

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ СЕЛЕКТИВНОСТИ К ОДНОЗАРЯДНЫМ ИОНАМ

© 2023 г. В. В. Гиль^а, *, В. Д. Рулева^а, М. В. Порожный^а, М. В. Шарафан^а

^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: violetta_gil@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2022 г.

После доработки 06.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Ионообменные мембраны с высокой специфической селективностью к однозарядным ионам востребованы в различных отраслях промышленности. Одним из способов увеличения специфической селективности может быть формирование на поверхности мембраны тонкого слоя с зарядом, противоположным заряду ее фиксированных групп. Проведено исследование возможности формирования такого слоя за счет специфического взаимодействия ионов кальция с сульфонатными группами мембраны при проработке электрическим током высокой напряженности в растворе CaCl_2 . Изучена способность гетерогенных (МК-40, Ralex CMH) и гомогенных (CMX, CJMC-5) сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности. Показано, что в наибольшей степени такую способность проявляет мембрана CMX, что обусловлено большей плотностью групп $-\text{SO}_3^-$ на ее поверхности по сравнению с другими исследованными мембранами. Установлено, что формирование на поверхности мембраны CMX тонкого положительно заряженного слоя повышает значение коэффициента специфической селективной проницаемости мембраны, $P_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}}$, на 69%. При этом наличие такого слоя не приводит к усилению нежелательной генерации ионов H^+ и OH^- , которое возникает при использовании широко применяемых в качестве модификаторов полиэлектролитов с аминогруппами.

Ключевые слова: электродиализ, сульфокатионитовая ионообменная мембрана, специфическая адсорбция ионов кальция, специфическая селективная проницаемость, селективный перенос однозарядных ионов

DOI: 10.31857/S2218117223030045, EDN: DUEXDW

1. ВВЕДЕНИЕ

Способность к селективному переносу ионов одного знака заряда является важнейшим свойством ионообменных мембран (ИОМ), определяющим их применение при электродиализной переработке природных и промышленных растворов [1]. В последнее время все большее внимание уделяется разделению и переработке сложных смесей, в частности промышленных и бытовых отходов, морской воды, жидких сред пищевой промышленности, в том числе в связи с интенсификацией попыток селективного извлечения ценных компонентов из растворов. Для развития таких технологий большое значение приобретает специфическая селективность ИОМ к ионам определенных видов. Усилия многих исследователей направлены на получение ИОМ, обладающих способ-

ностью селективно пропускать однозарядные ионы [2–4]. Такие мембраны востребованы для недавно появившегося вида электродиализа, называемого селекродиализом [5]. В селекродиализе разделение одно- и многозарядных ионов обеспечивается за счет использования специально разработанного электродиализного блока, включающего в себя помимо обычных катионо- и анионообменных мембран мембраны со специфической селективностью по отношению к однозарядным ионам. Этот метод эффективно применяется для извлечения из сточных вод нутриентов, в особенности фосфора [6, 7], а также все чаще используется для очистки воды и концентрирования солей, в том числе организации замкнутых циклов по воде со сниженным риском осадкообразования. Другой задачей высокой важности является выделение

лития из природных рассолов, при котором отделение однозарядных катионов от двухзарядных выполняется на первой ступени процесса [8]. Наконец, при частичной деминерализации молочной сыворотки, вин и соков использование катионообменных мембран, селективных к однозарядным катионам, позволит (1) обеспечить удаление из жидких сред пищевой промышленности натрия и калия, находящихся в избытке, но удержать полезный кальций, и (2) снизить риск осадкообразования в камерах концентрирования электродиализаторов.

Повышения селективности к противоионам с определенной величиной заряда можно добиться с помощью поверхностной модификации ИОМ. Т. Sata и соавторы продемонстрировали, что в электродиализном процессе одно- и многозарядные противоионы могут быть разделены с помощью нанесения на мембрану поверхностного слоя, имеющего заряд, противоположный заряду фиксированных групп мембраны-подложки [9]. В обзоре [1] этот метод модификации поверхности ИОМ отмечен как один из наиболее эффективных для повышения специфической селективности к однозарядным ионам. Электростатическое отталкивание между противоионами и одноименно заряженным поверхностным слоем блокирует многозарядные противоионы более эффективно, чем однозарядные ионы, тем самым обеспечивая зарядовую селективность ИОМ. В последние годы чрезвычайную популярность приобрел метод *layer-by-layer* (LbL), суть которого состоит в поочередном нанесении на поверхность ИОМ полиэлектролитов с положительно и отрицательно заряженными полярными группами [1, 10]. Высокая зарядовая селективность мембран с многослойной поверхностной активной пленкой достигается благодаря сложению сопротивлений отдельных бислоев в отношении переноса многозарядных ионов [11]. В качестве модифицирующих агентов чаще всего используют полиэтиленмин (ПЭИ), полиаллиламин (ПАА) или поли(аллиламина гидрохлорид) (ПАН) в качестве поликатиона и поли(4-стиролсульфонат натрия) (ПСС) в качестве полианиона [12–14]. Однако, не смотря на значительные успехи в создании таких композитных мембран, обладающих высокой специфической селективностью к однозарядным ионам, труднорешаемыми проблемами на практике остаются рост сопротивления мембраны и усиление нежелательного процесса генерации H^+ и OH^- ионов на биполярных границах с увеличением числа поверхностных слоев, а также деградация LbL-сборки со временем [1, 3, 15].

В научной литературе обсуждаются различные техники получения поверхностно-модифицированных ИОМ, в частности, особое внимание уделяется нанесению поверхностных модифицирующих слоев с помощью погружения образцов в

растворы модификаторов [13, 16–18], посредством окислительной и УФ-индуцированной полимеризации [19–21], а также методом электроосаждения [22–24]. Создание покрытий на поверхности мембраны за счет ее погружения в раствор модификатора обеспечивает требуемую толщину модифицирующего слоя за счет контроля концентрации модификатора и времени контакта ИОМ с модифицирующим раствором [25]. Для нанесения модификатора на одну из поверхностей ИОМ модификацию проводят с использованием специальных ячеек, где модифицирующий раствор находится в прямом контакте только с одной стороной мембраны [26]. Такие техники получения многослойных мембран наиболее просты с точки зрения реализации, однако нанесенные на поверхность слои полиэлектролита зачастую не являются устойчивыми и удаляются с поверхности в процессе эксплуатации мембран в электрическом поле. Получение полимерного поверхностного слоя путем полимеризации органических мономеров позволяет избежать потери стабильности модификации композитных ИОМ [3]. С точки зрения повышения стабильности покрытий ионообменных мембран, в том числе LbL-пленок, весьма перспективным видится метод электроосаждения полиэлектролитов [10]. Посредством подбора условий модификации, в частности токовых режимов, можно регулировать толщину модифицирующих слоев, а также контролировать их устойчивость. В 2018 г. был предложен электроимпульсный метод LbL-модификации ИОМ, который позволил увеличить селективность к однозарядным ионам и добиться очень высокой стабильности наносимых на поверхность бислоев по сравнению с методом традиционного электроосаждения [27]. Годом позже была предложена переменноточковая технология нанесения бислоев [28], применение которой обеспечило стабильность полученной композитной мембраны, обладающей высокой специфической селективностью к однозарядным ионам, в течение 96 ч. Следует отметить еще один способ создания модифицированных мембран путем формирования противоположно заряженного тонкого слоя с использованием поверхностного сульфирования анионообменных мембран, изготовленных из привитого сополимера, позволяющий добиваться высоких значений коэффициента специфической селективной проницаемости по отношению к однозарядным анионам [29, 30].

В целом, более глубокое понимание механизмов селективного переноса ионов и разработка “умных” методов изготовления мембран с управляемой селективностью имеет важное значение для повышения экономической и экологической эффективности электромембранных процессов, используемых для переработки различных растворов в условиях возрастающих потребностей

современной промышленности. Исследования, посвященные поиску более дешевых, нетоксичных, экологически чистых и устойчивых модификаторов, все еще продолжаются.

Согласно недавно полученным авторами результатам [31], ионы Ca^{2+} могут специфически адсорбироваться на поверхности гомогенных сульфокатионитовых мембран в условиях сильного локального электрического поля на межфазной границе. При этом дзета-потенциал поверхности мембраны изменяет свой знак с отрицательного на положительный. Формирование на поверхности тонкого слоя с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп мембраны-подложки, за счет специфического взаимодействия частично дегидратированных ионов кальция с сульфонатными группами может повысить селективность мембраны к однозарядным ионам. Подобный эффект был отмечен в работе Х.-У. Ние и соавторов [32], когда при электродиализном разделении хлоридов магния и лития за счет накопления двухзарядных ионов Mg^{2+} у поверхности сульфокатионитовой мембраны *Selection CSO* формировался положительно заряженный слой, способствующий преимущественному переносу однозарядных ионов Li^{+} за счет меньшего электростатического отталкивания по сравнению с ионами Mg^{2+} .

В данной работе проведено исследование способности гетерогенных (МК-40, Ralex CMH) и гомогенных (CMX, CJMC-5) сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности при проработке электрическим током высокой напряженности. Для мембраны, показавшей наибольшую способность к такой специфической адсорбции, проведена оценка влияния тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} на специфическую селективность катионообменной мембраны к переносу однозарядных ионов посредством выполнения экспериментов по электродиализной переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исследуемые мембраны

В работе исследованы гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 производства ООО ОХК “Щекиноазот”, Россия, и Ralex CMH производства MEGA a.s., Чешская Республика. Мембраны изготавливаются путем горячего пресования (МК-40) и вальцевания (Ralex CMH) термопластичной смеси, состоящей из мелкодисперсного порошка ионообменной смолы и полиэтилена, и армирующей ткани. Ионообменная смола представляет собой полимер, полученный сопо-

лимеризацией полистирола и дивинилбензола. Мембраны МК-40 и Ralex CMH относятся к сильнокислотным катионообменным мембранам с сульфонатными фиксированными группами.

Исследуемая гомогенная катионообменная мембрана CJMC-5 относится к серии мембран CJMCED, производимых Hefei Chemjoy Polymer Materials Co. (Китай). Эта мембрана производится методом отливки, армирующая ткань из полиэстера вводится в структуру мембраны методом горячего вальцевания. Ионообменная матрица CJMC-5 содержит поливинилиденфторид (ПВДФ), боковые цепи представлены 4-стиролсульфонатом натрия с функциональными группами $-\text{SO}_3^-$. Исследуемая гомогенная катионообменная мембрана CMX произведена Astom Corporation (Япония). Мембрана CMX изготавливается пастовым методом, ее ионообменная матрица представляет собой сульфированный сополимер полистирола и дивинилбензола с включениями частиц поливинилхлорида (ПВХ), мембрана армирована сеткой из ПВХ, которая вводится в мембрану на стадии полимеризации ионообменной матрицы.

2.2. Процедура получения образцов мембран со специфически адсорбированными ионами кальция на их поверхности

Образцы исследуемых мембран прошли стандартную солевую предподготовку [33], после чего были уравновешены с 0.01 М раствором CaCl_2 . Для осуществления процесса специфической адсорбции ионов кальция на поверхности образцов применялась четырехкамерная электродиализная лабораторная ячейка, аналогичная использованной в предыдущей работе [31]. Межмембранное расстояние, h , составляло 0.59 ± 0.01 см, поляризуемая площадь мембран, S , равнялась 4.30 ± 0.05 см², при этом длина канала обессоливания, L , составляла 2 ± 0.05 см. Каждый образец подвергался воздействию электрического тока плотности $i = 1.3 i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ (где $i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ — теоретическое значение предельной плотности тока, рассчитываемое по уравнению Левека [34, 35]) при прокачивании через камеры ячейки с обеих сторон мембраны 0.01 М раствора CaCl_2 в течение 12 ч. Для мониторинга изменений свойств поверхности мембраны при проработке проводилось получение вольтамперных характеристик (ВАХ) исследуемой мембраны каждые 2 ч. Средняя линейная скорость потока раствора, V , во всех камерах устанавливалась равной 0.36 ± 0.01 см/с.

2.3. Получение вольтамперных характеристик

Для получения вольтамперных характеристик исследуемых мембран использовалась экспериментальная установка, схема которой подробно описана в работе [31]. Камера обессоливания (КО) ячейки формировалась исследуемой мембраной и вспомогательной анионообменной мембраной (АОМ) МА-41, которая отделяла КО от анодной камеры во избежание переноса ионов H^+ . Вторая вспомогательная катионообменная мембрана (КОМ) МК-40 формировала камеру концентрирования (КК) в паре с исследуемой мембраной и использовалась для предотвращения переноса ионов OH^- из катодной камеры. Скачок потенциала через исследуемую мембрану определялся с использованием двух измерительных зондов (хлоридсеребряные электроды, соединенные с капиллярами Луггина). Измерение скачка потенциала производилось с помощью мультиметра Keithley 2010 (Keithley Instruments, Inc., США), ток подавался на ячейку источником тока Keithley 2200-60-2 (Keithley Instruments, Inc., США). При получении ВАХ ячейку располагали горизонтально, таким образом под исследуемой мембраной формировался более легкий обедненный диффузионный слой, что позволяло минимизировать влияние гравитационной конвекции на массоперенос. Измерения проводились в гальванодинамическом режиме с задаваемой плотностью тока в диапазоне от 0 до 5.82 мА/см^2 при скорости развертки $1 \times 10^{-5} \text{ мА/с}$.

В процессе получения ВАХ производился непрерывный контроль pH обессоливаемого раствора на выходе из КО с использованием проточной ячейки с комбинированным pH-электродом с помощью pH-метра Эксперт-001 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия).

Эксперименты проводились при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

2.4. Определение коэффициента специфической селективной проницаемости

Оценка влияния тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} на специфическую селективность катионообменной мембраны к переносу однозарядных ионов была проведена посредством выполнения экспериментов по электродиализной переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция с использованием экспериментальной установки, схема которой показана на рис. 1. Электродиализная лабораторная ячейка была дополнена двумя буферными камерами, которые отделяли КО и КК от электродных камер. Буферные камеры обеспечивали более надежное предотвращение попадания продуктов электродных реакций в КО и КК, что имело особое значение

в силу малых объемов смешанных растворов. Исследуемая катионообменная мембрана (КОМ*) разделяла камеры обессоливания и концентрирования; в случае мембраны с адсорбированными ионами кальция на поверхности, такая поверхность была обращена в сторону КО. Через КО и КК циркулировали 100 и 200 мл, соответственно, смешанного раствора с исходным составом $0.02 \text{ М NaCl} + 0.01 \text{ М CaCl}_2$. Через буферные и электродные камеры прокачивались растворы 0.04 М NaCl , объем каждого раствора составлял 5 л. Во всех камерах задавалась одинаковая средняя линейная скорость протока раствора ($0.36 \pm 0.01 \text{ см/с}$). Электродиализную переработку растворов проводили в течение 8 ч в гальваностатическом режиме с использованием источника тока Keithley 2200-60-2 при плотности тока 2.22 А/м^2 . В ходе эксперимента проводился постоянный контроль значений электропроводности и pH растворов на выходе из КО и КК с использованием проточных ячеек, каждая из которых была снабжена кондуктометрическим датчиком (соединенным с кондуктометром Эксперт-002, ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия) и pH-электродом (соединенным с pH-метром Эксперт-001).

Каждые 2 ч осуществлялся отбор проб и проводилось определение концентраций ионов Na^+ и Ca^{2+} в КО и КК при помощи ионной хроматографической системы Dionex ICS-3000 с кондуктометрическим детектированием и системой подавления фонового сигнала. По скорости изменения концентраций конкурирующих катионов в камере концентрирования ячейки вычисляли значение потока каждого из них по формуле:

$$j_i = \frac{V}{S} \frac{dC_i}{dt}, \quad (1)$$

где j_i — поток иона i через мембрану, где i соответствует Na^+ или Ca^{2+} ; C_i — молярная концентрация иона i в камере концентрирования; V — объем циркулирующего в камере концентрирования электролита; S — площадь поверхности мембраны; t — время.

Далее полученные значения потоков использовали для определения коэффициента специфической селективной проницаемости, характеризующего способность мембраны селективно переносить однозарядные ионы натрия по сравнению с двухзарядными кальция, $P_{Na^+/Ca^{2+}}$, по следующей формуле [36]:

$$P_{Na^+/Ca^{2+}} = \frac{j_{Na^+} C_{Ca^{2+}}^0}{j_{Ca^{2+}} C_{Na^+}^0}, \quad (2)$$

где $C_{Ca^{2+}}^0$ и $C_{Na^+}^0$ — исходные молярные концентрации ионов в камере концентрирования.

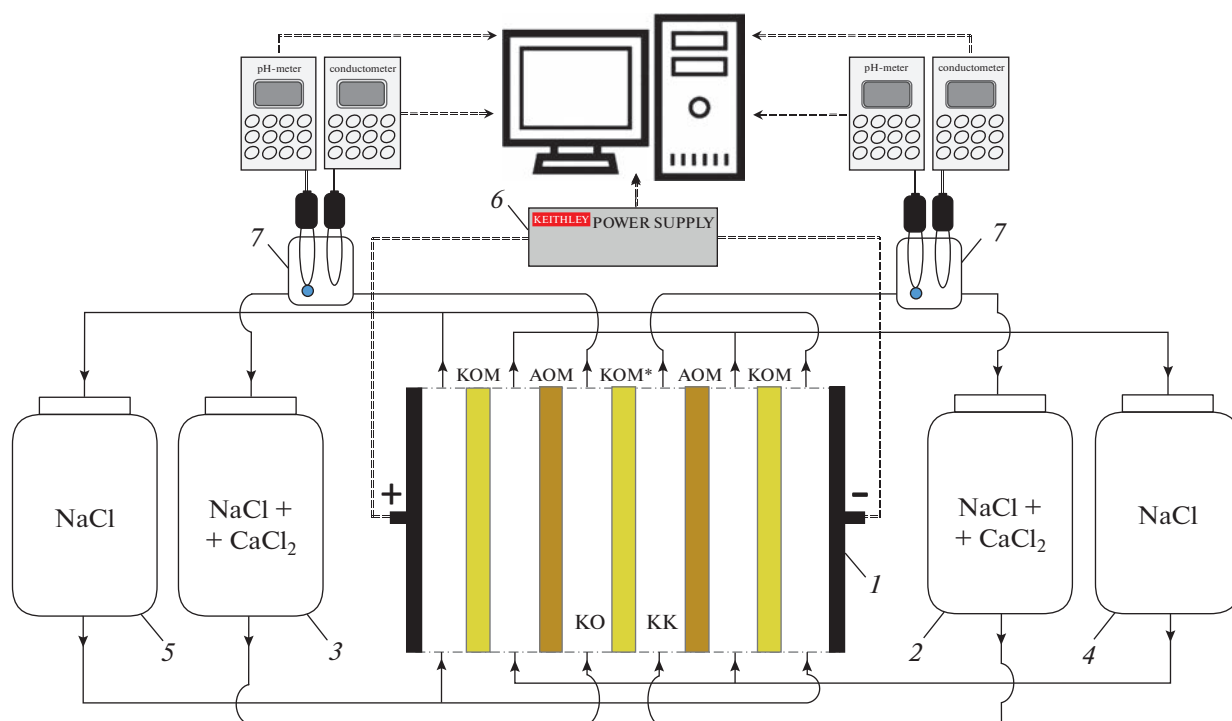


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения коэффициентов специфической селективной проницаемости мембран: 1 – шести камерная электродиализная ячейка; 2, 3 – емкости со смешанным раствором, прокачиваемым через КОМ и КО, соответственно; 4, 5 – емкости с раствором NaCl, прокачиваемым через буферные и электродные камеры, соответственно; 6 – программируемый источник тока; 7, 8 – протоочная ячейка с pH-электродом и кондуктометрическим датчиком.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование способности сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности

В предыдущей работе [31] было показано, что специфическая адсорбция ионов кальция на поверхности сульфокатионитовых мембран приводит к заметным изменениям ВАХ, форма которых определяется поверхностными свойствами мембран [37]. Предполагается, что специфическое взаимодействие ионов Ca^{2+} с фиксированными сульфогруппами мембраны происходит благодаря их высокому химическому сродству. Установлено, что такое взаимодействие усиливается в условиях сильного локального электрического поля на межфазной границе. В таких условиях молекулы воды, по-видимому, выталкиваются из пространства между ионами Ca^{2+} и группами $-\text{SO}_3^-$ на поверхности мембраны, и взаимодействие между ними становится очень сильным. Специфическая адсорбция частично дегидратированных ионов кальция приводит к изменению заряда поверхности мембраны с отрицательного на положительный, а увеличение времени проработки мембраны под током в растворе CaCl_2 вызывает рост плотности заряда поверхности [31].

Известно, что заряд поверхности оказывает значительное влияние на процесс развития электроконвекции (ЭК) [38, 39]. (Квази)равновесная ЭК [40], а именно электроосмос (ЭО) первого рода [41], имеет место при относительно малых токах, $i \leq i_{\text{lim}}$, когда двойной электрический слой (ДЭС) у поверхности мембраны является (квази)равновесным [42]. При $i > i_{\text{lim}}$, к (квази)равновесному ДЭС добавляется неравновесная расширенная область пространственного заряда (ОПЗ), что является причиной трансформации ЭО первого рода в ЭО второго рода [43, 44]. Степень развития ЭО первого рода наиболее чувствительна к величине заряда поверхности [38], которая определяет заряд ДЭС. Более того, есть доказательства того, что направление вращения электроконвективных вихрей зависит от распределения электрического заряда по поверхности ИОМ [45]. Развитие ЭО второго рода зависит от заряда поверхности значительно меньше, поскольку он относительно слабо влияет на плотность заряда в расширенной ОПЗ. При условии наличия тонкого положительно заряженного слоя на поверхности мембраны возможна смена знака заряда раствора, примыкающего к этой поверхности. В этом случае при малых токах (когда имеет место ЭО первого рода) объемный заряд в обедненном растворе у поверхности мембраны отрицателен и

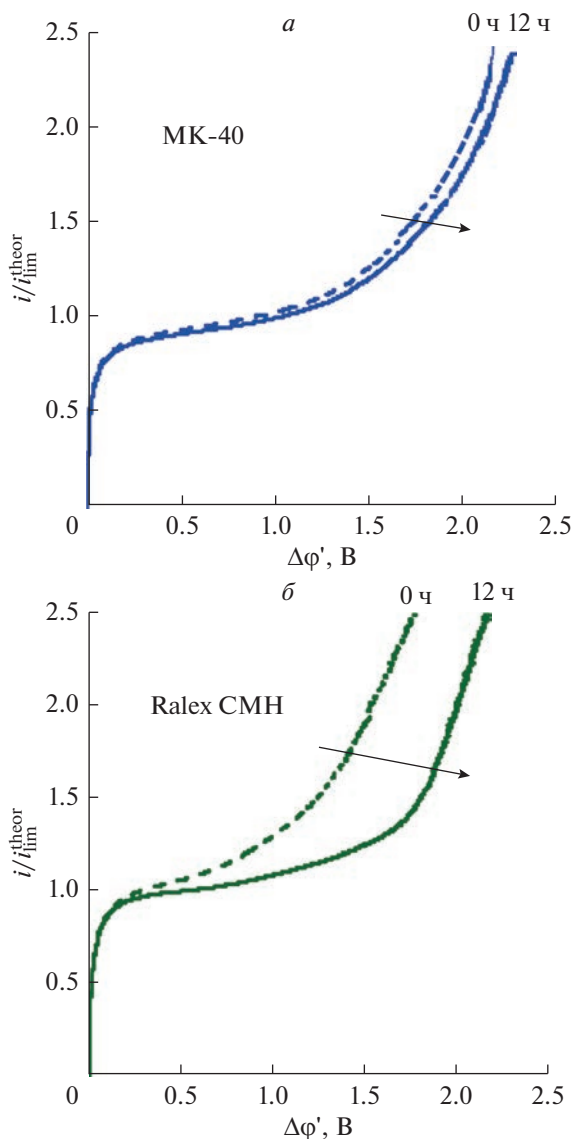


Рис. 2. Вольтамперные характеристики мембран МК-40 (а) и Ralex CMH (б) в 0.01 М растворе CaCl_2 , полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч.

электроконвективные вихри вращаются в определенном направлении; при более высоких токах (когда возникает ЭО второго рода) объемный заряд в растворе становится положительным, тогда вихри вращаются в противоположном направлении. Чем больше заряд поверхности мембраны, тем выше интенсивность вихрей, развивающихся по механизму ЭО первого рода, и тем сильнее их влияние на процесс развития вихрей, развивающихся по механизму ЭО второго рода. При переходе к ЭО второго рода, вихри, развивающиеся по этому механизму, могут испытывать большее “противодействие” со стороны вихрей, вращающихся в противоположном направлении. Таким

образом, по-видимому, изменение направления вращения вихрей может увеличить критическое значение скачка потенциала, необходимое для возникновения интенсивного неравновесного ЭО второго рода. Такой эффект находит отражение в форме ВАХ, а именно в изменении наклона и длины плато предельного тока. Наклон плато характеризует скорость доставки ионов к границе мембрана/обедненный раствор благодаря развитию ЭО первого рода [46, 47]; длина плато характеризует пороговую величину скачка потенциала, при которой равновесный ЭО перерастает в неравновесный ЭО второго рода [44, 48]. Таким образом, адсорбция ионов Ca^{2+} , формирующих тонкий положительно заряженный слой на поверхности катионообменной мембраны, приводит к увеличению значения скачка потенциала, необходимого для возникновения ЭО второго рода, и снижению его интенсивности [31]. Это выражается в уменьшении наклона и увеличении длины плато ВАХ с увеличением времени проработки мембраны под током в растворе CaCl_2 . Однако, установлено, что по истечению определенного времени такой проработки форма вольтамперных характеристик перестает меняться, как и заряд поверхности мембран. Данный факт можно объяснить ограниченным количеством на поверхности фиксированных сульфогрупп, доступных для специфических взаимодействий с ионами кальция. В данной работе установлено, что проработки в растворе CaCl_2 в течение 12 ч достаточно для максимально возможной для каждой из исследуемых мембран адсорбции ионов кальция на поверхности, поскольку форма ВАХ мембран перестает меняться. В целом, специфическая адсорбция Ca^{2+} приводит к изменению заряда поверхности сульфокатионитовой мембраны, оказывая влияние на процесс развития электроконвекции, что отражается на длине и наклоне плато предельного тока вольтамперной характеристики. Таким образом, изменение формы ВАХ может служить индикатором степени адсорбции ионов кальция на поверхности исследуемых мембран.

На рис. 2 показаны ВАХ гетерогенных мембран МК-40 и Ralex CMH в 0.01 М растворе CaCl_2 , полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч. Из представленных данных видно, что в отличие от мембраны МК-40, для которой изменения ВАХ вследствие проработки являются незначительными, для мембраны Ralex CMH наблюдаются уменьшение наклона и существенное увеличение длины плато предельного тока (табл. 1). Такие изменения являются свидетельством снижения интенсивности электроконвективного перемешивания обедненного раствора у поверхности мембраны и смещения начала развития интенсивного неравновесного ЭО в область более высоких скачков потен-

Таблица 1. Параметры вольтамперных характеристик исследуемых мембран

Мембрана		Длина плато, В	Наклон плато, мСм/см ²
МК-40	Исходная	1.43	0.28
	После проработки	1.45	0.28
Ralex CMH	Исходная	1.16	0.55
	После проработки	1.70	0.30
СJMC-5	Исходная	0.65	1.21
	После проработки	1.19	0.92
CMX	Исходная	0.81	1.00
	После проработки	2.00	0.38

циала. Как уже указывалось выше, это служит показателем изменения заряда поверхности мембраны. Исходя из полученных данных (рис. 2, табл. 1), на поверхности мембраны МК-40 не возникает значительных изменений, а на поверхности мембраны Ralex CMH происходит специфическая адсорбция ионов Ca^{2+} .

Наблюдаемые отличия в способности к адсорбции ионов кальция на поверхности гетерогенных мембран можно объяснить разницей в соотношении проводящих и непроводящих участков их поверхности. Поверхность исследуемых гетерогенных мембран представляет собой комбинацию проводящих электрический ток частиц ионообменника и инертного полиэтилена. В работе [49] показано, что для мембраны Ralex CMH доля проводящей поверхности, занятой зернами сульфокатионитовой смолы, составляет около 30%, в то время как для мембраны МК-40 этот показатель почти в 2 раза меньше. Это обусловлено различиями в технологиях производства мембран, в том числе использованием при производстве мембраны Ralex CMH ионообменной смолы более мелкого и однородного помола. Значительные отличия в свойствах поверхности мембран МК-40 и Ralex CMH, обусловленные различной долей поверхности, занятой ионитом, подтверждаются результатами измерения углов смачивания, представленными в статье [50]. В случае мембраны МК-40 угол смачивания составляет $70^\circ \pm 1^\circ$, для мембраны Ralex CMH наблюдается асимметрия: для одной стороны угол смачивания равен $43^\circ \pm 5^\circ$, для другой — $74^\circ \pm 5^\circ$. Последнее авторы связывают с тем, что, во-первых, доля гидрофобного инертного связующего на менее гидрофильной поверхности больше, во-вторых, волокна армирующей ткани на этой поверхности выступают в большей степени. Отметим, что на предварительном этапе исследований процедура получения мембран со специфически адсорбированными ионами кальция на их поверхности проводилась при различной ориентации образцов, но в случае обратной стороны мембраны Ralex CMH

изменения на ВАХ после 12 ч проработки были незначительными.

Также следует учитывать, что обменная емкость мембраны МК-40 по оценкам, приведенным в [51], составляет 1.43 ммоль/г_{наб}, а для мембраны Ralex CMH ее величина значительно выше (например, 2.34 ммоль/г_{сух} согласно [52], что в пересчете с учетом влагосодержания мембраны составляет 1.79 ммоль/г_{наб}).

Таким образом, на поверхности мембраны Ralex CMH присутствует гораздо больше групп $-\text{SO}_3^-$, способных вступать в специфические взаимодействия с ионами Ca^{2+} , что приводит к более выраженной адсорбции и заметным изменениям характеристик поверхности по сравнению с мембраной МК-40.

Важно подчеркнуть, что на форму ВАХ может влиять не только ЭК, но и генерация ионов H^+ , OH^- , если таковая имеет место на межфазной границе исследуемая мембрана/обедненный раствор в условиях концентрационной поляризации. Для оценки скорости генерации ионов H^+ , OH^- производился мониторинг изменений значений pH раствора, проходящего через камеру обессоливания электродиализной ячейки, что является дополнительным инструментом оценки поведения ИОМ в условиях наложения тока. Значение pH обессоливаемого раствора является результирующим показателем, определяемым скоростью поступления в КО протонов и ионов гидроксила, генерируемых, соответственно, у поверхностей анионообменной и катионообменной мембран, формирующих эту камеру. На вспомогательной АОМ МА-41, используемой в данном исследовании, скорость генерации ионов H^+ , OH^- значительно больше, чем на исследуемых КОМ, вследствие того, что ее фиксированные группы обладают более высокой каталитической активностью в отношении этой реакции [53, 54]. Поскольку во всех экспериментах использовалась одна и та же вспомогательная анионообменная мембрана, то по изменению pH (ΔpH) в КО можно судить о

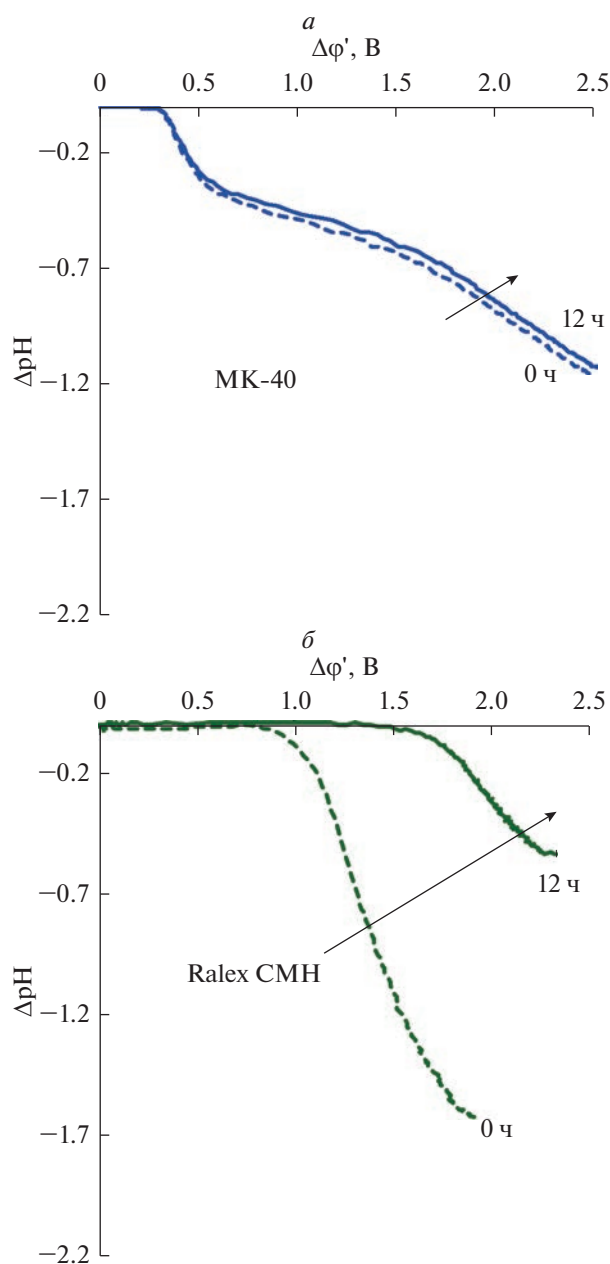


Рис. 3. Зависимости величины ΔpH на выходе из камеры обессоливания электродиализной ячейки от приведенного скачка потенциала для мембран МК-40 (а) и Ralex CMH (б) в 0.01 М растворе $CaCl_2$, полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч.

скорости генерации ионов H^+ , OH^- на исследуемых катионообменных мембранах: чем меньше подкисляется обессоленный раствор, тем интенсивнее генерация ионов у поверхности катионообменной мембраны.

Как было отмечено при анализе ВАХ, свойства поверхности мембраны МК-40 после 12 часов проработки под током в растворе $CaCl_2$ практиче-

ски не изменяются, что дополнительно подтверждается результатами определения ΔpH в КО (рис. 3а): различие в скорости генерации ионов H^+ , OH^- для исходной и проработанной мембраны пренебрежимо мало. Что касается мембраны Ralex CMH, специфическая адсорбция ионов кальция на поверхности приводит к изменению ее свойств, что выражается в значительном увеличении скорости генерации ионов H^+ , OH^- : в случае проработанной мембраны обессоливаемый раствор подкисляется существенно меньше по сравнению с исходной (рис. 3б).

Скорость генерации ионов H^+ , OH^- у поверхности ИОМ взаимосвязана с интенсивностью электроконвекции. Взаимодействие между ЭК и генерацией ионов H^+ , OH^- обсуждалось в достаточно большом числе статей [55–61]. Для возникновения каждого из явлений необходимо появление обедненного раствора у поверхности мембраны, где формируется область пространственного заряда. Однако, электроконвекция и генерация ионов H^+ , OH^- при совместном существовании являются антагонистами [59]. Интенсивная ЭК способствует более высокой приповерхностной концентрации противоионов соли за счет их доставки из объема раствора, что снижает скорость генерации ионов H^+ и OH^- [60, 61]; ослабление ЭК, напротив, сопровождается увеличением скорости генерации ионов H^+ и OH^- . В то же время в ряде работ отмечается, что интенсивная генерация поставляет ионы H^+ (OH^-) в ОПЗ в качестве коионов, снижая объемный заряд в обедненном растворе, что приводит к уменьшению электроконвекции [56, 57].

Наблюдаемые для мембраны Ralex CMH изменения в форме ВАХ и зависимости ΔpH после проработки в растворе хлорида кальция в совокупности подтверждают снижение интенсивности ЭК и связанное с этим увеличение скорости генерации ионов H^+ и OH^- (рис. 2б, 3б), обусловленные адсорбцией ионов Ca^{2+} на ее поверхности.

Вольтамперные характеристики, полученные для исходных и проработанных под током в 0.01 М растворе $CaCl_2$ в течение 12 ч гомогенных мембран CJMC-5 и CMX, приведены на рис. 4. Для обеих мембран изменения формы ВАХ (наклон и длина плато предельного тока) в результате проработки более выражены в сравнении с гетерогенной мембраной Ralex CMH (табл. 1). Данный результат вполне ожидаем и легко объясним тем фактом, что в отличие от гетерогенных мембран, доля проводящей поверхности у гомогенных достигает 100%. Таким образом, на поверхности мембран CJMC-5 и CMX количество сульфогрупп, способных к специфическому взаимодействию с ионами Ca^{2+} , должно быть больше, чем в случае исследуемых гетерогенных мембран. В

свою очередь, изменение свойств и поведения в результате проработки для мембраны СМХ оказывается гораздо значительнее, чем для мембраны СЖМС-5. Этот факт обусловлен большой разницей в значениях обменной емкости этих мембран, составляющих для СМХ 1.61 ммоль/г_{наб} [51] и 0.57 ммоль/г_{наб} для СЖМС-5 [62]. С учетом плотности и толщины этих мембран [51, 62], на поверхности СМХ количество групп $-\text{SO}_3^-$ значительно больше по сравнению с СЖМС-5, следовательно, адсорбция ионов кальция происходит в большей степени.

Следует отметить, что для гомогенных мембран изменения свойств поверхности в результате проработки не приводят к заметному увеличению скорости генерации ионов H^+ и OH^- (согласно результатам измерения pH в камере обессоливания) в отличие от гетерогенной мембраны Ralex СМН. По-видимому, это может быть обусловлено электрической однородностью поверхности гомогенных мембран, вблизи которой не возникает зон с высокой локальной концентрационной поляризацией, имеющих место у проводящих участков поверхности гетерогенных мембран [37].

3.2. Исследование влияния адсорбции ионов кальция на поверхности мембран на их специфическую селективную проницаемость

В результате проведенных исследований было установлено, что мембрана СМХ характеризуется наибольшей способностью к специфической адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности среди всех исследованных гетерогенных и гомогенных сульфокатионитовых мембран. Адсорбция ионов кальция приводит к смене знака заряда поверхности мембраны СМХ, что подтверждается результатами определения дзета-потенциала поверхности, представленными в нашей предыдущей работе [31]: -28.3 ± 0.5 мВ для мембраны, уравновешенной с раствором NaCl, $+49.8 \pm 0.5$ мВ для мембраны, проработанной под током в течение 12 ч в растворе CaCl_2 . Формирование на поверхности мембраны СМХ тонкого слоя с зарядом, противоположным заряду ее фиксированных групп, за счет специфического взаимодействия частично дегидратированных ионов кальция с сульфогруппами должно приводить к электростатическому отталкиванию противоионов, которое в большей степени проявляется по отношению к многозарядным противоионам по сравнению с однозарядными (рис. 5). Таким образом, можно добиться того, что перенос многозарядных противоионов будет затруднен сильнее, чем однозарядных, что позволит повысить специфическую селективность мембраны к однозарядным ионам.

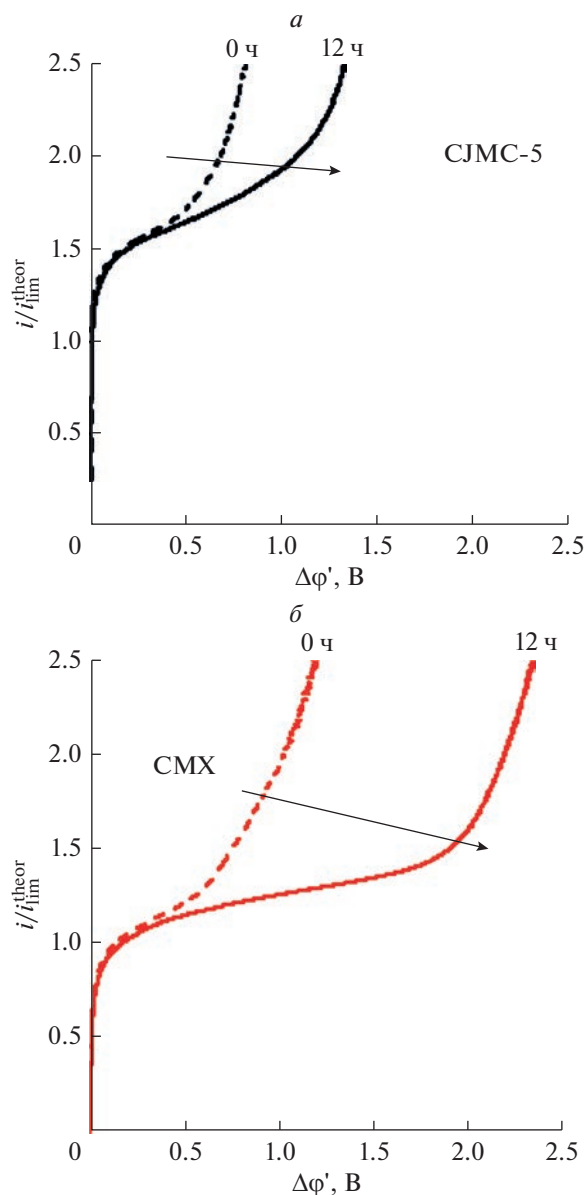


Рис. 4. Вольтамперные характеристики мембран СЖМС-5 (а) и СМХ (б) в 0.01 М растворе CaCl_2 , полученные для исходных мембран и мембран, проработанных под током в течение 12 ч.

Для оценки возможности повышения специфической селективности мембраны СМХ за счет тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} на ее поверхности проведено сравнение потоков ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ через мембрану со значениями потоков для исходной мембраны при переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция (см. п. 2.4. Определение коэффициента специфической селективной проницаемости). Среднюю величину потоков определяли по изменению концентраций этих ионов в КК электродиализной ячейки (уравнение (1)), а затем использовали

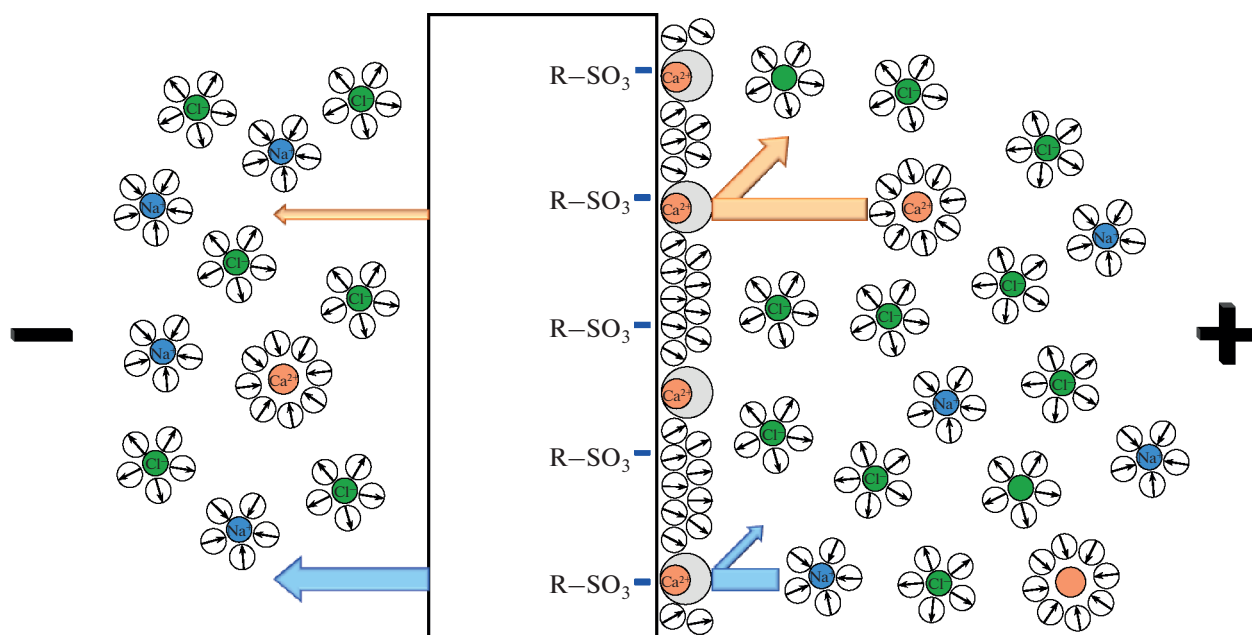


Рис. 5. Схема переноса ионов через сульфокатионитовую мембрану со специфически адсорбированными ионами кальция при электродиализной переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция.

для расчета коэффициента специфической селективной проницаемости $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ (уравнение (2)). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Исходя из данных табл. 2, в условиях проведенных экспериментов коэффициент специфической селективной проницаемости исходной мембраны CMX принимает значение меньше единицы, что указывает на ее более выраженную селективность по отношению к двухзарядным ионам. Это вполне характерно для коммерческих мембран такого типа, поскольку одним из определяющих их селективность факторов являются силы электростатического притяжения между фиксированными группами и противоionsами, которые больше в случае многозарядных противоionsов [63]. За счет специфической адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности мембраны CMX, которая привела к формированию тонкого положительно заряженного слоя, удалось снизить поток через мембрану двухзарядных ионов кальция, тем самым повысить поток однозарядных ионов натрия (табл. 2). При этом коэффициент специфической селективной проницаемости вырос на

69% и достиг значения 1.64. Для сравнения, в работе [64] для мембраны CMX удалось поднять $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ на 111%, получив величину, сопоставимую с $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ для коммерческой мембраны CMS (Astom Corporation, Япония), которая позиционируется производителем как селективная по отношению к однозарядным противоionsам. Этот результат был достигнут за счет нанесения на мембрану CMX LbL-покрытия, состоящего из 21 чередующегося слоя полиэлектролитов ПЭИ и ПСС, при этом уже после нанесения одного слоя ПЭИ коэффициент специфической селективной проницаемости мембраны возрастал на 70%. Однако, авторы отмечают, что использование ПЭИ в качестве модифицирующего слоя приводит к заметному усилению процесса генерации ионов H^+ и OH^- при достижении предельной плотности тока в силу высокой каталитической активности входящих в его состав аминогрупп. В нашем же случае наличие тонкого слоя специфически адсорбированных ионов Ca^{2+} на поверхности мембраны CMX не влияет на скорость генерации ионов H^+ и OH^- при проведении переработки

Таблица 2. Значения потоков ионов Na^+/Ca^{2+} через мембрану и коэффициентов специфической селективной проницаемости

Мембрана		$j_{Na^+}, 10^{-5} \text{ моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	$j_{Ca^{2+}}, 10^{-5} \text{ моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$	$P_{Na^+/Ca^{2+}}$
CMX	Исходная	9.30	3.95	0.97
	После проработки	10.79	2.77	1.64

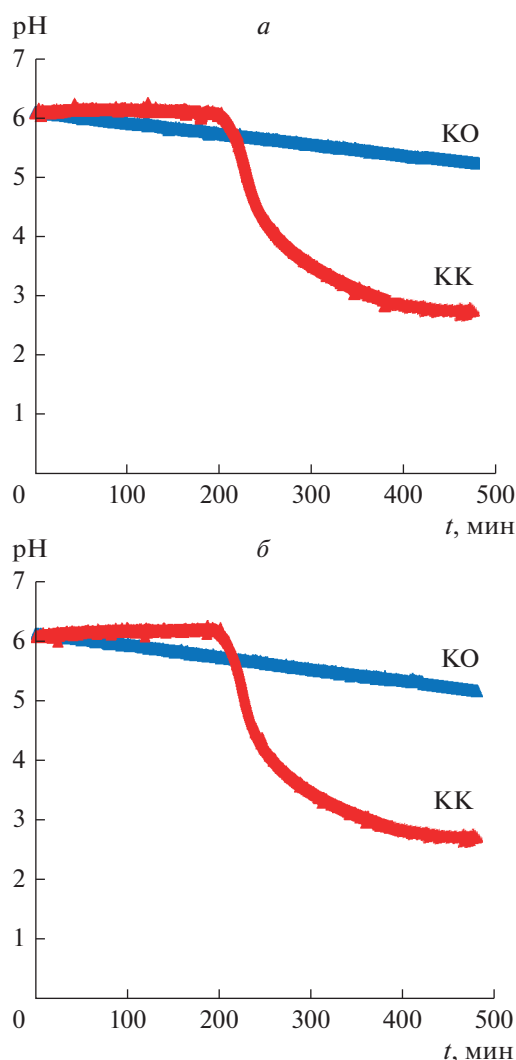


Рис. 6. Кинетические зависимости значений pH в КО и КК ячейки при проведении электродиализной переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция с использованием исходной мембраны CMX (а) и мембраны CMX после проработки в 0.01 М растворе CaCl_2 в течение 12 ч (б).

смешанного раствора хлоридов натрия и кальция (рис. 6). Это, безусловно, является преимуществом, поскольку для селективного разделения генерация ионов H^+ и OH^- представляет собой, как правило, нежелательный процесс, так как может снижать его эффективность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование способности гетерогенных (МК-40, Ralex CMH) и гомогенных (CMX, CJMC-5) сульфокатионитовых мембран к специфической адсорбции ионов кальция на их поверхности при проработке электрическим током высокой напряженности. Показано, что в

наибольшей степени такую способность проявляет мембрана CMX, что обусловлено количеством групп $-\text{SO}_3^-$ на ее поверхности, способных к специфическим взаимодействиям с ионами Ca^{2+} . Адсорбция ионов кальция приводит к смене знака заряда поверхности мембраны CMX, причем его значение по абсолютной величине возрастает по сравнению с исходной мембраной.

Установлено, что формирование на поверхности мембраны CMX тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} с зарядом, противоположным заряду ее фиксированных групп, повышает специфическую селективность мембраны к переносу однозарядных ионов в процессе электродиализной переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция: $P_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}}$ возрастает практически на 70%. При этом наличие такого слоя не приводит к усилению нежелательной генерации ионов H^+ и OH^- , которое возникает при использовании широко применяемых в качестве модификаторов полиэлектролитов с аминогруппами, обладающими высокой каталитической активностью по отношению к этой реакции.

Предлагаемый подход в перспективе может быть интегрирован в метод LbL: создание положительно заряженного слоя за счет специфических взаимодействий ионов Ca^{2+} с группами $-\text{SO}_3^-$ способно заменить этап нанесения органических полиэлектролитов с азотсодержащими группами, что помимо увеличения специфической селективности мембран к однозарядным ионам позволит повысить эффективность процессов с их использованием.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luo T., Abdu S., Wessling M. // J. Membr. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.
2. Pang X., Tao Y., Xu Y., Pan J., Shen J., Gao C. // J. Membr. Sci. 2020. V. 595. P. 117544.
3. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // Chin. J. Chem. Eng. 2017. V. 25. № 11. P. 1606–1615.
4. Beshia A.T., Tsehaye M.T., Aili D., Zhang W., Tufa R.A. // Membranes. 2019. V. 10. № 1. P. 7.
5. Zhang Y., Paepen S., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B. // Sep. Purif. Technol. 2012. V. 88. P. 191–201.
6. Tran A.T.K., Zhang Y., Lin J., Mondal P., Ye W., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B. // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 141. P. 38–47.

7. Liu R., Wang Y., Wu G., Luo J., Wang S. // Chem. Eng. J. 2017. V. 322. P. 224–233.
8. Guo Z.-Y., Ji Z.-Y., Chen Q.-B., Liu J., Zhao Y.-Y., Li F., Liu Z.-Y., Yuan J.-S. // J. Clean. Prod. 2018. V. 193. P. 338–350.
9. Sata T., Izuo R. // J. Membr. Sci. 1989. V. 45. № 3. P. 209–224.
10. Kotoka F., Merino-Garcia I., Velizarov S. // Membranes. 2020. V. 10. № 8. P. 160.
11. Femmer R., Mani A., Wessling M. // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 11583.
12. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong, J.E., García-Gabaldón M., Wessling M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 3. P. 1843–1854.
13. Цыгурина К.А., Кириченко Е.В., Кириченко К.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 15–28. [Tsygurina K.A., Kirichenko E.V., Kirichenko K.A. // Membranes and Membrane Technologies. 2022. V. 4. № 1. P. 11–22.]
14. Mulyati S., Takagi R., Fujii A., Ohmukai Y., Matsuyama H. // J. Membr. Sci. 2013. V. 431. P. 113–120.
15. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 15. P. 5517.
16. Vasselbehagh M., Karkhanechi H., Takagi R., Matsuyama H. // J. Membr. Sci. 2015. V. 490. P. 301–310.
17. White N., Misovich M., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 12. P. 6620–6628.
18. Merino-Garcia I., Kotoka F., Portugal C.A.M., Crespo J.G., Velizarov S. // Membranes. 2020. V. 10. № 6. P. 134.
19. Zhao Y., Li Y., Yuan S., Zhu J., Houtmeyers S., Li J., Dewil R., Gao C., Van der Bruggen B. J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 6348–6356.
20. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. // Membranes. 2021. V. 11. № 3. P. 227.
21. Güler E., van Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Memb. Sci. 2014. V. 455. P. 254–270.
22. Lambert J., Avila-Rodriguez M., Durand G., Rakib M. // J. Memb. Sci. 2006. V. 280. № 1–2. P. 219–225.
23. Pan J., Ding J., Tan R., Chen G., Zhao Y., Gao C., Van der Bruggen B., Shen J. // J. Memb. Sci. 2017. V. 539. P. 263–272.
24. Zhao Y., Tang K., Liu H., Van der Bruggen B., Sotto Díaz A., Shen J., Gao C. // J. Memb. Sci. 2016. V. 520. P. 262–271.
25. Khoiruddin Ariono D., Subagjo Wenten I.G. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 48. P. 45540.
26. Zhao Y., Tang K., Ruan H., Xue L., Van der Bruggen B., Gao C., Shen J. // J. Memb. Sci. 2017. V. 536. P. 167–175.
27. Zhao Y., Zhu J., Ding J., Van der Bruggen B., Shen J., Gao C. // J. Memb. Sci. 2018. V. 548. P. 81–90.
28. Zhao Y., Gao C., Van der Bruggen B. // Nanoscale. 2019. V. 11. P. 2264–2274.
29. Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // J. Membr. Sci. 2021. V. 635. P. 119466.
30. Golubenko D., Yaroslavtsev A. // J. Membr. Sci. 2020. V. 612. P. 118408.
31. Titorova V.D., Moroz I.A., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Sabbatovskii K.G., Wang Y., Xu T., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2022. V. 644. P. 120149.
32. Nie X.-Y., Sun S.-Y., Sun Z., Song X., Yu J.-G. // Desalination. 2017. V. 403. P. 128–135.
33. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3–28.
34. Newman J.S. Electrochemical systems. N.J.: Prentice Hall, 1973. 432 p.
35. Nikonenko V., Nebavsky A., Mareev S., Kovalenko A., Urtenov M., Pourcelly G. // Appl. Sci. 2018. V. 9. № 1. P. 25.
36. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Membr. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 31–60.
37. Pismenskaya N.D., Pokhidnia E.V., Pourcelly G., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2018. V. 566. P. 54–68.
38. Nebavskaya K.A., Sarapulova V.V., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D., Pismenskaya N.D., Sistat P., Cretin M., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 2017. V. 523. P. 36–44.
39. Гиль В.В., Порожный М.В., Рыбалкина О.А., Саббатовский К.Г., Письменская Н.Д. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 5. С. 371–381. [Gil V.V., Porozhnyy M.V., Rybalkina O.A., Sabbatovskiy K.G., Pismenskaya N.D. // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 5. P. 334–343.]
40. Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 114502.
41. Mishchuk N.A. // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 160. № 1–2. P. 16–39.
42. Левич В.Г. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. С. 869–872.
43. Dukhin S.S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 35. P. 173–196.
44. Mishchuk N.A. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 1998. V. 140. № 1–3. P. 75–89.
45. Roghmans F., Evdochenko E., Stockmeier F., Schneider S., Smailji A., Tiwari R., Mikosch A., Karatay E., Kühne A., Walther A., Mani A., Wessling M. // Adv. Mater. Interfaces. 2018. V. 6. P. 1801309.
46. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденнова А.М., Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Пурсели Ж. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 10. С. 1266–1289. [Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2017. 53, 1122–1144.]
47. Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. P. 2238–2251.
48. Rubinstein I., Zaltzman B. // Math. Models Methods Appl. Sci. 2001. V. 11. № 2. P. 263–300.
49. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Том 16. № 3. С. 257–261.
50. Ponomar M., Krasnyuk E., Butylskii D., Nikonenko V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Pismenskaya N. // Membranes. 2022. V. 12. № 8. P. 765.
51. Sarapulova V., Shkorkina I., Mareev S., Pismenskaya N., Kononenko N., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V. // Membranes. 2019. V. 9. № 7. P. 84.
52. Güler E., Elizen R., Vermaas D.A., Saakes M., Nijmeijer K. // J. Memb. Sci. 2013. V. 446. P. 266–276.
53. Simons R. // Nature. 1979. V. 280. P. 824–826.

54. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 1403–1414. [Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. // Russian Chemical Reviews. 1988. V. 57. № 8. P. 801–808.]
55. Belloň T., Polezhaev P., Vobecká L., Svoboda M., Slouka Z. // J. Membr. Sci. 2019. V. 572. P. 607–618.
56. Kang M.-S., Choi Y.-J., Moon S.-H. // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21. P. 221–229.
57. Zabolotskiy V.I., But A.Y., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Melnikov S.S. // J. Membr. Sci. 2017. V. 526. P. 60–72.
58. Belloň T., Slouka Z. // J. Membr. Sci. 2020. V. 610. P. 118291.
59. Porozhnyy M.V., Shkirskaia S.A., Butylskii D.Y., Dotsenko V.V., Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B., Deabate S., Huguet P., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2021. V. 370. P. 137689.
60. Gil V., Porozhnyy M., Rybalkina O., Butylskii D., Pismenskaya N. // Membranes. 2020. V. 10. № 6. P. 125.
61. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2012. V. 59. P. 412–423.
62. Sarapulova V., Pismenskaya N., Butylskii D., Titorova V., Wang Y., Xu T., Zhang Y., Nikonenko V. // Membranes. 2020. V. 10. № 8. P. 165.
63. Chapotot A., Pourcelly G., Gavach C. // J. Membr. Sci. 1994. V. 96. P. 167–181.
64. Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 3. P. 1843–1854.

Study of the Specific Adsorption of Calcium Ions on the Surface of Heterogeneous and Homogeneous Cation-Exchange Membranes to Increase Their Selectivity towards Singly Charged Ions

V. V. Gil^{1,*}, V. D. Ruleva¹, M. V. Porozhnyy¹, and M. V. Sharafan¹

¹Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: violetta_gil@mail.ru

Ion-exchange membranes with high specific selectivity towards singly charged ions are in demand in various industries. One of the ways to increase the specific selectivity can be formation of a thin layer on the membrane surface with a charge opposite to the charge of its fixed groups. The possibility of forming such a layer due to the specific interaction of calcium ions with the sulfonate groups of the membrane during treatment with a high-intensity electric current in a CaCl_2 solution is studied. The ability of heterogeneous (MK-40, Ralex CMH) and homogeneous (CMX, CJMC-5) sulfocationite membranes for specific adsorption of calcium ions on their surface is investigated. It is shown that the CMX membrane exhibits this ability to the greatest extent, which is due to the higher density of $-\text{SO}_3^-$ groups on its surface compared to other studied membranes. It is found that the formation of a thin positively charged layer on the surface of the CMX membrane increases the permselectivity coefficient of the membrane, $P_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}}$, by 69%. At the same time, the presence of such a layer does not lead to an increase in undesirable water splitting, which occurs when applying widely used as modifiers polyelectrolytes with amino groups.

Keywords: electrodialysis, sulfonated ion-exchange membrane, specific adsorption of calcium ions, specific permselectivity, selective transfer of singly charged ions