

УДК 66.081.6; 544.6.076.242

ТРАНСПОРТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТЬЮ ИОНООБМЕННИКА

© 2024 г. В. И. Васильева^а, Е. Е. Мещерякова^б, О. И. Чернышова^б,
М. А. Бровкина^б, И. В. Фалина^{б, *}, Э. М. Акберова^а, С. В. Добрыдень^а

^аФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет”, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

^бФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: falina@chem.kubsu.ru

Поступила в редакцию 19.10.2023 г.

После доработки 28.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

В работе изучены структурные и транспортные (электропроводность и диффузионная проницаемость) катионо- и анионообменных мембран с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы. Экспериментальные катионообменные мембраны МК-40 и анионообменные мембраны МА-41 с варьируемым размером частиц ионообменной смолы от <20 мкм до <71 мкм были изготовлены на ООО “ИП “Щекиноазот” (Россия). Сравнительный анализ структурных характеристик мембран методом РЭМ выявил анизотропию свойств поверхности и среза. Внутренняя фаза мембраны характеризуется большими величинами доли и размеров ионообменника, макропористости. Проведено сравнение концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости экспериментальных мембран. Анализ значений модельных транспортно-структурных параметров показал, что при уменьшении размера частиц ионообменника наблюдается возрастание проводимости гелевой фазы от 0.39 до 0.47 См/м и от 0.15 до 0.26 См/м для катионо- и анионообменных мембран, а также перераспределение путей переноса тока в мембране. Выявлено увеличение вклада переноса по каналу внутреннего равновесного раствора, при этом числа переноса противоионов изменяются незначительно. Информация об изменении структуры транспортных каналов в мембранах с разным размером частиц ионообменника, полученная на основе анализа модельных параметров, согласуется с данными независимых исследований морфологии их поверхности и среза методом РЭМ.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, размер частиц ионообменника, электропроводность, диффузионная проницаемость, транспортно-структурные параметры

DOI: 10.31857/S2218117224020088, **EDN:** NWSXER

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время гетерогенные ионообменные мембраны находят широкое применение в электромембранных процессах концентрирования и обессоливания. Поэтому получение гетерогенных ионообменных мембран с улучшенными свойствами является востребованным на сегодняшний день. Эффективными способами модифицирования являются профилирование поверхности и уменьшение толщины, а также варьирование содержания ионообменных смол в составе ионообменных мембран. Модифицированием мембран путем изменения объемного соотношения ионообменник / инертное связующее [1, 2] можно достичь

компромисса между электрохимическими и механическими свойствами для получения мембраны с улучшенными характеристиками. Интерес к таким материалам обусловлен возможностью управлять возникновением и развитием электроконвекции для усиления массопереноса в сверхпредельных токовых режимах [3, 4, 5] вследствие изменения геометрической и электрической неоднородности поверхности мембраны.

Широко исследовано влияние соотношения ионообменной смолы и полимерного связующего в мембранах, полученных поливом из раствора полимеров [6–9] на их электротранспортные характеристики. В настоящее время все большее внимание уделяется не только содержанию, но и дисперсности

частиц ионообменника в составе гетерогенных ионообменных мембран. Производимые в настоящее время ионообменные мембраны содержат частицы с широким размерным распределением. В то же время в работе [10] исследованы гетерогенные катионообменные мембраны, в которых в качестве ионообменников были использованы заряженные полистирольные микросферы. Микросферы имели значительно меньший размер частиц (около 10 мкм) и более узкое распределение по размерам, чем у известных коммерческих порошков смол (около 30 мкм). Это позволило снизить содержания ионообменника в мембране при сохранении ее высокой электропроводности. Сравнение вольтамперных кривых гетерогенных мембран Ralex (Mega a.s., Чехия) и МК-40 и МА-41 (ООО “ИП “Щекиноазот”, Россия), которые отличались дисперсностью частиц ионообменника, показало, что доля активной поверхности у мембран Ralex с меньшим размером частиц в 2 раза выше [11]. Такие свойства поверхности приводят к уменьшению длины плато и увеличению величины предельного тока по сравнению с мембранами МК-40 и МА-41.

Одновременное влияние как размера частиц, так и содержания ионообменной смолы на свойства экспериментальных катионо- и анионообменных гетерогенных мембран изучено в [12, 13]. В работах были исследованы мембраны на основе поливинилхлорида в качестве связующего и порошка ионообменной смолы в качестве полиэлектролита, полученные методом литья из раствора. Авторами показано, что удельная электропроводность и обменная емкость мембран растут с увеличением содержания смолы в них, однако механическая прочность образцов ухудшилась. Кроме этого, при одинаковой нагрузке катионообменника и толщине мембран по мере уменьшения размера частиц смолы наблюдалось увеличение удельной электропроводности и обменной емкости.

Особо актуальным является варьирование дисперсности частиц ионообменной смолы в промышленных гетерогенных мембранах, традиционно получаемых в заводских условиях вальцеванием с последующим прессованием, и изучение их транспортных свойств. Целью данной работы является изучение влияния дисперсности ионообменной смолы в составе гетерогенных катионо- и анионообменных мембран на их физико-химические свойства и транспортно-структурные параметры. В задачи работы входило измерение физико-химических характеристик исследуемых гетерогенных мембран и изучение структурных свойств их поверхности и среза; получение концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости; расчет и анализ транспортно-структурных параметров микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей для исследуемых мембран с различной дисперсностью ионообменника.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовали экспериментальные катионо- МК-40 и анионообменные МА-41 мембраны (ООО “ИП “Щекиноазот”, Россия) с варьируемой дисперсностью частиц ионообменной смолы от 56–71 до <20 мкм. Гетерогенные мембраны МК-40 и МА-41 являются композитами ионообменника с полиэтиленом и армирующими волокнами из капрона. Массовая доля сильнокислотного катионообменника КУ-2-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово) в составе мембраны МК-40 составляет 65%. Мембрана МА-41 содержит 60 мас. % сильноосновной анионообменной смолы АВ-17-8 (ООО ПО “ТОКЕМ”, г. Кемерово). Массовая доля ионообменной смолы характеризует отношение массы навески сухой ионообменной смолы к массе смеси полиэтилена и смолы, из которой изготовлена мембрана. Соответствующие соотношения ионообменная смола/полиэтилен используются ООО “ИП Щекиноазот” в технологическом процессе производства коммерческих мембран МК-40 и МА-41. Фиксированными группами катионообменника КУ-2 являются сульфогруппы. Анионообменник АВ-17 содержит один вид ионогенных групп – четвертичные аммониевые основания. В качестве инертного связующего в мембранах используется линейный полиэтилен марки L461N19 (ООО “Хемикс”, г. Кириши), а армирующей тканью служит капроновая сетка “Эксцельсиор” арт. 56314 (ЗАО “Рахмановский шелковый комбинат”, г. Павловский Посад). В процессе производства мембран исходные ионообменные смолы сушили и измельчали в струйно-эжекторной мельнице типа ЗСВ-600. Определение размеров частиц производили по величине остатка сухой ионообменной смолы на ситах с соответствующей шириной отверстий в мкм с помощью ситового анализатора, состоящего из вибропривода и установленного на нем поддона и комплекта из пяти сит (с диаметром ячеек 71, 56, 40, 32 и 20 мкм). Вальцеванием смеси полиэтилена и ионообменной смолы получали заготовку мембраны, которая в дальнейшем армировалась тканью и прессовалась.

Перед исследованием мембраны подвергали солевой предподготовке [14] с последующим переводом в H^+ или OH^- форму путем обработки HCl или $NaOH$. Далее образцы отмывали дистиллированной водой с контролем сопротивления воды над мембраной.

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН

Обменную емкость (Q , ммоль/г) рассчитывали для образцов катионо- и анионообменных мембран в H^+ и OH^- -форме на основе результатов определения

методом кислотно-основного титрования убывали концентрации щелочи или кислоты из раствора после контакта с мембраной. Влагосодержание (W , %) определяли методом воздушно-тепловой сушки образцов мембран в Na^+ и Cl^- -форме при температуре 100°C до постоянного веса. Рассчитывали величину влагосодержания как отношение потери массы образца в процессе сушки к его массе в набухшем состоянии. Удельное влагосодержание (n_m , моль H_2O /моль фикс. групп) рассчитывали на основе данных об обменной емкости и влагосодержании мембран. Плотность мембран определяли методом гидростатического взвешивания. Значения физико-химических параметров мембран представлены в табл. 2.

Удельную электропроводность ионообменных мембран в растворах хлорида натрия находили из данных об их сопротивлении, измеренном на переменном токе. Измерение сопротивления производили при помощи ртутно-контактной ячейки [15]. За сопротивление мембран принимали высокочастотную отсечку на ось активных сопротивлений на спектре импеданса. Сопротивление измеряли с помощью потенциостата-гальваностата PGSTAT P-45X. Удельную электропроводность мембраны κ_m (См/м) рассчитывали по формуле:

$$\kappa = \frac{l}{RS_m}, \quad (1)$$

где l – толщина мембраны, м; R – измеряемое сопротивление, Ом; S_m – рабочая площадь мембраны, м^2 .

Для измерения диффузионной проницаемости мембран в свободно стоящем состоянии использовали двухкамерную ячейку. Одну из камер, которая снабжена платинированными платиновыми электродами для регистрации сопротивления раствора, заполняли дистиллированной водой, а вторую – раствором хлорида натрия заданной концентрации. Растворы по обе стороны мембраны перемешивают мешалкой со скоростью 120 об/мин для устранения влияния диффузионных слоев на границах мембрана/раствор. Регистрация сопротивления

раствора в камере с дистиллированной водой производилась с использованием измерителя иммитанса Е 7-21 (ОАО “МНИПИ”, Минск, Беларусь). Диффузионный поток электролита через мембрану в стационарном состоянии (j , моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$) и интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P , $\text{м}^2/\text{с}$) рассчитывали по формулам:

$$j = \frac{V dC}{S_m dt}, \quad (2)$$

$$P = \frac{j l}{C_0}, \quad (3)$$

где V – объем электролита, м^3 ; $\frac{dC}{dt}$ – изменение концентрации в камере с водой во времени, моль $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$; C_0 – концентрация электролита, моль/ м^3 .

Измерение транспортных характеристик проводили не менее чем по 3 раза при температуре 25°C . Величина относительной систематической погрешности определения диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембраны не превышала 5%. Перед исследованием образцы приводили в равновесие с растворами хлорида натрия заданной концентрации. Измерение толщины образцов проводилось в 10 точках образца цифровым микрометром Inforce 06-11-45 с точностью не ниже 0.003 мм.

РАСЧЕТ ТРАНСПОРТНО-СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Подходы микрогетерогенной [16] и расширенной трехпроводной [17] моделей позволяют рассчитать транспортно-структурные параметры мембран на основе концентрационных зависимостей их транспортных характеристик. Данные подходы базируются на представлении ионообменной мембраны как микронеоднородного материала и теории обобщенной проводимости структурно неоднородных сред. Согласно микрогетерогенной модели, все элементы ионообменной мембраны группируются в две псевдофазы с разным типом проводимости: гелевую фазу и фазу межгелевого раствора (рис. 1), которые характеризуются объемными долями (f_1 и f_2 , соответственно) и взаимным расположением фаз – параметр α [18]. Фазы геля и межгелевого раствора обладают электропроводящими (удельная электропроводность геля κ_{iso} и раствора κ_{sol}) и диффузионными характеристиками (комплексный параметр Гнусина G и коэффициент диффузии D электролита для геля и раствора соответственно). Указанные параметры можно рассчитать на основе концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости.

Таблица 1. Структурные характеристики поверхности исходно-набухших образцов мембран МК-40 и МА-41 с разным размером частиц ионообменной смолы

Мем-брана	Размеры частиц, мкм	S , %	P , %	$\bar{r}$, мкм
МК-40	<20	20.9 ± 1.4	4.7 ± 0.8	1.8 ± 0.3
	56–71	17.7 ± 1.7	4.4 ± 1.7	2.2 ± 0.2
МА-41	<20	16 ± 3	3.8 ± 0.5	1.7 ± 0.3
	56–71	13 ± 7	2.4 ± 0.7	2.0 ± 0.2

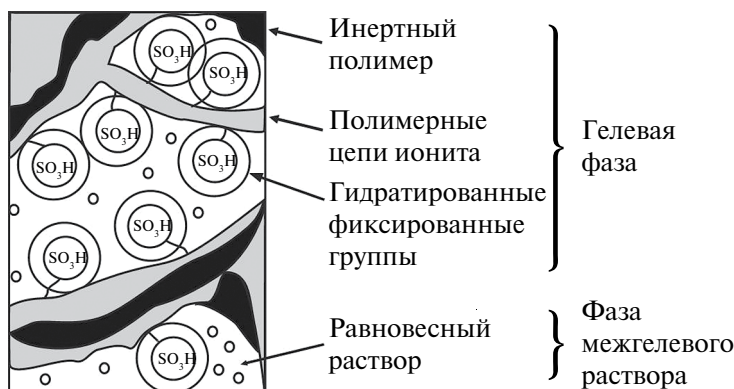


Рис. 1. Микрогетерогенная структура гетерогенной сульфокатионообменной мембраны.

Согласно расширенной трехпроводной модели [17], ток через ионообменный материал протекает по трем параллельным каналам: последовательно через ионообменник и раствор, только через ионообменник и только через раствор (a , b , c – геометрические параметры, характеризующие доли тока, проходящего через смешанный канал с последовательным чередованием фаз ионообменника и раствора, только через ионообменник и только через раствор ($a + b + c = 1$); d , e – доли раствора и ионообменника в смешанном канале ($d + e = 1$)). Расширенная трехпроводная модель позволяет находить структурные (f_1 и α) и геометрические (a , b , c , d , e) параметры на основе только концентрационной зависимости электропроводности ионообменного материала. В предположении, что ток в каналах a и b переносится лишь противоионами, а в канале c – противоионо- и коионами, можно получить уравнение для расчета числа переноса противоиона в мембране ($\bar{t}_+$), если известна доля тока, протекающего по каналу раствора (параметр c):

$$\bar{t}_+ = 1 - t_- \frac{C}{K_m}, \quad (4)$$

где t_- – число переноса коионов в растворе; K_m – относительная электропроводность мембраны ($K_m = \kappa/\kappa_{\text{sol}}$). Данное допущение справедливо для разбавленных и умеренно концентрированных растворов, где можно пренебречь доннановской сорбцией электролита.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И СРЕЗА МЕМБРАН МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Электронно-микроскопическая съемка поверхности и среза экспериментальных образцов мембран производилась в их изначально набухом состоянии в низковакуумном режиме с использованием обратно-рассеянных (отраженных) электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ на микроскопе

JSM-6510 (Япония). Основным фактором, влияющим на количество отраженных электронов (сигнал обратно-рассеянных электронов), является элементный состав области детектирования [19]. Области анализируемой поверхности, содержащие тяжелые атомы с более высоким порядковым номером, дают светлые участки на изображении вследствие отражения большего количества электронов на меньшей глубине в образце и с меньшими потерями энергии. Таким образом, фазе ионообменника, ионогенные группы которого содержат атомы серы, кислорода, азота, отвечают области светло-серого цвета; фазе полиэтилена, в составе которого находятся атомы углерода, соответствует темно-серый цвет. В режиме обратно-рассеянных электронов глубокие поры и дефекты структуры визуализируются черным цветом из-за поглощения в них электронов падающего пучка и значительных потерь энергии при их движении к поверхности. Предложенный подход по интерпретации и обработке РЭМ-изображений поверхности и среза ионообменных мембран неоднократно применялся для количественной оценки их структуры [1, 11, 20].

Количественная оценка доли ионообменного материала и порового состава на поверхности и в срезе мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [20], в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий мембран. Это позволило проводить автоматизированный анализ морфологии поверхности и среза. Были определены следующие параметры структуры: доля поверхности, занятой ионообменником (S , %), макропористость (P , %) и радиус ионообменника (R , мкм) или макропоры (r , мкм). Долю ионообменного материала определяли как долю площади поверхности, занятой ионообменником $S = (\sum S_i / S) \times 100\%$, где $\sum S_i$ – суммарная площадь ионообменных участков поверхности, S – площадь сканируемого участка. Макропористость поверхности и среза мембран определяли аналогичным образом. Под размером частицы ионообменной

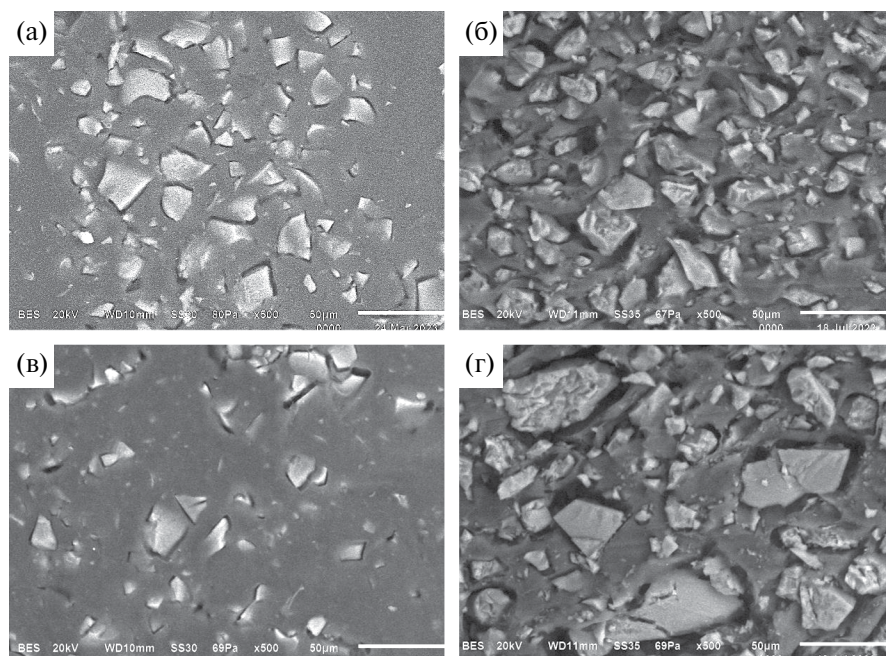


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) исходно-набухших образцов катионообменной мембраны МК-40 с размером частиц ионообменника <20 мкм (а, б) и 56–71 мкм (в, г) при увеличении 500.

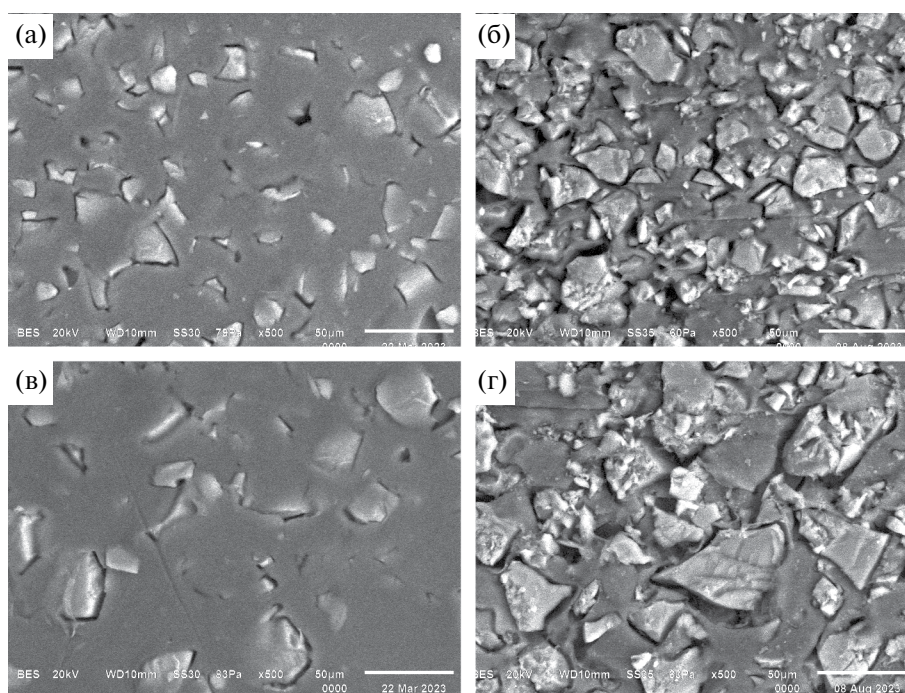


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) исходно-набухших образцов анионообменной мембраны МА-41 с размером частиц ионообменника <20 мкм (а, б) и 56–71 мкм (в, г) при увеличении 500.

смолы или макропоры понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по площади эквивалентного реальной площади участков ионообменника или макропоры. Для оценки структурных характеристик анализировались 4–5 микрофотографий, полученных для различных участков поверхности исследуемых мембран.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН

Электронные микрофотографии поверхности и поперечного сечения исходно-набухших образцов гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 с разным

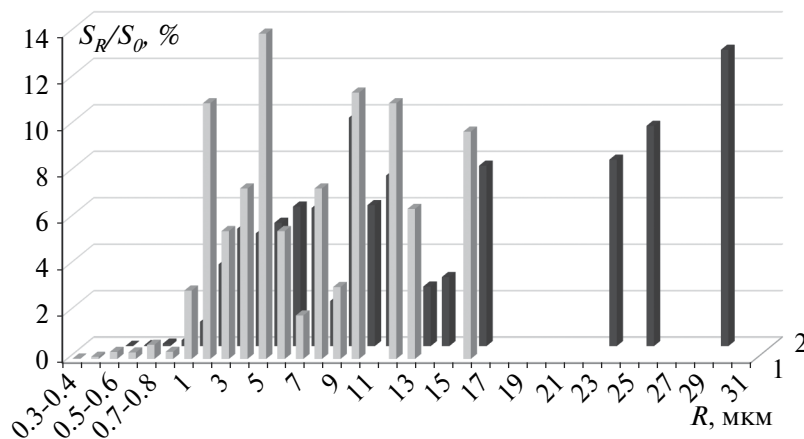


Рис. 4. Доля частиц ионообменной смолы с разным радиусом S_R от общей площади проводящей фазы S_0 на поверхности (1) и в срезе (2) катионообменной мембраны МК-40 с размером частиц ионообменника 56–71 мкм.

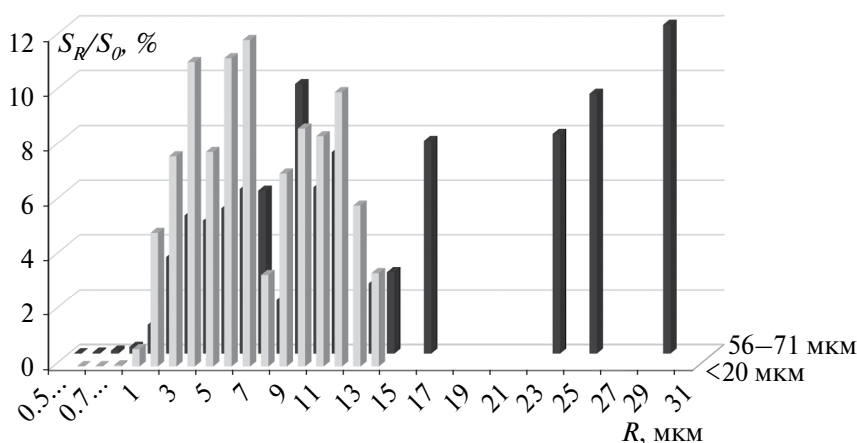


Рис. 5. Доля частиц ионообменной смолы с разным радиусом S_R от общей площади проводящей фазы S_0 в срезе образцов мембран МК-40 с разным размером частиц ионообменника.

размером частиц ионообменника представлены на рис. 2 и 3. Визуализация поверхности разных мембран показала, что размеры частиц ионообменной смолы находятся практически в одном диапазоне.

Сравнение РЭМ-изображений поверхности и поперечного сечения исходно-набухших образцов мембран выявило разницу в содержании и размерах частиц ионообменной смолы как для катионообменных, так и анионообменных мембран. Установлено увеличение доли проводящей фазы на срезе по сравнению с поверхностью катионообменной мембраны в 2 раза. Этот факт связан с выдавливанием пластичного полиэтилена из объема на поверхность в процессе изготовления мембран, приводящим к капсулированию частиц смолы. На рис. 4 показаны гистограммы распределения доли частиц ионообменной смолы разного радиуса от общей площади проводящей фазы на поверхности и в срезе мембраны с размером частиц 56–71 мкм. Установлено, что частицы с радиусом от 16 до 31 мкм отсутствуют на поверхности, но их доля

составляет 40% от общей площади фазы ионообменника в поперечном сечении мембраны.

Сравнение гистограмм распределения доли частиц ионообменной смолы разного радиуса от общей площади проводящей фазы в поперечном сечении исходно-набухших мембран с минимальным и максимальным размером ионообменников (рис. 5) выявило довольно значительную разницу структурных характеристик среза образцов.

Наличие мелких частиц в образцах мембраны с размером частиц 56–71 мкм связано, по-видимому, со слипанием их в более крупные агломераты на этапе измельчения и прохождением через сита в таком виде. При нагревании смеси полиэтилена и смолы в процессе вальцевания заготовки и дальнейшем прессовании мембраны агломераты “распадаются”, что отражается в появлении на микрофотографиях поверхности и среза мембран частиц ионообменника мелкого размера.

Таблица 2. Основные физико-химические характеристики мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы

№	Размер частиц ионообменной смолы, мкм	Массовая доля ионообменной смолы, %	Q , ммоль/ г _{наб.}	ρ , г/см ³	W , %	n_m , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
Катионообменные мембраны МК-40						
1	56–71	65	1.35	1.160	35	14.3
2	40–56		1.38	1.167	33	13.3
3	32–40		1.37	1.156	34	13.9
4	20–32		1.36	1.159	34	14.0
5	<20		1.36	1.171	37	15.1
Анионообменные мембраны МА-41						
6	56–71	60	0.58	1.038	24	23.1
7	40–56		0.55	1.036	27	27.0
8	32–40		0.58	1.029	29	27.3
9	20–32		0.61	1.033	31	28.3
10	<20		0.63	1.036	39	34.5

С уменьшением размера частиц ионообменной смолы установлен рост выхода их на поверхность мембран и увеличение количества макропор (табл. 1). Доля ионообменника на поверхности мембран МК-40 и МА-41 возрастает на 15 и 19%, макропористость — на 6 и 37% соответственно при уменьшении размера частиц ионообменника. При этом значение радиуса пор уменьшается на 22% для мембраны МК-40 и 18% для мембраны МА-41.

Для среза катионообменной мембраны с максимальным размером частиц ионообменной смолы выявлено увеличение макропористости в 4 раза и размера пор в 1.5 раза по сравнению с поверхностью.

Основные физико-химические характеристики мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы представлены в табл. 2. В исследованных образцах содержания ионита близко к таковому для промышленных мембран с полидисперсным распределением частиц ионообменника. Обменная емкость мембран (Q) практически не изменяется по мере уменьшения размера частиц ионообменника, что соответствует его одинаковому содержанию в образцах. Величина обменной емкости катионообменных мембран больше, чем анионообменных в 2.3 раза, что обусловлено более высокой обменной емкостью катионообменника КУ-2-8, входящего в состав мембран, по сравнению с анионообменником АВ-17-8. Влагосодержание (W) катионообменных мембран имеет близкие значения в интервале размеров частиц 20–71 мкм и возрастает, когда размер частиц составляет менее 20 мкм. Для анионообменных мембран по мере уменьшения размера частиц ионообменника

величина W увеличивается значительно. Аналогичная закономерность наблюдается для удельного влагосодержания (n_m), которое формально описывает число молекул воды, приходящееся на одну функциональную группу.

Полученные зависимости согласуются с изменениями величин поверхностной пористости мембран с учетом дефектов структуры, определенными на основе РЭМ-изображений. Как видно из табл. 1, содержание ионообменной смолы на поверхности катионообменной мембраны выше по сравнению с анионообменной, что коррелирует с ее большей массовой долей, введенной на стадии изготовления и согласуется с результатами [21].

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕМБРАН

Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных мембран в растворах хлорида натрия представлены на рис. 6. Установлено, что электропроводность образцов катионообменных мембран (рис. 6а) в целом выше, чем анионообменных (рис. 6б). Электропроводность мембран растет по мере уменьшения размера частиц смолы, что обусловлено возрастанием влагосодержания образцов. Однако значимо различаются удельные электропроводности катионообменных мембран МК-40 с размером частиц ионообменной смолы 56–71 мкм и <20 мкм. Кривые для образцов мембран с размером частиц в диапазонах 40–56, 32–40 и 20–32 мкм совпадают в пределах

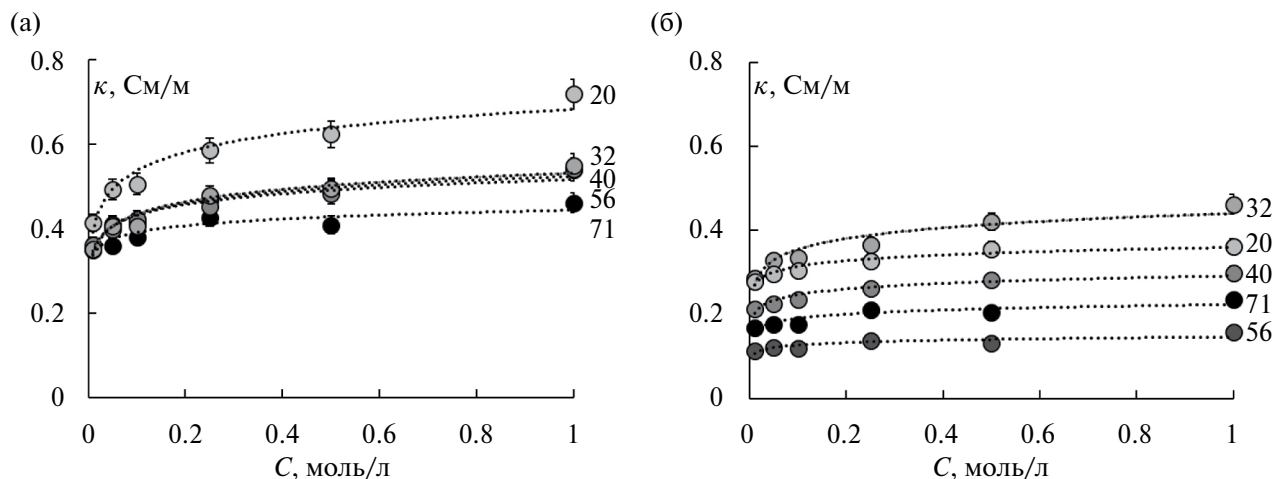


Рис. 6. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МК-40 (а) и МА-41 (б) в растворах хлорида натрия. Числа у кривых соответствуют наибольшему размеру частиц в фракции.

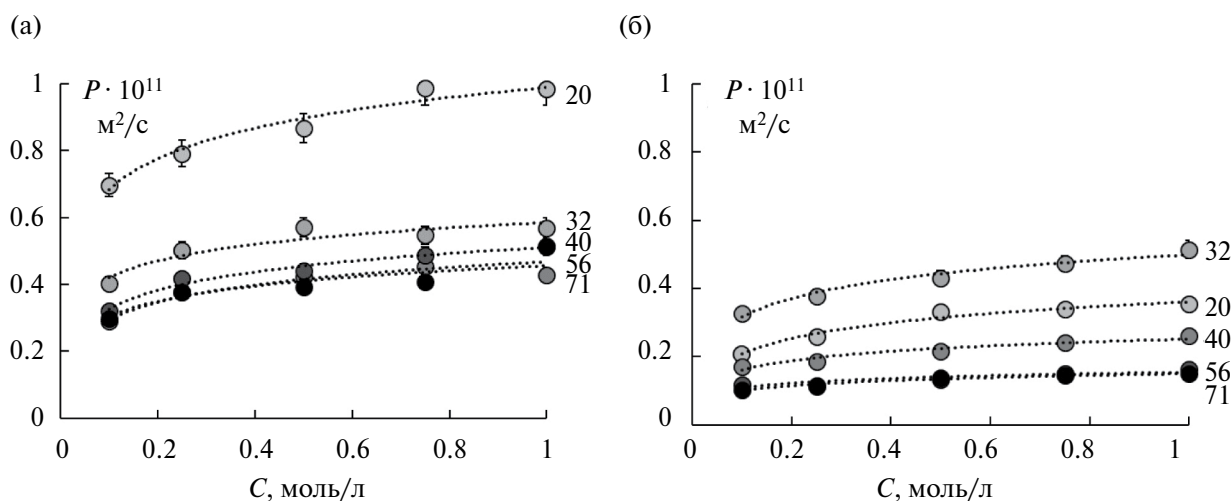


Рис. 7. Концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран МК-40 (а) и МА-41 (б) в растворах хлорида натрия. Числа у кривых соответствуют наибольшему размеру частиц в фракции.

погрешности определения. Найдено, что дисперсность частиц ионообменной смолы больше оказывает влияние на проводимость образцов анионообменных мембран. Причиной различного поведения катионо- и анионообменных мембран может быть различное содержание в них фиксированных групп (Q), что приводит к более существенному влиянию фазы внутреннего раствора на проводимость образцов.

ДИФфуЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ОБРАЗЦОВ МЕМБРАН

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран в растворах хлорида натрия. Анализ полученных зависимостей

показывает, что для диффузионной проницаемости мембран наблюдаются аналогичные их удельной электропроводности закономерности. Диффузионная проницаемость катионообменных мембран выше, чем у образцов анионообменных вследствие больших влагосодержания и пористости (табл. 1 и 2). С уменьшением размера частиц ионообменной смолы влагосодержание и диффузионная проницаемость мембран растут. Данный эффект более выражен для образцов анионообменных мембран. Исключением из данной зависимости является максимальная во всем диапазоне концентраций величина диффузионной проницаемости анионообменной мембраны МА-41 с размером частиц ионообменника 20–32 мкм. Кроме этого, изменение размеров частиц смолы от 71 до 40 мкм не приводит к значительному изменению диффузионной

Таблица 3. Транспортно-структурные параметры гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 с разной дисперсностью частиц ионообменной смолы, рассчитанные по микрогетерогенной модели

№	Размер частиц, мкм	κ_{iso} , См/м	$G \cdot 10^{16}$, м ⁵ моль ⁻¹ с ⁻¹	f_1	α
Катионообменные мембраны МК-40					
1	56–71	0.39	2.69	0.94	0.44
2	40–56	0.38	1.94	0.90	0.37
3	32–40	0.39	1.57	0.91	0.38
4	20–32	0.39	1.18	0.89	0.38
5	<20	0.47	1.69	0.87	0.38
Анионообменные мембраны МА-41					
6	56–71	0.15	0.19	0.90	0.30
7	40–56	0.10	0.13	0.91	0.33
8	32–40	0.20	0.45	0.89	0.32
9	20–32	0.29	1.16	0.87	0.32
10	<20	0.26	1.85	0.90	0.34

Таблица 4. Транспортно-структурные параметры мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы, рассчитанные по расширенной трехпроводной модели

№	Размер частиц, мкм	a	b	c	d	e
Катионообменные мембраны МК-40						
1	56–71	0.055	0.94	0.0088	0.38	0.62
2	40–56	0.19	0.80	0.011	0.50	0.50
3	32–40	0.14	0.85	0.0084	0.48	0.52
4	20–32	0.19	0.80	0.011	0.50	0.50
5	<20	0.21	0.77	0.014	0.50	0.50
Анионообменные мембраны МА-41						
6	56–71	0.13	0.86	0.0065	0.49	0.51
7	40–56	0.16	0.84	0.0038	0.53	0.47
8	32–40	0.12	0.87	0.0071	0.48	0.52
9	20–32	0.16	0.83	0.013	0.48	0.52
10	<20	0.19	0.80	0.0073	0.52	0.48

проницаемости как для катионо-, так и анионообменных мембран. Измеренные величины проницаемости для этих образцов совпадают в пределах погрешности определения.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОЦЕНКИ ТРАНСПОРТНО-СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МЕМБРАН

Транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели, рассчитанные на основании экспериментальных зависимостей удельной

электропроводности (рис. 6) и диффузионной проницаемости (рис. 7) приведены в табл. 3. Установлено, что изменение размеров частиц катионообменника в мембранах МК-40 приводит к изменению величин модельных параметров. Объемная доля гелевой фазы (параметр f_1) снижается с уменьшением размера частиц катионообменника на 8%. При этом величина параметра f_2 , характеризующего объемную долю фазы межгелевого раствора, возрастает более, чем в 2 раза. Значения параметра

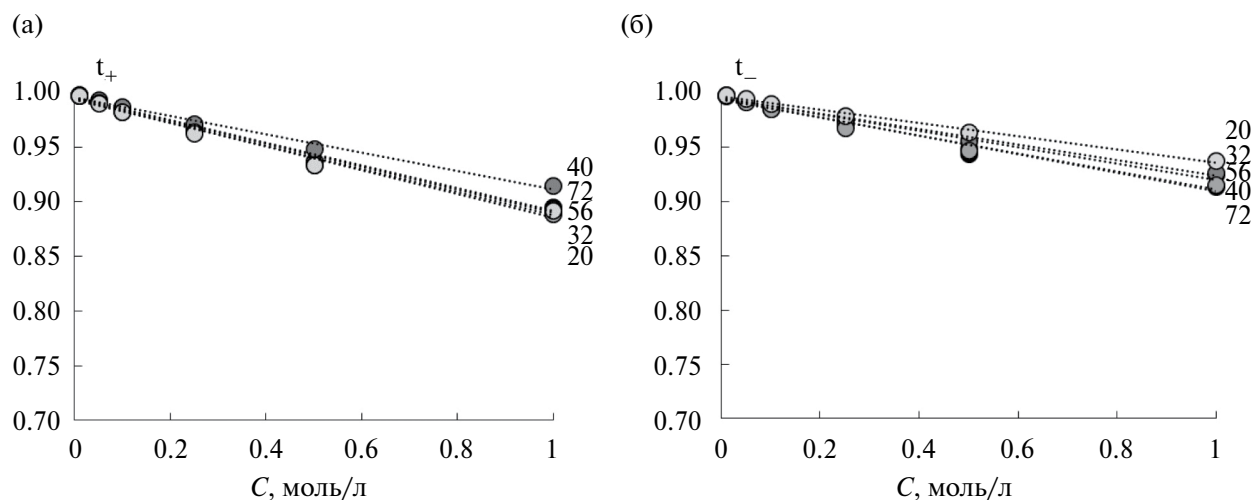


Рис. 8. Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в катионо- (а) и анионообменных (б) мембранах с различным размером частиц ионообменной смолы.

α , характеризующего расположение фаз геля и внутреннего раствора, изменяется на 15%.

Анализ величин проводимости гелевой фазы мембраны (κ_{iso}) показал, что с уменьшением размера частиц ионообменника в образцах анионообменных мембран МА-41 наблюдается увеличение проводимости фазы геля. Вероятной причиной является увеличением гидратной емкости гелевой фазы по мере уменьшения частиц ионообменника, несмотря на возрастание доли межгелевого раствора. Это приводит к увеличению подвижности противоионов в геле, на которую также может влиять возрастание доступности ионообменных групп для транспорта. По этой же причине увеличивается и параметр G , характеризующий транспорт коионов в гелевой фазе. Для катионообменных мембран указанные эффекты проявляются только в случае образца с размером частиц менее 20 мкм.

Результаты расчета транспортно-структурных параметров расширенной трехпроводной модели по концентрационным зависимостям удельной электропроводности представлены в табл. 4. В целом для обеих серий мембран наблюдаются общие закономерности в изменении путей протекания тока при варьировании размера частиц ионообменника. При уменьшении размера частиц ионообменника установлено уменьшение вклада переноса по каналу геля (параметр b) и возрастание переноса тока по смешанному каналу (параметр a) и каналу раствора (параметр c).

Результаты независимых исследований методом РЭМ поверхности и среза мембран согласуются с изменением модельных параметров и подтверждают корреляцию между проводящими свойствами и структурными изменениями в мембранах МК-40 и МА-41 при варьировании размера частиц ионообменника в них.

Полученные значения параметра c были использованы для расчета чисел переноса противоионов через мембраны по формуле (4). Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в исследованных мембранах представлены на рис. 8. Показано, что, несмотря на структурную реорганизацию, образцы всех мембран сохраняют высокие значения селективности в растворах хлорида натрия с концентрацией до 1 М.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены структурные, физико-химические и транспортные характеристики экспериментальных гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-41 с различной дисперсностью частиц ионообменной смолы. Исследования структурных характеристик показали, что мембраны имеют ярко выраженную анизотропную морфологию поверхности и среза, которая обусловлена эффектом капсулирования на поверхности частиц ионообменной смолы полиэтиленом в процессе производства. Для катионообменной мембраны с максимальным размером частиц ионообменника крупные частицы смолы радиусом более 16 мкм обнаружены только на срезе и составляют более 40% от общей площади фазы ионообменника. Внутренняя фаза мембраны также характеризуется большей макропористостью и размером пор. На поверхности по сравнению с внутренней фазой установлено уменьшение макропористости в 4 раза и средневзвешенного размера пор в 1.5 раза. При уменьшении размеров частиц катионообменной смолы до <20 мкм обнаружено возрастание поверхностной макропористости на 6–10%.

Обменная емкость образцов экспериментальных мембран практически не изменяется по мере изменения размера частиц ионообменника. При

этом установлено, что обменная емкость катионообменных мембран превышает соответствующие величины анионообменных более чем в 2 раза. Влагосодержание анионообменных мембран увеличивается по мере уменьшения размера частиц ионообменника и возрастания макропористости. Влагосодержание катионообменных мембран значительно больше лишь для образца с размером частиц смолы менее 20 мкм.

Анализ концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран в растворах хлорида натрия показал, что уменьшение размера частиц смолы в составе катионообменных мембран МК-40 в диапазоне от 71 до 20 мкм не вызывает значимого изменения транспортных характеристик. Дальнейшее снижение размера частиц до <20 мкм приводит к росту величин удельной электропроводности на 30% и диффузионной проницаемости более чем в два раза. Для анионообменных мембран МА-41 наблюдается более значительный рост транспортных характеристик. Величины удельной электропроводности и диффузионной проницаемости при уменьшении размера частиц анионообменника от 71 до 20 мкм увеличиваются в 2 и 3.5 раза в 1 М растворе хлорида натрия, соответственно.

На основании концентрационных зависимостей транспортных характеристик экспериментальных мембран рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей. Анализ значений модельных параметров показал, что при уменьшении размера частиц ионообменной смолы наблюдается возрастание проводимости гелевой фазы мембраны, а также происходит перераспределение путей переноса тока в мембране. Установлено, что реорганизация путей переноса тока приводит к увеличению вклада переноса по каналу внутреннего равновесного раствора, что согласуется с возрастанием их влагосодержания и макропористости. Следует также отметить, что установленные изменения транспортно-структурных параметров катионообменных и анионообменных мембран не приводят к существенному изменению селективности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akberova E.M., Vasil'eva V.I. // *Electrochemistry Communications*. 2020. V. 111. №. 106659.
2. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V. 257. P. 127–134.
3. Balster J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 2152–2165.
4. Davidson S.M., Wessling M., Mani A. // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. № 22505.
5. Choi J.H., Kim S.H., Moon S.H. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001. V. 241. P. 120–126.
6. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Khodabakhshi A.R. // *Journal of Membrane Science*. 2010. V. 351. P. 178–188.
7. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Heidari A.R., Moghadassi A.R. // *Desalination*. 2011. V. 279. P. 306–314.
8. Hosseini S.M., Madaeni S.S., Heidari A.R., Khodabakhshi A.R. // *Desalination*. 2012. V. 285. P. 253–262.
9. Mofrad A.E., Moheb A., Masigol M., Sadeghi M., Radmanesh F. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. V. 532. P. 546–556.
10. Wang B., Wang M., Wang K., Jia Yu. // *Desalination*. 2016. V. 384. P. 43–51.
11. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 3. С. 257–261.
12. Vyas P.V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R. // *Reactive & Functional Polymers*. 2000. V. 44. P. 101–110.
13. Vyas P.V., Shah B.G., Trivedi G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R. // *Journal of Membrane Science*. 2001. V. 187. P. 39–46.
14. Berezina N.P., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 209. P. 509–518.
15. Karpenko, L.V., Demina, O.A., Dvorkina, G.A., Parshikov, S.B., Larchet, C., Auclair B., Berezina N.P. // *Russ. J. Electrochem.* 2001. V. 37. P. 287–293.
16. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. V. 79. P. 181–198.
17. Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2014. Т. 4. № 2. С. 83–94.
18. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Advances in Colloid and Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3–28.
19. Руд С., Дж. Б. // *Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии*. М.: Техносфера, 2008. 232 с.

20. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В., Черных Е.И., Сирота Е.А., Агапов Б.Л. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 27–34.
21. Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z. // Journal of Membrane Science. 2018. V. 559. P. 127–137.

Transport and Structural Characteristics of Heterogeneous Ion-Exchange Membranes with Varied Dispersity of the Ion Exchanger

V. I. Vasil'eva¹, E. E. Meshcheryakova², O. I. Chernyshova²,
M. A. Brovkina², I. V. Falina^{2, *}, E. M. Akberova¹, S. V. Dobryden¹

¹*Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, Voronezh, 394018 Russia*

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

*e-mail: falina@chem.kubsu.ru

The structural and transport (conductivity and diffusion permeability) properties of cation- and anion-exchange membranes with different dispersity of ion-exchange resin particles have been studied. Experimental cation-exchange MK-40 and anion-exchange MA-41 membranes with varying particle sizes of ion exchange resin from <20 μm to <71 μm are manufactured at LLC IE Shchekinoazot (Russia). A comparative analysis of the structural characteristics of membranes using SEM reveals the anisotropy in the properties of the surface and section. The internal phase of the membrane is characterized by large values of the fraction and size of the ion exchanger and macroporosity. A comparison of the concentration dependences of the specific conductivity and diffusion permeability of experimental membranes is performed. Analysis of the values of model transport and structural parameters shows that with a decrease in the size of ion exchanger particles, an increase in the conductivity of the gel phase is observed from 0.39 to 0.47 S/m and from 0.15 to 0.26 S/m for cation- and anion-exchange membranes, as well as a redistribution of current transfer paths in the membrane. An increase in the contribution of transfer through the channel of the internal equilibrium solution is revealed, while the transfer numbers of counterions changes slightly. Information about changes in the structure of transport channels in membranes with different sizes of ion exchanger particles, obtained based on the analysis of model parameters, is consistent with the data of independent studies of the morphology of their surface and section using the SEM method.

Keywords: ion-exchange membrane, particle size of ion exchanger, structure, conductivity, diffusion permeability, transport-structural parameters