

УДК 544.725.2

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

© 2008 г. Д.Г. Медянцева, С.В. Шишкина

Transport characteristics of ion-exchange membranes МК–40, МА–40 and МА–41 in nitrate, hydro-phosphate and ammonium fluoride salt solutions as well as the process of ammonium nitrate solution electric dialysis have been studied. Presence of ammonium ions has been shown to decrease the electric conductivity of anion exchange membranes and the ultimate current of their volt-ampere characteristics. Catalytic decomposition of water molecules on the anion exchange membranes at currents higher than the ultimate one results in pH change of the diluate and concentrate and decreases the efficiency of separation.

Введение

В производстве минеральных удобрений одним из побочных продуктов является конденсат сокового пара с концентрацией аммиачной селитры 1–3 г/л. Сброс конденсата в сточные воды экологически неприемлем из-за жестких нормативов по ионам аммония и нитрата для вод рыбохозяйственного назначения. В ряде работ [1–4] показана возможность электродиализной переработки конденсата сокового пара с получением дилуата с содержанием на уровне дистиллированной воды (<10 мг/л [1, 3]) и концентрата с содержанием нитрата аммония более 100 г/л [1, 2]. Концентрированный раствор рекомендуется возвращать на стадию выпарки для получения твердой соли [1], а дилуат — на орошение абсорбционных колонн производства азотной кислоты [2] или на получение пара среднего давления [3].

Однако в литературе практически нет данных о поведении мембран в растворах солей аммония. Сообщается о достаточно низкой эффективности использования электрической энергии (выход по току не более 53% [3]), о снижении степени очистки с ростом концентрации нитрата аммония [2], о подкислении концентрата и дилуата в процессе переработки [2, 3]. Конденсат сокового пара кроме аммиачной селитры часто содержит примеси других солей аммония (NH_4F и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), которые могут влиять на поведение мембран. В [5] сообщается о резком снижении электропроводности мембраны МА–40, находящейся в контакте с раствором NH_4Cl по сравнению с растворами NaCl .

Целью настоящей работы является исследование влияния солей аммония на практически важные свойства полимерных ионообменных мембран: электропроводность, предельный ток вольтамперной характеристики, а также изучение влияния состава раствора и плотности тока на эффективность процесса электродиализа растворов нитрата аммония.

Объекты и методы исследования

Исследовались гетерогенные мембраны отечественного производства: катионообменная МК–40

и антионообменные МА–40, МА–41. Мембраны изготовлены методом горячего прессования смеси порошков полиэтилена и ионообменных смол КУ–2–8 (МК–40), ЭДЭ–10П (МА–40) и АВ–17 (МА–41) в соотношении 2:1 [6]. Мембрана МК–40 содержит фиксированные группы SO_3^- , МА–40 — в основном вторичные и третичные аминогруппы, МА–41 — в основном четвертичные аммониевые основания.

Электропроводность мембран измерялась ртутно-контактным методом [5] с помощью прибора Е7–20 на частоте переменного тока 200 кГц. Вольтамперные характеристики отдельных мембран снимались в четырехкамерной ячейке с платиновыми электродами, где исследуемая мембрана разделяла камеры обессоливания и концентрирования. Падение напряжения в мембране измерялось цифровым вольтметром ВР–11 как разность потенциалов между двумя хлорсеребряными электродами, контактировавшими с мембраной через капилляры Луггина, подведенные к обеим сторонам. Поляризующий ток задавался потенциостатом П5848.

Лабораторный электродиализатор представлял собой пакет чередующихся катионитовых и анионитовых мембран с площадью рабочей поверхности 18 см², разделенных рамками из фторопласта F4. Межмембранное расстояние определялось толщиной рамки (2 мм). Здесь помещался сепаратор из винипласта типа «просечка-вытяжка» с расположением «вдоль потока» и толщиной 1 мм. Материал катода — нержавеющая сталь 12Х18Н9Т, анода — ОРТА. В электродных камерах циркулировал 0,1 Н раствор Na_2SO_4 , в двух буферных камерах исследуемый раствор. Из шести прямоточных рабочих камер обессоливания и пяти концентрирования растворы отбирались на анализ. Для определения концентрации нитрата аммония использовался формалиновый метод [7]. Гальваностатический режим электродиализа обеспечивался стабилизированным источником питания Б5–50.

Обсуждение результатов

Изучены концентрационные зависимости электропроводности исследуемых мембран в ра-

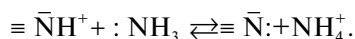
створах солей аммония. Электропроводность катионообменной мембраны МК–40 в растворах солей аммония существенно выше, чем в растворах хлорида натрия [8–10] (табл. 1) из-за присутствия протонов, образующихся в результате гидролиза (рН растворов NH_4NO_3 , NH_4F 4,8–5,5), а также большей подвижности ионов аммония ($\lambda_{\text{Na}^+} = 52$, $\lambda_{\text{NH}_4^+} = 76 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв.}$) [7]. Исключение составляют растворы гидрофосфата аммония, рН которых 7,6–7,8. В нейтральных и слабощелочных растворах ион аммония существует в виде частиц гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($K_{\text{дисс}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$ [7]), присутствие которых приводит к снижению количества подвижных противоионов.

Значения электропроводности анионитовых мембран в растворах солей аммония (таблица) располагаются в ряды:

$$\chi_{\text{NaCl}} > \chi_{\text{NH}_4\text{NO}_2} \approx \chi_{\text{NH}_4\text{F}} > \chi_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} \text{ для МА-40;}$$

$$\chi_{\text{NaCl}} > \chi_{\text{NH}_4\text{F}} > \chi_{\text{NH}_4\text{NO}_2} \approx \chi_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} \text{ для МА-41.}$$

Частицы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, необменно поглощаемые мембранами, могут частично депротонировать функциональные группы [11]:



га, что свидетельствует об отсутствии структурных различий.

Изменение электропроводности мембраны МА–40, вероятно, связано с тем, что для двухзарядных ионов глубина потенциальной ямы вблизи функциональных групп больше, чем для однозарядных. В случае мембраны МА–41 сближение значений электропроводности в растворах NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ объясняется снижением влагосодержания мембраны, уравновешенной с нитратным раствором (см. табл. 1).

Предельные токи вольтамперных характеристик мембран всех трех типов (рис. 1) близки между собой ($2\text{--}2,5 \text{ мА/см}^2$), в то время как в растворах хлоридов щелочных металлов предельный ток анионообменных мембран обычно в 1,3–1,5 раза выше [5]. Добавки не оказывают влияния на величину предельного тока мембраны МК–40. В присутствии гидрофосфата аммония наблюдается снижение предельного тока анионообменных мембран (рис. 1 б, в, кривые 4). Это объясняется тем, что анионы слабых электролитов, к которым относится и анион HPO_4^{2-} , в фазе мембраны могут диссоциировать с освобождением протона, который вытесняется в фазу раствора. Это усиливает диссоциацию и приводит к транспорту через мембрану малоподвижных трехзарядных анионов PO_4^{3-} .

Характеристики анионообменных мембран

Электролиты	МА-40			МА-41		
	W $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\Gamma_{\text{с.м}}$	$\kappa \cdot 10^{-3}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	f_2	W $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}/\Gamma_{\text{с.м}}$	$\kappa \cdot 10^{-3}$ $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	f_2
NH_4F	0,76	1,5	0,10	0,71	5,5	0,11
NH_4NO_3	0,58	1,7	0,14	0,48	3,4	0,09
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0,68	0,49	0,12	0,60	3,3	0,14

Примечание. *Значения электропроводности приведены для 0,1 М равновесного раствора.

Ионы аммония исключаются из фазы мембраны, а депротонированные группы не участвуют в обменных и транспортных процессах.

Одной из причин наблюдаемых различий электропроводности мембран в растворах солей аммония могут быть структурные изменения в фазе мембран. Согласно микрогетерогенной модели [12] зависимость электропроводности мембраны (χ_m) от концентрации (c) равновесного раствора описывается уравнением

$$\chi_m = \bar{\chi} f_1 \chi f_2,$$

где так $\bar{\chi}$ и χ — удельные электропроводности гелевой фазы и фазы раствора, находящегося в межгелевых промежутках; f_1, f_2 — объемные доли гелевой и межгелевой фаз. Значения f_2 , полученные путем обработки концентрационных зависимостей электропроводности в координатах $\lg \chi_m - \lg c$ (см. таблицу), мало отличаются друг от дру-

Каждая добавка в отдельности и их совместное присутствие приводят к росту скачка потенциала, при котором возникает сверхпредельный ток. Известно [13], что в области предельного тока на границе раздела фаз мембрана-раствор увеличивается скорость реакции диссоциации воды. Причем фиксированные группы мембран по отношению к этой реакции обладают каталитической активностью, увеличивающейся в ряду: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ < -\text{SO}_3^- < =\text{NH}$, $-\text{NH}_2 < =\text{N}$. В присутствии добавок увеличивается буферность раствора [7], вследствие чего снижается содержание в примембранном слое продуктов диссоциации воды, обладающих высокой подвижностью. Это ведет к росту сопротивления примембранного слоя по сравнению с раствором без добавок и депрессии перехода мембраны в сверхпредельное состояние.

На рис. 2 приведены результаты измерения рН растворов, вытекающих из камер обессоливания и концентрирования при электродиализе 0,0125 М

раствора нитрата аммония. Изучались мембранные пары МК-40/МА-40 и МК-40/МА-41. При анализе этих результатов следует учитывать, что только часть продуктов диссоциации воды, генерированных на мембране с более высокой каталитической активностью, выходит с потоком раствора из камер электролизатора. Другая часть рекомбинирует в канале обессоливания с ионами гидроксила, поступающими от катионитовой мембраны, а также может переноситься через эту мембрану в камеру концентрирования. Кроме того, не на всех участках мембран одновременно реализуется предельное и сверхпредельное состояние. Этим объясняется нестабильность значений pH растворов, отбираемых из камер.

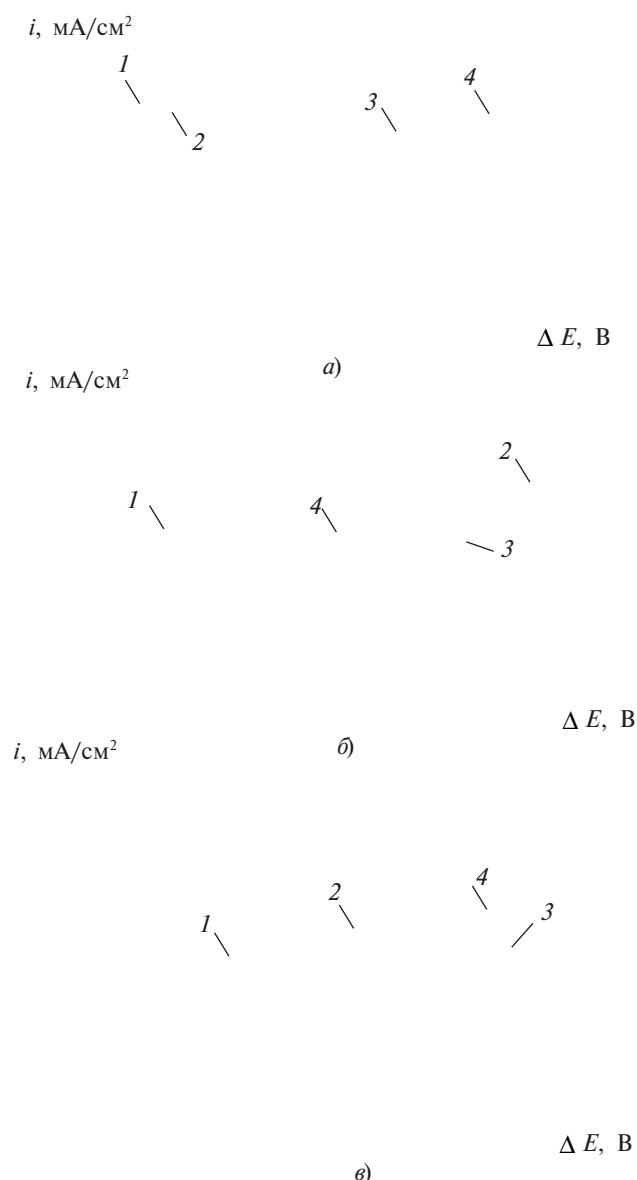


Рис. 1. Вольтамперные характеристики мембран МК-40 (а), МА-40 (б), МА-41 (в) в растворах: 1 — $0,025\text{M NH}_4\text{NO}_3$; 2 — $0,025\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 1,4 \cdot 10^{-3}\text{M (NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 2 \cdot 10^{-3}\text{M NH}_4\text{F}$; 3 — $0,025\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 2 \cdot 10^{-3}\text{M NH}_4\text{F}$; 4 — $0,025\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 1,4 \cdot 10^{-3}\text{M (NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (скорость протока электролита в измерительной ячейке $0,01\text{ см/с}$)

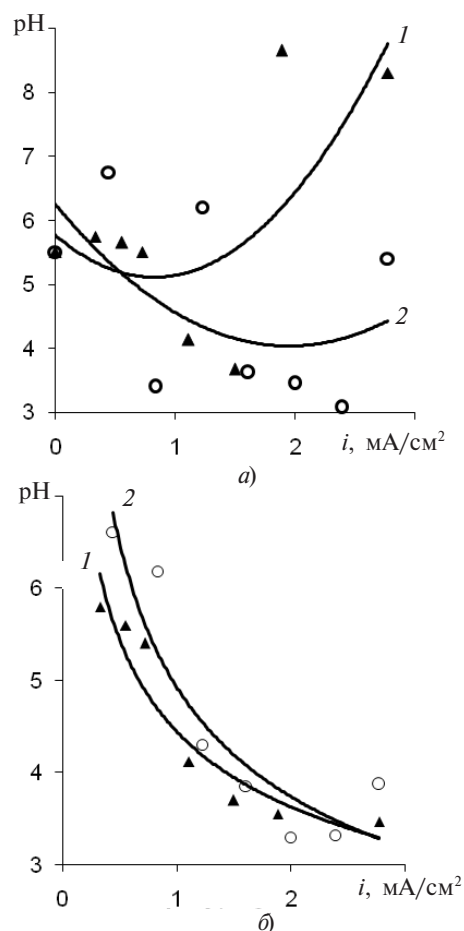


Рис. 2. Изменение pH в каналах концентрирования и обессоливания образованных мембранными парами МК-40 / МА-41 (1) и МК-40 / МА-40 (2)

Как видно из рис. 2, при электролизе с мембраной МА-41 при плотностях тока выше предельной обнаруживается тенденция к подщелачиванию раствора в камерах концентрирования и подкислению — в камерах обессоливания. При электролизе с мембраной МА-40 подкисляются все камеры. В соответствии с рядом каталитической активности функциональных групп мембрана МА-40, в большей мере, чем МА-41, увеличивает скорость реакции диссоциации воды. Количества образующихся на ней ионов водорода достаточно для того, чтобы нейтрализовать поток ионов гидроксила от мембраны МК-40 в камеру обессоливания и увеличить поток ионов водорода, поступающих в камеру концентрирования. В результате обе камеры подкисляются.

Рассчитывался выход по току процесса электролиза $0,0125$ и $0,05\text{ M}$ растворов нитрата аммония при различных плотностях тока по уравнению

$$\text{ВТ} = \frac{\Delta CV}{K_3 I \tau},$$

где V — объем камеры, м^3 ; ΔC — изменение концентрации в камерах г/м^3 ; K_3 — электрохимический эквивалент NH_4NO_3 , г/А с ; I — сила тока на электролизаторе, А ; τ — время опыта, с .

Показано, что при плотностях тока ниже предельной выход по току составляет 80–90%, а при $i=1,5i_{\text{пр}}$ — снижается до 58–60%.

Выводы

Взаимодействие анионообменных мембран МА-40 и МА-41 с растворами, содержащими ион аммония, приводит к некоторому снижению транспортных свойств этих мембран вследствие депротонирования части функциональных групп. При электролизе имеет место транспорт продуктов диссоциации воды, происходящей по каталитическому механизму. На основании полученных результатов можно подобрать мембранную пару и режим электролиза, позволяющие предотвращать изменение рН дилюата или концентрата.

Литература

1. Заболоцкий В.И., Березина Н.П., Никоненко В.В., Шапошник В.А., Цхай А.А. // Мембраны. Информационно-аналитический журнал. Серия. Критические технологии. — 1999. — № 4. — С. 4.
2. Краснова Т. А. , Салдадзе К. М. , Кутергин В. Р. , Валов В. Г. , Федосеева Н. М. Электролизное концентрирование промышленных сто-

ков//Химическая промышленность.— 1984. — №2.— С. 98–100.

3. Медянцев Д. Г. , Шишкина С. В. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах //Тез. докл. Рос. конф. с междунар. участием.— Туапсе, 2006.— С. 117.

4. Краснова Т. А. , Семенов А. Г. // Электрохимия. —1990.— Т. 26, №5.— С. 643.

5. Мешечков А. И. , Демина О. А. , Гнусин Н. П. //Электрохимия.— 1987. —Т. 23, №12.— С. 1452.

6. Нефедова Г. З. , Климова З. Г. , Сапожникова Г. С. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки: каталог /под ред. А.Б. Пашкова.— М.: НИИТЭХим, 1977.— 31 с.

7. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. —М.: Химия, 1979. —349 с.

8. Шишкина С. В. , Печенкина Е. С. , Дюков А. В. //Электрохимия. —2006.— Т. 42.— С. 1457.

9. Демина О. А. , Березина Н. П. , Сата Т. , Демин А. В. //Электрохимия.—2002.—Т. 38, №8.— С. 1002

10. Заболоцкий В. И. , Гнусин Н. П. , Мешечков А. И. , Дворкина Г. А. //Электрохимия.— 1985.— Т. 21.—С. 1044.

11. Салдадзе К. М. , Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы).— М.: Химия, 1980.— 336 с.

12. Заболоцкий В. И. , Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах.— М.: Наука, 1996.— 392 с.

13. Заболоцкий В. И. , Шельдешов Н. В. , Гнусин Н. П. //Успехи химии.— 1988.— Т. 57.— С. 140

Вятский государственный университет, г. Киров

5 июня 2008 г.

УДК 541.135:621.357

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ И СОСТАВА СРЕДЫ НА РАСТВОРЕНИЕ МАГНИЯ ПРИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

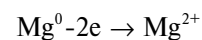
© 2008 г. Т.Н. Останина, А.Н. Овсянникова, В.М. Рудой, Д.В. Овсянников, В.Б. Малков

The corrosion behavior of magnesium anodes has been investigated in presence of benzotriazol (BTA) and sodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA) inhibitors by electrochemical and electron-microscope methods. The influence of anion composition has been determined on inhibition efficiency of self-dissolution processes, which take place under electrochemical corrosion mechanism as well as under the mechanism of small alloy particles decomposition into solution. Optimum concentrations of inhibitors was 0,0075mol/l EDTA and 0,01mol/l BTA in solution 0,17 mol/l Na_2SO_4 + 0,017mol/l NaCl and 0,02–0,03 mol/l for both inhibitors in solution of 0,51mol/l NaCl. Depending on solution and nature of inhibitor the protective effect was from 47 to 58 %.

Введение

Анодное растворение сплавов магния в водных растворах сопровождается выделением газообразного водорода. Увеличение объема водорода с ростом анодной плотности тока получило название отрицательного разностного эффекта (ОРЭ) [1]. Восстановление водорода на аноде возможно в результате того, что одновременно с

ионизацией металла под действием внешнего тока по реакции



на поверхности магния протекают процессы самопроизвольного растворения по механизму электрохимической коррозии, в которых вода выступает в качестве деполяризатора в нейтральных и щелочных средах: