

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН НА ИХ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2023 г. В. И. Васильева^а, Е. Е. Мещерякова^б, И. В. Фалина^б*, Н. А. Кононенко^б, М. А. Бровкина^б, Э. М. Акберова^а

^аФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

^бФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: Irina-falina@mail.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 05.01.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Исследованы физико-химические свойства экспериментальных гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 с разным соотношением ионообменной смолы и полиэтилена в их составе. Показано, что при уменьшении содержания ионообменной смолы в гетерогенной мембране от 69 до 55% в интервале концентраций равновесного раствора NaCl от 0.01 до 1 М удельная электропроводность катионообменных мембран уменьшается более чем в 3 раза, а анионообменных мембран в 2 раза. Установлено, что диффузионная проницаемость анионообменных мембран более чувствительна к их составу и закономерно увеличивается с возрастанием доли ионообменной смолы в композиции. Информация о влиянии состава гетерогенной мембраны на ее структуру, полученная методом эталонной контактной порометрии, дополнена расчетом транспортно-структурных параметров в рамках двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей ионообменной мембраны.

Ключевые слова: гетерогенная ионообменная мембрана, удельная электропроводность, диффузионная проницаемость, распределение пор по радиусам, модельное описание

DOI: 10.31857/S2218117223030082, **EDN:** ESVRBD

ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные процессы обессоливания и концентрирования в настоящее время эффективно используются для очистки промышленных растворов, а также извлечения ценных компонентов из сточных вод и создания на предприятиях замкнутых водооборотных циклов [1]. Электродиализ успешно применяется как основной процесс водоподготовки, так и в составе гибридных и многостадийных технологических схем [2, 3] в химической промышленности. В электродиализных аппаратах как правило используются относительно дешевые гетерогенные ионообменные мембраны [4, 5]. Традиционными требованиями к мембранам для электродиализа являются высокая селективность по отношению к противоионам, пониженная диффузионная проницаемость, достаточно хорошая электропроводность и механическая прочность (не менее 11 МПа) [6, 7]. В зависимости от областей применения вводятся также дополнительные требования, например, пониженная электроосмотическая проницаемость для электродиализного концентрирования растворов электролитов [8], селективность по отношению к однозарядным противоионам в смеси с двухзарядными для целей разделения (так называемый селективный диализ) [9], подавленная гене-

рация протонов и гидроксидов одновременно с высоким переносом по механизму электроконвекции при высокоинтенсивном электродиализе в сверхпередельных токовых режимах [10]. Вклад электроконвекции в общий массоперенос через мембрану в процессе электродиализа во многом определяется сочетанием электрической и геометрической неоднородности поверхности мембран [11]. В случае гетерогенных мембран существует два пути изменения свойств поверхности: нанесение на поверхность мембраны слоя модификатора или варьирование соотношения ионообменной смолы и инертного связующего в определенных пределах на стадии их изготовления. Во втором случае диапазон варьирования соотношения проводящего и непроводящего компонентов мембраны обусловлен необходимостью обеспечить с одной стороны механическую прочность образцов, которая зависит от содержания инертного связующего, с другой стороны – требуемые электротранспортные характеристики мембран, которые определяются именно вкладом ионообменной смолы. Доля селективного компонента в гетерогенных ионообменных мембранах может варьироваться в широких пределах от 20 до 70% и определяется природой совмещаемых веществ [12, 13]. Однако, доли проводящего компонента в

Таблица 1. Физико-химические свойства гетерогенных мембран разного состава

№ образца	Массовая доля ионообменной смолы, %	Q , ммоль/г _{сух}	ρ , г/см ³	W , %	n , моль _{H₂O} /моль _{SO₃⁻}
Катионообменные мембраны МК-40					
1	69	2.59 ± 0.02	1.154	37.0	12.6
2	67	2.59 ± 0.02	1.154	37.3	12.7
3	65	2.57 ± 0.02	1.151	34.8	11.5
4	60	2.24 ± 0.02	1.136	32.4	11.9
5	55	2.04 ± 0.02	1.125	28.8	11.0
Анионообменные мембраны МА-41					
6	69	1.42 ± 0.02	1.027	38.3	24.2
7	66	1.31 ± 0.02	1.026	36.1	23.9
8	63	1.24 ± 0.02	1.030	34.0	23.0
9	60	1.18 ± 0.02	1.027	31.6	21.7
10	55	1.14 ± 0.02	1.021	31.5	22.4

объеме мембраны и на ее поверхности отличаются, и последняя, как правило, меньше [14].

Изучение взаимосвязи состав-структура-свойства является фундаментальной проблемой мембранного материаловедения [15]. Так, в работах [16] ранее исследовалось влияние доли ионообменной смолы в катионообменных мембранах на развитие электроконвекции, однако эти работы выполнены на зарубежных образцах Ralex CM (MEGA a.s.). В работах [17, 18] было изучено влияние соотношения полиэтилена и полистирольной сульфокатионитовой смолы на проводящие характеристики мембраны МК-40 (производство ОАО “Щекиноазот”). Однако при практической реализации как высокоинтенсивного электродиализа, так и электродиализного концентрирования растворов электролитов важно знать допустимые диапазоны варьирования соотношения ионообменной смолы и инертного связующего, в которых не происходит существенного изменения не только удельной электропроводности, но и диффузионной проницаемости мембран. Для гетерогенных катионо- и анионообменных мембран такие исследования ранее не проводились.

Таким образом, исследование структурных и электротранспортных характеристик гетерогенных мембран с различным содержанием ионообменной смолы и инертного полимера до сих пор остается актуальным. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния состава гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 на их структурные и электротранспортные свойства. В задачу работы входило экспериментальное изучение удельной электропроводности, диффузионной проницаемости и распределения воды по энергиям связи и радиусам пор в гетерогенных мембранах с варьируемым содержанием смолы и полиэтилена, а также расчет транспортно-структурных параметров мембран в рамках двухфазной и расширенной трехпроводной моделей проводимости ионообменных материалов для получения

новых знаний о влиянии состава на структуру и свойства мембран и оценки перспективности их применения в электромембранных процессах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выступала серия экспериментальных образцов гетерогенных катионо- и анионообменных мембран МК-40 и МА-41, изготовленных в ООО “ИП “Щекиноазот”. Содержание ионообменной смолы варьировалось от 55 до 69%. Выбранный ограниченный диапазон составов мембран обусловлен обратной связью между их транспортными и механическими свойствами. Перечень объектов исследования представлен в табл. 1.

Основу мембраны МК-40 составляет сильно-кислотный катионообменник КУ-2-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово), содержащий сульфокислотные фиксированные группы, мембраны МА-41 – сильноосновная анионообменная смола АВ-17-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово), содержащая четвертичные аммониевые основания. Инертным связующим в мембранах является полиэтилен низкого давления марки L461N00 (ООО “Хемикс”, г. Кириши), а армирующей тканью – капроновая сетка “Эксцельсиор” арт. 56314 (ЗАО “Рахмановский шелковый комбинат”, г. Павловский Посад). Перед исследованием все мембраны подвергались химическому кондиционированию по общепринятой методике [19]. Первоначально поверхности мембран протирали четыреххлористым углеродом с целью удаления остатков смазочных материалов. Далее образцы последовательно погружали в этанол на 6 ч и растворы хлорида натрия с концентрациями 300, 100 и 30 г/л на 48 ч. После этого катионо- и анионообменные образцы на 48 ч заливали 10% растворами HCl и NaOH, соответственно, для перевода в H⁺- и OH⁻ форму, и отмывали водой с контролем сопротив-

ления воды над мембранами. Для измерения электротранспортных и структурных характеристик образцы погружали в 2 М раствор NaCl для перевода в солевую форму.

Методы исследования

Обменная емкость мембран (Q , ммоль/г_{сух}) определялась по стандартной методике [20] для образцов в H⁺- и OH⁻-форме. Плотность полимера (ρ , г/см³) находилась методом гидростатического взвешивания. Для оценки гидратных характеристик мембран использовалась величина общего влагосодержания (W , %), рассчитанная на основании сравнения массы набухшего и высушенного образца, и удельного влагосодержания (n , моль_{H₂O}/моль_{SO₃⁻}), рассчитанная с учетом обменной емкости образца. Полученные физико-химические характеристики объектов исследования в солевой форме, представленные в табл. 1, закономерно снижаются с уменьшением содержания смолы в гетерогенной мембране.

Удельную электропроводность мембран (κ_m) определяли на основании их активного сопротивления (R_m), измеренного ртутно-контактным методом [21] на переменном токе с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Черногоровка, Россия), снабженного модулем для измерения импеданса FRA-24М. Величину удельной электропроводности рассчитывали по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m S}, \quad (1)$$

где l – толщина мембраны; S – площадь мембраны.

Диффузионную проницаемость мембран определяли в двухкамерной ячейке, заполненной раствором электролита заданной концентрации с одной стороны мембраны и дистиллированной водой – с другой. Растворы по обе стороны мембраны интенсивно перемешивали для устранения влияния диффузионных слоев на границах мембрана/раствор. За нарастанием концентрации в камере с водой, снабженной платинированными платиновыми электродами, следили по изменению ее сопротивления с помощью измерителя иммитанса Е7-21 (ОАО “МНИПИ”, Минск, Беларусь). Измерения проводили не менее 3 раз с каждым раствором.

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P_m) рассчитывали по формуле:

$$P_m = \frac{Vl}{SC_0} K \frac{d1/R}{dt}, \quad (2)$$

где V – объем электролита; $\frac{d1/R}{dt}$ – изменение проводимости в камере с водой во времени, K – константа ячейки, C_0 – концентрация электролита.

Перед измерением диффузионной проницаемости и электросопротивления мембраны приводили в равновесие с растворами хлорида натрия заданной концентрации. Измерение транспортных характеристик проводили в изотермических условиях при 25°C. Величина относительной погрешности не превышала 5%.

Распределение воды в мембранах по энергиям связи и радиусам пор изучали методом эталонной контактной порометрии (МЭКП), который признан IUPAC [22] и детально описан в работах [21, 23] применительно к исследованию пористой структуры различных материалов, в том числе и ионообменных мембран. Для исследования использовали образцы катионо- и анионообменных мембран в форме ионов Na⁺ и Cl⁻, соответственно, отмытые дистиллированной водой до постоянного значения сопротивления воды над мембранами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная электропроводности мембран

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах хлорида натрия представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что удельная электропроводность как катионо-, так и анионообменных мембран закономерно увеличивается с ростом содержания ионообменной смолы в них. Необходимо отметить, что проводящие свойства катионообменных мембран варьируются в более широком диапазоне значений от 0.25 до 0.85 См/м в 1 М растворе хлорида натрия, в то время как для анионообменных мембран электропроводность изменяется в диапазоне 0.45–0.8 См/м в указанном растворе. Как видно из рис. 1а, увеличение доли катионообменной смолы в мембране МК-40 в диапазоне 67–69% не приводит к увеличению удельной электропроводности, и концентрационные зависимости для образцов 1 и 2 совпадают в пределах погрешности эксперимента, что обусловлено одинаковыми значениями обменной емкости и влагосодержания этих образцов.

Обращает на себя внимание концентрационная зависимость электропроводности образца 10 анионообменной мембраны МА-41, в составе которого содержится 55% ионообменной смолы. Как видно из рис. 1б, его электропроводность во всем диапазоне исследованных концентраций раствора NaCl существенно выше, чем у образца с содержанием ионита 60%. Причиной данной особенности может быть дополнительный вклад в электропроводность мембраны включений равновесного раствора из-за большей структурной неоднородности данного образца, сформированной при его изготовлении.

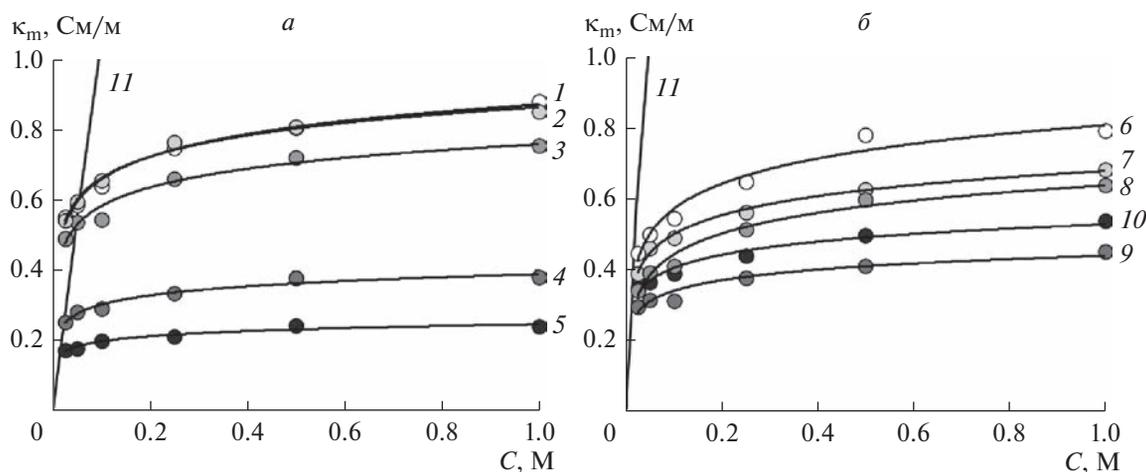


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности катионообменных МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран с различным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена от концентрации раствора NaCl. Номер у кривой соответствует номеру образца в табл. 1, II – раствор NaCl.

Диффузионная проницаемость мембран

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости гетерогенных мембран для раствора NaCl. Анализ полученных зависимостей показывает, что с увеличением содержания ионообменной смолы наблюдается рост их величины, что может быть обусловлено возрастанием набухания образцов при этом. Как и в случае электропроводности, диффузионная проницаемость катионообменных мембран с 67 и 69% смолы (образцы 1 и 2) практически одинакова для всех растворов NaCl. Не наблюдается также различия в диффузионной проницаемости мембран МК-40 с содержанием катионообменной смолы от 55 до 60% (образцы 4 и 5), их концентрационные зависимости тоже совпадают в пределах погрешности эксперимента.

В то же время диффузионная проницаемость анионообменных мембран более чувствительна к их составу и закономерно увеличивается с возрастанием доли ионообменной смолы в композиции. При этом для образца 10 с содержанием анионообменной смолы 55% таких отклонений, как в случае электропроводности, не наблюдается.

Характеристики пористой структуры гетерогенных мембран различного состава

Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в гетерогенных мембранах различного состава, полученные МЭКП, представлены на рис. 3. Как видно из интегральных порометрических кривых (рис. 3а, 3б), максимальный объем пор, заполненных водой, снижается с уменьшением доли смолы как в катионо-, так и в анионообменной мембране. Как и в гомогенных перфторированных мембранах [24],

основное количество воды содержится в порах радиуса порядка 100 нм. Однако, как следует из дифференциальных порометрических кривых (рис. 3в, 3г), в структуре гетерогенных мембран имеются также неоднородности с эффективным радиусом более 1000 нм. Это полости, образующиеся между частицами смолы, полиэтилена и армирующей капроновой сеткой при изготовлении мембраны. Именно в этой области порометрической кривой как для катионо-, так и для анионообменных мембран наблюдаются наиболее значимые изменения в пористой структуре при варьировании соотношения между смолой и полиэтиленом.

Из порометрических кривых был определен суммарный объем пор, заполненных водой (V_0), рассчитаны удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г) и расстояние между фиксированными ионами (L , нм) по формулам, приведенным в [23, 24]. Кроме того, из порометрических кривых рассчитывалась также объемная доля макропор в набухшей мембране (параметр $V_{\text{макро}}/V_{\text{н. мб}}$) с диаметром более 50 нм, заполненных относительно свободной водой, и доля так называемых гелевых пор (селективных микро- и мезопор) в общем объеме пор мембраны (параметр $V_{\text{гель}}/V_0$). Полученные структурные характеристики мембран представлены в табл. 2.

Анализ полученных характеристик пористой структуры гетерогенных мембран показал, что с уменьшением массовой доли смолы в композиции как для катионообменных, так и для анионообменных мембран наблюдается закономерное снижение общей пористости, удельной площади внутренней поверхности, расстояния между функциональными группами и объемной доли макропор в набухшей мембране. Это обусловлено уменьшением набухаемости мембран при увели-

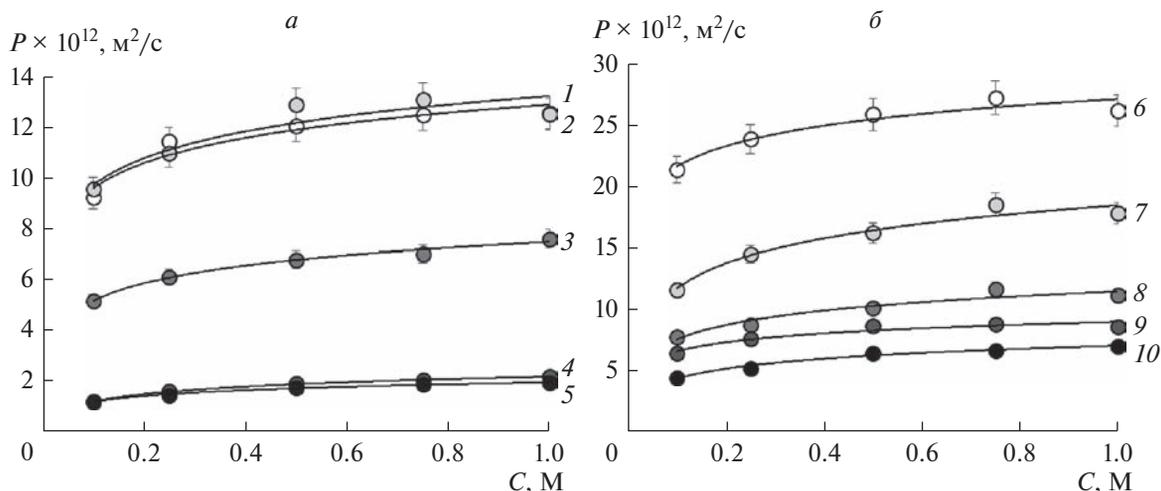


Рис. 2. Концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости катионообменных МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран с различным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена для раствора NaCl. Номер у кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

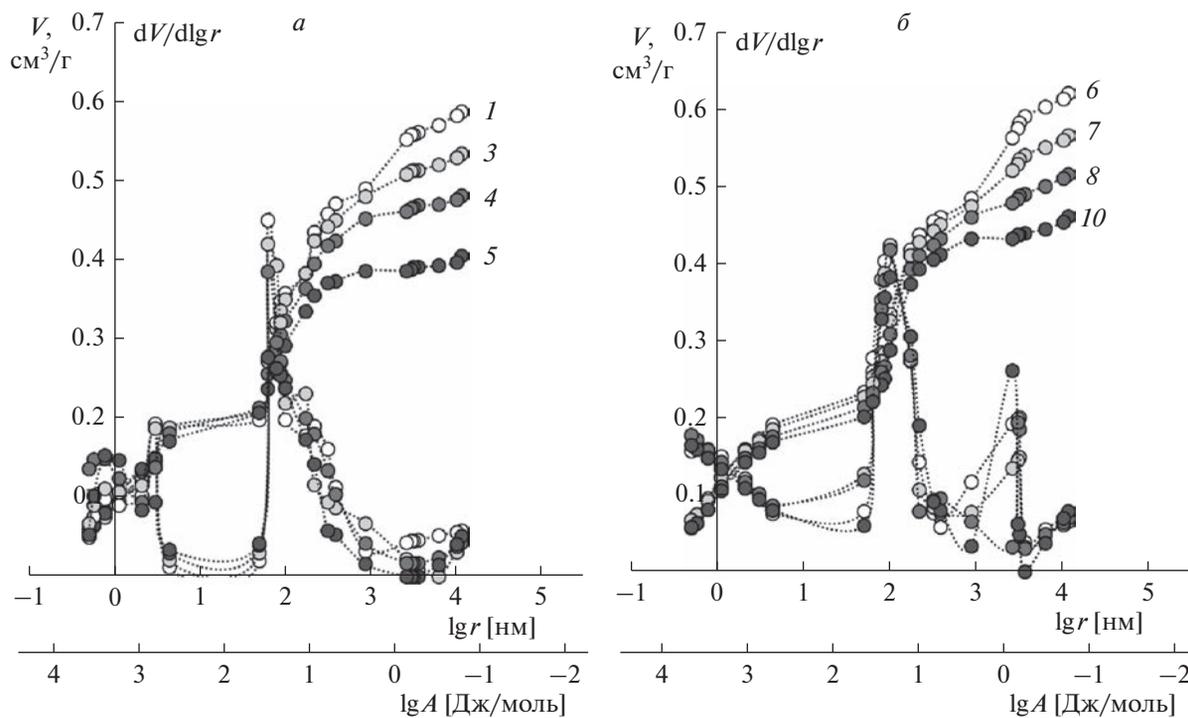


Рис. 3. Интегральные и дифференциальные порометрические кривые катионообменных МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран с разным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена. Номер у кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

чении доли инертного полимера в образце, что может сопровождаться снижением доннановской сорбции, и, как следствие, возрастанием селективности, на что указывает увеличение параметра $V_{\text{гель}}/V_0$. Однако изменения в структурных характеристиках не превышают 10%, поскольку основное влияние состава мембраны на пористую

структуру проявляется в области макропор, вклад которых в определяемые характеристики не столь значителен.

Отмеченные закономерности в изменении характеристик пористой структуры гетерогенных мембран в зависимости от соотношения между ионообменной смолой и полиэтиленом согласу-

Таблица 2. Характеристики пористой структуры гетерогенных мембран различного состава

№ образца	Доля ионита, %	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г	L , нм	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$
1	69	0.59	271	0.402	0.34	0.27
3	65	0.53	279	0.384	0.39	0.23
4	60	0.48	289	0.390	0.44	0.20
5	55	0.40	285	0.362	0.51	0.15
6	69	0.62	326	0.618	0.37	0.24
7	66	0.57	319	0.598	0.40	0.22
8	63	0.51	299	0.558	0.41	0.20
10	55	0.46	286	0.529	0.44	0.18

ются с изменением их электротранспортных свойств.

Результаты оценки транспортно-структурных модельных параметров

Получить информацию о влиянии состава гетерогенных мембран на их структуру и свойства можно также с привлечением различных модельных подходов. В данной работе для этого использовано два подхода: двухфазная микрогетерогенная модель (МГМ) [25] и расширенная трехпроводная модель (РТМ) [26]. МГМ моделирует гетерогенную мембрану в виде двухфазной системы, состоящей из гелевых участков, в которых ток переносят только противоионы, и внутреннего межгелевого раствора, свойства которого такие же, как равновесного раствора электролита. На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран и их диффузионной проницаемости эта модель позволяет рассчитать параметры κ_{iso} и G , характеризующие проводящие свойства противоионов и коионов соответственно в гелевой фазе, экспериментальное определение которых невозможно. В рамках данной модели можно также рассчитать объемные доли проводящих фаз (параметры f_1 и f_2 , при этом $f_1 + f_2 = 1$) и параметр α , характеризующий ориентацию проводящих фаз в электрическом поле, который изменяется от -1 до $+1$ при последовательном и параллельном расположении фаз соответственно.

Согласно РТМ, ток через ионообменный материал может протекать последовательно через гель и раствор, только по гелевым участкам или только по внутреннему межгелевому раствору. Доли тока, протекающего по каждому из этих каналов, обозначаются параметрами a , b и c соответственно, при этом: $a + b + c = 1$. Для нахождения набора модельных параметров РТМ необходимо и достаточно располагать только одной концентрационной зависимостью удельной электропроводности [26].

Транспортно-структурные параметры МГМ, рассчитанные на основании экспериментальных

данных, представленных на рис. 1 и 2, приведены в табл. 3. В таблице также указана гидратная емкость гелевой фазы мембраны (\bar{n}), рассчитанная по формуле:

$$\bar{n} = \frac{W - f_2 \frac{\rho_w}{\rho_m}}{Q M_w},$$

где ρ_w и ρ_m — плотности воды и мембраны, соответственно, M_w — молярная масса воды. Как видно из таблицы, с возрастанием доли ионообменной смолы в мембране параметры κ_{iso} и G увеличиваются, что свидетельствует о более высокой подвижности как противоионов, так и коионов в гелевой фазе гетерогенных мембран. В целом катионообменные мембраны имеют более высокие значения параметра κ_{iso} по сравнению с анионообменными, что обусловлено их более высокой обменной емкостью. В то же время для анионообменных мембран будет более высокой Доннановская сорбция электролита гелевой фазой по причине их низкой обменной емкости, в результате чего κ_{iso} для анионообменных мембран с содержанием ионита 60 и 55% выше, чем для катионообменных мембран такого же состава. По определению величина параметра G прямо пропорциональна величине констант Доннана и коэффициенту диффузии противоионов в геле и обратно пропорциональна обменной емкости геля. При увеличении доли ионообменника возрастает гидратная емкость гелевой фазы мембраны, что приводит к облегчению переноса ко- и противоионов в геле. Это согласуется с результатами исследования структурных характеристик мембран.

Полученные значения параметров f_1 и f_2 являются типичными для гетерогенных мембран [21, 27–33]. При этом с возрастанием доли ионообменной смолы в мембране объемная доля гелевой фазы монотонно уменьшается от 0.88 до 0.85 для катионо- и от 0.87 до 0.81 для анионообменных мембран, поскольку присутствие свободного раствора внутри мембраны обусловлено главным образом набуханием ионообменной смолы в мембране. Так как полиэтилен в мембране играет роль препятствия при протекании электрическо-

Таблица 3. Транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели гетерогенных мембран с разным содержанием ионообменной смолы и полиэтилена

№ образца	Доля ионита, %	\bar{n} , моль _{H₂O} /моль _{SO₃⁻}	κ_{iso} , См М ⁻¹	$G \times 10^{16}$, м ⁵ моль ⁻¹ с ⁻¹	f_1	α
1	69	8.2	0.61	2.4	0.85	0.38
2	67	—	0.60	2.8	0.85	0.38
3	65	7.4	0.52	1.3	0.86	0.34
4	60	7.7	0.25	0.6	0.87	0.26
5	55	6.8	0.16	0.4	0.88	0.28
6	69	12.5	0.49	3.2	0.81	0.40
7	66	12.5	0.43	7.5	0.82	0.45
8	63	10.4	0.35	1.9	0.81	0.41
9	60	—	0.29	2.0	0.88	0.40
10	55	13.4	0.35	2.7	0.87	0.34

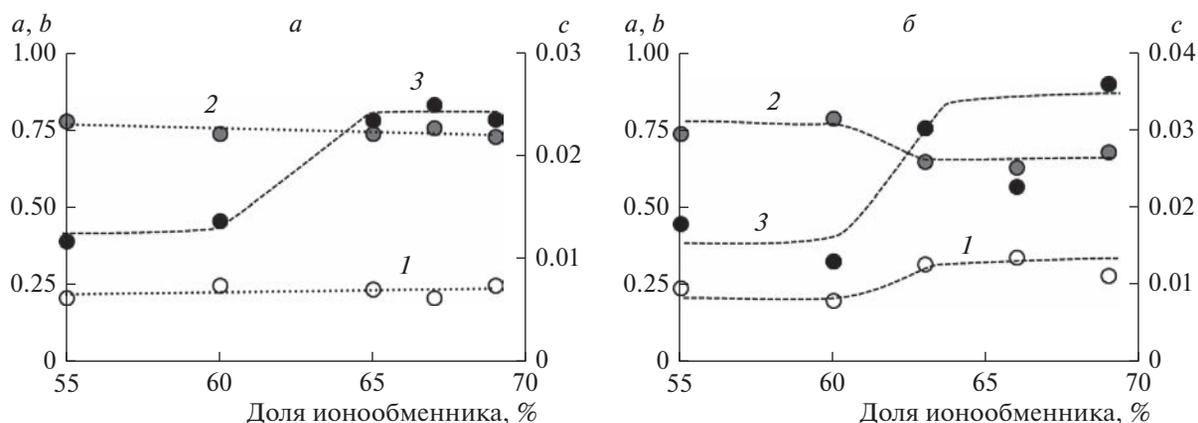
го тока и диффузии электролита, то с увеличением его содержания в гетерогенной мембране ориентация проводящих фаз становится более хаотичной и параметр α уменьшается от 0.38 до 0.26 в мембранах МК-40 и от 0.45 до 0.34 в МА-41. При этом более высокие значения параметра α в анионообменных мембранах свидетельствуют о преобладающей доле параллельного соединения проводящих фаз, что экспериментально проявляется в более высоких значениях диффузионной проницаемости мембран МА-41 по сравнению с МК-40.

Анализ путей протекания тока через исследованные мембраны, выполненный в рамках РТМ с использованием экспериментальных данных, представленных на рис. 1, показал, что для катионообменных мембран по мере возрастания доли ионита параметры a и b изменяются линейно. При этом параметр a увеличивается на 16%, а параметр b уменьшается на 6%. Доля канала c в мембране изменяется от 0.024 до 0.012, причем это изменение имеет ступенчатый характер (рис. 4а).

Подобное изменение доли тока, переносимого по каналу раствора, имеет место и для мембран МА-41 (рис. 4б). При этом величина параметра c достигает 0.035, что в 1.5 раза выше, по сравнению с катионообменной мембраной. Кроме того, для анионообменных мембран наблюдается более существенное перераспределение долей тока между проводящими каналами. Как видно из рис. 4б, при возрастании доли смолы более 60%, происходит ступенчатое изменение не только параметра c , но также параметров a и b .

В предположении, что ток в каналах a и b переносится лишь противоионами, а в канале c — как противоионами, так и коионами, на основании изменения значений параметра c можно заключить, что при содержании ионообменной смолы более 60% селективность как катионо-, так и анионообменных мембран будет снижаться.

Таким образом, анализ параметров РТМ и МГМ дополняет представления о влиянии состава мембраны на ее структуру и транспортные свойства и позволяет сделать вывод, что 60%

**Рис. 4.** Зависимости значений модельных геометрических параметров от доли ионообменника в катионо- (а) и анионообменных (б) мембранах: 1 – a , 2 – b , 3 – c .

ионообменной смолы и 40% полиэтилена в гетерогенных катионо- и анионообменных мембранах является оптимальным не только с точки зрения обеспечения их механической прочности, но и сохранения высокой селективности по отношению к переносу противоионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено влияние соотношения ионообменной смолы и полиэтилена в структуре гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 на их физико-химические свойства, удельную электропроводность и диффузионную проницаемость в растворах NaCl различной концентрации. Показано, что при уменьшении содержания ионообменной смолы от 69 до 55%, обменная емкость гетерогенных мембран, их плотность, общее и удельное влагосодержание закономерно снижаются. При этом в интервале концентраций равновесного раствора NaCl от 0.01 до 1 М удельная электропроводность катионообменных мембран уменьшается более чем в 3 раза, а анионообменных мембран в 2 раза.

Впервые исследованы диффузионные свойства катионо- и анионообменных мембран с различным соотношением смолы и полиэтилена в растворах хлорида натрия. Опережающий рост влагосодержания по сравнению с обменной емкостью при увеличении доли смолы в гетерогенных мембранах является причиной возрастания их диффузионной проницаемости. При этом из-за более высокого удельного влагосодержания диффузионная проницаемость анионообменных мембран выше практически в 2 раза по сравнению с катионообменными.

Методом эталонной контактной порометрии изучено влияние состава мембраны на распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в их структуре. Обнаружено, что с уменьшением массовой доли смолы в композиции от 69 до 55% как для катионообменных, так и для анионообменных мембран наблюдается закономерное снижение общей пористости, удельной площади внутренней поверхности, расстояния между функциональными группами и объемной доли макропор в набухшей мембране. Наблюдаемое при этом возрастание объемной доли гелевых пор в общем объеме пор мембраны, обусловленное уменьшением набухаемости мембран, качественно указывает на увеличение ее селективности. Отмеченные закономерности в изменении характеристик пористой структуры гетерогенных мембран в зависимости от соотношения ионообменной смолы и полиэтилена в их составе согласуются с изменением их электротранспортных свойств.

Информация о влиянии состава гетерогенной мембраны на характеристики ее пористой структуры, полученная экспериментально, дополнена

расчетом транспортно-структурных параметров в рамках двухфазной микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей проводимости ионообменных материалов. Для этого использованы концентрационные зависимости удельности электропроводности и диффузионной проницаемости мембран в растворах NaCl. Установлено, что с возрастанием доли ионообменной смолы в мембране объемная доля гелевой фазы монотонно уменьшается от 0.88 до 0.85 для катионо- и от 0.87 до 0.81 для анионообменных мембран, а модельные параметры, характеризующие подвижности противоионов и коионов соответственно в гелевой фазе при этом увеличиваются. С увеличением содержания полиэтилена в гетерогенной мембране ориентация проводящих фаз становится более хаотичной, причем в анионообменных мембранах доля параллельного соединения проводящих фаз выше, чем в катионообменных, что экспериментально проявляется в более высоких значениях диффузионной проницаемости мембран МА-41 по сравнению с МК-40.

На основании анализа долей дока, протекающего через различные структурные фрагменты гетерогенной мембраны, показано, что при увеличении доли смолы выше 60% в анионообменной мембране происходит ступенчатое изменение всех модельных параметров, в то время как в катионообменной мембране доли тока, переносимого только через гель или последовательно через гель и внутренний раствор изменяются линейно, однако не более чем на 16%.

Таким образом, соотношение между ионообменной смолой и полиэтиленом в гетерогенной композиции оказывает более существенное влияние на физико-химические, структурные характеристики и электротранспортные свойства анионообменных мембран МА-41, чем катионообменных мембран МК-40. Содержание ионообменной смолы в гетерогенных мембранах не должно превышать 60%, так как при этом имеющиеся электротранспортные свойства обеспечивают их эффективное применение как в процессах высокоинтенсивного электродиализа для получения глубоко деионизованной воды, так и в процессах концентрирования растворов электролитов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yaqub M., Lee W.* // Science of the Total Environment. 2019. V. 681. P. 551.
2. *Havelka J., Fárová H., Jiříček T., Kotala T., Kroupa J.* // Water Science & Technology. 2019. V. 79. № 8. P. 1580.

3. *Doornbusch G.J., Tedesco M., Post J.W., Borneman Z., Nijmeijer K.* // Desalination. 2019. V. 464. P. 105.
4. *Kariduraganavar M.Y., Nagarale R.K., Kittur A.A., Kulkarni S.S.* // Desalination. 2006. V. 197. P. 225.
5. *Thakur A.K., Malmali M.* // J. Environmental Chemical Engineering. 2022. V. 10. P. 108295.
6. *Golubenko D., Karavanova Yu., Yaroslavtsev A.* // J. Electroanalytical Chemistry. 2016. V. 777. P. 1.
7. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог. М.: Изд. НИИТЭХИМ, 1977. 32 с.
8. *Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1131.
9. *Juvea J.-M.A., Munk F., Christensena S., Wang Yo., Wei Z.* // Chemical Engineering J. 2022. V. 435. № 2. P. 134857.
10. *Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet Ch.* // Desalination. 2006. V. 199. P. 59.
11. *Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266.
12. *Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R.* // J. Membr. Sci. 2010. V. 351. P. 178.
13. *Schauer J., Hnát J., Brozová L. et al.* // J. Membr. Sci. 2012. V. 401. P. 83.
14. *Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 559. P. 127.
15. *Xu T.* // J. Membr. Sci. 2005. V. 263. P. 1.
16. *Akberova E.M., Vasil'eva V.I.* // Electrochemistry Communications. 2020. V. 111. P. 106659.
17. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А., Дворкина Г.А.* // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 11. С. 1342.
18. *Falina I.V., Demina O.A., Kononenko N.A., Annikova L.A.* // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 767.
19. *Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Тутов В.С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения М.: Госхимиздат, 1960. 356 с.
20. ГОСТ 20255.1-89 Метод определения статической обменной емкости.
21. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gнусин N.P.* // Advances Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
22. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P., Levitz P., Neimark A.V., Rigby S., Skudas R., Sing K., Thommes M., Unger K.* // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 107.
23. *Volfkovich Yu., Filippov A., Bagotsky V.* // Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. Springer London. 2014. 328 p.
24. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. V. 246. P. 196.
25. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
26. *Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 83.
27. *Le X.T.* // J. Colloid and Interface Science. 2008. V. 325. P. 215.
28. *Письменская Н.Д., Невакшенова Е.Е., Никоненко В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2018 Т. 8. № 3. 147.
29. *Козадерова О.А., Ким К.Б., Нифталиев С.И.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 6. С. 873.
30. *Перегонная О.В., Котов В.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 5. С. 736.
31. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 393 с.
32. *Niftaliev S.I., Kozadzerova O.A., Kim K.B.* // J. Electroanalytical Chemistry. 2017. V. 794. P. 58.
33. *Gohil G.S., Shahi V.K., Rangarajan R.* // J. Membr. Sci. 2004. V. 240. P. 211.

Influence of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes Composition on Their Structure and Transport Properties

V. I. Vasilieva¹, E. E. Meshcheryakova², I. V. Falina^{2,*}, N. A. Kononenko²,
M. A. Brovkina², and E. M. Akberova¹

¹Voronesh State University, Universitetskaya sq., 1, Voroniesh, 394018 Russia

²Kuban State University, Stavropolskaya st., 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: Irina-falina@mail.ru

The physicochemical properties of experimental heterogeneous MK-40 and MA-41 membranes with different ratios of ion-exchange resin and polyethylene binder in their composition are studied. It is shown that the specific electrical conductivity in 0.01–1 M NaCl solution decreases by more than 3 times for cation-exchange membranes and by 2 times for anion-exchange ones with a decrease in the content of ion-exchange resin in the membranes from 69 to 55%. It has been established that the diffusion permeability of anion-exchange membranes is more sensitive to their composition and naturally increases with an increase in the ion-exchange resin proportion in the composition. Information on the influence of the heterogeneous membrane composition on its structure, obtained by method of standard contact porosimetry, is supplemented by the calculation of transport-structural parameters of the microheterogeneous and extended three-wire models of the ion-exchange membrane.

Keywords: heterogeneous ion-exchange membrane, conductivity, diffusion permeability, porosimetry curve, modeling