат в качестве основных компонентов ионы аммония и нитрат-ионы (табл.1.1). Использование электродиализа для таких систем позволяет получить концентрированный солевой раствор, а также обессоленный рас-

твор, которые можно вернуть в основной технологический цикл. В химической промышленности доля оборотной повторно используемой воды составляет более 80% от ее общего потребления [6]. Таким образом, можно получить безотходное производство, когда из сточных солевых растворов образуются концентрат и дилуат, которые вновь возвращаются в технологический цикл. Еще одним направлением использования концентрата может служить применение его в качестве основы для получения питательного раствора – жидкого минерального удобрения – позитивно влияющего на рост и развитие корневой системы растений [119].

Ниже представлены результаты лабораторных исследований по электродиализу сточной воды производства азотсодержащих минеральных удобрений (табл.4.5).

**Таблица 4.5** – Результаты лабораторных исследований по электродиализу сточной воды

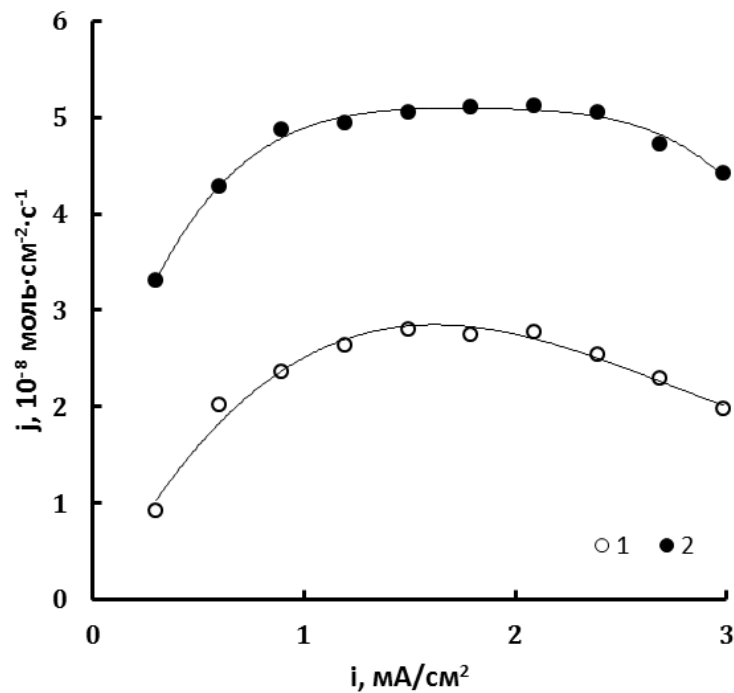
|   | $\text{NH}_4^+$       | $\text{NO}_3^-$      |
|---|-----------------------|----------------------|
| Исходная концентрация, моль/дм <sup>3</sup> ( $C_0$ )                     | 0,012                 | 0,006                |
| Концентрация в секции обессоливания, моль/дм <sup>3</sup> ( $C_{об.}$ )   | $49,00 \cdot 10^{-5}$ | $5,32 \cdot 10^{-5}$ |
| Концентрация в секции концентрирования, моль/дм <sup>3</sup> ( $C_{к.}$ ) | 0,231                 | 0,123                |

Проведение эксперимента в таких условиях позволило получить обессоленную сточную воду – дилуат (остаточное солесодержание не более 20 мг/дм<sup>3</sup>) и концентрат (содержание солей не менее 15 г/дм<sup>3</sup>). Таким образом, сконцентрировать исходные сточные воды удалось в 20 раз.

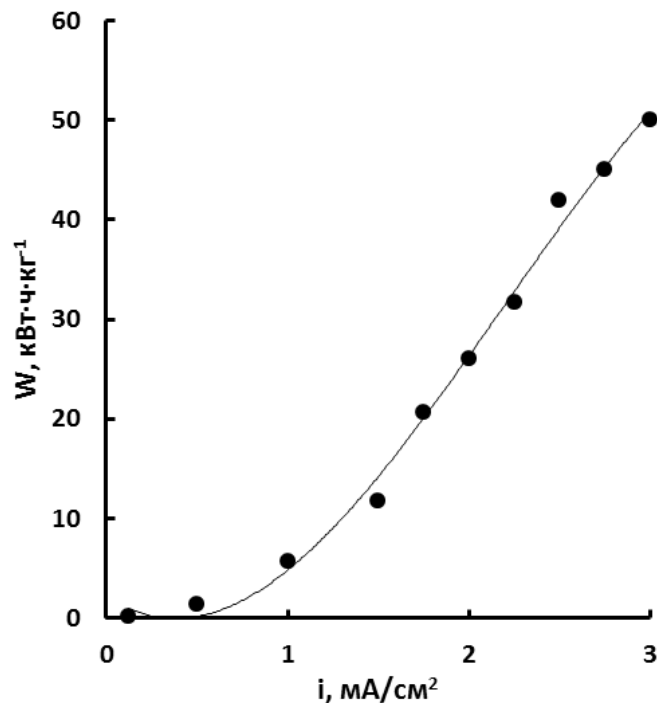
На рисунке 4.12 приведены потоки ионов аммония и нитрат-ионов при электродиализе сточной воды с использованием мембран Ralex CM(H)-PP/Ralex AM(H)-PP. Потоки  $\text{NH}_4^+$  имеют более высокие значения, что связано большей начальной концентрацией этих ионов в сточной воде по сравнению с нитрат-ионами (табл.2.1).

Как и для модельного раствора нитрата аммония для сточной воды наблюдается уменьшение потока и ионов аммония, и нитрат-ионов при пре-

вышении предельной диффузионной плотности тока.



**Рисунок 4.12** – Зависимость потоков от плотности тока при электродиализе сточной воды: 1 -  $\text{NO}_3^-$  через Ralex AM(H)-PP, 2 - ионов  $\text{NH}_4^+$  через Ralex CM(H)-PP



**Рисунок 4.13** – Зависимость удельной электроэнергии от плотности тока при электродиализе сточной воды (исходная концентрация ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  составляла 0,012 и 0,06 ммоль/дм<sup>3</sup> соответственно).

Результаты расчета энергетических затрат ( $W$ ) на производство одного килограмма нитрата аммония в процессе электродиализа (рисунок 4.13) показывают, что при превышении значения предельной плотности тока величина  $W$  резко возрастает. Дополнительное количество электроэнергии расходуется на диссоциацию молекул воды на границе мембрана-раствор в секции обессоливания, а также на перенос ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}^+$  в секцию концентрирования, однако общее солесодержание раствора не снижается. Следует обратить внимание, что данные результаты получены в лабораторных условиях, при проведении процесса в промышленных электродиализных аппаратах энергозатраты будут ниже,

Формула, позволяющая оценить критерии качества при оптимизации процесса электродиализа задается выражением [37]:

$$\text{Ц} = \text{Ц}_H(1 + m^{-1}) + \frac{A_0 + 0 + \text{ц} \cdot (N_3 + N_H)}{P} + pm^{-1}, \quad (4.3)$$

Преобразовав формулу (4.3), можно сделать вывод, что критерий качества при определении оптимальных параметров электродиализа является функций четырех переменных:

$$\text{Ц} = f(I, v, n_o, P), \quad (4.4)$$

В данной работе были оценены два параметра, влияющие на эффективность электродиализного обессоливания: сила тока и скорость подачи раствора. По совокупности проведенных экспериментов можно предложить следующие рекомендации по осуществлению электродиализа азотсодержащих растворов сточной воды. При проведении процесса электродиализа азотсодержащей сточной воды в допредельных токовых режимах для получения высоких значений степени обессоливания в сочетании с небольшими энергетическими затратами рекомендуется применять мембранный пакет, составленный из мембран RalexCM(H)-PP/RalexAM(H)-PP, при этом скорость подачи солевого раствора и токовую нагрузку аппарата следует предварительно

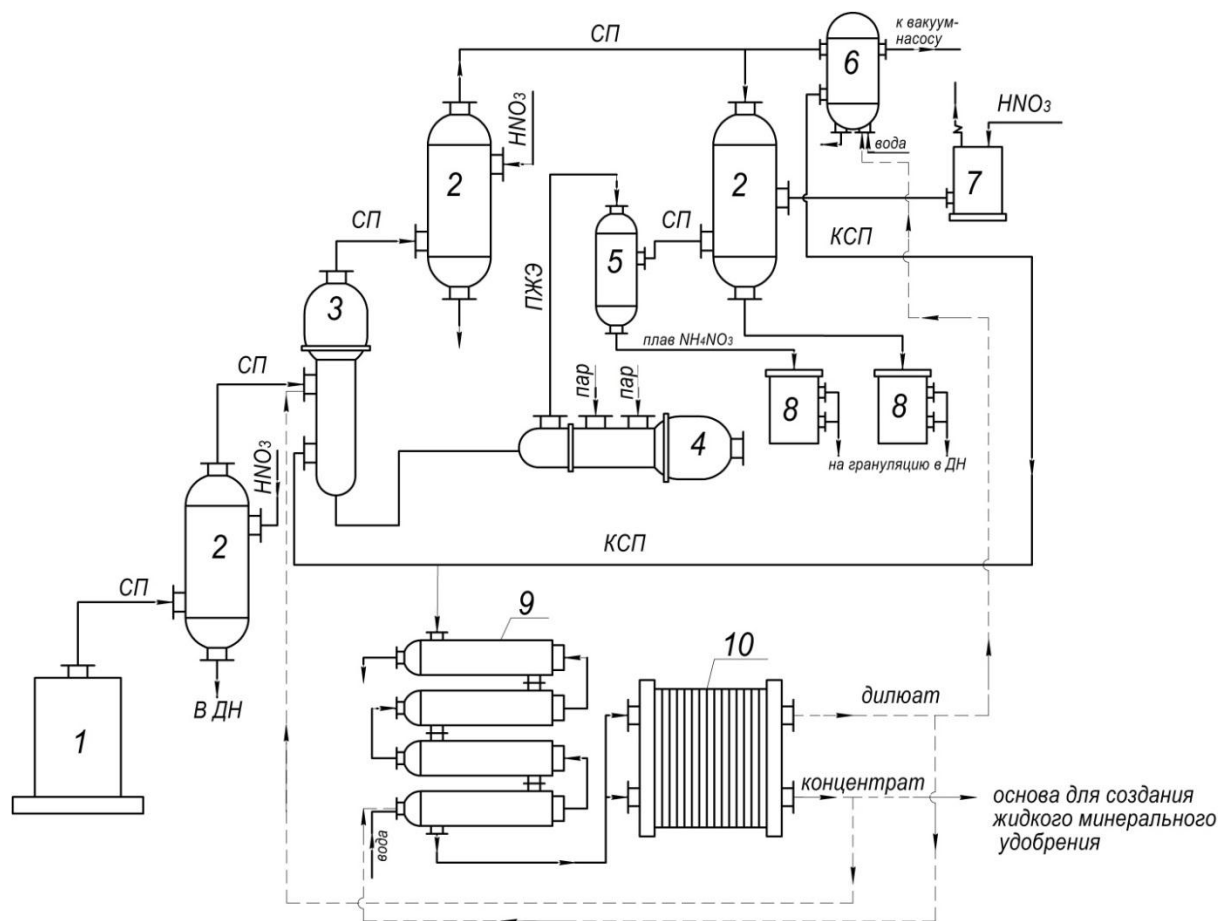


оценить таким образом, чтобы процесс осуществлялся при плотности тока близкой к предельной диффузионной, но не превышающей ее.

Пример использования электродиализа в производстве минеральных удобрений показан ниже. На рисунке 4.14 представлена схема процесса производства аммиачной селитры, которая дополнена узлом обработки сточных растворов методом электродиализатора. Процесс получения аммиачной селитры состоит из следующих стадий [6]: получение растворов аммиачной селитры нейтрализацией азотной кислоты газообразным аммиаком (1); упаривание растворов до состояния плава (3, 4); кристаллизация плава (5); охлаждение (9).

Основным источником загрязненных сточных растворов является конденсат сокового пара (подкисленный раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией соли  $0,01$  моль/дм<sup>3</sup>), образованный в аппаратах ИТН (1) и выпарных установках (3, 4), а также промывные сточные воды.

Загрязненные растворы после охлаждения в холодильнике (9) подаются в электродиализатор (10). В процессе электродиализа образуется дилуат и концентрат. Дилуат (обессоленная вода) возвращается на стадию конденсирования (6) и охлаждения (9). Концентрат поступает далее в основной технологический процесс производства удобрений на стадию выпарки (3).



**Рисунок 4.14** – Принципиальная схема получения аммиачной селитры: 1 – аппарат ИТН; 2 – промыватель соковых паров; 3 – выпарной аппарат I ступени; 4 – выпарной аппарат II ступени; 5 – сепаратор; 6 – поверхностный конденсатор; 7 – напорный банк азотной кислоты; 8 – гидрозатворы; 9 – холодильник; 10 – электродиализатор. СП – соковый пар; КСП - конденсат сокового пара; ПЖЭ - парожидкостная эмульсия, ДН – донейтрализатор.

## ВЫВОДЫ

1. Процесс взаимодействия ионов с мембранами при сорбции из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией  $0,012 \text{ моль/дм}^3$  экзотермический, что обусловлено преобладанием энтальпии образования ионной связи над энергетическими затратами, связанными с дегидратационными эффектами и конформацией полимерных цепей ионообменника. Время достижения максимума тепловыделения для ионообменных материалов зависит от размера частиц ионита и составляет для ионообменных мембран 9-18 мин, для их гранулированных аналогов – 24-28 мин.

2. Исследование электропроводящих свойств гетерогенных ионообменных мембран МК-40, МК-41, Ralex CM(H)-PP, МА-41 и Ralex AM(H)-PP в растворах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  разных концентраций показало, что все анионообменные мембраны в  $\text{NO}_3^-$ -форме имеют более низкие значения удельной электропроводности, чем в  $\text{Cl}^-$  – форме из-за большего радиуса нитрат-иона и его более низкого коэффициента диффузии в мембране. Для катионообменных мембран с сульфогруппами в  $\text{NH}_4^+$ -форме удельная электропроводность выше по сравнению с  $\text{K}^+$ -формой, что связано с участием в процессе переноса водородных ионов, образованных при гидролизе.

3. С применением микрогетерогенной и трехпроводной моделей переноса тока в мембранах проанализированы концентрационные зависимости удельной электропроводности ионообменных мембран. Для сульфокатионообменной и фосфоновокислой мембран в  $\text{NH}_4^+$  - форме следует учитывать влияние гидролиза в этом случае, который приводит к более высокой удельной электропроводности сульфокатионообменника в предельноразбавленных растворах и более низкой электропроводности фосфоновокислой мембраны в таких же условиях, по причине связывания  $\text{H}^+$ - ионов в слабодиссоциирующие группы. Мембраны Ralex, содержащие более высокодисперсные частицы ионообменника, характеризуются большей степенью участия смешанного канала «гель/раствор» в переносе тока по сравнению с мембранами МК-40 и МА-41.

4. Анализ импеданс-спектров для композитных ионообменных мембран МК-40 и МА-41, находящихся в равновесии с водой, позволил разделить вклады в проводимость частиц ионообменника и прослойки диэлектрика. Форма годографа импеданса соответствует импедансу Варбурга для диффузии через слой конечной толщины, что позволяет говорить о проявлении концентрационной поляризации на внутренних межфазных границах мембраны.

5. Исследован перенос ионов при электродиализе раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в широком диапазоне плотности тока. Подтверждено уменьшение потока ионов аммония при достижении предельной диффузионной плотности тока, что объясняется «барьерным эффектом», который заключается в образовании слабого электролита  $\text{NH}_4\text{OH}$  в щелочном слое вблизи катионообменной мембраны секции обессоливания, а также конкурентным переносом ионов среды, образующихся при необратимой диссоциации воды на границе с катионообменной мембраной. Уменьшение потока нитрат-ионов в «запредельных» токовых режимах связано с влиянием  $\text{NH}_4^+$ -ионов на функциональные группы анионообменной мембраны, которое заключается в их депротонировании в щелочной среде и увеличении каталитической активности по отношению к реакции диссоциации воды.

6. Показано, что при использовании мембранной пары МК-41/МА-41 в электродиализаторе при обработке раствора нитрата аммония достигается устойчивое в «запредельном» токовом режиме подкисление раствора секции концентрирования, что может быть использовано для предотвращения осадкообразования на анионообменных мембранах этой секции.

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$A$  – калибровочное число прибора;

$A^+$ ,  $B^+$ ,  $Y^-$ ,  $Z^-$  - обменивающиеся ионы;

$a, b, c, d, e$  – токовые параметры системы;

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$  – активности окисленной и восстановленной форм редокс – систем соответственно;

$a_{NO_3^-}$  - активность нитрат-ионов в растворе;

$a_{NH_4^+}$  - активность ионов аммония в растворе;

$a_{K^+}$  - активность ионов калия в растворе;

$C_0$  – исходная концентрация раствора, моль·дм<sup>-3</sup>;

$C_p$  – равновесная концентрация, моль·дм<sup>-3</sup>;

$C_i$  – концентрация ионов в исследуемой секции, моль·дм<sup>-3</sup>;

$D_i$  - коэффициент диффузии иона в растворе, м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>;

$D_i^*$  – коэффициент диффузии иона в мембране;

$D_+$  - коэффициент диффузии катионов соли, м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>;

$D_{OH^-}$  - коэффициент диффузии OH<sup>-</sup> - ионов, м<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>;

$d_0$  – толщина сухого образца мембраны, м;

$d_N$  – толщина образца мембраны, набухшего в воде, м;

$E$  – потенциал ионоселективного электрода, В;

$E^0$  – стандартный потенциал редокс – системы, В;

$\Delta E$  – протяженность плато предельного тока, В;

$E_{np}$  – потенциалы, соответствующие наступлению предельного состояния;

$F$  - число Фарадея ( $F=96485$  Кл·моль<sup>-1</sup>);

$F_{об.}$  – степень обессоливания, %;

$F_{к.}$  – степень концентрирования, %;

$f_1$  – объемная доля гелевой фазы, %;

$f_2$  – объемная доля межгелевой фазы, %;

$\Delta H$  – энтальпия процесса, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{\text{деф.}}$  - энтальпия деформации полимерных цепей ионообменников при образовании сорбционных центров, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{\text{сорб}}$  - энтальпия сорбции ионов мембраной (ионитом), Дж·моль<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{\text{д.п.и.}}$  - энтальпия дегидратации противоионов, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{\text{воды}}$  - энтальпия изменения структуры воды, Дж·моль<sup>-1</sup>;

$\Delta H_{\text{д.ф.г.}}$  - энтальпия дегидратации функциональных групп мембраны (ионита), Дж·моль<sup>-1</sup>;

$h$  - эффективная высота мембраны в ячейке, м;

$I$  - сила тока, А;

$i$  - плотность тока, А·см<sup>-2</sup>;

$i^*$  - безразмерная плотность тока;

$i_{\text{lim}}$  - предельная диффузионная плотность тока, А·см<sup>-2</sup>;

$j_i$  - поток ионов в секции  $i$ , моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;

$j^+$  - плотность потока противоионов соли;

$j_{H^+}$  - поток ионов H<sup>+</sup>, моль·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>;

$K_{\text{распр}}$  - коэффициент распределения;

$K_m$  - относительная электропроводность системы, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$K_d$  - относительная электропроводность ионита, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$k$  - удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$k_m$  - электропроводность мембраны, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$k_{\text{iso}}$  - точка изоэлектропроводности, Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$l$  - толщина мембраны, м;

$l_0$  - длина сухого образца мембраны, м;

$l_N$  - длина образца мембраны, набухшего в воде, м;

$m$  - масса навески мембраны, г;

$m_1$  - масса влажного образца мембраны, г;

$m_2$  - масса сухого образца мембраны, г;

$N_3, N_H$  - электрическая мощность электродиализатора и насосной установки соответственно, кВт;

$n_o$  – число камер обессоливания в электродиализаторе;

$n$  – число измерений;

$n$  - константа, зависящая от геометрии порового пространства ( $n = 1,3-3$ );

$O$  – затраты труда на обслуживание, руб/ч;

$P$  – производительность, моль  $m^{-2} \cdot \text{ч}$ ;

$p$  – стоимость добавляемых в концентрат реактивов, руб/ $m^3$ ;

$Q$  – емкость ионита, экв/ $m^3$ ;

$q$  – концентрация ионов, сорбированных мембраной, моль/г;

$q_{max}$  – предельная сорбционная емкость;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ;

$\bar{R}$  – фаза ионита;

$R_{mb}$  – сопротивление мембраны, Ом;

$R_1$  – сопротивление одной мембраны, Ом;

$R_2$  – сопротивление двух мембран, Ом;

$S$  – крутизна электродной функции;

$S$  - площадь мембраны, см $^2$ ;

$S_n$  – среднее квадратичное отклонение;

$S_d$  – степень набухания мембран по длине;

$S_i$  – степень набухания мембран по толщине;

$T$  – температура, К;

$t_i, \bar{t}_i$  - числа переноса ионов в растворе и в мембране, соответственно;

$t_{p,f}$  – коэффициент распределения Стьюдента;

$\bar{t}_-' , \bar{t}_-''$  - числа переноса одного анионов;

$U_1$  – напряжение на аппарате, В;

$U_{вых.}$  – напряжение выходного сигнала при установившемся режиме калибровки, В;

$U_{01}$  – смещение нулевой точки в начале калибровки, В;

$U_{02}$  – смещение нулевой точки в конце калибровки, В;

$v_0$  - скорость подачи раствора;

$W$  – затраты электроэнергии, кВт·ч/кг;

$\Delta x$  – доверительный интервал;

$x_i$  – величина единичного определения;

$\bar{x}$  – среднее значение единичных отклонений;

$\Pi$  – совокупность параметров, определяющих конструкцию электродиализатора;

$z$  – заряд иона;

$z_i$  - зарядовое число;

$AO$  – амортизационные отчисления;

$K$  – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции,  $\text{дм}^3/\text{моль}$ ;

$C_H$  – стоимость исходной воды, руб/м<sup>3</sup>;

$\epsilon$  – стоимость 1 кВт·ч электроэнергии;

$\alpha$  – параметр, указывающий на взаимное расположение фаз в мембране по отношению к движению тока;

$\delta$  - толщина диффузионного слоя, м;

$\zeta(V_m)$  – коэффициент извилистости, учитывающий уменьшение коэффициента диффузии иона в ионите  $D_i^*$  по сравнению с коэффициентом диффузии в свободном растворе  $D_i$ ;

$\nu$  – количество вещества, моль;

$\Lambda$  – молярная электропроводность,  $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .



**СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Заболоцкий В.И. Комплексная электродиализная технология переработки конденсата сокового пара производства аммиачной селитры / В.И. Заболоцкий, В.Ф. Письменская, С.И. Етеревскова, Л.Новак, А. Чернин, В. Кысела, В. Венцукнас, Р. Арлаускас // Материалы Российской конференции с международным участием «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», Краснодар, НИИ МЕМБРАН КубГУ. – 2008. – С. 109-111.
2. Патент 2322399 С1 RU. МПК C02F3/32, C02F 101/16. Способ очистки сточных вод от аммонийных солей, нитратов и нитритов / Я.И. Вайсман, Л.В. Рудакова, Е.В. Калинина; заявитель и патентообладатель Пермский государственный технический университет. – Оpubл. 20.04.2008, Бюл. №11 – 5 с.
3. Патент 2477709 С2 RU. МПК C02F3/32, C02F101/16. Способ очистки сточных вод от аммонийсодержащих сточных вод / НИХУИС Геерт (СН); заявитель и патентообладатель ЦИКЛАР-ШТУЛЬЦ АБВАССЕРТЕХНИК ГМБХ (СН). – Оpubл. 20.03.2013, Бюл. №29 – 9 с.
4. Харлампович Г.Д. Безотходные технологические процессы в химической промышленности / Г.Д. Харлампович, Р.И. Кудряшов. – М.: Химия, 1978 – 277 с.
5. Патент 2104951 С1 RU. МПК C02F1/02. Удаление азота из азотных соединений в водной фазе / Фассбендер А.Г.; заявитель и патентообладатель Баттелл Мемориал Инститют. – Оpubл. 20.02.1998; Бюл. №12 – 7 с.
6. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник: в 3 т. / А.С. Тимонин – Калуга: Издательство Н.Бочкаревой, 2003. – 884 с. – 2т.
7. Письменская Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Наталия Дмитриевна Письменская. – Краснодар, 2004. – 405 с.
8. Тимашев С.В. Принципы мембранного разделения: ориентиры XXI века / С.В. Тимашев // Критические технологии. Мембраны: информ. анализ. журн., 2000.-№ 6.1. – С. 12-16.
9. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.1. Полутом 2. М.: ВИНТИ, 1979. – 660 с.

10. Нифталиев С.И. Обработка сточных вод – отходов производства минеральных удобрений – методом электродиализа / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, К.Б. Ким, О.А. Носов // Материалы международной научно-практической конференции «Экология и рациональное природопользование как фактор устойчивого развития» / БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2014. – С. 134-140.
11. Чумак В.А. Обессоливание промышленных сточных вод от соединений связанного азота методом электродиализа / В.А. Чумак, О.В. Любимова – Зинченко // Вісник СНУ, 2012. – № 17 (188). – С. 54-58.
12. Чумак В.А. Электродиализ в химической промышленности / В.А. Чумак, О.В. Любимова – Зинченко // Вісник СНУ – 2013. – 14 (203). – С.98-100.
13. Шапошник В.А. Явление переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук // М.:МФТИ, 2001. – 200 с.
14. Истошин А. Г.. Электродиализ разбавленных растворов и природных вод: дис. канд.хим.наук: 02.00.05 / Истошин Александр Геннадьевич. – Краснодар, 2000. – 161 с.
15. Белобаба А.Г. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов / А.Г. Белобаба, М.В. Певницкая // Тез.док. IV Всесоюз. конф «Мембранно-сорбционные процессы разделения веществ и их применение в народном хозяйстве». – Черкассы, 1988. – С. 24-26.
16. Белобров И.А. и др. Работа электродиализного аппарата при токах, превышающих предельный / И.А. Белобров, И.П. Гнусин, С.Н. Харченко, И.В. Витульская, С.Р. Брайковская // Жур. физ. химия, 1976. – Т. 50.– №7. – С. 1890-1892.
17. Варенцов В.К. Перенос ионов через ионитовые мембраны в электродиализе / В.К. Варенцов, М.В. Певницкая // Изв. Сиб. отделения АН СССР (Сер. хим. наук), 1973. – Вып. 4.– №9. – С. 134-138.
18. Шапошник В. А. Перенос водородных и гидроксидных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока / В.А. Шапошник, О.А. Козадерова // Электрохимия, 2012.–Т. 48.– № 8.– С. 870.

19. Узденова А.М. Причины возникновения электроконвекции в электромембранных системах / А.М. Узденова, А.В. Коваленко, М.У. Уртенев, В.В. Никоненко // Науч. журн. КубГАУ. –2011.– №73 (09). – С. 210.
20. Козадерова О.А. Колебательная неустойчивость концентрационного поля в сопряженных секциях концентрирования и обесоливания при интенсивных режимах электродиализ / О.А. Козадерова, В. А. Шапошник, Д.А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9.– № 3.– С. 345.
21. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко – М.: Наука, 1996. – 390 с.
22. Харкац Ю.И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана /электролит / Ю.И. Харкац // Электрохимия. – 1985. – Т.21, № 7. – С. 974-977.
23. Письменская Н.Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Е.И. Белова, Г.Ю. Лопаткова, Ф. Систа, Ж. Пурсели, К. Ларше // Электрохимия. –2007. – Т.43, № 3. – С. 325-345.
24. Деминерализация методом электродиализа / под ред. Дж.Р. Уилсона. – М.: Госатомиздат, 1963. – 351 с.
25. Мембраны и мембранные технологии / Под ред. Ярославцев А.Н. – М.: Научный мир, 2013. – 612 с.
26. Уртенев М.Х. Анализ решения краевой задачи для уравнений Нернста-Планка-Пуассона. Случай 1:1 электролита / М.Х. Уртенев., В.В. Никоненко // Электрохимия. – 1993. – Т.29, №2. – С.239-245.
27. Шапошник В. А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе / В.А. Шапошник, А.С. Кастючик, О.А. Козадерова // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. № 9. – С. 1155–1159.
28. Бобрешева О.В. Кинетика осадкообразования на ионитовых мембранах в вольтастатическом режиме / О.В. Бобрешева, А.Я Шаталов // Электрохимия. – 1986 – Т. 22. №12.– С. 1764-1767.

29. Нифталиев С.И. Модифицирование и применение нитратсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений /С.И. Нифталиев, И.В. Кузнецова, Ю.С. Перегудов, А.В. Сергеева // Экология и промышленность России – 2012. – №7.– С.28-31.
30. Нифталиев С.И. Оптимизация процесса электродиализа азотсодержащих сточных вод / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, К.Б. Ким // Химическая промышленность. – 2014 г.– Т. 91, №1 – С. 325-330.
31. Гуляева Е.С. Применение метода импульсной переполюсовки для снижения концентрационной поляризации мембран в процессе электродиализа / Е.С.Гуляева, М.Г Беренгартен // Вода: химия и экология. – 2011. – №3. – С. 25-32.
32. Патент 2199378 RU С1. МПК В01D65/08. Способ предотвращения и замедления образования отложений в мембранных процессах / Царгес В., Грот Т., Йоентген В., Грешл А.; заявитель и патентообладатель Байер Акциенгезельшафт. – Оpubл. 27.02.2003, Бюл. №3 – 8 с.
33. Патент 5558753 USA. МКИ6 В01D61/48. Polarity reversal and double reversal electrodeionization apparatus and method / Christopher J. Gallagher (Burlington); U.S. Filter/Iopure, Inc. (Lowell, Mass). – Оpubл. 24.09.96. – 9 с.
34. Гребенюк В.Д. Применение реверсивного электродиализа для опреснения умягченной воды с одновременным получением высококонцентрированного рассола / В.Д. Гребенюк, М.П. Стрижак // Химия и технология воды. – 1985. – Т.7. №5. – С.39-40.
35. Пономарев М.И. Опреснение воды электродиализом в импульсном режиме / М.И. Гребенюк, О.Р. Шендрик, В.Д. Гребенюк и др. // Химия и технология воды. - 1989. – Т.11, № 1. – С. 58.
36. Электродиализ природных и сточных вод: учеб. пособие по направлению «Строительство» / Н.Г. Вурдова, В.Т. Фомичев. — М.: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2001. – 139 с.
37. Гребенюк, В.Д. Электродиализ / В.Д. Гребенюк. – Киев: «Техніка», 1976. – 160 с.

38. Патент 1430055 SU C1. МПК В01D13/02. Способ обессоливания природных вод / Шахназаров Т.А., Бабаев М.-Ш.Э.; заявитель и патентообладатель Дагестанский филиал АН СССР. – Оpubл. 15.10.1988. – 3 с.
39. Лущик И.Г. Нелинейные явления переноса аминокислот через ионообменные мембраны при электродиализе: автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.05 / Лущик Иван Григорьевич. – Воронеж. 2004.– 19 с.
40. Kesore K. Highly effective electrodialysis for selective elimination of nitrates from drinking water / K. Kesore, F. Janowski, V.A. Shaposhnik // J. Membr. Sci. – 1997. – Vol.127. – P. 17-24.
41. Аминов О.В. Сопряженный транспорт ионов аммония с водородными и гидроксильными ионами при электродиализе в области сверхпредельных плотностей тока / О.В.Аминов, В.А. Шапошник, А.А. Губа, А.Е. Куценко // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т.13. Вып.6. – С. 816-822.
42. Зубакова, Л.Б. Синтетические ионообменные мембраны / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978 – 184 с.
43. Гнусин, Н.П. Электрохимия ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая – Новосибирск: Наука, 1972. – 201 с.
44. Ярославцев А.Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А.Б. Ярославцев В.В. Никоненко // Обзоры. Российские нанотехнологии.– 2009. – Т.4, №3–4. – С. 33-53.
45. Березина Н.П. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н.П. Березина [и др.]. – Краснодар : КубГУ, 1999. – 82 с.
46. Гаршина Т.И. Ионообменные мембраны производства ОАО "Щекиноазот" / Т.И. Гаршина, Л.П. Маркова // Российская научная конференция "Ионный перенос в органических и неорганических мембранах" ( Краснодар, 22–25 мая 2006 г.). – Краснодар, Туапсе : изд-во КубГУ. – 2006. – С. 44.
47. Копылова В.Д. Фосфорсодержащие иониты / В.Д. Копылова, Т.В. Меквабишвили, Е.Л. Гефтер. – Воронеж: изд-во ВГУ. –1992. – 191 с.
48. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.

49. Заболоцкий В.И. Развитие мембранных технологий на основе электродиализа в России / В.И. Заболоцкий, Н.П. Березина, В.В. Никоненко, А.А. Шудренко // Наука Кубани.– 2010.–№3. – С. 4-10.
50. Патент 2445324 RU C1. МПК C08J5/22, B01D67/00, B01D61/42, B01D61/44, B32B27/04, B32B27/12. Слоистая ионообменная мембрана, способ ее получения и устройство для осуществления этого способа /Чернин А., Кривчик Я., Гадрава Я.; заявитель и патентообладатель МЕГА А.С., Прага. – Опубл. 20.03.2012.Бюл.11. – 10 с.
51. Васильева В.И. Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Васильева, А.В. Жильцова, Э.М. Акберова, А.И. Фатаева // Конденсированные и межфазные границы. – 2014. – Том 16, №3. – С. 257-261.
52. Жильцова А.В. Диффузионные пограничные слои и электроконвективная неустойчивость на границе катионообменная мембрана – раствор при интенсивных токовых режимах.: автореф. канд. хим. наук: 02.00.05 / Жильцова Анна Владимировна. – Воронеж, 2013. – 18 с.
53. Кравченко Т.В. Электрохимия нанокompозитов металл - ионообменник / Т.В. Кравченко, Е.В. Золотухина, М.Ю. Чайка, А.Б. Ярославцев // М.: Наука. – 2013. – С. 365.
54. Sauer M.C. Electrical conductance of porous plugs ion exchange resin-solution system / M.C. Sauer, P.F. Southwick, K.S. Spiegler, M.R. Wyllie /J. Industrial and engineering chemistry. – 1955. – Vol. 47, No. 10. – P. 2187-2193.
55. Гнусин Н.П. Анализ модельных представлений для расчетов электропроводности ионообменных колонок и мембран / Н.П. Гнусин, Л.А. Анникова, О.А. Демина, Н.П. Березина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7, Вып.5. – С. 746-747.
56. Гнусин Н.П. Метод расчета модельных параметров ионообменных смол / Н.П. Гнусин, О.А. Демина, Л.А. Анникова // Электрохимия. – 2009. – Т.45, №4. - С. 522-528.
57. Гельфрих, Ф. Иониты / Ф. Гельфрих.– М.: Изд –во иностр. литр., 1962. – 490 с.

58. Глазкова И.Н. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран / И.Н. Глазкова, Л.П. Глухова. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1981. – 96 с.
59. Гнусин Н.П. Электропроводность ионообменных мембран, измеренная на переменном и постоянном токах / Н.П. Гнусин, О.А. Демина, А.И. Мешечков, И.Я. Турьян // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 11. – С. 1525-1529.
60. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа / В.А. Шапошник. – Воронеж: ВГУ, 1989. – 175 с.
61. Дворкина, Г.А. Дифференциальный разностный метод измерения электросопротивления мембран / Г.А. Дворкина, А.И. Мешечников, Н.П. Гнусин и др. // Электрохимия. - 1984. - Т. 20, Вып.1. – С. 85-89.
62. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М.: Химия, 1980. – 232 с.
63. Исаев Н.И. К методике определения электропроводности ионитовых мембран / Н.И. Исаев, В.А. Шапошник // Заводская лаборатория. – 1965. – Т. 31, № 10. – С. 1213-1215.
64. Barsoukov E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications / E. Barsoukov, J.R. Macdonald. –New York: John Wiley & Sons, 2005. – P.595.
65. Стойнов З.С. / Электрохимический импеданс // З.С. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Савова-Стойнова, В.В. Елкин . – М.: Наука, 1991. –336с.
66. Поклонский Н.А. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. – Мн.: БГУ, 2005. - 130 с.
67. Шельдешов Н.В. Процессы с участием ионов водорода и гидроксила в системах с ионообменными мембранами: дис...д-ра. хим. наук. / Шельдешов Николай Викторович. – Краснодар, 2002. – 405с.
68. Заболоцкий В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами // В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин. // Успехи химии.– 1988.–Т.57.–С.1403.
69. Шельдешов Н.В. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / Н.В. Шельдешов, О.Н. Крупенко, М.В. Шадрина, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. –2002.–Т.38.№8.–С. 991.

70. Гнусин Н.П. Электрохимия ионитов / Н.П. Гнусин, Н.П. Борисов. Краснодар: Кубанский гос. ун-т., 1974. – С.3
71. Ph. Sizat. Low frequency impedance of an ion exchange membrane system / Ph. Sizat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, Ch. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*, Article in Press, Accepted Manuscript. – 2008. – V.53. – P.6380.
72. Kozmai E. Use of electrochemical impedance spectroscopy for determining the diffusion layer thickness at the surface of ion exchange membranes / E. Kozmai, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, S.A. Mareev, E.I. Belova, P. Sizat // *Membrany i membrannye tekhnologii*. – 2012.- Vol. 2, No. 3. – P. 221–232.
73. Nikonenko V.V. Electrical equivalent circuit of an ion-exchange membrane system. / V.V. Nikonenko, A.E. Kozmai. // *Electrochim. Acta*. – 2011. – V. **56**. – P. 1262–1269.
74. Moya A.A. Study of the electrical properties of bi-layer ion-exchange membrane systems / A.A. Moya, J.A Moleón. // *J. Electroanal. Chem.* –2010.–V.647.–P.53-59.
75. Moya A.A. Influence of dc electric current on the electrochemical impedance of ion-exchange membrane systems // *Electrochim. Acta*. –2011.–V.56.–P.3015-3022.
76. Pourcelly G. Influence of the water content on the kinetics of counter-ion transport in perfluorosulphonic membranes /G Pourcelly, A. Oikonomou, C. Gavach, H. Hurwitz// *J Electroanal Chem*. – 1990. –Т.287, V.43–P.59 .
77. Отклонение от стехиометрии, диффузии и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад – М.: Мир, 1975. - 396 с.
78. Постоянный технологический регламент производства цеха НОПСВ установки очистки азотосодержащих сточных вод / ОАО «Минудобрения» – Россошь, 2013. – 123 с.
79. Свойства мембран [Электронный ресурс]: <http://www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx>
80. Каталог продукции ОАО «Щекиноазот» [Электронный ресурс]: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany>
81. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию: ГОСТ 17553-72.-М.: ИПК издательство стандартов, 1999. – 4с.



82. Мембраны ионообменные. Метод определения воды: ГОСТ 17554-72.-М: Государственный комитет стандартов Совета Министров, 1972. – 6с.
83. Практикум по ионному обмену: Учебное пособие / В.Ф.Селеменев, Г.В. Славинская, В.Ю. Хохлов и др. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2004.–160 с.
84. Самсонов Г.В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ / Г.В. Самсонов, Е.Б. Тростянская, Г.Э. Елькин. – Л. : Химия, 1969. – 335 с.
85. Амелин А.Н. Калориметрия ионообменных процессов / А.Н. Амелин, Ю.А. Лейкин. – Воронеж: ВГУ. –1991. –103 с.
86. Копылова В.Д. Энтальпия и кинетика сорбционных процессов с участием волокнистых материалов / В. Д. Копылова, О. М. Зверев, А. В. Астапов, Ю. С. Перегудов // Жур. физ. хим. – 2008. – Т. 82. № 4. – С. 739-744.
87. Бондарева Л.П. Тепловые эффекты сорбции на ионообменных материалах (обзор) / Л.П. Бондарева, Ю.С. Перегудов, Д.В. Овсянникова, А. В. Астапов // Сорбцион. и хроматограф. проц. – 2009.– Т.9, Вып.4.– С. 477-498.
88. Шапошник В.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе / В.А. Шапошник, А.С. Кастючик, О.А. Козадерова // Электрохимия. – 2008. - Т. 44, № 9 - С. 1155-1159.
89. Tanaka Yo. Ion exchange membranes. Fundamentals and application / Yo. Tanaka // Membrane Science and Technology Series. – Ibaraki, Japan. –2012. – 547 p.
90. Rosenberg N. W. Limiting currents in membrane cells / N. W. Rosenberg, C. E. Tirrel. – 1957. –Ind. Eng.Chem. – Т.49, V.4. – P. 780–784.
91. Исаев Н.И. Растворение труднорастворимых электролитов электродиализом с ионитовыми мембранами / Н.И. Исаев, В.А. Шапошник // Синтез и свойства ионообменных материалов. – М. : Наука, 1968. – С. 256-261.
92. Коробов В.Б. Предельная плотность тока на ионитовых мембранах при электродиализе одно- и двухкомпонентных растворов электролитов / В.Б. Коробов, С.В. Мукин // Вестник ТГУ. -1998. –Т.3, вып.2.– С.123-126.

93. Варенцов В.К. Физико – химические свойства ионообменных мембран и особенности их строения : дис...канд.техн. наук. / Валерий Константинович. – Новосибирск, 1971. –135 с.
94. Васильева В.И. Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Васильева, А.В. Жильцова, Э.М. Акберова, А.И. Фатаева // Конденсированные среды и межфазные границы, 2014. –Т. 16. – №3. –С.257-261.
95. Васильев В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: учебное пособие для вузов / В.Г. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под. ред. В.П. Васильева – 3-е изд., М.: Дрофа, 2006. -414 с.
96. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского – Л. : Химия, 1988. – 376 с.
97. Паспорт и руководство по эксплуатации  $\text{NO}_3^-$  - селективный электрод серии «Вольта». – С.-Петербург. ООО НТФ «Вольта», 2011. –5 с.
98. Паспорт и руководство по эксплуатации.  $\text{NH}_4^+$  - селективный электрод серии «Вольта». – С.-Петербург. ООО НТФ «Вольта», 2011. –5 с.
99. Паспорт и руководство по эксплуатации. Санкт-Петербург.  $\text{K}^+$  - селективный электрод серии «Вольта». – С.-Петербург. ООО НТФ «Вольта», 2011. –5 с.
100. Волкова П.А. Статистическая обработка данных в учебно-исследовательских работах / П.А. Волкова, А.Б. Шипунов – М.: Экопресс, 2008. – 60 с.
101. Грачев Ю.П. Математические методы планирования эксперимента / Ю.П. Грачев, Ю.М. Плаксин – М.: ДеЛи принт, 2005.- 296 с.
102. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова–Валова. – М. : Химия, 1980. – 335 с.
103. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. - М.: «Химия», 1975. - 512 с.
104. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г.А. Крестов. – Л.: Химия, 1984. – 272 с
105. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М. : Химия, 2001. – 624 с.

106. Волков А.И. Большой химический справочник /А.И.Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
107. Sizat P. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system. / P. Sizat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, C. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Т.53, V. 22, P. 6380-6390.
108. Козмай А.Э. Применение электрохимической импедансной спектроскопии для определения толщины диффузионного слоя около поверхности ионообменных мембран / А. Э. Козмай, В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская, С. А. Мареев, Е. И. Белова, Р. Sizat. // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2012. – Том 2, № 3, С. 221 – 232.
109. Шарафан М. В. Электромассоперенос в системах с гомогенными и гетерогенными ионообменными мембранами / М. В. Шарафан, В. И. Заболоцкий, В. В. Бугаков, С. Ю. Савицкий // Российская научная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», 19-25 мая 2008 г.: материалы. – Краснодар, Туапсе: Изд-во Куб. гос. ун-та. –2008. –С.248-250.
110. Шапошник В. А. Гидратация ионов и диссоциация молекул воды в электро-мембранных системах / В. А. Шапошник, О. А. Козадерова, А. С. Кастючик // Российская научная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», 19-25 мая 2008 г.: материалы. – Краснодар, Туапсе: Изд-во Куб. гос. ун-та. –2008. –С.251-252.
111. Шапошник В.А. Перенос водородных и гидроксильных ионов через ионообменные материалы при сверхпредельных плотностях тока / В.А. Шапошник, О.А. Козадерова // *Электрохимия*. – 2012. – Т.48, №8. – С. 870 – 875.
112. Медянцева Д.Г. Электродиализ нитратных рпстворов / Д.Г. Медянцева, С.В. Шишкина // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. – 2008. – С. 94-97
113. Козадерова О.А. Диссоциация воды при электродиализе водных растворов с катионообменной фосфоновокислой мембраной: дис... канд. хим. наук: 02.00.05 / Ольга Анатольевна Козадерова. – Воронеж, 2015. – 150 с.

114. Медянцева Д.Г. Транспортные свойства ионообменных мембран в растворах нитрата аммония / Д.Г. Медянцева, С.В. Шишкина Сборник научных трудов "Вестник НТУ "ХПИ" : Хімія, хімічна технологія та екологія. –2008. – №16. – С. 80-84.
115. Бугаков В.В. Исследование влияния морфологии и химического состава поверхности ионообменных мембран на механизм транспорта ионов методов вращающегося мембранного диска: автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.05 / Бугаков Вячеслав Владимирович. – Краснодар. 2010 – 22 с.
116. Кастючик А.С. Электромассоперенос ионов и предотвращение осадкообразования при деионизации разбавленных водных растворов электролитов электролизом: автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.05 / Кастючик Алексей Сергеевич. – Воронеж. 2009 – 21с.
117. Акберова Э.М. Структурно – обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран: дис... канд.хим.наук: 02.00.05 / Эльмара Маликовна Акберова. – Воронеж, 2015. – 208 с.
118. Заболоцкий И.В. Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах // Электрохимия. 1986.– Т.22. –№12.–С.1676.
119. Патент 2480440 RU С1. МПК С05G 1/00. Способ получения жидкого минерального удобрения на основе промышленных сточных вод от производства азотно-фосфорно-калиевых удобрений. Нифталиев С. И., Кузнецова И. В., Перегудов Ю. С., Мельник А. В., Окшин В. В. Кузнецов И. А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО ВГТА. – Оpubл. 27.04.2013. Бюл.12.– 6 с.