

На правах рукописи



КИМ Ксения Борисовна

**ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ АММОНИЙ- И НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Воронеж – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Нифталиев Сабухи Илич-оглы

Официальные оппоненты:

Никоненко Виктор Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», факультет химии и высоких технологий, кафедра физической химии, профессор;

Елисеева Татьяна Викторовна, кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», химический факультет, кафедра аналитической химии, доцент.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится «2» марта 2017 года в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018, Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан «28» декабря 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сладкопевцев Борис Владимирович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, МА-41 и Ralex AM(H)-PP с раствором нитрата аммония ($0,012$ моль/дм³) 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 фосфоновокислой мембраны МК-41 по отношению к реакции диссоциации воды позволяет получить

устойчивое подкисление раствора секции концентрирования, если процесс электролиза 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 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные защищаемые положения.

В первой главе рассмотрены методы очистки азотсодержащих сточных вод предприятий по производству минеральных удобрений, в том числе электролиз – один из наиболее выгодных способов очистки, как с экологической, так и с экономической точек зрения. Описаны синтез, структура, и свойства гетерогенных ионообменных мембран. Приведены современные представления о структуре ионообменных мембран с точки зрения электропроводности. Рассмотрены процессы, протекающие в электромембранной системе при электролизе. Показано, что основной проблемой является осадкообразование на анионообменных мембранах в секции концентрирования.

Во второй главе описаны объекты исследования – гетерогенные катионообменные и анионообменные мембраны производства ООО «ИП Щекиноазот» (Россия): МК-40 (сульфокатионообменная), МК-41 (фосфоновокислая), МА-41 (содержит четвертичные аммониевые группы, а также до 25% вторичные и третичные аминогруппы) и производства ООО «Мега» (Чехия): Ralex CM(H)-PP и Ralex AM(H)-PP, характеризующиеся аналогичными мембранам МК-40 и МА-41 функциональными группами, но отличающиеся большей степенью дисперсности ионообменника.

Приведены способы измерения влагосодержания, степени набухания, обменной емкости мембран, а также комплекс методов по измерению тепловых эффектов сорбции, электропроводности, вольт-амперных характеристик (ВАХ) мембран. Описаны варианты проведения процесса электролиза.

Измерение тепловых эффектов сорбции ионов ионообменниками проведены на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200, чувствительность которого – $5 \cdot 10^{-6}$ Вт.

Для измерения импеданса ионообменных мембран применялся контактно-разностный метод. Измерение электропроводности мембран МК-40, МК-41, Ralex CM(H)-PP, МА-41, Ralex AM(H)-PP проводили для растворов NH_4NO_3 , NH_4Cl и KNO_3 в диапазоне концентраций 0,05-0,7 моль/дм³ при частоте переменного тока 1кГц, а также мембран МК-40 (H^+ , K^+ , NH_4^+ - формы) и МА-41 (Cl^- и NO_3^- - формы), находящихся в равновесии с водой, в диапазоне частот переменного тока 100 кГц – 20 МГц.

По экспериментальным данным для низкочастотных измерений электропроводности проводили оценку изменения характера зависимости удельной электропроводности мембраны от концентрации внешнего равновесного раствора с применением микрогетерогенной модели¹, а также определение структурно-кинетических параметров мембран с помощью объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели².

Согласно микрогетерогенной модели мембрана представляется в виде гелевой фазы (фрагменты, содержащие фиксированные и подвижные ионы, а также полимерные цепи матрицы), доля которой f_1 и фазы электронейтрального раствора (заполняющего межгелевые промежутки и тождественного внешнему раствору), доля которой f_2 . Электропроводность мембраны (k_m), гелевой (k_1) и межгелевой (k_2) фаз связаны соотношением:

$$k_m = k_1^{f_1} \cdot k_2^{f_2}$$

Объединенная модель предполагает перенос тока через ионообменный материал по трем каналам: гелевым участкам (канал b), межгелевому раствору (канал c) и смешанному каналу гель-раствор (канал a), причем $b + c + a = 1$. Доли раствора и геля в смешанном канале характеризуются параметрами d и e ($d + e = 1$). Для оценки вклада каждого канала в электропроводность мембраны необходимо иметь экспериментальные данные зависимости k_m от концентрации внешнего раствора.

По данным высокочастотных измерений проводимости ионообменных мембран построены электрохимические спектры импеданса и на основе метода эквивалентных схем дана их интерпретация.

Электродиализ проводили в семисекционном аппарате, разделенном катионообменными и анионообменными мембранами (рис.1). Интенсивность генерации ионов среды на межфазной границе мембрана-раствор определяли методом избирательной поляризации мембран³: в секцию обессоливания **4** подавали раствор нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/дм³, в секции обессоливания **2** и **6** – 0,12 моль/дм³. В таких условиях предельная плотность тока достигалась только на мембранах секции обессоливания **4**, определение рН растворов в секци-

¹ Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко – М.: Наука, 1996. – 390 с.

² 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.

³ 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.

ях 3 и 5 позволяло оценить интенсивность генерации ионов среды мембранами секции 4.

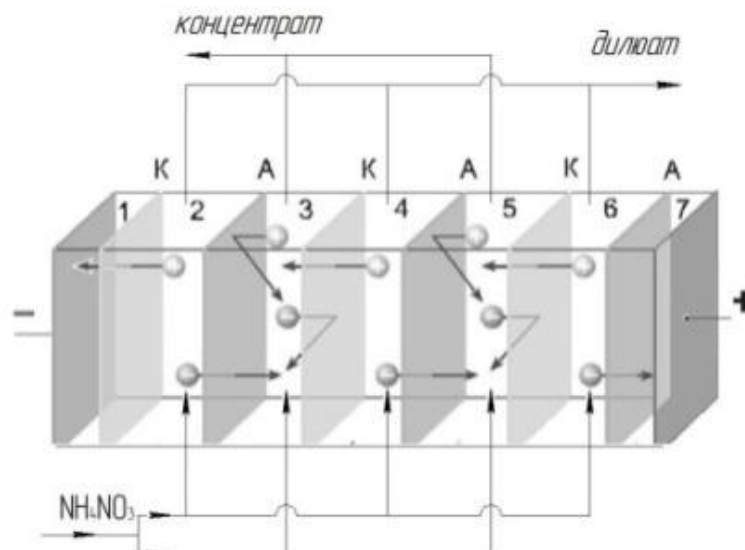


Рис 1. Электродиализная ячейка с чередующимися катионообменными (К) и анионообменными (А) мембранами.

Для изучения ВАХ мембраны с обеих ее сторон (в секциях обессоливания и концентрирования) устанавливали два серебряных зондовых электрода, подсоединённых к вольтметру. Определяли величину предельной плотности тока (i_{lim}); потенциал, соответствующий наступлению сверхпредельного ($E_{кр}$) состояния; протяженность плато предельного тока.

Третья глава посвящена изучению сорбционных характеристик и электропроводящих свойств гетерогенных ионообменных мембран.

Изотермы сорбции ионов из раствора нитрата аммония при температуре 22 ± 2 °С исследуемыми мембранами представлены на рис.2.

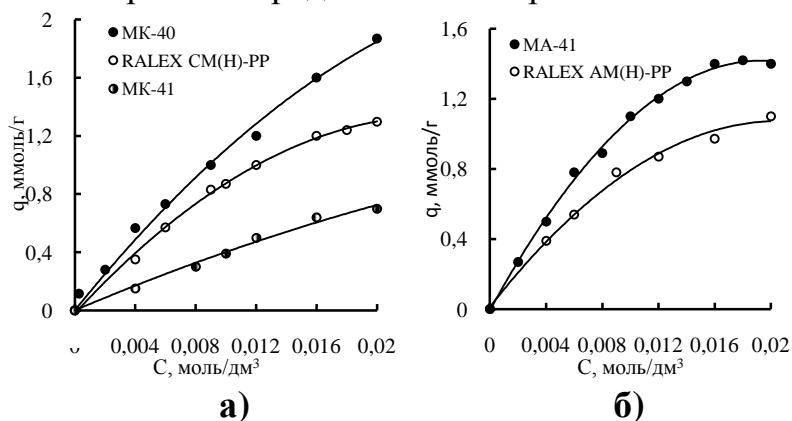
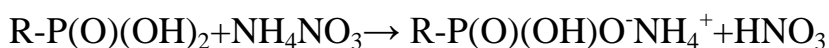


Рис. 2 – Изотермы сорбции: а – ионов аммония мембранами МК-40, МК-41 и Ralex CM(H)-PP; б – нитрат - ионов мембранами МА-40 и Ralex AM(H)-PP

Более низкие сорбционные характеристики мембраны МК-41 по сравнению с МК-40 для нитрата аммония объясняются тем, что при сорбции ионов фосфоновокислым катионообменником из нейтральных и слабокислых растворов идет замещение лишь одного из двух противоионов водорода, так как фосфоновокислая группа ионизирована полностью только в щелочных растворах ($pK_1=2,1$, $pK_2=7,0$):



Микрокалориметрический анализ показал, что процесс взаимодействия ионов NH_4^+ и NO_3^- при сорбции из раствора NH_4NO_3 с концентрацией 0,012 моль/дм³ мембранами и ионитами, находящимися в H^+ и OH^- формах является экзотермическим. Основное различие между мембранами и их гранулированными аналогами заключается в том, что максимум мощности тепловыделения (W_{max}) и время его достижения (τ_{max}) на мембранах почти в 2 раза меньше. Из термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии взаимодействия ионообменников с NH_4^+ - и NO_3^- - ионами (табл. 1).

Таблица 1.

Энтальпия взаимодействия мембран и ионитов с NH_4^+ - и NO_3^- - ионами в водном растворе

Ионит/ мембрана	МК-40	Ralex СМ (H)-PP	КУ-2	МК- 41	МА-41	Ralex АМ (H)-PP	АВ-17
W_{max} , мВт	0,006	0,006	0,011	0,006	0,007	0,005	0,011
τ_{max} , с	1073	600	1690	99	980	550	1439
$-\Delta H$, Дж/моль	740	586	956	64	566	480	732

Полученные результаты позволяют расположить исследуемые мембраны и иониты в порядке возрастания энтальпии сорбции следующим образом:

$$МК-41 < Ralex\ СМ(H)-PP < МК\ 40 < КУ-2-8;$$

$$Ralex\ АМ(H)-PP < МА\ 41 < АВ-17-8.$$

Значения удельной электропроводности катионо- и анионообменных мембран в точке изоэлектропроводности для исследуемых растворов располагаются в ряды:

$$k_{МК-40}^{NH_4NO_3} \approx k_{Ralex\ СМ}^{NH_4NO_3} > k_{МК-40}^{KNO_3} \approx k_{Ralex\ СМ}^{KNO_3} \approx k_{МК-41}^{NH_4NO_3} \approx k_{МК-41}^{KNO_3}$$

$$k_{Ralex\ АМ}^{NH_4Cl} > k_{Ralex\ АМ}^{NH_4NO_3} \approx k_{МА-41}^{NH_4Cl} > k_{МА-41}^{NH_4NO_3}$$

Общим для мембран МК-40 и Ralex СМ(H)-PP является более высокая удельная 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, чем в Cl^- – форме, что связано с большим радиусом нитрат-иона и более низким его коэффициентом диффузии. По экспериментальным данным электросопротивления мембран, полученным в предельно разбавленном растворе, были определены электрические коэффициенты диффузии противоионов в мембранах (\bar{D}) по уравнению Нернста-Эйнштейна, которые в сравнении с коэффициентами диффузии (D) исследуемых ионов в растворе приведены в табл.2.

Таблица 2.

Характеристики ионов в ионообменных мембранах и растворах

	МК-40	МК-41	Ralex СМ(Н)-РР	МА-41	Ralex АМ(Н)-РР
Ионная форма мембраны	NH_4^+			NO_3^-	
$D, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$	19,5			19,0	
$\bar{D}, 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$	1,81±0,18	0,87±0,08	2,01±0,20	0,63±0,03	0,83±0,08
D/\bar{D} ,	10,77	22,41	9,70	30,16	22,89

На рис.3 представлена концентрационная зависимость удельной электропроводности исследуемых мембран в растворе нитрата аммония.

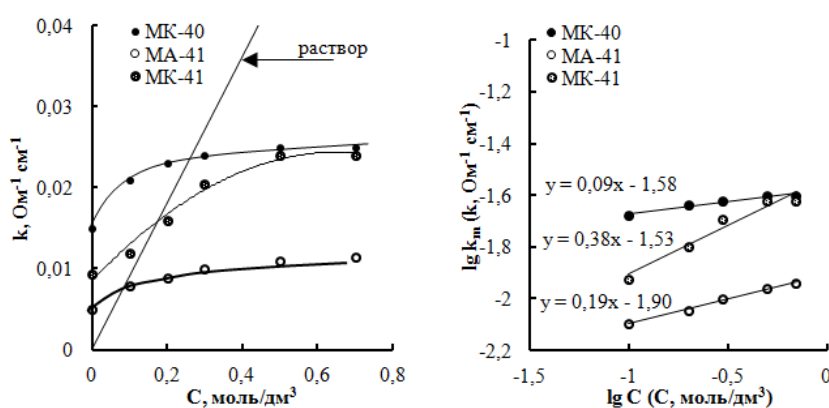


Рис.3– Концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран в растворах нитрата аммония

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. 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. 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

Результаты исследования электропроводности ионообменных мембран в растворе NH_4NO_3 в рамках объединенной микрогетерогенной и трехпроводной модели

Мембрана	МК-40	Ralex CM(H)-PP	МА-41	Ralex AM(H)-PP
Ионная форма	NH_4^+	NH_4^+	NO_3^-	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 </td <td>0,61</td>	0,61

Результаты расчета параметров объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели (табл.3) показывают, что для мембран Ralex в сравнении с МК и МА наблюдается перенос тока в большей степени по смешанному каналу геле-раствор a и уменьшение доли тока, протекающего по каналу гелевой зоны b , что является следствием большей степени дисперсности ионита, входящего в состав мембран типа Ralex. Величина параметра f_1 для мембран разных производителей мало отличается друг от друга.

На рис. 3 показаны годографы импеданса исследуемых мембран в координатах Найквиста для различных ионных форм.

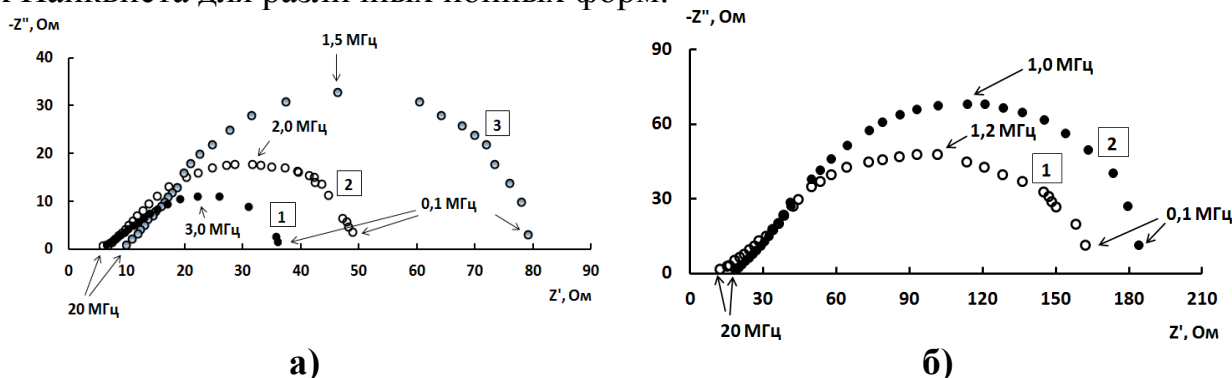


Рис. 3. Годографы импеданса: а - мембраны МК-40 в H^+ (1), NH_4^+ (2) и K^+ (3) формах, б - мембраны МА-41 в Cl^- (1) и NO_3^- (2) формах.

Действительная часть импеданса (Z') определяет активное сопротивление образца. Мнимая составляющая импеданса (Z'') включает емкостную и индуктивную компоненты. Емкостной ток в системе возникает при накоплении заряда на границе раздела «гранула ионообменника (электропроводящая фаза мембраны) - растворитель или полиэтилен (диэлектрическая фаза внутри мембраны)». С ростом частоты переменного тока емкостная составляющая стремится к нулю. С точки зрения строения композитного материала импеданс гетерогенной мембраны, находящейся в равновесии с водой, можно представить как чистое сопротивление, связанное с движением ионов внутри гранул ионообменника, последовательно со-

единенное с импедансом прослоек диэлектрика. Значения проводимости (Υ) мембран уменьшаются в ряду: $\Upsilon_{МК-40}^{H^+} > \Upsilon_{МК-40}^{NH_4^+} > \Upsilon_{МК-40}^{K^+} > \Upsilon_{МА-41}^{Cl^-} > \Upsilon_{МА-41}^{NO_3^-}$.

Следует отметить асимметрию годографа и появление формы, характерной для конечного диффузионного импеданса Варбурга, который в нашем случае описывает перенос через раствор в межгелевых промежутках гетерогенной мембраны, где также происходит концентрационная поляризация при наложении внешнего поля (концентрационная поляризация на внутренних межфазных границах мембраны)¹.

Четвертая глава содержит результаты исследования поведения системы «гетерогенная ионообменная мембрана – раствор нитрата аммония» при электродиализе.

В качестве модельного использовали раствор нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/дм³. В ячейке применялись мембранные пары: МК-40/МА-41, МК-41/МА-41 и Ralex CM(H)-PP / Ralex AM(H)-PP.

Исследование ВАХ мембран показало, что сопряженная конвекция приемлемого раствора для образцов Ralex CM(H)-PP/Ralex AM(H)-PP проявляется при более низких значениях $E_{кр}$, данная мембранная пара характеризуется 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 (рис. 4).

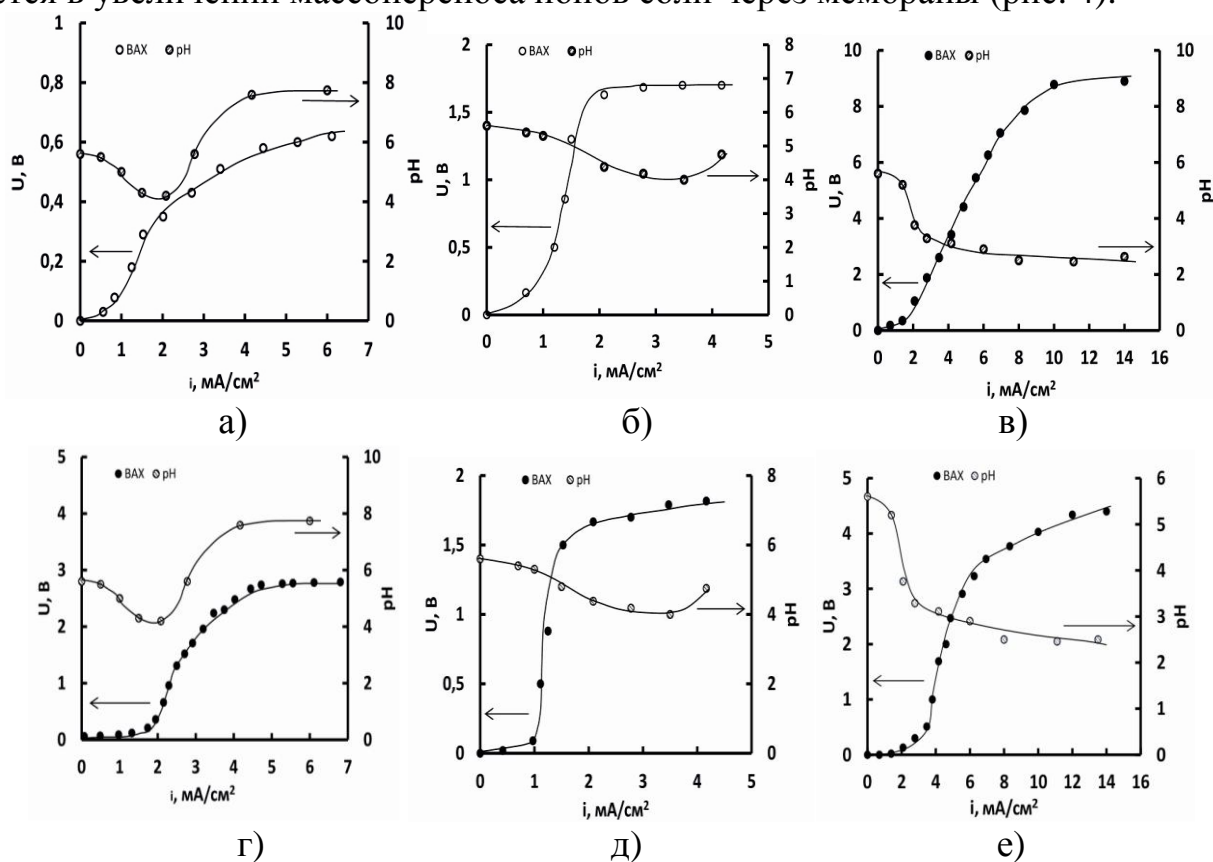


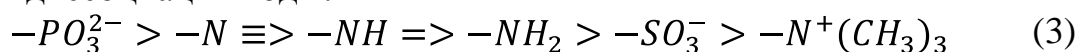
Рис.4 – Вольт-амперные характеристики индивидуальных мембран и изменение pH раствора в секции концентрирования:

а – МК-40, б – Ralex CM(H)-PP, в – МК-41,
г – МА-41(в паре с МК-40), д – Ralex AM(H)-PP, е – МА-41(в паре с МК-41)

Следует отметить, что вольт-амперные характеристики для МК-40, имеющей в своем составе одинаковые с мембранами Ralex CM(H)-PP функциональные группы, различаются. У последнего 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.

Анализ изменения рН в зависимости от плотности тока в секции концентрирования показывает, что для всех мембранных пар подкисление растворов наблюдается при достижении предельного диффузионного тока на катионообменной мембране. Дальнейшее увеличение плотности тока в системах, где используются катионообменные мембраны с сульфогруппами, приводит к подщелачиванию растворов секции концентрирования при достижении предельной диффузионной плотности тока на анионообменной мембране, так как генерация гидроксильных ионов на границе «анионообменная мембрана/раствор» протекает сильнее, чем генерация водородных ионов на границе «катионообменная мембрана/раствор».

Самой активной с точки зрения генерации водородных и гидроксильных ионов является фосфоновокислая мембрана МК-41. При плотностях тока выше предельной, раствор в секциях концентрирования подкисляется даже при достижении предельного тока на анионообменной мембране. Причиной такого поведения мембраны является природа функциональных групп: в соответствии с рядом каталитической активности по отношению к реакции диссоциации воды фосфоновокислые группы в большей мере, чем четвертичные аммониевые увеличивают скорость диссоциации воды:



Плато предельного тока у МК-41 самое протяженное. Однако такое поведение мембраны приводит к несколько заниженным потокам ионов аммония из-за очень активного конкурентного переноса ионов водорода.

Зависимость величины потока ионов NH_4^+ и NO_3^- при электродиализе модельного раствора с мембранной парой МК-40/МА-41 от плотности тока показана на рисунке 5.

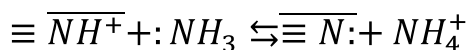
Уменьшение потока ионов аммония при превышении предельной диффузионной плотности тока может быть объяснено так называемым «барьерным эффектом». Этот эффект был обнаружен при электродиализе амфолитов⁴, а совсем недавно аналогичные результаты были получены и при исследовании электродиализа раствора хлорида аммония⁵. В нашей системе уменьшение потока NH_4^+ - ионов связано с тем, что они, взаимодействуя с OH^- - ионами, образовавшимися на границе «катионообменная мембрана-раствор» при диссоциации молекул воды в секции обессоливания, теряют способность проходить через катионообменную мембрану. Далее при двукратном превышении предельного тока в системе разви-

⁴Елисеева Т.В. Барьерный эффект при электродиализе растворов аминокислот: дис...к.х.наук: 02.00.05. Воронеж. 1994. 174с.

⁵Аминов О.В. Сопряженный транспорт ионов аммония я 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.

вается конвективная неустойчивость, приводящая к активному перемешиванию раствора, следствием которого является увеличение потока ионов.

Уменьшение потока нитрат-ионов связано с влиянием ионов аммония в щелочной среде на анионообменные мембраны с четвертичными и третичными аммониевыми группами, которое приводит к изменению состава функциональных групп:



Реакции такого типа способствуют увеличению генерации ионов H^+/OH^- при проведении процесса электродиализа в сверхпределных токовых режимах, так как в соответствии с рядом каталитической активности ионогенных групп мембран по отношению к реакции диссоциации молекул воды (3) депротонированные аммониевые функциональные группы являются наиболее «активными».

Для подтверждения влияния ионов аммония на перенос нитрат-ионов через анионообменные мембраны был проведен эксперимент по электродиализу NH_4NO_3 и KNO_3 . Результаты эксперимента представлены на рисунке 6, из которого видно, что при электродиализе раствора KNO_3 в условиях превышения предельной диффузионной плотности тока, уменьшения потока NO_3^- ионов не происходит (рис.6).

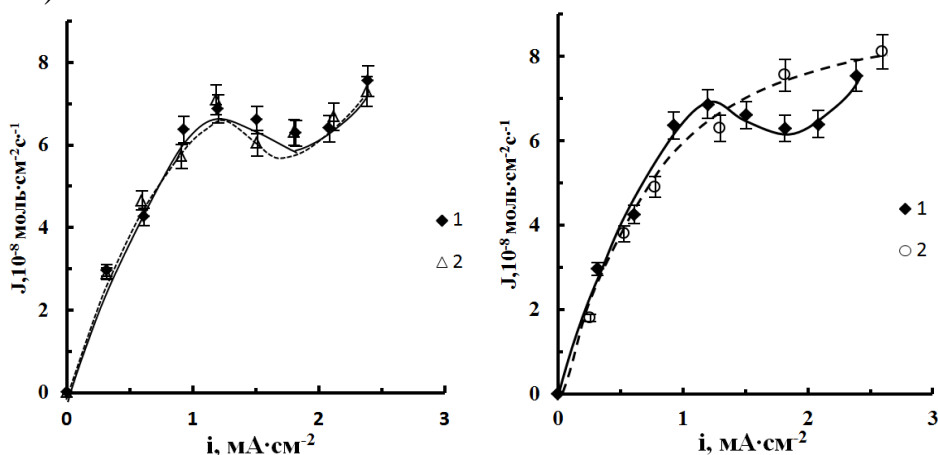


Рис. 5 (слева) – Зависимость потоков ионов NH_4^+ (1) через МК-40 и NO_3^- (2) через МА-41 от плотности тока при электродиализе раствора NH_4NO_3 ($0,012 \text{ моль/дм}^3$)

Рис. 6 (справа) – Зависимость потоков NO_3^- ионов через анионообменную мембрану МА-41 от плотности тока при электродиализе растворов ($0,012 \text{ моль/дм}^3$): 1 – NH_4NO_3 , 2 – KNO_3

Для оценки интенсивности генерации ионов среды анионообменной мембраной при электродиализе NH_4NO_3 и KNO_3 был применен метод избирательной поляризации ионообменных мембран. На рис. 7 и 8 показаны числа переноса анионов электролита и гидроксильных ионов, а также потоки OH^- – ионов через анионообменную мембрану, как функция безразмерной плотности тока – i/i_{lim} (абсолютное значение плотности тока, нормированное на его предельную диффузионную величину).

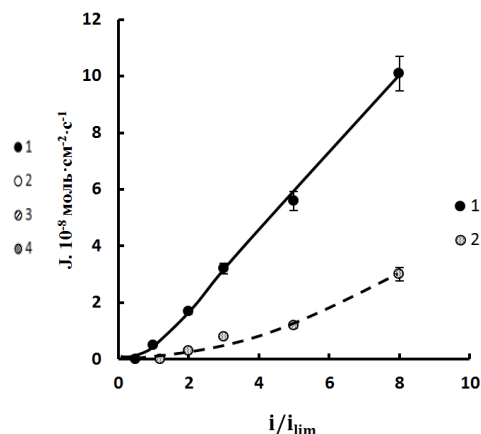
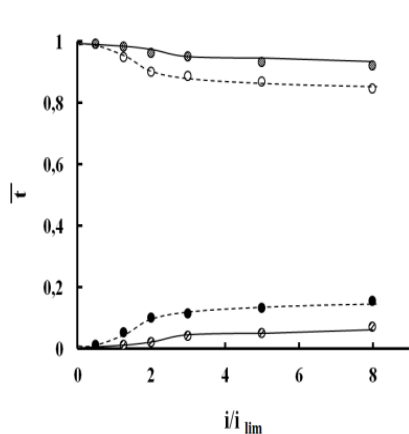


Рис. 7 (слева) – Зависимость чисел переноса ионов для анионообменной мембраны МА-41 от безразмерной плотности тока при электродиализе NH_4NO_3 и KNO_3 :
1 – OH^- (NH_4NO_3), 2 – NO_3^- (NH_4NO_3), 3 – OH^- (KNO_3), 4 – NO_3^- (KNO_3)

Рис. 8 (справа) – Зависимость потоков OH^- - ионов через анионообменную мембрану МА-41 от безразмерной плотности тока при электродиализе:
1 – NH_4NO_3 , 2 – KNO_3

Из данных видно, что в случае раствора нитрата аммония генерация OH^- – ионов мембраной МА-41 действительно более активная.

Таким образом, уменьшение потоков нитрат-ионов в присутствии ионов аммония связано с влиянием NH_4^+ на функциональные группы анионообменной мембраны. Оно проявляется в увеличении каталитической активности этих групп по отношению к реакции диссоциации воды и, как следствие, в более высоком конкурентном потоке ионов среды.

ВЫВОДЫ

1. Процесс взаимодействия ионов с мембранами при сорбции из раствора NH_4NO_3 с концентрацией $0,012$ моль/дм³ 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 NH_4NO_3 , KNO_3 и NH_4Cl разных концентраций показало, что все анионообменные мембраны в NO_3^- – форме имеют более низкие значения удельной электропроводности, чем в Cl^- – форме из-за большего радиуса нитрат-иона и его более низкого коэффициента диффузии в мембране. Для катионообменных мембран с сульфогруппами в NH_4^+ – форме удельная электропроводность выше по сравнению с 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 фосфо-

новокислой мембран в NH_4^+ - форме следует учитывать влияние гидролиза в этом случае, который приводит к более высокой удельной электропроводности сульфокатионообменника в предельно-разбавленных растворах и более низкой электропроводности фосфоновокислой мембраны в таких же условиях, по причине связывания 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 соответствует импедансу Варбурга для диффузии через слой конечной толщины, что позволяет говорить о проявлении концентрационной поляризации на внутренних межфазных границах ионообменной мембраны.

5. Исследован перенос ионов при электродиализе раствора NH_4NO_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 NH_4OH 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 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Niftaliev S.I. Electrodialysis of ammonium nitrate solution in intensive current regimes [Text] / S.I. Niftaliev, O.A. Kozaderova, **К.В. Ким** // Int. J. Electrochem. Sci. – 2016. – V.11. – P. 9057-9066.

2. Нифталиев С.И. Энтальпия взаимодействия ионообменных гетерогенных мембран и их гранулированных аналогов с раствором нитрата аммония [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, О.А. Козадерова, **К.В. Ким** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59. Вып. 7. – С.29-35.

3. Нифталиев С.И. Изучение процесса переноса тока в системе гетерогенная ионообменная мембрана – раствор нитрата аммония [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.В. Ким** // Конденсированные среды и межфазовые границы. – 2016. – Т.18, № 2. – С.232-240.

4. Нифталиев С.И. Электропроводящие свойства мембран МК-40 и МА-41, исследованные методом высокочастотной спектроскопии импеданса [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Вестник ВГУИТ. – 2016. – № 1. – С. 167-172.

5. Нифталиев С.И. Структурно-кинетические параметры ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, Ю.Н. Власов, **К.Б. Ким**, К.С. Матчина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т.15, № 5. – С. 708-713.

6. Нифталиев С.И. Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким**, Ю.М. Малявина // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 7. – С. 301-304.

7. Нифталиев С.И. Оптимизация процесса электродиализа азотсодержащих сточных вод [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Химическая промышленность – 2014. – Т.91. – №1 – С.325 -330.

8. Нифталиев С.И. Электродиализ – как способ получения концентрата нитрат-ионов из сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений, используемого при создании жидкого минерального продукта [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века» / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж, 2013. – С. 57-61.

9. Нифталиев С.И. Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы ЛП отчетной научной конференции за 2013 год: В 3 ч. Ч 1. / под ред. С.Т. Антипова; Воронеж. гос. ун-т. инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2014. – С.272.

10. Нифталиев С.И. Определение статической и динамической обменной емкости гетерогенных ионообменных мембран в растворе NH_4NO_3 [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, К.С. Матчина, **К.Б. Ким** // Тез. докл. научно - практич. конфер. «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» / Воронеж. гос. ун-т. инженер. технол. – Воронеж.-2014. – С. 318-324.

11. Нифталиев С.И. Оптимизация процесса электродиализа азотсодержащих сточных вод [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы междуна-род. научно – техн. конф. «Энергосберегающие процессы и оборудование, моделирование и оптимизация процессов, прикладная механика неоднородных сред» / СПб госуд. технологический инст. – Санкт-Петербург. – 2014. – С.67-69.

12. Нифталиев С.И. Динамическая и статическая обменная емкость полимерных ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Тез. докл. VIII Всероссийской конференции с междунар. участием молодых ученых по химии «Менделеев – 2014» - Санкт-Петербург. - 2014. – С. 91-92.

13. Niftaliev S. I. Electrodialysis for treatment of nitrogen-containing sewage from the factories of mineral fertilizer production [Text] / S. I. Niftaliev, O.A. Kozaderova, **K. B. Kim** // Abstracts of XV International Scientific Conference / Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (MITHT Publisher) – Zvenigorod. – 2014. – P.343.

14. Нифталиев С.И. Транспорт ионов аммония и нитрат-ионов через ионообменные мембраны при электродиализе [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы XIV Конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с междунар участием «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов

(ИОНИТЫ-2014) и Кинетика и динамика обменных процессов» - Воронеж. – 2014. – С. 153-155.

15. Нифталиев С.И. Обработка сточных вод – отходов производства минеральных удобрений - методом электродиализа [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы международной научно – практической конференции «Экология и рациональное природопользование как фактор устойчивого развития» / БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород – 2014. – С. 134-140.

16. Нифталиев С.И. Безотходные технологии в переработке азотсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким**, К.А. Дивотченко / Материалы IV Всероссийской конференции с международ. участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». - Чебоксары – 2014 – С.10-11.

17. Нифталиев С.И. Определение обменной емкости ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрат аммония [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Materiály X Mezinárodní vědecko – praktická conference «Efektivní nástroje moderních věd – 2014» – Прага – 2014. – С. 36-40.

18. Нифталиев С.И. Разработка безотходных технологий в переработке азотсодержащих вод производства минеральных удобрений [Текст] / **К.Б. Ким**, О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев // Материалы научно-практической конференции молодых ученых и специалистов Воронежской области в сфере промышленных и высоких технологий «Инновационные разработки молодых ученых Воронежской области на службу региона» г. Воронеж, 20-21 апреля 2015 года. – С.177-179.

19. Нифталиев С.И. Энтальпии сорбции катионов аммония ионообменной мембранной МК-40 и сульфокатионитом КУ-2*8 из водных растворов [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» - Иваново – 2015 – С.135-136.

20. Niftaliev S.I. Heat effects of ammonium cation sorption by ion-exchange membrane МК-40 and sulfonic cation-exchange resin КУ-2-8 out of water solutions [Text] / S. I. Niftaliev, Yu.S. Peregudov, O.A. Kozaderova, **К.В. Kim** // Abstracts of XX International conference of chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2015) - Nizhni Novgorod – 2015 - P.253.

21. Ким К.Б. Определение структурно – кинетических параметров ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворе нитрата аммония [Текст] / **К.Б. Ким**, К.С. Матчина // Материалы студенческой научной конференции за 2015 год: В 2 ч. Ч.1. Технические науки / под ред. С.Т. Антипова; Воронеж. гос. ун-т. инж. технол. - Воронеж, 2015. – С.490.

22. Нифталиев С.И. Электродиализ раствора нитрата аммония с применением фосфонокислой катионообменной мембраны МК-41 [Текст] / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы LIII отчетной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2014 год, посвященной 85-летию ВГУИТ: В 3 ч. Ч. 1. / С.195 под ред. С.Т. Антипова; Воронеж. гос. ун-т. инж. технол. - Воронеж, ВГУИТ 2015. – С. 195.

23. Нифталиев С.И. Калориметрия сорбции катионов аммония ионообменной мембраной МК-40 [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, **К.Б. Ким** // Материалы LIII отчетной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2014 год, посвященной 85-летию ВГУИТ [Текст]: В 3 ч. Ч. 1. / С.195 под ред. С.Т. Антипова; Воронеж. гос. ун-т. инж. технол. - Воронеж, ВГУИТ 2015. – С. 196.

24. **Ким К.Б.** Нелинейный транспорт ионов при электродиализе нитрата аммония [Текст] / К.Б. Ким, О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев // Тез. докл. X Всероссийской школы-конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения) / Иваново.-2015. – С. 138-139.

25. Козадерова О.А. Электродиализ раствора нитрата аммония с применением фосфоновокислой катионообменной мембраны МК-41 в интенсивных токовых режимах [Текст] / О.А. Козадерова, **К.Б. Ким**, С.И. Нифталиев // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015) / Воронеж. – 2015. – С. 475-477.

26. Нифталиев С.И. Тепловые эффекты сорбции катионов аммония ионообменной мембраной МК-40 и сульфокатионитом КУ-2-8 из водных растворов [Текст] / С.И. Нифталиев, Ю.С. Перегудов, О.А. Козадерова, **К.Б. Ким** // Материалы VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015) / Воронеж. – 2015. – С. 527-529.

27. **Ким К.Б.** Исследование процесса переработки азотсодержащих сточных вод методом электродиализа с безреагентным подкислением раствора секции концентрирования [Текст] / К.Б. Ким, О.А. Козадерова, С.И. Нифталиев // Материалы научно-практической конференции молодых «Инновационные технологии на базе фундаментальных научных разработок – прорыв в будущее» г. Воронеж, 25-26 ноября 2015 года. – С.198-201

28. **Ким К.Б.** Кинетическая сорбция ионов аммония мембраной МК-40 из нитратных растворов [Текст] / К.Б. Ким, И.В. Сероштан, И.А. Зуева // Материалы I международной студенческой научно-практической конференции «Инновации в химических, нефтехимических производствах и биотехнологии», посвященной 85-летию Воронежского государственного университета инженерных технологий, 10-11 декабря 2015 г. / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж, 2015. – С. 79-82.

29. Матчина К.С. Сравнительный анализ сорбционных свойств мембран МК-40 и МК-41 в растворе нитрата аммония [Текст] / К.С. Матчина, **К.Б. Ким**, О.А. Козадерова // Материалы I международной студенческой научно-практической конференции «Инновации в химических, нефтехимических производствах и биотехнологии», посвященной 85-летию Воронежского государственного университета инженерных технологий, 10-11 декабря 2015 г. / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж, 2015. – С. 47-48.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность доценту к.х.н. Козадеровой О.А., доценту, к.х.н. Перегудову Ю.С. за помощь при выполнении диссертационной работы.