

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И ГРАНУЛ В РАСТВОРЕ $\text{NH}_4\text{NO}_3$

О. А. Козадерова, К. Б. Ким, С. И. Нифталиев

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Поступила в редакцию 23.12.2016 г.

**Аннотация.** Определена скорость процесса сорбции ионов из раствора нитрата аммония гетерогенными ионообменными мембранами МК-40, МК-41, МА-41, RalexСМ(Н)-РР, RalexАМ(Н)-РР и ионообменными смолами КУ-2-8 и АВ-17 в статических условиях методом ограниченного объема. Построены кинетические кривые сорбции. По данным, полученным из кинетических кривых сорбции при максимальном насыщении ионообменника сорбируемым противоионом, построены изотермы сорбции в диапазоне концентраций раствора нитрата аммония 0.002-0.020 моль/дм<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** гетерогенные ионообменные мембраны, ионообменные смолы, сорбция, раствор нитрата аммония, метод ограниченного объема, кинетические кривые сорбции, изотермы сорбции, коэффициент распределения.

**Abstract.** In this paper-the process rate of the ion sorption from the ammonium nitrate solution by the heterogeneous ion-exchange membranes МК-40, МК-41, МА-41, RalexСМ (H)-PP, RalexАМ (H)-PP and ion exchange resins КУ-2-8 and АВ-17 is identified by the limited volume method in the static conditions. The kinetic sorption curves are built. According to the data obtained from the kinetic sorption curves at the maximum saturation of the ion exchange membrane by the sorbed counterion the sorption isotherms are built in the range of the ammonium nitrate solution concentrations 0.002-0.020 mole/dm<sup>3</sup>.

**Keywords.** heterogeneous ion-exchange membranes, ion exchange resins, sorption, solution of ammonium nitrate, the method of limited volume, the kinetic curves of sorption, sorption isotherms, distribution coefficient

Ионообменные мембраны – главный рабочий элемент электродиализных аппаратов, которые используются многими современными химическими предприятиями для очистки сточных вод. Основным компонентом сточных вод при производстве сложного минерального удобрения – нитроаммофоски – является нитрат аммония [1]. Поэтому задачей настоящего исследования было определение сорбционных характеристик гетерогенных ионообменных мембран МК-40, МК-41 и МА-41 (ООО «ИП Щекиноазот», Россия), RalexСМ(Н)-РР, RalexАМ(Н)-РР (АО «Мега», Чехия), а также их гранулированных аналогов – ионообменных смол КУ-2-8 и АВ-17-8 в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в диапазоне концентрацией 0.002-0.020 моль/дм<sup>3</sup>. Основные характеристики изуча-

емых ионообменных материалов представлены в табл. 1 [2, 3].

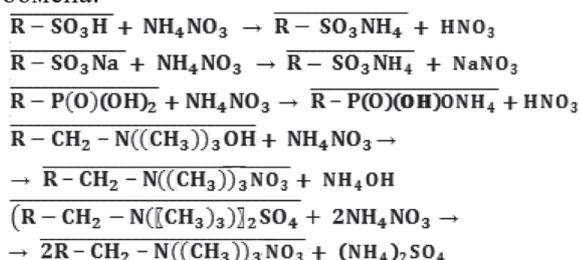
Катионообменная мембрана МК-40 изготовлена на основе сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2-8 [4]. Активным компонентом гетерогенной мембраны МК-41 является катионообменник КФ-1. Он имеет фосфоновокислые группы, содержащие две гидроксильные группы с различной степенью диссоциации ( $pK_1=2$ ,  $pK_2=7$ ) [5]. Гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 изготавливается из анионита АВ-17 [4]. Это сильноосновный монофункциональный анионообменник, содержащий четвертичные аммониевые группы. В состав мембран RalexСМ(Н)-РР и RalexАМ(Н)-РР входят ионогенные группы, аналогичные группам в мембранах МК-40 и МА-41 соответственно.

Характеристики ионообменных мембран и гранулированных смол

	Функциональные группы	Связующее	Армирующая ткань	Полная обменная емкость, ммоль/г	Влагосодержание, $\Gamma_{H_2O} / \Gamma_{наб. и-о}$ , %
КУ-2-8	-SO <sub>3</sub> H	-	-	4.5±0.5	50.0±5
АВ-17-8	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	4.0±0.5	40.0±5
МК-40	-SO <sub>3</sub> H	полиэтилен	капрон	2.6±0.3	40.0±5
МК-41	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>			2.8±0.3	35.5±5
МА-41	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			2.0±0.2	40.0±5
Ralex CM(H)-PP	-SO <sub>3</sub> H		полипропилен	2.2±0.2	<60
Ralex AM(H)-PP	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.8±0,2		<55	

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Определение скорости сорбции ионов из раствора нитрата аммония ионообменными мембранами и гранулами проводили в статических условиях методом ограниченного объема с регистрацией изменения концентрации сорбируемых ионов в растворе методом прямой потенциометрии [6]. Для этого стакан с известным объемом раствора нитрата аммония необходимой концентрации помещали на столик магнитной мешалки "ARMED" MHS-C, опускали магнитный якорь, и включив прибор выбирали режим перемешивания. Погружали в раствор ионселективный электрод, подключенный к иономеру И-160МИ. Выдерживали систему некоторое время до установления постоянного значения потенциала электрода. Затем навеску ионообменного материала помещали в раствор NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> и в этот же момент включали секундомер. Раствор, содержащий измельченный ионообменник, перемешивался в емкости без обновления или добавления новой порции раствора. Через равные промежутки времени по показаниям ионселективного электрода определяли концентрацию ионов в растворе. Процесс считался завершенным, когда содержание вещества в жидкой фазе не изменялось. Катионообменники применялись в H<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> исходных формах, анионообменники – в OH<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> формах. В системе протекали следующие реакции ионного обмена:



Количество сорбированного вещества ( $q$ ) рассчитывали по формуле (1).

$$q = \frac{(C_o - C_p)V}{m} \quad (1)$$

где  $C_o$  – исходная концентрация сорбированных ионов в растворе,  $C_p$  – концентрация сорбированных ионов в растворе к моменту времени  $t$ ,  $V$  – объем раствора нитрата аммония,  $m$  – масса навески мембраны.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Интегральные кинетические кривые сорбции ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> мембранами МК-40, МА-41 и гранулами КУ-2-8, АВ-17 из раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> с концентрацией 0.012 моль/дм<sup>3</sup> представлены на рис. 1. Раствор нитрата аммония такой концентрации применялся нами ранее [1, 7] в качестве модельного при проведении процесса электролиза.

Форма зависимостей  $q - t$  имеет вид кривых насыщения, которые можно разбить на три участка. В начале ионного обмена зона химической реакции находится вблизи поверхности мембраны (прямолинейная область при временах сорбции, не превышающих 10 минут). Это объясняется тем, что ионам, преодолевшим пограничный слой и границу раздела фаз раствор-мембрана, не нужно диффундировать далеко вглубь мембраны к ионообменным функциональным группам, т.к. на поверхности раздела фаз находится много доступных функциональных групп. Со временем, по мере фронтального продвижения зоны реакции вглубь мембраны, процесс поглощения ионов замедляется. В дальнейшем поглощение ионов мембраной прекращается, даже, несмотря на то, что полная обменная емкость еще не достигнута. При данных условиях ионного обмена ионы не могут проникать к функциональным группам в объеме мембраны, а все доступные группы заняты. Наступает равновесие между процессом диффузии ионов вглубь мембраны и процессом перемещения ионов из мембраны.

Представленные на рис. 1. зависимости позволяют сделать вывод, что исходная форма ионообменника не влияет на максимальную величину

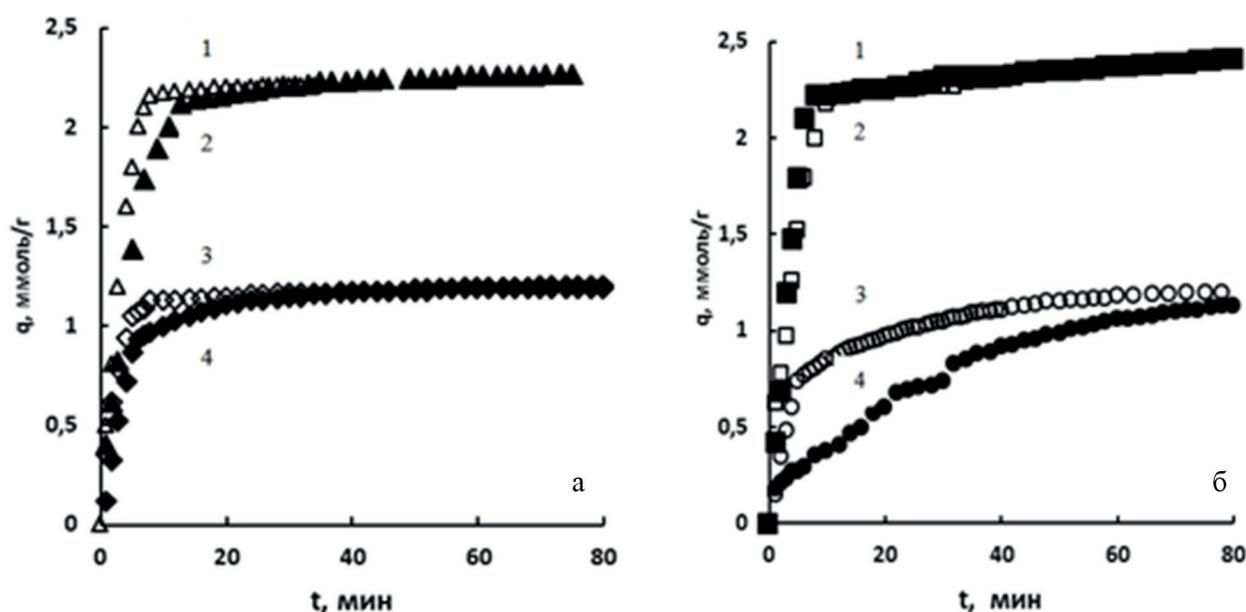


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией  $0.012 \text{ моль/дм}^3$ : а-катионитами КУ-2-8 в  $\text{H}^+$ - форме (1) и  $\text{Na}^+$ - форме (2), мембранами МК-40 в  $\text{H}^+$ - форме (3) и  $\text{Na}^+$ - форме (4); б – анионитами АВ-17-8 в  $\text{SO}_4^{2-}$ - форме (1) и  $\text{OH}^-$ - форме (2), мембранами МА-41 в  $\text{SO}_4^{2-}$ - форме (3) и  $\text{OH}^-$ - формой (4).

сорбции, однако на начальных этапах различается скорость сорбции: наблюдается сокращение времени сорбции нитрат-ионов анионообменниками в  $\text{SO}_4^{2-}$ -форме по сравнению с  $\text{OH}^-$ -формой, и ионов аммония катионообменниками в  $\text{H}^+$ -форме по сравнению с  $\text{Na}^+$ -формой.

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  $2.26 \text{ ммоль/г}$ , для МК-40 –  $1.20 \text{ ммоль/г}$ . Результаты по определению аналогичных характеристик для всех исследуемых образцов приведены в таблице 2.

Для мембран обменная емкость почти в два раза меньше, чем для ионитов, на основе кото-

рых 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.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые сорбции  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  ионов мембранами Ralex CM(H)-PP и Ralex AM(H)-PP в сравнении с МК-40, МК-41 и МА-41.

Чешские образцы характеризуются более низкой максимальной обменной емкостью, чем

Таблица 2

Сорбция  $\text{NH}_4^+$ - и  $\text{NO}_3^-$ -ионов ионообменными мембранами и гранулами из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией  $0.012 \text{ моль/дм}^3$

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	$2.3 \pm 0.2$
	$\text{Na}^+$	13	$2.3 \pm 0.2$
МК - 40	$\text{H}^+$	7	$1.2 \pm 0.1$
	$\text{Na}^+$	18	$1.2 \pm 0.1$
МК-41	$\text{H}^+$	92	$0.6 \pm 0.1$
АВ-17	$\text{SO}_4^{2-}$	6	$2.4 \pm 0.2$
	$\text{OH}^-$	11	$2.4 \pm 0.2$
МА - 41	$\text{SO}_4^{2-}$	6	$1.2 \pm 0.1$
	$\text{OH}^-$	80	$1.2 \pm 0.1$

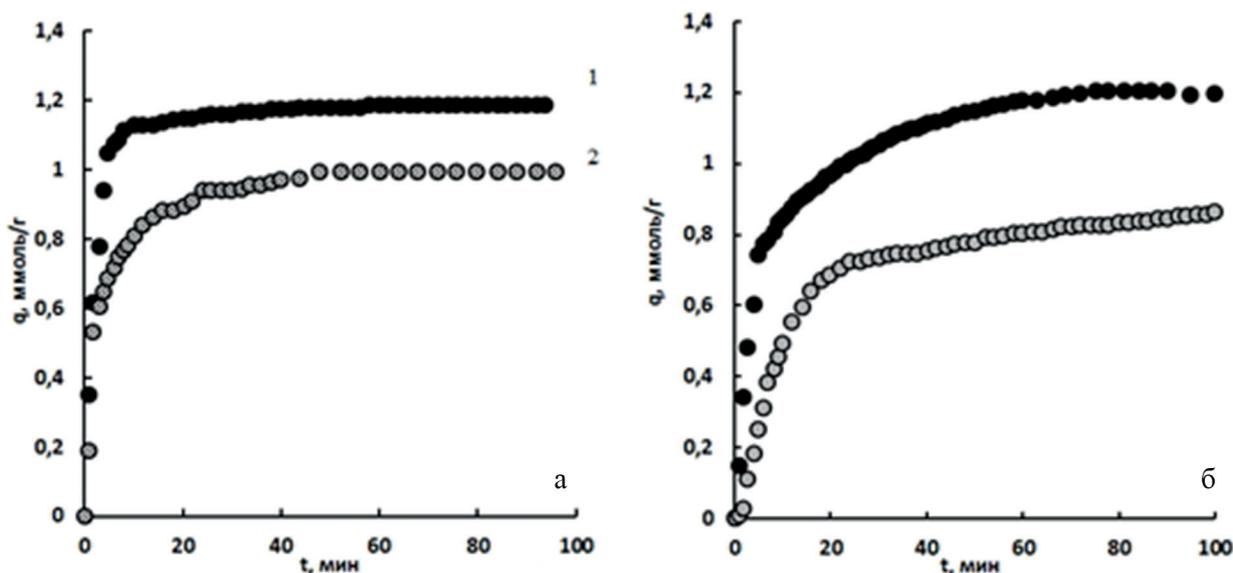


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  из раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с концентрацией 0.012 моль/дм<sup>3</sup>: а – катионообменными мембранами МК-40 (1), RalexСМ(Н)-РР (2), МК-41 (3), б – анионообменными мембранами МА-41(1), RalexАМ(Н)-РР (2).

мембраны Российского производства с такими же функциональными группами. Это объясняется изначально меньшей обменной емкостью мембран Ralex (табл.1), по причине более высокого влагосодержания. Времена достижения предельной обменной емкости и скорости сорбции ионов на начальном этапе ионного обмена у мембран Ralex и МК (МА) сопоставимы. Более низкие сорбционные характеристики мембраны МК-41 в сравнении с МК-40 для нитрата аммония объясняются тем, что при сорбции ионов фосфоновокислым катионообменником в  $\text{H}^+$  - форме из нейтральных и слабощелочных растворов идет замещение лишь одного из двух противоионов водорода, так как только при сорбции из щелочных растворов фосфоновокислая группа ионизирована полностью [8].

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 (рисунок 3).

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:

$$q = K_{\text{распр}} \cdot C \quad (2)$$

где  $q$  – количество сорбированных ионов, моль/дм<sup>3</sup>;  $K_{\text{распр}}$  – коэффициент распределения,  $C$  – концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>.

Коэффициенты распределения ионов между мембраной и раствором, найденные для изучаемых мембран из уравнения адсорбции Генри, приведены в таблице 3. Для всех мембран коэффициент распределения намного больше единицы, что говорит о высоком сродстве мембран к сорбируемому иону.

Для анионообменных образцов во всем изучаемом диапазоне концентраций изотерму сорбции можно описать уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра [9]. Изотермы сорбции имеют три участка: начальный линейный, последний – горизонтальный, отвечающий состоянию, когда сорбент полностью насыщен сорбируемым веще-

Таблица 3

Сорбционные характеристики мембран

Показатель	МК-40	МК-41	Ralex CM(H)-PP	МА-41	Ralex AM(H)-PP
Рабочая обменная емкость, ммоль/г (в растворе $\text{NH}_4\text{NO}_3$ с концентрацией 0,012 моль/дм <sup>3</sup> )	1.2	0.5	1.0	1.2	0.9
$K_{\text{распр}} \text{ NH}_4^+$ или $\text{NO}_3^-$	100.0	60.0	84.0	100.0	72.5

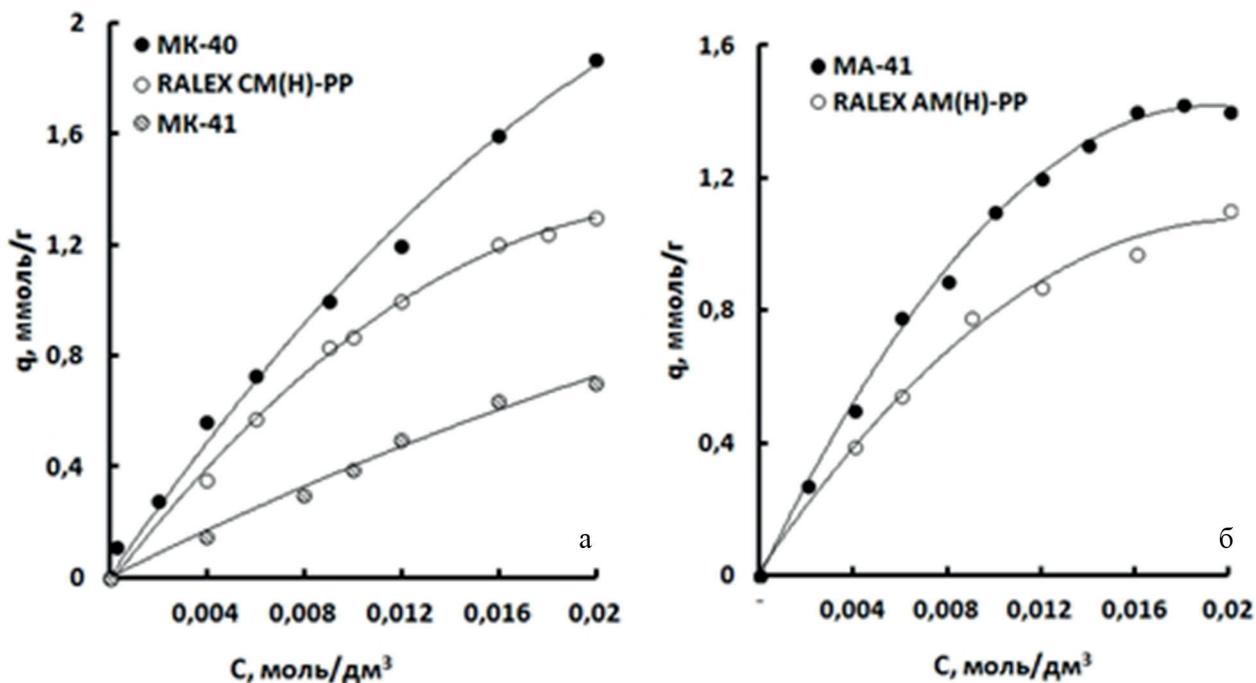


Рис. 3. Изотермы сорбции: а – ионов аммония мембранами МК-40, МК -41 и RalexCM(H)-PP; б – нитрат-ионов мембранами МА-40 и RalexAM(H)-PP

ством 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, не представлен.

### ВЫВОДЫ

Изучены сорбционные характеристики мембран МК-40, МК-41, Ralex CM(H)-PP, МА-41, Ralex AM(H)-PP и ионитов КУ-2-8, АВ-17-8 в растворе нитрата аммония. Для катионообменников величина сорбции иона  $\text{NH}_4^+$  уменьшается в ряду: КУ-2-8 > МК-40 > Ralex CM(H)-PP > МК-41. Для анионообменников сорбция  $\text{NO}_3^-$ -ионов образцами снижается в следующем порядке: АВ-17-8 > МА-41 > Ralex AM(H)-PP.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нифталиев С.И. Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений / С.И. Нифталиев, О.А. Козадерова, К.Б. Ким // Химическая промышленность сегодня. — 2014. —

№7. — С.52-56.

2. Электронный ресурс. URL: <http://www.ralex.eu/Membrany/Uvod.aspx>

3. Электронный ресурс. URL: <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany>

4. Зубакова Л.Б. Синтетические ионообменные мембраны. — Москва, Химия, 1978, — 184 с.

5. Копылова В.Д. Фосфорсодержащие иониты / В.Д. Копылова, Т.В. Меквабишвили, Е.Л. Гефтер — Воронеж: ВГУ, 1992. — 191 с.

6. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Семенов [и др.] — Воронеж: ВГУ, 2004. — 160 с.

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

8. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова – Валова. — М.: Химия, 1980. — 335 с.

9. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии — М.: Химия, 1975. — 512 с.

*Козадерова О. А., Ким К. Б., Нифталиев С. И.*

*Воронежский государственный университет  
инженерных технологий*

*Козадерова О. А., к.х.н., доцент кафедры не-  
органической химии и химической технологии*

*E-mail: kozaderova-olga@mail.ru*

*Ким К. Б., аспирант кафедры неорганической  
химии и химической технологии*

*E-mail: kmkseniya@yandex.ru*

*Нифталиев С. И., д.х.н., проф., зав. кафедры  
неорганической химии и химической технологии*

*Voronezh State University of Engineering  
Technology*

*Kozaderova O. A., Ph.D. (chemistry), department  
inorganic chemistry and chemical technology*

*E-mail: kozaderova-olga@mail.ru*

*Kim K. B., postgraduate student, department  
inorganic chemistry and chemical technology*

*E-mail: kmkseniya@yandex.ru*

*Niftaliev S. I., prof., Ph.D. (chemistry), head  
department inorganic chemistry and chemical  
technology*