

Т 59 (7)	Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
Т 59 (7)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

Для цитирования:

Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Козадерова О.А., Ким К.Б. Энтальпия взаимодействия ионообменных гетерогенных мембран и их гранулированных аналогов с раствором нитрата аммония. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 29–34.

For citation:

Niftaliev S.I., Peregudov Yu.S., Kozaderova O.A., Kim K.B. Enthalpy of interaction of ion-exchange heterogeneous membranes and their granular analogues with ammonium nitrate solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 7. P. 29–34.

УДК 544.332

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

Сабухи Ильич Нифталиев (✉), Юрий Семенович Перегудов, Ольга Анатольевна Козадерова (✉), Ксения Борисовна Ким

Кафедра неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр. Революции, 19, Воронеж, Российская Федерация, 394000
E-mail: sabukhi@gmail.com (✉), inorganic_033@mail.ru, kozaderova-olga@mail.ru (✉), kmkseniya@yandex.ru

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНООБМЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН И ИХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ С РАСТВОРОМ НИТРАТА АММОНИЯ

Калориметрическим методом исследован процесс взаимодействия гетерогенных ионообменных мембран катионного и анионного типа, а также их аналогов – гранулированных ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8 – с раствором нитрата аммония. На основе экспериментальных результатов рассчитана энтальпия процесса.

Ключевые слова: энтальпия, гетерогенные ионообменные мембраны, иониты, калориметрический метод, раствор нитрата аммония

S.I. Niftaliev, Yu.S. Peregudov, O.A. Kozaderova, K.B. Kim

Sabukhi I. Niftaliev (✉), Yuriy S. Peregudov, Olga A. Kozaderova (✉), Kseniya B. Kim
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Technology, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution ave., 19, 394000, Voronezh, Russia
E-mail: sabukhi@gmail.com (✉), inorganic_033@mail.ru, kozaderova-olga@mail.ru (✉), kmkseniya@yandex.ru

ENTHALPY OF INTERACTION OF ION-EXCHANGE HETEROGENEOUS MEMBRANES AND THEIR GRANULAR ANALOGUES WITH AMMONIUM NITRATE SOLUTION

Ion-exchange membranes are widely used for extraction, separation and concentration of aqueous nitrogen-containing solutions. In the study the heterogeneous ion-exchange membranes of cationic type- MK-40, Ralex CM (H) -PP, MK-41 – and anionic type - MA-41, Ralex AM (H) -PP and also their granular analogues – cation exchanger KY-2-8 and anion exchanger AB-17-8 were used. Sorption of nitrate ions and ammonium ions was conducted from the ammonium nitrate solution with concentration of 0.012 mole / dm³. To determine sorption thermochemical characteristics of the studied ions the calorimetric method was used. It was found that for all the studied types of membranes and ion exchangers the processes were accompanied by heat evolution. From the calorimetric measurements the thermokinetic interaction curves of cation-exchange membranes and KY-2-8 with the ammonium nitrate solution and anion-exchange membranes and AB-17-8 with the solution of the same salt were obtained. According to the curves the power of heat evolution and time of the process were determined. It was shown that the ion exchangers KY-2-8 and AB-17-8 are characterized by a longer time to achieve the maximum of heat evolution and process time than for the similar membranes. This fact is explained by the different number and accessibility of the functional groups in the membranes and ion exchangers. From the thermo-kinetic curves the enthalpies of interaction were calculated. The process of the interaction between the granular ion exchangers and ions is characterized by higher values of the enthalpy than for the membranes which large steric effects are common for. Saline concentration, nature of exchangeable ions and type of functional groups of the ion exchanger and also its moisture content influence the enthalpy value. Experimental calorimetric data indicated that the energy costs connected with the effects of dehydration and conformational changes in the sorbent polymer chains do not overlap the exothermic sorption effect. The calorimetric method is informative to determine the nature and mechanism of sorption.

Key words: enthalpy, heterogeneous ion-exchange membranes, ion exchangers, calorimetric method, ammonium nitrate solution

Применение ионообменных мембран и ионитов для извлечения, разделения и концентрирования водных азотсодержащих растворов в последнее время получает все большее распространение, так как способствует разработке и внедрению экологичных безотходных технологий. Так, использование процесса электродиализа для обработки сточных вод производства минеральных удобрений, основным компонентом которых является нитрат аммония, позволяет получить концентрат и дилоат, используемые вторично в том же технологическом цикле [1]. Практическое применение ионообменных материалов требует знания термодинамических характеристик сорбции изучаемых ионов. Поэтому представляет интерес калориметрическое исследование взаимодействия ионообменных мембран и гранул с водным раствором нитрата аммония.

В работе использовались гетерогенные ионообменные мембраны катионного – МК-40, Ralex CM(H)-PP, МК-41 – и анионного типа – МА-41, Ralex AM(H)-PP, а также их гранулированные аналоги – катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8 (табл. 1).

Сорбция нитрат-ионов и ионов аммония проводилась из раствора нитрата аммония с кон-

Таблица 1

Характеристики гетерогенных мембран
Table 1. Characteristics of heterogeneous membranes

	Марка ионита, входящего в состав мембраны	Функциональные группы	Связующее	Армирующая ткань
МК-40	КУ-2-8	-SO ₃ ⁻	полиэтилен	капрон
МК-41	КФ-1	-PO ₃ ²⁻		
МА-41	АВ-17-8	-N ⁺ (CH ₃) ₃		
Ralex CM(H)-PP	-	-SO ₃ ⁻		полипропилен
Ralex AM(H)-PP	-	-N ⁺ (CH ₃)		

центрацией 0,012 моль/дм³. Катионообменные мембраны и катионит находились в Н⁺-форме, анионообменные мембраны и анионит – в ОН⁻-форме. Подготовка ионитов и мембран для экспериментов проводилась по стандартным методикам [2]. Все исследуемые мембраны являются гетерогенными: состоят из ионита, распределенного в пленке инертного связующего материала – полиэтилена. В них отсутствует сплошная фаза ионообменного материала. Перенос ионов происходит в местах контакта ионообменной смолы друг с другом, а также благодаря раствору, находящемуся между частицами [3]. Из результатов анализа микрофотографий поверхности мембран известно, что часть поверхности, занятой гранулами ионита, для мембран Ralex составляет 25–30%, у мембран МК-40 и МА-41 эта характеристика в 2 раза ниже. Наибольшая доля частиц ионообменника, выходящего на поверхность, для Ralex CMH имеет размер 1–2 мкм, для МК-40 98% зерен поверхности с радиусом более 2 мкм [4].

Исследование процесса взаимодействия мембран и ионитов с раствором нитрата аммония проводили при 25 °С на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [5-7]. Методика эксперимента заключалась в следующем. В калориметрический стакан помещали 50 см³ раствора нитрата аммония, в лодочку, плавающую на поверхности – 0,5 г мембраны (или 0,25 г ионита) и 3 см³ дистиллированной воды для набухания. Навеска ионита и мембраны подбирались с учетом равенства количества их функциональных групп. Взвешивание ионообменных материалов осуществляли на аналитических весах WA 34 TYP PRLT-14 с точностью до 0,00012. Калориметр термостатировался в течение 24 ч. Температура рабочих ячеек выставлялась с погрешностью ±1 °С. Затем ионообменный материал и раствор нитрата аммония соединялись, и тепловые эффекты их взаимодействия автоматически регистрировались, данные выводились на компьютер, погрешность не превышала 2%. После калориметрического измерения раствор отделяли от мембраны (ионита) и анализировали на содержание ионов нитрата и аммония [8]. Количество сорбированного вещества (q) определяли по разнице исходной (C₀) и равновесной (C_p) концентрации обменивающихся ионов в растворе, а также с учетом объема раствора (V) и массы (m) навески образца ионообменного материала по формуле:

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

Концентрацию ионов аммония и нитрат-ионов в растворе находили методом прямой потенциометрии.

Величина сорбции ионов из раствора нитрата аммония с концентрацией 0,012 моль/дм³ исследуемыми мембранами, а также значения полной обменной емкости и влагосодержание изучаемых ионообменников представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сорбционные характеристики и влагосодержание ионообменных мембран и гранул
Table 2. Sorption characteristics and moisture content of ion-exchange membranes and granules

	Влагосодержание, %	ПОЕ ¹	ПОЕ ²
МК-40	34±1	2,20±0,10	1,19±0,08
МК-41	35±1	2,80±0,22	0,50±0,05
Ralex CM(H)-PP	28±1	1,60±0,12	1,00±0,08
KY-2-8	46±2	4,70±0,35	2,26±0,16
МА-41	36±1	2,10±0,20	1,19±0,08
Ralex AM(H)-PP	30±1	1,60±0,12	0,87±0,08
AB-17-8	46±2	4,30±0,30	2,44±0,15

Примечания: ¹ Полная обменная емкость, ммоль/г (по NaOH или HCl с концентрацией 0,1 моль/дм³). ² Рабочая обменная емкость, ммоль/г (в растворе NH₄NO₃ с концентрацией 0,012 моль/дм³)

Note: ¹ Total exchange capacity, mmol/g (on NaOH or HCl of 0.1 mol/l concentration). Working exchange capacity, mmol/g (for NH₄NO₃ solution of 0.012 mol/l concentration)

Таким образом, для катионообменников величина сорбции ионов NH₄⁺ уменьшается в ряду: KY-2-8 > МК-40 > Ralex CM(H)-PP > МК-41. Для анионообменников сорбция NO₃⁻ - ионов на образцах снижается в следующем порядке: AB-17-8 > МА-41 > 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, фосфоновокислая группа ионизирована полностью только в щелочных растворах.

Величина сорбции ионов для катионообменной и анионообменной мембран Ralex несколько ниже, чем для мембран МК-40 и МА-41 из-за изначально меньшей полной обменной емкости этих образцов.

При изучении процессов сорбции ионов из водных растворов необходимо учитывать их гидратационные характеристики. В табл. 3 приведены некоторые характеристики исследованных ионов, такие как ионный радиус, энтальпии (ΔH_{гидр}) и

энтропии ($\Delta S_{\text{гидр}}$) гидратации, изменение энтропии воды при гидратации данных катионов (ΔS_{II}) [9].

Таблица 3

Ионный радиус (по Гольдшмидту), энтальпия и энтропия гидратации, изменение энтропии воды при гидратации ионов

Table 3. The ionic radius (on Goldschmidt), enthalpy and entropy of hydration, entropy change of water at hydration of ions

Ион	r, нм	$-\Delta H_{\text{гидр}}$ кДж/моль	$-\Delta S_{\text{гидр}}$, Дж/(моль К)	$-\Delta S_{\text{II}}$, Дж/(моль К)
NH_4^+	0,143	797,1	214,2	5,4
NO_3^-	0,155	-127,2	233,9	9,2

Видно, что $\Delta S_{\text{гидр}}$ зависит от радиуса ионов. При введении в воду неорганических ионов они взаимодействуют с молекулами воды, изменяют ее структуру, характерную для чистой воды. В связи с этим возможны два типа взаимодействий. Один приводит к большей подвижности молекул воды и сопровождается ростом энтропии (эффект разупорядочения), второй – стабилизирует структуру воды и сопровождается уменьшением энтропии (эффект упорядочения). Общий знак ΔS_{II} зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Эта величина относит исследуемые ионы NH_4^+ и 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 [9].

По результатам калориметрических измерений получены термокинетические кривые $W = f(\tau)$ взаимодействия катионообменных мембран и КУ-2-8 с раствором нитрата аммония и анионообменных мембран и АВ-17-8 с раствором той же соли, приведенные на рис. 1 и 2, соответственно.

Данные зависимости представляют собой изменение величины выделенного тепла в единицу времени в результате протекающих процессов.

Как видно из рис. 1 и 2, для всех исследуемых типов мембран и ионитов процессы сопровождаются выделением тепла, и имеется один ярко выраженный максимум на термокинетических кривых, сравнение которых показывает, что они близки по форме, но различаются по высоте пика и длительности процесса. Так, для мембран МК-40, Ralex-СМ и МК-41 максимум тепловыделения (W_{max}) одинаков, а для катионита КУ-2-8 наблюдается увеличение W_{max} почти в 2 раза. Данный

факт, вероятно, объясняется тем, что в процессе взаимодействия катионита с ионами NH_4^+ участвует большее число функциональных групп по сравнению с мембранами.

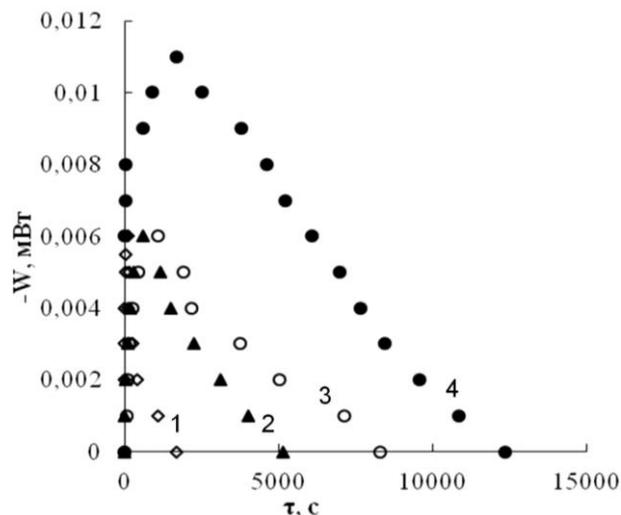


Рис. 1. Термокинетические кривые взаимодействия ионов NH_4^+ с катионообменными мембранами и катионитом при концентрации NH_4NO_3 0,012 моль/дм³: 1 - МК-41, 2 - RalexСМ(Н)-PP, 3 - МК-40, 4 - КУ-2-8

Fig. 1. Thermo kinetic curves of the ions NH_4^+ interaction with the cation exchange membranes and cationite at concentration of NH_4NO_3 of 0.012 mole/dm³: 1 - МК-41, 2 - Ralex CM (H) -PP, 3 - МК-40, 4 - КУ-2-8

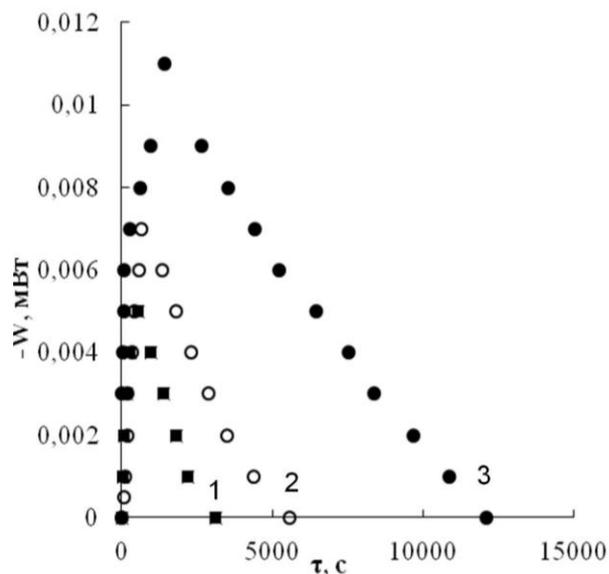


Рис. 2. Термокинетические кривые взаимодействия ионов NO_3^- с анионообменными мембранами и анионитом при концентрации NH_4NO_3 0,012 моль/дм³: 1 - Ralex AM(Н)-PP, 2 - МА-41, 3 - АВ-17-8

Fig. 2. Thermo kinetic curves of the ions NO_3^- interaction with the anion exchange membranes and anionite at concentration of NH_4NO_3 of 0.012 mole/dm³: 1 - Ralex AM (H) -PP, 2 - МА-41, 3 - АВ-17-8

Второе отличие для катионита КУ-2-8 связано с большим временем достижения максимума тепловыделения τ_{\max} (табл. 4). По термокинетическим кривым (рис. 1, 2) были рассчитаны энтальпии взаимодействия мембран и ионитов с ионами NH_4^+ и NO_3^- , которые также приведены в табл. 4.

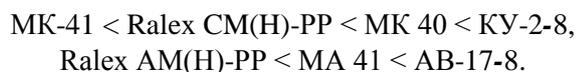
Таблица 4

Результаты термокинетических измерений и энтальпии взаимодействия мембран и ионитов с ионами NH_4^+ и NO_3^- в водном растворе
Table 4. Results of the thermo kinetic measurements and of the enthalpy of interaction of membranes and ion exchangers with ions of NO_3^- and NH_4^+ in the aqueous solution

n/n	Ионит/мембрана	τ_{\max} , с	$\tau_{\text{общ}}$, с	$-\Delta H$, Дж/моль
1	МК-40	1073	8300	740
2	Ralex CM(H)-PP	600	5150	586
3	КУ-2-8	1690	12350	956
4	МК-41	99	1700	64
5	МА-41	980	7550	566
6	Ralex AM(H)-PP	550	3120	480
7	AB-17-8	1439	12100	732

Также необходимо отметить, что максимум тепловыделения для зернистого анионита АВ-17-8 наступает позже, чем для мембран МА-41 и RalexAM(H)-PP. Это связано с разным количеством и доступностью функциональных групп в мембранах и ионитах. Из табл. 4 видно, что общая продолжительность процесса взаимодействия ($\tau_{\text{общ}}$) катионита КУ-2-8 с ионами NH_4^+ превышает в 1,5 раза $\tau_{\text{общ}}$ для мембраны МК 40, в 2,4 раза $\tau_{\text{общ}}$ для мембраны RalexCM(H)-PP и в 4,9 раза $\tau_{\text{общ}}$ для фосфоновокислой мембраны МК-41. Для АВ-17-8 наблюдается аналогичная картина: $\tau_{\text{общ}}$ этого анионообменника в 1,6 и 3,9 раз больше, чем данная характеристика для МА-41 и RalexAM(H)-PP соответственно.

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



Данные ряды совпадают с изменениями параметров сорбции нитрат-ионов и ионов аммония, представленными в табл. 2.

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 (ΔH). 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:

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

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 ΔH . Это характерно для обменного механизма сорбции ионов мембранами и ионитами.

Энтальпия взаимодействия гелевых ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8 с ионами NH_4^+ и NO_3^- выше, чем ΔH ионообменных мембран, изготовленных на их основе и содержащих до 65% ионита (гелевой фазы). Это можно объяснить тем, что при сорбции на ионообменных мембранах действуют стерические затруднения. Также на величину ΔH влияет влагосодержание исследуемых образцов. Чем выше влагоемкость ионообменника (табл. 2), тем меньше влияние вклада эффекта дегидратации ионов (эндотермического) на общую энтальпию взаимодействия, и тем выше экзотермический эффект взаимодействия в системе "ионообменник – раствор нитрата аммония".

Необходимо отметить информативность калориметрического метода при определении природы и механизма сорбционных процессов. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования возможностей использования ионообменных мембран и гранул для решения практических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Ким К.Б., Малявина Ю.М.** *Хим. пром. сегодня*. 2014. № 7. С. 52-56.
2. **Полянский Н.Г.** Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 280 с.
3. **Гаршина Т.И.** Ионообменные мембраны производства ОАО "Щекиноазот". Тез. докл. Рос. научн. конф. "Ионный перенос в органических и неорганических мембранах". Сб. тр. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Краснодар: Туапсе: Изд-во КубГУ. 2006. С. 44.
4. **Васильева В. И., Жильцова А. В., Акберова Э. М., Фатаева А. И.** *Конден. среды и межфазн. гран.* 2014. Т. 16. Вып. 3. С. 257 – 261.
5. **Амелин А.Н., Лейкин Ю.А.** Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: ВГУ. 1991. 103 с.
6. **Копылова В.Д., Зверев О.М., Астапов А.В., Перегудов Ю.С.** *Журн. физ. хим.* 2008. Т. 82. № 4. С. 739.
7. **Бондарева Л.П., Перегудов Ю.С., Овсянникова Д.В., Астапов А. В.** *Сорбцион. и хроматограф. проц.* 2009. Т. 9. Вып. 4. С. 477.
8. **Самсонов Г.В., Тростянская Г.В., Елькин Г.Э.** Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Химия. 1969. 335 с.
9. **Крестов Г.А.** Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. 272 с.

REFERENCES

1. **Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Kim K.B., Malyavina Yu.M.** *Khim. prom. segodnya*. 2014. N 7. P. 52-56 (in Russian).
2. **Polyanskiy N.G.** Methods of ion exchangers studying. M.: Khimiya. 1976. 280 p. (in Russian).
3. **Garshina T.I.** Ionoobmennye membrany proizvodstva OAO "Shhekinoazot". Tez. dokl. Ros. nauchn. konf. "Ionnyj perenos v organicheskikh i neorganicheskikh membranah". Sb. tr. "Ionnyj perenos v organicheskikh i neorganicheskikh membranah. Krasnodar: Tuapse: Izd-vo KubGU. 2006. P. 44 (in Russian).
4. **Vasil'eva V.I., Zhil'tsova A.V., Akberova E.M., Fataeva A.I.** *Konden. sredy i mezhfazn. gran.* 2014. V. 16. N 3. P. 257 – 261 (in Russian).
5. **Amelin A.N., Leykin Yu.A.** Calorimetry of ion exchange processes. Voronezh: VGU. 1991. 103 p. (in Russian).
6. **Kopylova V.D., Zverev O.M., Astapov A.V., Peregudov Yu.S.** *Zhurn. Fiz. Khim.* 2008. V. 82. N 4. P. 739 (in Russian).
7. **Bondareva L.P., Peregudov Yu.S., Ovsyannikova D.V., Astapov A.V.** *Sorbtsion. i khromatograf. prots.* 2009. V. 9. N 4. P. 477 (in Russian).
8. **Samsonov G.V., Trostyanskaya G.V., El'kin G.E.** Ion exchange. Sorption of organic substances. L.: Khimiya. 1969. 335 p. (in Russian).
9. **Krestov G.A.** Thermodynamics of the ionic processes in solutions. L.: Khimiya. 1984. 272 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 26.04.2016
Принята к опубликованию 27.05.2016*

*Received 26.04.2016
Accepted 27.05.2016*