МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, 2024, том 14, № 3, с. 225–237

УДК 544.6.076.342, 66.087.97, 544.725.2

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ЗАРЯДА ПРОТИВО- И КОИОНОВ НА ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

© 2024 г. Н.В. Лоза*, Н.А. Кутенко

ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет" ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

**e-mail: Nata_Loza@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.11.2023
После доработки 05.02.2024
Принята к публикации 12.02.2024

Выполнена комплексная характеризация гетерогенных анионообменных мембран МА-40 и МА-41, отличающихся природой функциональных групп и величиной обменной емкости (3.32 и 1.41 ммоль/$г_{сух}$ соответственно). Мембрана МА-40 содержит низкоосновные вторичные и третичные аминогруппы, в то время как мембрана МА-41 содержит преимущественно четвертичные аммониевые основания. Получены концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, вольтамперные кривые, а также определены транспортно-структурные параметры двухфазной модели проводимости структурно-неоднородной мембраны в растворах электролитов разной природы (соли и кислота), содержащих одно- и двухзарядные катионы и анионы (хлориды натрия и кальция, сульфат натрия и серная кислота). Выявлено влияние противо- и коионов на электротранспортные свойства исследуемых мембран и показано, что изменения их свойств обусловлены не только природой электролита, но и величиной обменной емкости образцов, а также природой их функциональных групп.

Ключевые слова: гетерогенная анионообменная мембрана, электропроводность, диффузионная проницаемость, вольтамперная характеристика, плотность предельного тока, микрогетерогенная модель

DOI: 10.31857/S2218117224030057, **EDN:** MRWAAE

ВВЕДЕНИЕ

Процессы электродиализной переработки растворов электролитов являются эффективными и экологичными и применяются для очистки сточных вод, выделения из многокомпонентных смесей и концентрирования ценных или ядовитых веществ, например органических кислот, ионов тяжелых металлов, радиоактивных веществ, различных солей для их дальнейшего использования или утилизации [1–7]; водоподготовки с различной степенью очистки в соответствии с требованиями предприятий различных отраслей, в том числе пищевых [1]; переработки пищевых продуктов или сырья, например, обессоливания молочной сыворотки и стабилизации вина и виноградного сока [8]; получения электроэнергии методом обратного электродиализа [9]. При этом электродиализ является безреагентным или малореагентным методом, что приводит к отсутствию приращения массы веществ в сточных водах.

Ионообменные мембраны являются основным элементом электродиализаторов. Совокупность свойств мембран определяет эффективность электродиализной переработки растворов. Наиболее часто в электродиализе применяют гетерогенные мембраны, представляющие собой механическую смесь ионообменной смолы и полиэтилена. Примерами таких мембран являются мембраны торговой марки Ralex (MEGA as, Прага, Чехия) [10]. Другим типом мембран, также разработанным для применения в электродиализе, являются псевдогомогенные мембраны, где полимер (сополимер), содержащий функциональные группы, и пластификатор перемешаны на молекулярном уровне. Примером таких материалов являются мембраны торговой марки Neosepta (Astom Corporation, Tokyo, Japan), получаемые пастовым методом [11, 12]. К сожалению, не все производители раскрывают информацию о способе получения и составе мембран. Так, например, компания Fumatech bwt gmbh (Mondsee, Austria) указывает только тип используемого армирующего материала [13], что затрудняет отнесение мембран к конкретному типу. В России в настоящее время в промышленных

масштабах производятся только гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-40, МА-41 (АО "Щекиноазот", г. Щекино, Россия).

Повышенный интерес к изучению транспортных свойств анионообменных мембран обусловлен рядом их особенностей, связанных с природой функциональных групп, которые в случае низкоосновных третичных и вторичных аминогрупп обладают высокой каталитической активностью к реакции диссоциации воды, способны избирательно взаимодействовать или иметь повышенную селективность к анионам, являющимся остатками слабых кислот, а также к OH^--группам [14, 15]. Это оказывает существенное влияние на параметры электродиализа. Кроме того, развитие приложений диффузионного диализа для разделения кислот и их солей с использованием анионообменных мембран также делает актуальным изучение свойств анионообменных мембран в растворах электролитов различной природы. В связи с этим целью данной работы было изучение влияния природы электролитов, содержащих одно- и двухзарядные катионы и анионы, на электротранспортные свойства анионообменных мембран российского производства МА-41 и МА-40, отличающихся типом анионообменной смолы в их составе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембраны

В качетсве исследуемых использовались два типа промышленных анионообменных мембран МА-40 и МА-41. В табл. 1 приведены основные физико-химические свойства базовых мембран: обменная емкость (Q), общее влагосодержание (W), толщина образцов (l) и удельная влагоемкость (n_w). Общее влагосодержание, толщина и удельная влагоемкость приведены для мембран в Cl^--форме.

Обе мембраны являются гетерогенными, то есть представляют собой смесь анионобменной смолы, полиэтилена низкого давления и армирующей капроновой сетки для придания дополнительной механической прочности. Мембрана МА-40 изготовлена на основе анионообменной смолы смешанной основности ЭДЭ-10П (рис. 1, а), которая получена методом поликонденсации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином и содержит главным образом вторичные и третичные аминогруппы, а также небольшое количество четвертичных аминогрупп [16]. В состав мембраны МА-41 входит сильноосновная анионообменная смола АВ-17 (рис. 1,б), которая состоит из сополимера полистирола с дивинилбензолом и содержит преимущественно четвертичные аммониевые основания.

Предподготовка мембран выполнялась по стандартной методике, подробно описанной в работе Деминой О.А. и соавторов [16]. В нужную ионную форму мембраны переводили, помещая их в 10 % по массе раствор соответствующего электролита на 48 часов, после чего отмывали деионизованной водой.

Методики определения транспортных свойств мембран

Удельная электропроводность (ЭП) мембран (κ_m, См/м) была рассчитана из данных по сопротивлению образцов, предварительно приведенных в равновесие с соответствующим раствором электролита. Сопротивление определяли с помощью потенциостата с модулем измерения импеданса P-45X + FRA-24M (Electrochemical Instruments, г. Черноголовка, Россия) как активную часть

Таблица 1. Физико-химические характеристики исходных мембран

Мембрана	Функциональная группа	Q, ммоль/$г_{сух}$	l, мкм	W, %	n_w, моль H_2O/моль ф.г
МА-40	$\equiv N^+$, $=NH^+$, $-N^+(CH_3)_3$	3.32	500	34	8.76
МА-41	$-N^+(CH_3)_3$	1.41	420	32	18.90

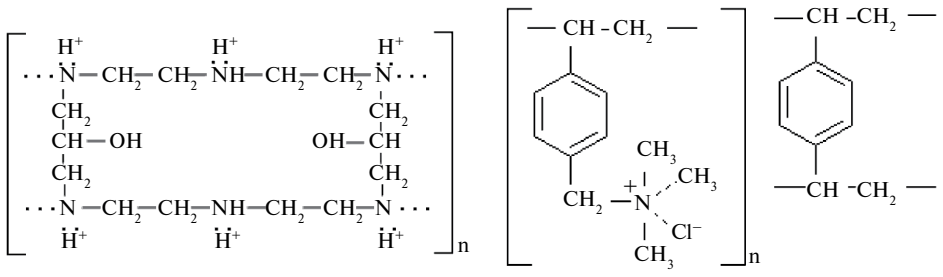

Рис. 1. Структурные формулы мономерных звеньев анионообменных смол ЭДЭ-10П (а) и АВ-17 (б) [16].

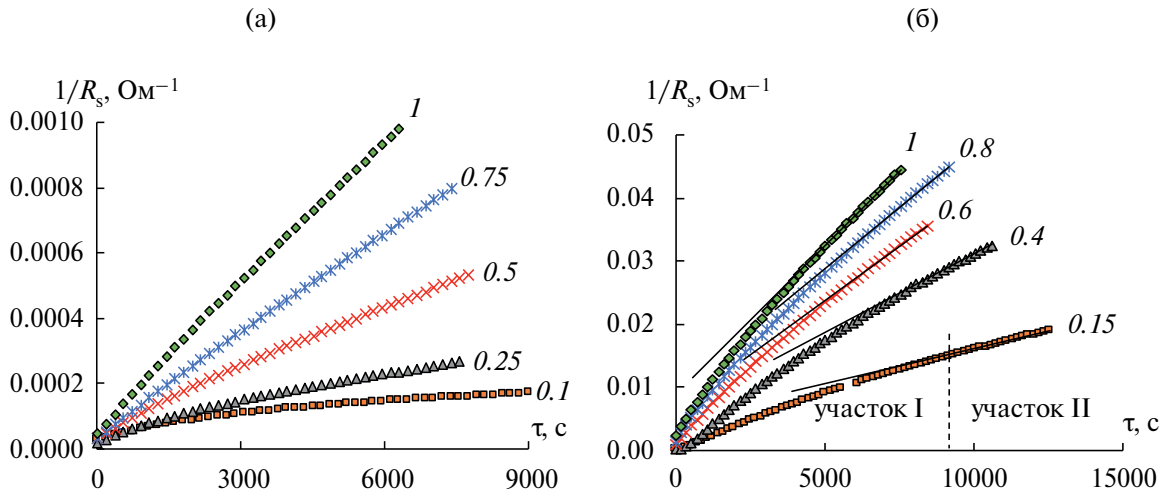

Рис.2. Зависимость проводимости раствора в ходе диффузионного переноса растворов NaCl через мембрану МА-40 (а) и H_2SO_4 через МА-41 (б). Концентрации растворов электролитов в моль-экв/л указаны на графиках.

импеданса на частоте переменного тока 5–250 кГц с использованием ртутно-контактного метода [17].

Измерения диффузионной проницаемости (ДП) мембран проводились в изотермических условиях при 25°С в растворах хлорида натрия и кальция, сульфата натрия и серной кислоты в диапазоне концентраций от 0.1 до 1 моль-экв/л. Перед измерением мембраны приводились в равновесие с раствором электролита соответствующей концентрации. Измерения выполняли в двухкамерной ячейке, разделенной вертикально закрепленной исследуемой мембраной. В ходе диффузии раствора электролита через мембрану в деионизованную воду измеряли ее сопротивление (R_s) измерителем иммитанса Е7-21 (ОАО "МНИПИ", г. Минск, Беларусь) и встроенными в камеру ячейки платиновыми электродами каждые 3 минуты. Подробно методика измерения приведена в работе [18].

Кинетические зависимости изменения проводимости раствора в результате диффузии электролита через анионообменные мембраны МА-40 и МА-41 имеют два участка (рис. 2). Первый участок не является линейным, что указывает на нестационарный перенос электролита. Его протяженность уменьшается с увеличением концентрации раствора электролита от 0.1 до 1 моль-экв/л. Второй участок является линейным и соответствует стационарному значению диффузионного потока. Время, необходимое для установления стационарного значения диффузионного потока электролита через анионообменные мембраны существенно выше, чем для гетерогенных сульфокатионитовых мембран. Аналогичные результаты были получены в работе [16] для растворов хлорида натрия. По-видимому, это обусловлено природой функциональных групп анионообменных мембран.

Наклон линейного участка использовали для расчета величины диффузионного потока электролита (j) (уравнение 1) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (P, м^2/с) (уравнение 2):

$$j = \frac{V}{S} K \cdot tg \frac{d\left(\frac{1}{R_s}\right)}{d\tau}, \quad (1)$$

$$P = \frac{Vl}{SC} K \cdot tg \frac{d\left(\frac{1}{R_s}\right)}{d\tau}, \quad (2)$$

где V – объем камеры, м^3; S – площадь мембраны, м^2; C – концентрация электролита, моль/м^3; l – толщина мембраны, м; t – время, с; K – константа ячейки. Величину K находят на основе экспериментально полученной в области разбавленных растворов зависимости концентрации исследуемого электролита от его проводимости. Погрешность определения P и κ_m на одном образце мембраны не превышала 10 %.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) ионообменных мембран измерялись по методике, подробно описанной в работе [19], со скоростью развертки постоянного тока $1\cdot10^{-4}$ А/с в растворах хлоридов натрия и кальция, сульфата натрия и серной кислоты с одинаковой эквивалентной концентрацией 0.05 моль-экв/л. В качестве основных параметров ВАХ были определены величина плотности предельного тока (i_{lim}) и протяженность плато предельного тока (Δ), потенциалы перехода электромембранной системы (ЭМС) в предельное (ΔE_{lim}) и сверхпредельное состояние ($\Delta E_{overlim}$), наклон сверхпредельного участка ($\Delta i/\Delta E_{overlim}$), соответствующий проводимости ЭМС. Измерения каждой кривой выполнялись не менее 3 раз. Определение всех параметров ВАХ проводилось

методом касательных в программе Microsoft Excel. Результаты расчётов были усреднены, определены доверительные интервалы Стьюдента (с использованием статистических стандартных функций MS Excel) и погрешности, которые не превышали 10 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение проводящих и диффузионных свойств анионообменных мембран

Для оценки влияния природы электролита на проводящие свойства анионообменных мембран были изучены концентрационные зависимости удельной ЭП мембран МА-40 и МА-41 в растворах NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4 и H_2SO_4 (рис. 3). Выбор растворов обусловлен тем, что позволяет выявить влияние природы и заряда противоионов (Cl^- и SO_4^{2-}) и коионов (Na^+ и Ca^{2+}) на электротранспортные свойства мембран. Видно, что для обеих мембран значения удельной ЭП в растворах хлоридов натрия и кальция имеют сопоставимые значения. Минимальные значения удельной ЭП для обеих мембран обнаружены в растворе сульфата натрия, что может быть обусловлено более низкой подвижностью противоиона в гелевой фазе мембраны. Замена двухзарядного сульфат-аниона на однозарядный хлорид-анион в фазе мембраны приводит к возрастанию ЭП в растворах солей для обеих мембран, независимо от того, что сульфат-анионы имеют несколько более высокие значения предельной эквивалентной электропроводности в растворе по сравнению с анионами Cl^- (табл. 2). Возрастание электропроводности при замене многозарядного противоиона на однозарядный наблюдалось для различных катионо- и анионообменных мембран в работах [20–23]. Этот факт обусловлен более низкой подвижностью многозарядных противоионов в гелевой фазе мембраны в результате их ион-ионного взаимодействия с несколькими фиксированными ионами.

В случае мембраны МА-41 заряд коиона (Na^+ или Ca^{2+}) не оказывает существенного влияния на величину ЭП, которая остается практически одинаковой в растворах хлорида натрия и кальция (рис. 3, кривые 1, 2 соответственно). Полученные результаты согласуются с приведенными в работе [20] для мембраны МА-41. Однако в случае мембраны МА-40 ЭП в растворах хлорида натрия существенно выше по сравнению с хлоридом кальция (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно). Такое разное влияние заряда коиона можно объяснить более высокой обменной емкостью мембраны МА-40 по сравнению с мембраной МА-41. Как следствие, двухзарядный коион будет в большей степени исключаться из фазы мембраны МА-40 по сравнению с однозарядным коионом, что снижает вклад доннановски сорбированного электролита в суммарную ЭП мембраны. Это приводит к меньшему значению ЭП в растворе хлорида кальция, в то время как для МА-41 этот эффект будет менее заметным.

Концентрационные зависимости ЭП обеих мембран во всех растворах имеют возрастающий характер, что обусловлено их структурной неоднородностью. В рамках микрогетерогенной модели мембраны можно представить как совокупность гелевых участков и межгелевого раствора [25–29]. Гелевая фаза имеет постоянную или близкую к постоянной униполярную проводимость (κ_{iso}), величина которой определяется обменной емкостью. Межгелевый раствор по своим свойствам идентичен внешнему раствору электролита, с которым мембрана приведена в равновесие. Тогда суммарную ЭП можно описать следующим уравнением

$$\kappa_m = \left[f_1 \kappa_{iso}^{\alpha} + f_2 \kappa^{\alpha} \right]^{1/\alpha}, \qquad (3)$$

где f_1 и f_2 – объемные доли гелевой фазы и межгелевого раствора соответственно ($f_1 + f_2 = 1$); α – параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз и изменяющийся от +1 до –1 в случае

Таблица 2. Коэффициенты диффузии и предельная эквивалентная электропроводность ионов в водных растворах [24]

Раствор	$D_+ \cdot 10^9$, м^2/с	$D_- \cdot 10^9$, м^2/с	$\lambda_+ \cdot 10^4$, м^2/(Ом·моль)	$\lambda_- \cdot 10^4$, м^2/(Ом·моль)
NaCl	1.34	2.04	50.3	76.3
$CaCl_2$	0.79	2.04	59.5	76.3
Na_2SO_4	1.34	2.12 для SO_4^{2-} * 1.38 для HSO_4^- *	50.3	79.8 для SO_4^{2-} 52 для HSO_4^-
H_2SO_4	9.34	1.07	349.8	79.8

*Посчитаны по уравнению Нернста – Эйнштейна.

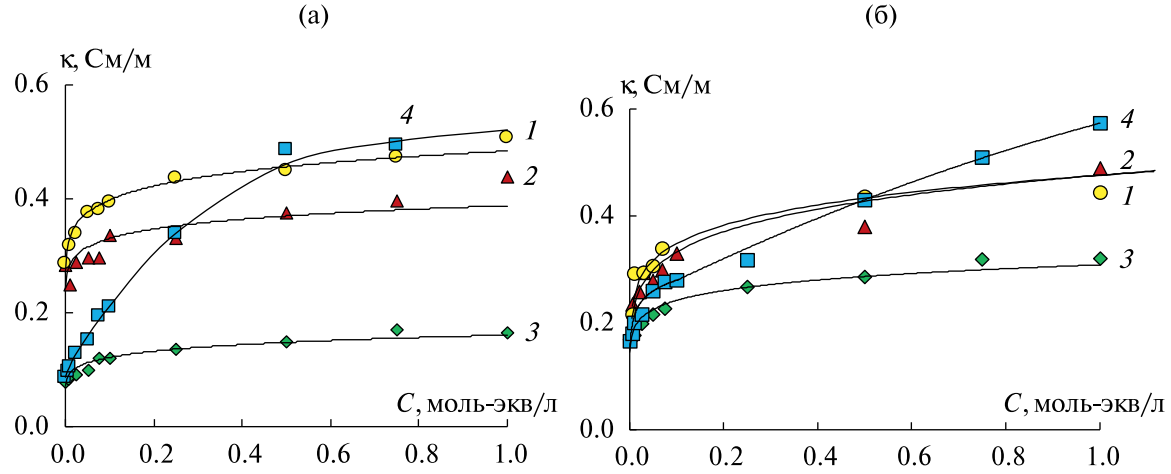

Рис. 3. Концентрационная зависимость удельной ЭП мембран МА-40 (а) и МА-41 (б) в растворах NaCl (1), $CaCl_2$ (2), Na_2SO_4 (3) и H_2SO_4 (4).

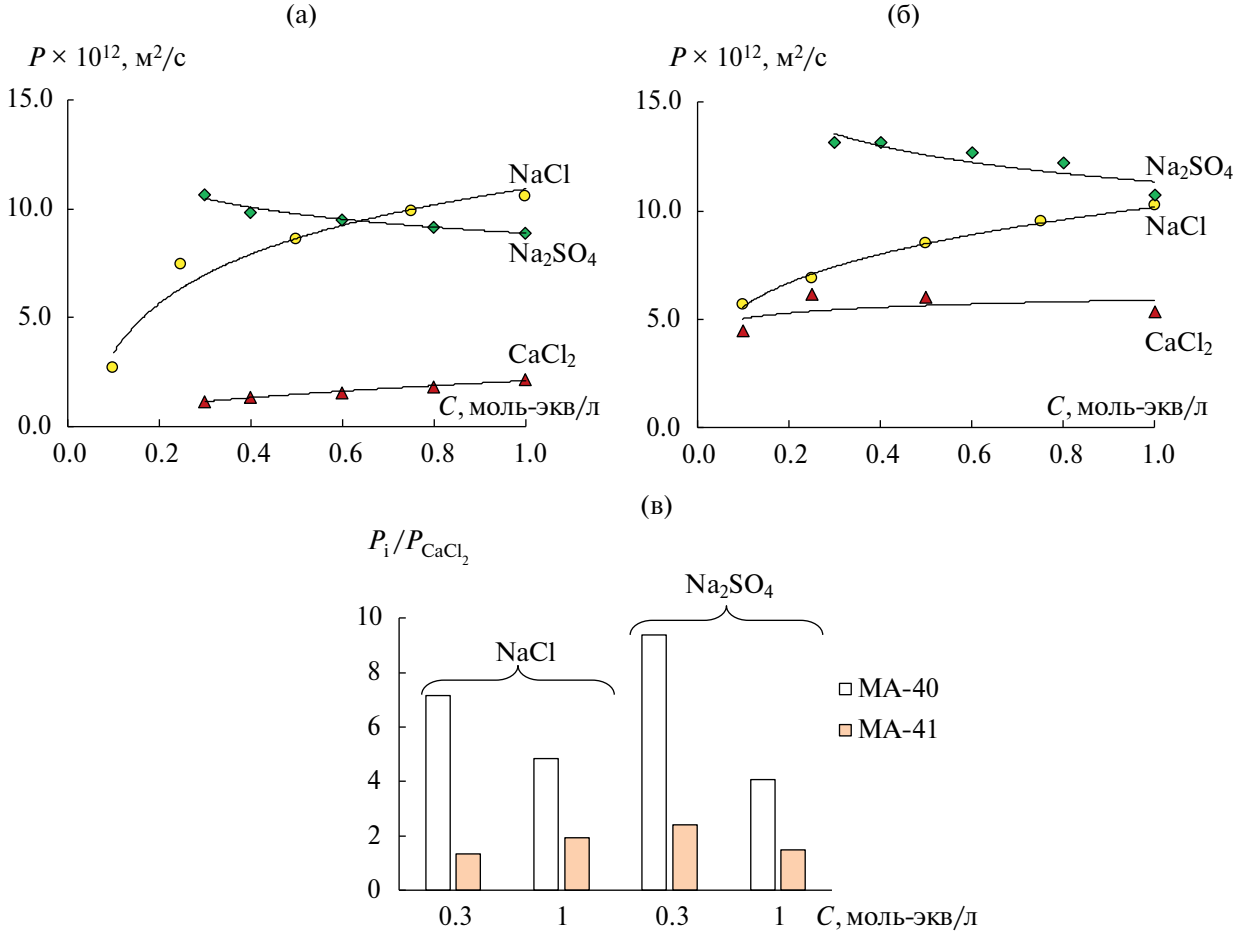

Рис. 4. *P* – C зависимости для мембран МА-40 (а) и МА-41 (б) в растворах электролитов различной природы и отношение коэффициентов диффузионной проницаемости в растворах хлорида натрия и сульфата натрия к коэффициенту диффузионной проницаемости в растворах хлорида кальция для обеих мембран (в).

параллельного и последовательного соединения проводящих фаз соответственно, к – электропроводность раствора электролита. Близкие значения ЭП мембран в разбавленных растворах электролитов с одинаковыми противоионами (серная кислота и сульфат натрия; хлориды натрия и кальция)

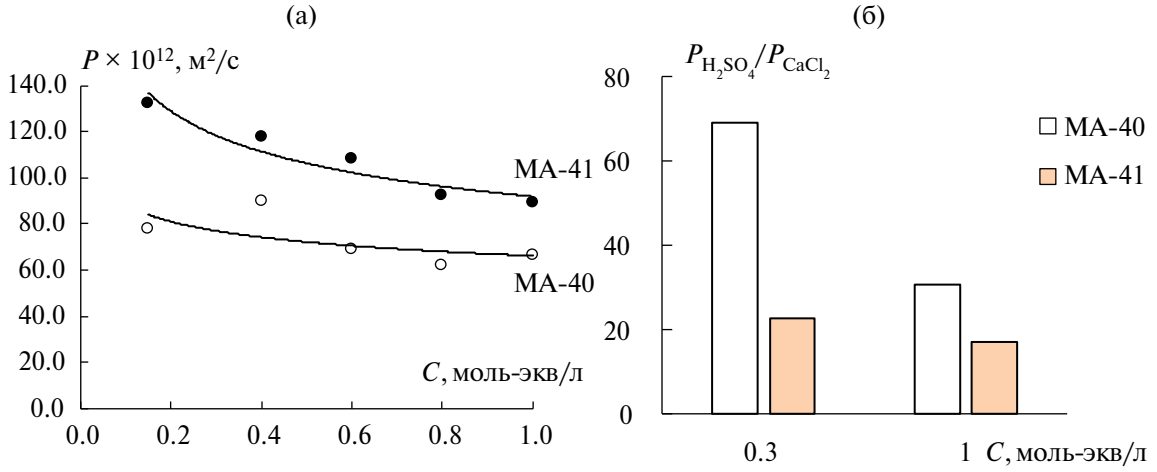

Рис. 5. P – С зависимости для мембран МА-40 и МА-41 в растворе H_2SO_4 (а) и отношение коэффициентов диффузионной проницаемости в растворах серной кислоты к коэффициенту диффузионной проницаемости в растворах хлорида кальция для обеих мембран (б).

обусловлены тем, что вклад ЭП растворов является очень низким и значение ЭП определяется в первую очередь величиной их обменной емкости. Для мембран с заметным значением f_2 после достижения точки изоэлектропроводности второе слагаемое будет вносить значительный вклад в суммарную ЭП и вид концентрационной зависимости ЭП мембраны будет определяться электропроводностью раствора. Зависимость ЭП растворов серной кислоты от концентрации имеет сильно возрастающий характер, что обусловлено высокой подвижностью катионов водорода. Это приводит к существенному увеличению ЭП анионообменных мембран в растворах серной кислоты при увеличении ее концентрации по сравнению со всеми остальными изученными электролитами (рис. 3, кр. 4). Так при изменении концентрации раствора сульфата натрия от 0.001 до 1 моль-экв/л ЭП мембраны МА-40 увеличивается в 2 раза (от 0.08 до 0.16 См/м) (рис. 3, а, кр. 2). При этом аналогичное изменение концентрации серной кислоты приводит к возрастанию ЭП мембраны в 5.7 раз, от 0.09 до 0.49 См/м (рис. 3, а, кр. 4). Другой причиной такого сильно возрастающего хода концентрационных зависимостей ЭП мембран в кислых растворах может быть разная степень протонирования вторичных и третичных аминогрупп в разбавленных и концентрированных растворах серной кислоты.

Анализ полученных результатов показывает, что в разбавленных растворах серной кислоты и сульфата натрия значения ЭП мембраны МА-40 более низкие по сравнению с мембраной МА-41. Это может объясняться участием низкоосновных аминогрупп в реакции протонирования сульфат-анионов, что будет приводить к уменьшению количества фиксированных ионов вследствие их депротонирования, а также к снижению ЭП поскольку эквивалентная электропроводность гиросульфат-анинов ниже, чем сульфат-анионов.

Было выполнено определение концентрационных зависимостей ДП мембран в растворах таких же электролитов (рис. 4 и 5). Во всех растворах ДП мембраны МА-41 существенно выше, чем МА-40, что обусловлено более высокой обменной емкостью последней. Наиболее существенно эти различия выражены в растворах хлорида кальция: в разбавленных растворах ДП МА-41 в 4–5 раз превышает эту величину для мембраны МА-40, а в концентрированных – примерно в 2 раза. В растворах сульфата натрия и серной кислоты ДП МА-41 в среднем на 30–40 % выше, чем для МА-40. При этом в растворе хлорида натрия данный эффект наблюдается только в растворе с концентрацией 0.1 М, тогда как во всех остальных растворах величины ДП являются сопоставимыми для обеих мембран.

Более высокие значения ДП мембраны МА-41 можно объяснить на основе представлений микрогетерогенной модели. Диффузионную проницаемость аналогично электропроводности можно представить как сумму проницаемостей фазы геля и свободного раствора с учетом их вклада в общий объем мембраны и взаимного расположения:

$$P^* = \left[f_1 (GC)^{\alpha} + f_2 D^{\alpha} \right]^{1/\alpha}, \qquad (4)$$

где G – это комплексный параметр, который характеризует диффузионные свойства гелевой фазы; D – это коэффициент диффузии электролита в растворе; P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости. Величины P^* рассчитывали как произведение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (P) на

параметр β, характеризующий форму концентрационного профиля внутри мембраны при диффузии электролита. Параметр β численно равен тангенсу угла наклона концентрационной зависимости потока электролита через мембрану, построенной в билогарифмических координатах. Первое слагаемое уравнения (4) описывает диффузию электролита через гелевую фазу и зависит в том числе от величины ее обменной емкости согласно выражению $G = k_D \bar{D}_+ / \bar{Q}$, $\bar{Q} = Q/f_1$ где $\bar{Q}$ – обменная емкость гелевой фазы мембраны; k_D – константа необменной сорбции Доннана; $\bar{D}_+$ – коэффициент диффузии коионов в фазе геля. Как следствие, более высокая обменная емкость гелевой фазы должна приводить к более сильному Доннановскому исключению и в целом снижать диффузионной перенос через фазу геля, а значит и через мембрану в целом.

Для обеих исследуемых мембран величины коэффициентов диффузионной проницаемости имеют максимальные значения в растворе серной кислоты, что обусловлено более высоким значением коэффициента диффузии кислоты в растворе по сравнению с солями (табл. 3). В свою очередь высокие значения коэффициента диффузии кислоты обусловлены особым механизмом переноса катионов водорода в растворе. При этом такой механизм переноса реализуется не только в растворе, но и в мембранах, что приводит к высокой диффузионной проницаемости анионообменных мембран по отношению к кислотам. Коэффициенты ДП анионообменных мембран в растворах серной кислоты существенно превышают соответствующие величины для катионообменных мембран. Так диффузионная проницаемость сульфокатионитовой гетерогенной мембраны МК-40 в растворах серной кислоты составляет (10–15) 10^{-12} м^2/с, что почти на порядок меньше по сравнению с анионообменными мембранами [21]. Такое существенное различие ДП в растворах кислоты и соли позволяет использовать анионообменные мембраны для диализного разделения солей и кислот из их смешанных растворов [15, 30, 33].

Таблица 3. Характеристики растворов электролитов и числа переноса ионов в растворах [24]

Раствор	t_+	t_-	D^{0**}, м$_2$/с
NaCl	0.388	0.612	1.61
$CaCl_2$	0.413	0.587	1.34
Na_2SO_4	0.382	0.618	1.23
H_2SO_4	0.819	0.181	2.61

**Коэффициент диффузии электролита (D) рассчитывали на основе значений коэффициентов диффузии индивидуальных ионов как среднее геометрическое по формуле

$$D = \frac{(z_+ - z_-) D_+ D_-}{z_+ D_+ - z_- D_-}.$$

Для мембраны МА-41 коэффициенты ДП увеличиваются в ряду электролитов $CaCl_2$ < NaCl < < Na_2SO_4, что согласуется с результатами, полученными в работе [20] для мембраны МА-41 и псевдогомогенной мембраны AMX (Astom, Japan), которая также содержит преимущественно четвертичные аминогруппы. В случае мембраны МА-40 закономерность в изменении коэффициента ДП является аналогичной в области концентраций растворов электролитов до 0.6 моль-экв/л, после чего ДП в хлориде натрия становится выше, чем в растворах сульфата натрия.

Очевидно, что разное транспортное поведение мембран МА-41 и МА-40 обусловлено различной природой их функциональных групп и разной обменной емкостью. Сульфат-анион и вторичные и третичные аминогруппы мембраны МА-40 могут вступать в конкурирующие реакции протонирования и депротонирования и в фазе мембраны сульфат – анион может переходить в форму однозарядного гидросульфат-аниона. При этом подвижность этого аниона существенно меньше по сравнению с сульфат-анионом (табл. 2) и коэффициент диффузии гидросульфата натрия будет также ниже. Увеличение концентрации сульфата натрия в диффундирующем растворе будет приводить к смешению равновесия реакции протонирования в сторону образования гидросульфат-аниона. Поскольку коэффициент диффузии гидросульфат-аниона в растворе существенно по меньше по сравнению с сульфат-анионом и хлорид-анионом, появление в фазе мембраны гидросульфат-анионов будет уменьшать скорость диффузии электролита через фазу свободного раствора и коэффициент диффузионной проницаемости через мембрану МА-40 в растворах сульфата натрия с концентрацией выше 0.6 моль-экв/л становится ниже, чем в растворах хлорида натрия (рис. 4, а).

Коэффициент ДП увеличивается с увеличением концентрации электролита для мембраны МА-40 в растворах хлоридов натрия и кальция. В растворе сульфата натрия и серной кислоты наблюдается некоторое снижение коэффициента ДП с увеличением концентрации. Для мембраны МА-41 в растворе хлорида натрия коэффициент ДП, также как и для мембраны МА-40, увеличивается с увеличением концентрации, а в растворе хлорида кальция практически не зависит от концентрации электролита. При этом в растворах сульфата натрия и серной кислоты наблюдается уменьшение коэффициента ДП при увеличении концентрации электролита, что часто наблюдается для растворов электролитов с многозарядными ионами [20, 21, 34]. Убывающая зависимость P обусловлена тем, что концентрационная зависимость коэффициента

диффузии сульфата натрия в растворе также имеет убывающий характер [20].

Более существенные изменения величины P в зависимости от природы электролита наблюдаются для мембраны МА-40 (рис. 4, в и рис. 5, б). Так в растворе хлорида натрия для мембраны МА-40 значения P увеличиваются примерно в 7 и 5 раз по сравнению с раствором хлорида кальция с концентрацией 0.3 и 1 моль-экв/л соответственно. При этом для мембраны МА-41 значения P в этих растворах будут увеличиваться в 1.3 и 2 раза. Еще более существенные различия наблюдаются в значениях P в растворах серной кислоты и хлорида натрия. Это обусловлено более высокой обменной емкостью мембраны МА-40. В целом, такая существенная разница ДП мембраны МА-40 в растворах разных электролитов позволяет предположить, что она будет более эффективна для процессов диализного и электродиализного разделения по сравнению с МА-41.

На основании полученных концентрационных зависимостей удельной ЭП и ДП мембран были рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели (табл. 4). Параметр G рассчитывали по уравнению

$$G = \frac{P}{C}\left(\frac{\beta-1}{f_1}\right)^{1/\alpha}. \qquad (5)$$

Для растворов серной кислоты и сульфата натрия мембран рассчитать параметр G не удалось, так как $\beta < 1$.

Таблица 4. Транспортно-структурные параметры анионообменных мембран

Мембрана	β	α	$G\cdot10^{16}$, $м^5моль^{-1}$ $с^{-1}$	f_2	f_1	κ_{iso}, См/м
	NaCl					
МА-40	1.20	0.39	4.81	0.11	0.89	0.35
МА-41	1.26	0.27	3.44	0.19	0.81	0.29
	$CaCl_2$					
МА-40	1.52	0.31	5.72	0.07	0.93	0.31
МА-41	1.04	0.35	0.02	0.15	0.85	0.26
	Na_2SO_4					
МА-40	0.87	0.41	–	0.15	0.85	0.09
МА-41	0.81	0.43	–	0.15	0.85	0.20
	H_2SO_4					
МА-40	0.67	0.36	–	0.31	0.69	0.09
МА-41	0.79	0.48	–	0.24	0.76	0.17

Анализ параметра β, зависящего от формы концентрационного профиля в мембране, показал, что в растворах хлоридов натрия и кальция значения параметра β больше 1, что указывает на выпуклый характер концентрационного профиля. Однако в растворах сульфата натрия и серной кислоты данный параметр имеет значения меньше 1, что соответствует убывающей зависимости величины P от концентрации электролита и концентрационный профиль имеет вогнутый характер. Величина параметра α находится в диапазоне стандартных для гетерогенных мембран значениях [25–28] и практически не зависит от природы электролита.

Объемная доля раствора (параметр f_2) для обеих мембран практически не изменяется в растворах солей и заметно увеличивается в растворе серной кислоты для обеих мембран (в 3–4 раза для МА-40 и на 26–37 % для МА-41). Это хорошо согласуется с результатами изучения свойств мембран разного типа, в том числе катионообменных [22, 34], что, по-видимому, обусловлено различием в механизмах переноса катиона водорода и катионов металлов. Величина ЭП гелевой фазы (параметр κ_{iso}) для обеих мембран существенно уменьшается при замене противоионов Cl^- на SO_4^{2-}. Этот эффект проявляется как в растворах сульфата натрия, так и в растворах серной кислоты. Ожидалось, что поскольку подвижности этих анионов имеют близкие значения (табл. 2), то на величину κ_{iso} изменение ионной формы мембраны не должно оказывать существенного влияния. Объяснить такие изменения величины κ_{iso} можно на основании предположения, что в гелевой фазе преимущественно находится не сульфат-, а гидросульфат – анионы, подвижность которых существенно ниже (примерно на 30 %) по сравнению с хлорид-анионами.

Таким образом, показано, что заряд противо- и коионов, а также их электродиффузионные характеристики (коэффициенты диффузии и подвижности ионов в растворе) оказывают существенное влияние на транспортные свойства анионообменных мембран.

Вольтамперные характеристики анионообменных мембран

Для оценки влияния природы электролита на поляризационное поведение анионообменных мембран, были измерены ВАХ МА-40 и МА-41 в растворах NaCl, $CaCl_2$, Na_2SO_4 и H_2SO_4 с концентрацией 0.05 моль-экв/л (рис. 6).

Анализ полученных результатов показал, что для обеих исследуемых мембран величина предельного тока уменьшается в ряду растворов электролитов $H_2SO_4 > NaCl > Na_2SO_4 > CaCl_2$ (табл. 5). Согласно известному уравнению Пирса, величина i_{lim} зависит от коэффициента диффузии электролита в растворе (D), его концентрации (C_i), разности чисел переноса противоионов в мембране и растворе ($\bar{t}_i$ и t_i соответственно) и толщины диффузионного

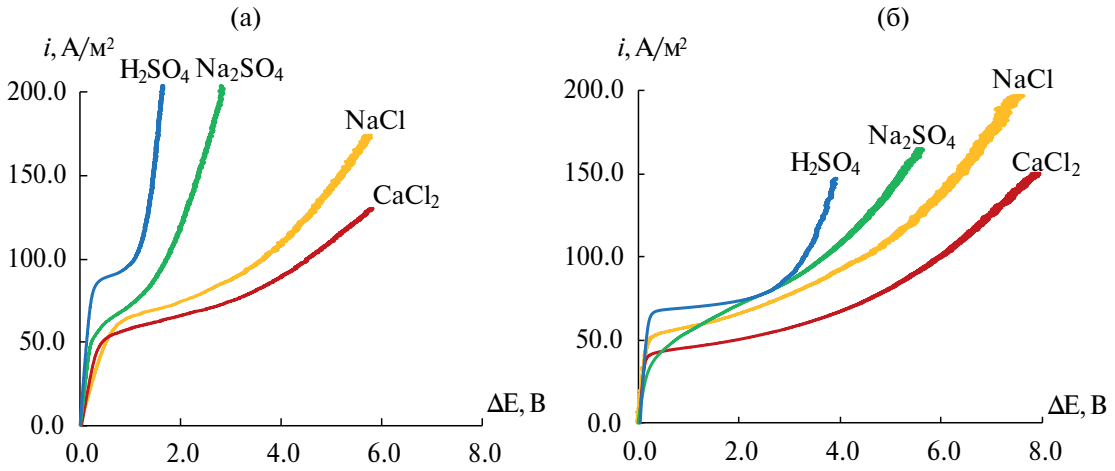

Рис. 6. Вольтамперные кривые мембран МА-40 (а) и МА-41 (б) в растворах электролитов различной природы с концентрацией 0.05 моль-экв/л.

слоя (δ). Дополненное уравнение Пирса – Гнусина включает слагаемое, отражающее влияние диффузии на величину i_{lim} [35]:

$$i_{lim} = \frac{DCF}{(\bar{t}_i - t_i)\cdot\delta} + \frac{P^* FC}{(\bar{t}_i - t_i)\cdot l}. \qquad (6)$$

Анализ зависимости величины i_{lim} от коэффициента диффузии электролита в растворе показал хорошую корреляцию между этими параметрами для обеих мембран (рис. 7). Можно предположить, что изменения величины i_{lim} также связаны с различной величиной чисел переноса противоионов в растворах этих электролитов и в этом случае минимальные значения i_{lim} можно было ожидать в растворе серной кислоты, поскольку величина t_- в этом растворе имеет минимальное значение (табл. 3). Однако это предположение не подтверждается, и очевидная взаимосвязь между числами переноса противоионов в растворе и величиной i_{lim} отсутствует.

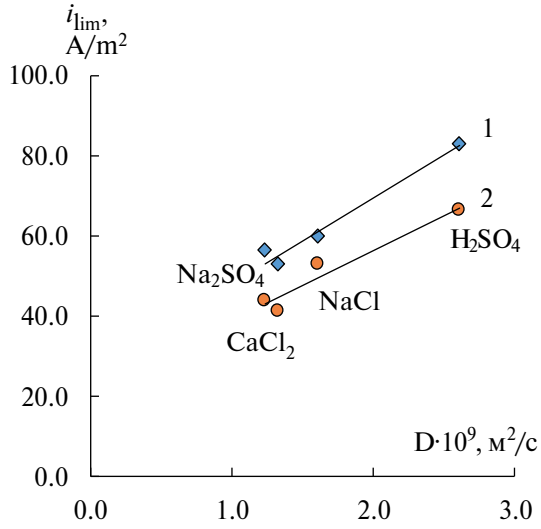

Рис. 7. Зависимость величины i_{lim} от коэффициента диффузии электролита в растворе мембран МА-40 (1) и МА-41 (2).

Таблица 5. Основные параметры ВАХ, измеренных в растворах электролитов различной природы с концентрацией 0.05 моль-экв/л, для мембран МА-40 и МА-41

Раствор	i_{lim}, А/м²		Δ, В		$\Delta i/\Delta E_{overlim}$, А/(м²·В)	
	МА-40	МА-41	МА-40	МА-41	МА-40	МА-41
NaCl	60.1 ± 0.9	53 ± 2	3.1 ± 0.3	4.1 ± 0.5	37.0 ± 0.8	35 ± 1
$CaCl_2$	53.0 ± 0.3	41± 1	3.1± 0.6	4 ± 1	23 ± 3	27 ± 4
Na_2SO_4	56 ± 2	44.0 ± 0.2	1.41 ± 0.03	3.5 ± 0.4	90 ± 5	37 ± 7
H_2SO_4	82 ± 2	66 ± 2	1.04 ± 0.01	2.8 ± 0.2	240 ± 54	75 ± 2

Интересным фактом является также отсутствие корреляции величины i_{lim} с величиной диффузионной проницаемости мембран, поскольку во всех растворах электролитов значения величины i_{lim} для мембраны МА-40 несколько выше, чем для мембраны МА-41, в то время как ДП для этих мембран имеет обратную зависимость. При этом в работе [36] было показано, что увеличение ДП приводит к возрастанию i_{lim} в случае гомогенных катионообменных мембран и вклад второго слагаемого существенно увеличивается с увеличением концентрации раствора электролита. Такая низкая чувствительность величины i_{lim} к ДП мембран может быть связана с относительно низкой концентрацией растворов, используемых при измерении ВАХ (0.05 моль-экв/л) и более высокой селективностью мембраны МА-40 ввиду ее более высокой обменной емкости по сравнению с МА-41. Однако именно влиянием второго слагаемого в уравнении Пирса-Гнусина можно объяснить существенное возрастание величины i_{lim} в растворе кислоты, где коэффициент ДП обеих мембран практически на порядок выше по сравнению с солями. В этом случае высокие значения ДП мембран перекрывают влияние всех остальных факторов и приводят к высоким значениям i_{lim} в растворе кислоты. Кроме того, в растворах кислот наблюдается снижение селективности анионообменных мембран из-за заметного вклада в массоперенос катионов водорода [37, 38], что также приводит к возрастанию значениям i_{lim} в растворе кислоты.

Анализ параметров ВАХ показал, что более поздний переход ЭМС в сверхпредельное состояние, а соответственно и более протяженное плато предельного тока во всех растворах наблюдаются для мембраны МА-41 по сравнению с МА-40. Зависимость величины Δ от природы раствора имеет одинаковый характер для обеих мембран: $NaCl \approx CaCl_2 > Na_2SO_4 > H_2SO_4$. При этом эффект уменьшения протяженности плато предельного тока при переходе от растворов хлоридов к сульфату натрия и серной кислоты более выражен для мембраны МА-41: величина Δ в растворе серной кислоты примерно в 3 раза меньше, чем в хлориде натрия, в то время как для мембраны МА-41 в аналогичных условиях величина Δ уменьшается примерно на 40 %.

Известно, что переход ЭМС в сверхпредельный режим обусловлен развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации, основными из которых являются электроконвекция и диссоциация воды [39, 40]. Диссоциация воды обусловлена каталитической активностью функциональных групп мембран. В работе Гнусина Н.П. и соавторов показано, что константа скорости этой реакции с участием вторичных и третичных аминогрупп равна 10^{-1} $с^{-1}$, в то время как для четвертичных аммониевых оснований эта величина равна нулю [41]. То есть можно ожидать, что вклад этого механизма в сверхпредельный перенос будет выше в случае мембраны МА-40. Однако анализ проводимости ЭМС в сверхпредельной области ВАХ показывает, что в растворах хлоридов натрия и кальция эти величины сопоставимы для обеих мембран, что указывает на одинаковые доли вкладов обоих механизмов в развитие сверхпредельного массопереноса [40]. Вместе с тем наблюдается сильная зависимость величины $\Delta i/\Delta E_{overlim}$ от природы раствора электролита и для обеих мембран наблюдается следующая зависимость значения $\Delta i/\Delta E_{overlim}$: $CaCl_2 < NaCl < Na_2SO_4 < H_2SO_4$, которая, как и в случае протяженности плато предельного тока, более выражена для мембраны МА-40 (табл. 5). Так проводимость ЭМС с мембраной МА-40 в растворе сульфата натрия примерно в 2.5 раза выше по сравнению с МА-41. Для раствора серной кислоты эти различия еще более усиливаются и значение $\Delta i/\Delta E_{overlim}$ для ЭМС с МА-40 в более чем в 3 раза выше по сравнению с МА-41. Такие различия могут указывать на больший вклад электроковекции в сверхпредельный массоперенос по сравнению с каталитической диссоциацией воды в ЭМС с мембраной МА-40. То есть несмотря на то, что функциональные группы мембраны МА-40 должны катализировать диссоциацию воды, которая в свою очередь должна затруднять развитие электроконвекции, по-видимому, есть факторы, способствующие развитию последней настолько, что это нивелирует влияние диссоциации воды. Одним из таких факторов является электрическая неоднородность поверхности мембраны [40, 42–44]. Можно предположить, что из-за более высокой обменной емкости поверхность МА-40 имеет сильную электрическую неоднородность, что и способствует развитию электроконвекции.

Облегченный переход ЭМС с мембраной МА-40 в сверхпредельное состояние в растворе серной кислоты и сульфата натрия может быть обусловлен более ранним началом генерации быстрых ионов в присутствии сульфат-анионов в фазе мембраны и их участием в реакции каталитической диссоциации воды. В ряде работ по изучению концентрационной поляризации в ЭМС с анионообменными мембранами в растворах амфолитов показано, что эти ионы могут вступать в реакции протонирования и депротонирования в фазе мембраны, существенно влияя на параметры и форму ВАХ [45, 46]. Известно, что процесс каталитической диссоциации воды имеет двухстадийный характер:

$$= NH + H_2O \leftrightarrow = NH_2^+ + OH^-$$

$$= NH_2^+ + H_2O \leftrightarrow = NH + H_3O^+$$

и вторая стадия этой реакции является лимитирующей [47]. Сульфат-анион может участвовать в

реакции депротонирования аминогруппы, то есть ускорять медленную стадию реакции и тем самым облегчать переход ЭМС в сверхпредельное состояние. Однако эти предположения требуют дополнительной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено комплексное исследование влияния природы и заряда противо- и коионов на электротранспортные свойства анионообменных мембран МА-40 и МА-41, которые отличаются природой функциональных групп и величиной обменной емкости. Выявлено, что на величину удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран существенное влияние оказывают характеристики не только противоионов, но и коионов, особенно в случае мембраны МА-40. Это обусловлено сильным доннановским исключением необменно сорбированного электролита из гелевой фазы мембраны вследствие ее более высокой обменной емкости. Так для мембраны МА-41 влияние коиона становится заметным только в случае перехода от растворов солей к серной кислоте. При этом замена растворов хлорида натрия на хлорид кальция приводит к существенному снижению удельной электропроводности в случае мембраны МА-40. Характер изменений свойств в растворах серной кислоты по сравнению с растворами солей одинаковый для обеих мембран: нетипичное резкое возрастание удельной электропроводности примерно в 5-6 раз при увеличении концентрации серной кислоты в растворе от 0.005 до 0.5 моль/л и высокие значения коэффициентов диффузионной проницаемости мембран, которые на порядок превышают эти величины, полученные в растворах солей.

Обнаружено, что диффузионная проницаемость мембраны МА-41 во всех растворах выше, чем МА-40. Значения коэффициентов диффузионной проницаемости мембраны МА-40 более существенно зависят от природы электролита: наблюдается увеличение коэффициента диффузионной проницаемости в 7–9 раз при переходе от растворов хлорида кальция к хлоридам или сульфату натрия для мембраны МА-40 и в 2–2.5 – для МА-41. Это обусловлено более высокой обменной емкостью мембраны МА-40. При этом закономерности изменения диффузионной проницаемости мембран отличаются в растворах сульфата натрия, что может быть связано с протеканием реакций протонирования сульфат-анионов с участием низкоосновных вторичных и третичных аминогрупп мембраны МА-40.

Анализ вольтамперных кривых, измеренных в растворах хлоридов натрия и кальция, сульфата натрия и серной кислоты с концентрацией 0.05 моль-экв/л показал, что природа электролитов одинаково влияет на величину плотности предельного тока для обеих мембран: параметр уменьшается в ряду $H_2SO_4 > NaCl > Na_2SO_4 > > CaCl_2$, что согласуется с уменьшением коэффициентов диффузии этих электролитов в растворе. Зависимость протяженности плато предельного тока от природы раствора также имеет одинаковый характер для обеих мембран: $NaCl \approx CaCl_2 > > Na_2SO_4 > H_2SO_4$. Уменьшение протяженности плато предельного тока при переходе от хлоридной ионной формы в сульфатную может быть обусловлено участием сультфат-анионов в реакции депротонирования аминогруппы, что будет ускорять реакцию каталитической диссоциации воды и облегчать переход электромембранной системы в сверхпредельное состояние.

В целом полученные результаты позволяют сделать вывод, что мембрана МА-40, содержащая в основном низкоосновные аминогруппы будет перспективной для применения в процессах диализного и электродиализного разделения растворов кислот и их солей с многозарядными катионами, поскольку ее электротранспортные свойства существенно изменяются при переходе от растворов электролитов с однозарядными коионами к двухзарядным и от растворов солей к растворам кислоты.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 22-29-00938 (https://rscf.ru/project/22-29-00938/).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Campione A., Gurreri L., Ciofalo M., Micale G., Tamburini A., Cipollina A.* // Desalination. 2018. V. 434. P. 121.
2. *Martí-Calatayud M.C., Buzzi D.C., García-Gabaldón M., Ortega E., Bernardes A.M., Tenório J.A.S., Pérez-Herranz V.* // Desalination. 2014. V. 343. P. 120.
3. *Rotta E.H., Bitencourt C.S., Marder L., Bernardes A.M.* // J. Membrane Science. 2019. V. 573. P. 293.
4. *Belkada F.D., Kitous O., Drouiche N., Aoudj S., Bouchelaghem O., Abdi N., Grib H., Mameri N.* // Separation and Purification Technology. 2018. V. 204. P. 108.
5. *Mohammadi R., Tang W., Sillanpää M.* // Desalination. 2021. V. 498. №. 114626.
6. *Juve J.M.A., Christensen F.M.S., Wang Y., Wei Z.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 435. №. 134857.
7. *Sedighi M., Usefi M.M.B., Ismail A.F., Ghasemi M.* // Desalination. 2023. V. 549. №. 116319.

8. *Wang Y., Jiang C., Bazinet L., Xu T.* // Elsevier Inc. 2018. ISBN 9780128150566.
9. *Mei Y., Tang C.Y* // Desalination. 2018. V. 425. P. 156.
10. Официальный сайт компании MEGA as: https://www.mega.cz
11. Официальный сайт компании Astom: http://www.astom-corp.jp/en/index.html
12. *Mizutani Y., Yamane R., Ihara H., Motomura H.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1963. V. 36. P. 361.
13. Официальный сайт компании FUMATECH: https://www.fumatech.com/en/fumatech/
14. *Котов В.В., Ненахов Д.В., Стекольников К.Е.* // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 112. (английская версия: Kotov V.V., Nenakhov D.V., Stekol'nikov K.E. // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 1. P. 107).
15. *Luo J., Wu C., Xu T., Wu Y.* // J. Membrane Science. 2011. V. 366. P. 1–16.
16. *Демина О.А., Березина Н.П., Сата Т., Демин А.В.* // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1002. (англоязычная версия: Demina O.A., Berezina N.P., Demin A.V., Sata T. // Rus. J. Electrochem. 2002. V. 38. № 8. P. 896).
17. *Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 3. С. 328. (англоязычная версия: Karpenko L.V., Demina O.A., Dvorkina G.A., Parshikov S.B., Berezina N.P., Larchet C., Auclair B. // Rus. J. Electrochem. 2001. V. 37. № 3. P. 287).
18. *Березина Н.П., Кубайси А.А.Р.* // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 91. (англоязычная версия: Berezina N.P., Kubaisi A.A.R. // Rus. J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 81).
19. *Andreeva M.A., Loza N.V., Pis'menskaya N.D., Dammak L., Larchet C.* // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 145.
20. *Sarapulova V.V., Titorova V.D., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 3. P. 168.
21. *Фалина И.В., Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Кутенко Н.А.* // Электрохимия. 2023. Т. 59. № 10. С. 593. (англоязычная версия: Falina I.V., Loza N.V., Kononenko N.A., Kutenko N.A. // Rus. J. Electrochem. 2023. V. 59. № 10. P. 752).
22. *Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Демин А.В.* // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 3. С. 259. (англоязычная версия: *Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V., Demin A.V.* // Colloid Journal. 2017. V. 79. № 3. P. 317).
23. *Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демина О.А., Тицкая Е.В., Лоза С.А.* // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 352. (англоязычная версия: *Falina I.V., Kononenko N.A., Demina O.A., Titskaya E.V., Loza S.A.* // Colloid J. 2021. V. 83. № 3. P. 379.).
24. Справочник по электрохимии, под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1981. 488 с.
25. *Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A.* // J. Membrane Science. 2004. V. 243. P. 301.
26. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
27. *Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V.* // J. Membrane Science. 1993. V. 79. P. 181.
28. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах, М.: Наука, 1996. 392 с. (Zabolotskii V.I., Nikonenko V.V. Ion transport in membranes (in Russian), Moscow: Nauka, 1996. 392 p.).
29. *Davydov D., Nosova E., Loza S., Achoh A., Korzhov A., Sharafan M., Melnikov S.* // Membranes. 2021. V. 11. 406.
30. *Zhang C., Zhang W., Wang Y.* // Membranes. 2020. V. 10. P. 169.
31. *Ng P.K., Snyder D.D.* // J. Electrochem. Soc. 1981. V. 128. №. 8. P. 1714.
32. *Yan J., Wang H., Fu R., Fu R., Li R., Chen B., Jiang C., Ge L., Liu Z., Wang Y., et al.* // Desalination. 2022. V. 531. №. 115690.
33. *Merkel A., Čopák L., Dvořák L., Golubenko D., Šeda L.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. №. 11819.
34. *Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демин А.В.* // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 8. С. 1234. (англоязычная версия: Demina O.A., Falina I.V., Kononenko N.A., Demin A.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2016. V. 90. № 8. P. 1633).
35. *Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Паршиков С.Б.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 1. С. 35. (англоязычная версия: *Gnusin N.P., Kononenko N.A., Parshikov S.B.* // Rus. J. Electrochem. 1994. V. 30. P. 28).
36. *Кононенко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Долгополов С.В., Тимофеев С.В.* // Электрохимия. 2021. Т.57. № 5. С. 283. (англоязычная версия: *Kononenko N.A., Demina O.A., Loza N.V., Dolgopolov S.V., Timofeev S.V.* // Rus. J. Electrochem. 2021. Vol. 57. № 5. P. 505).
37. *Pan J., Liu M., Wei B., Liao S., Li X.* // Eur. Polym. J. 2023. V. 199. №. 112467.
38. *Cong M. y., Jia Y. x., Wang H., Wang M.* // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. №. 116396.
39. *Stockmeier F., Schatz M., Habermann M., Linkhorst J., Mani A., Wessling M.* // J. Membrane Science. 2021. V. 640. №. 119846.
40. *Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Пурсели Ж.* // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1266. (англоязычная версия: *Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Kovalenko A.V., Urtenov M.K.,*

Uzdenova A.M., Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122).

41. *Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П.* // Успехи химии. 1988. Т. LVII. С. 1403. (англоязычная версия: *Zabolotskii V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P.* // Russ. Chem. Rev. 1988. V. 57. P. 801).
42. *Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Nikonenko V., Korzhova E., Larchet C., Dammak L.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 973.
43. *Rubinstein I., Staude E., Kedem O.* // Desalination. 1988. V. 69. Issue 2. P. 101.
44. *Akberova E.M., Vasil'eva V.I.* // Electrochem. Commun. 2020. V. 111. №. 106659.
45. *Gorobchenko A.D., Mareev S.A., Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D.* // J. Membrane Science. 2023. V. 683. №. 121786.
46. *Pismenskaya N., Rybalkina O., Solonchenko K., Pasechnaya E., Sarapulova V., Wang Y., Jiang C., Xu T., Nikonenko V.* // Polymers. 2023. V. 15. №. 10. P. 2288.
47. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. / в кн. Мембраны и мембранные технологии / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. М. : Научный мир, 2013. 612 с.

Effect of Nature and Charge of Counterions and Co-Ions on Electrotransport Properties of Heterogeneous Anion Exchange Membranes

N. V. Loza*, N. A. Kutenko

Kuban State University, Krasnodar, Russia

**e-mail: Nata_Loza@mail.ru*

A comprehensive characterization of heterogeneous anion exchange MA-40 and MA-41 membranes, differing in the nature of functional groups and the exchange capacity (3.32 and 1.41 mmol/g_{dry}, respectively), was carried out. The MA-40 membrane contains low basic secondary and tertiary amino groups, while the MA-41 membrane contains predominantly quaternary ammonium bases. Concentration dependences of conductivity and diffusion permeability, current-voltage curves were obtained, and the transport and structural parameters of a microheterogeneous model of membrane in solutions of different natures (salts and acids) containing singly and doubly charged cations and anions (sodium and calcium chlorides, sodium sulfate and sulfuric acid). The influence of counter- and co-ions on the electrical transport properties of the studied membranes was revealed and it was shown that changes in their properties are determined not only by the nature of the electrolyte, but also by the value of the exchange capacity of the samples, as well as the nature of their functional groups.

Keywords: heterogeneous anion exchange membrane, conductivity, diffusion permeability, current-voltage curve, limiting current density, microheterogeneous model