

УДК 544.6

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕМБРАНЫ МА-41 НА ЕЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2014 Е. В. Княгиничева¹, Е. Д. Белашова^{1,2}, В. В. Сарапулова¹, Н. Д. Письменская¹

¹Институт мембран, Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149,
350040 Краснодар, Россия

²Европейский институт мембран, CNRS-ENSCM-UMH, CC047, Place E. Bataillon,
34095 Монпелье Cdx5, Франция
e-mail: knyaginicheva_e@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

Аннотация. Проанализированы вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы, спектры электрохимического импеданса гетерогенных анионообменных мембран МА-41 и МА-41П₁, а также разности рН раствора на выходе и входе каналов обессоливания, образованных этими мембранами и катионообменной мембраной МК-40. Показано, что увеличение доли проводящей поверхности и размеров её шероховатости может существенно увеличить предельный и сверхпредельный перенос ионов соли. Причиной этого увеличения являются ослабление генерации H^+ , OH^- ионов и более интенсивное развитие электроконвекции.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, морфология поверхности, электроконвекция.

ВВЕДЕНИЕ

Обессоливание, разделение и концентрирование растворов методом электродиализа имеет важную роль в вопросах «зеленой» химии. При одновременном использовании нескольких мембранных процессов метод электродиализа позволяет получить малоотходные промышленные технологии [1].

В сверхпредельных токовых режимах важную роль в интенсификации электродиализного обессоливания растворов играют свойства поверхности мембраны, которые определяют способность этой мембраны к генерации H^+ , OH^- ионов и к развитию электроконвекции. Последняя может способствовать росту сверхпредельного массопереноса по ионам соли и снижению энергозатрат при электродиализном обессоливании растворов. В ряде работ показано [2, 3], что гомогенизация поверхности мембран с одной стороны может способствовать ослаблению концентрационной поляризации [3], с другой стороны вызывает укрупнение электроконвективных вихрей [4]. Поэтому вопрос об оптимальной морфологии поверхности гетерогенных мембран пока остаётся открытым [2, 5, 6]. Данная работа направлена на углубление знаний о влиянии морфологии поверхности гетерогенных мембран

на развитие сопряженных эффектов концентрационной поляризации.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются серийно выпускаемая гетерогенная мембрана МА-41 и экспериментальная изопористая мембрана МА-41П₁, производства ОАО «Щекиноазот», Россия. Эти мембраны состоят из анионообменной смолы — сополимера стирола и дивинилбензола, который содержит четвертичные амины в качестве фиксированных групп. Инертным связующим является полиэтилен низкого давления. Мембраны армированы капроновой сеткой [7].

Электрохимические характеристики исследуемых мембран получены с помощью электрохимического комплекса Autolab-100 с приставкой FRA2 по методике, подробно описанной в [8, 9]. Особенностью используемой проточной электрохимической ячейки являются специальные гребнеобразные устройства ввода и вывода раствора. Они обеспечивают ламинарный гидродинамический режим в межмембранном пространстве. Массоперенос в канале обессоливания такой ячейки хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [10]. Эта модель позволяет рассчитывать значения

предельного тока, который может быть достигнут в исследуемой мембранной системе в отсутствие сопряженных эффектов концентрационной поляризации:

$$i_{\text{lim}} = \frac{1.47 * F * c * D^{2/3} * V^{1/3}}{L^{1/3} * h^{1/3} * (T_i - t_i)}, \quad (1)$$

где F — постоянная Фарадея, D и c — коэффициент диффузии и концентрация электролита (NaCl) на входе в ячейку; h — межмембранное расстояние; L — длина пути обессоливания; T_i и t_i — числа переноса противоиона в мембране и растворе; V — средняя линейная скорость протока раствора. Проточные камеры ячейки не содержат наполнителя; поляризуемая электрическим током площадь исследуемой мембраны $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$; $h = 6.3 \text{ мм}$; $V = 0.4 \text{ см/с}$.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран определены разностным методом с использованием ячейки-«пинцета» [11, 12] и измерителя иммитанса МОТЕСН МТ4080А при частоте переменного тока 1 кГц. Для определения структурных характеристик мембран эти данные обрабатывали с применением микрогетерогенной модели [13].

Микрофотографии поверхности набухших в 0.02 М растворе NaCl мембран получены с использованием оптического микроскопа Zeiss Imager.Z1, (программное обеспечение Axio и объектив 63 × 1.4 oil DIC1). Непосредственно перед изучением поверхности образец мембраны (0.5 × 0.5 мм²) вынимали из равновесного раствора. Избыток влаги удаляли фильтровальной бумагой и помещали образец на предметное стекло. Сверху наносили каплю иммерсионного масла. Объектив микроскопа находился в прямом контакте с маслом, что способствовало повышению контрастности изображения и предотвращало испарение воды из мембраны во время исследования её поверхности.

Поверхность сухих образцов была визуализирована с применением 2D и 3D электронной сканирующей микроскопии на приборе Jeol 7500 F. Полученные изображения были обработаны с использованием графического редактора Adobe Photoshop CS6 и использованы для определения доли проводящей поверхности сухой мембраны. Доли проводящей поверхности набухших мембран находили по методике, описанной в [14, 15] с использованием данных об увеличении линейных размеров сухих исследуемых образцов в процессе набухания.

Контактные углы смачивания поверхности мембран измерены методом покоящейся капли. Методика измерений [16] отличается тем, что каплю 0.02 М раствора NaCl объемом 0.7 мкл нанесли на набухшую, предварительно уравновешенную с этим раствором мембрану. Перед нанесением капли мембрану помещали в закрытый оптически прозрачный бокс на фильтровальную бумагу, пропитанную тем же 0.02 М раствором NaCl. Форму капли фиксировали цифровой фотокамерой. Размеры капли определяли из фотографий, используя не менее трех изображений, полученных через 20 с после ее нанесения на поверхность мембраны. Эксперимент повторяли не менее 10 раз, нанося каплю на различные участки поверхности. Полученное изображение обрабатывали с использованием компьютерной программы ImageJ для повышения контрастности основания и контуров капли; определяли среднее значение контактных углов, найденных методом касательных. Такая методика позволяет регистрировать форму капель в условиях, близких к термодинамическому равновесию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики поверхности и объёма мембран

На рис. 1 и 2 представлены изображения поверхности мембран МА-41 и МА-41П1. Из их анализа следует, что как в сухом, так и в набухшем состоянии количество ионообменной смолы на поверхности мембраны МА-41П1 выше, чем на поверхности, серийно выпускаемой МА-41 (рис. 1). 3D изображения указывают на увеличение средних линейных размеров шероховатостей поверхности мембраны МА-41П1 (15±5 мкм), по сравнению с мембраной МА-41 (5±3 мкм). Доля проводящей поверхности экспериментальных мембран МА-41П1, найденная с использованием изображений поверхности, в 1.4 раза выше, чем у серийно выпускаемых мембран МА-41 (табл.).

Таблица. 1 Характеристики поверхности и объёма исследованных мембран

Мембрана	Доля проводящей поверхности, %	Углы смачивания	f_2	* Обменная ёмкость, мг-экв/мл
МА-41	18±2	50±3	0.18±0.2	1.25±0.05
МА-41П1	25±3	48±3	0.26±0.3	0.92±0.05

* Обменная ёмкость приведена для набухших мембран в СГ-форме

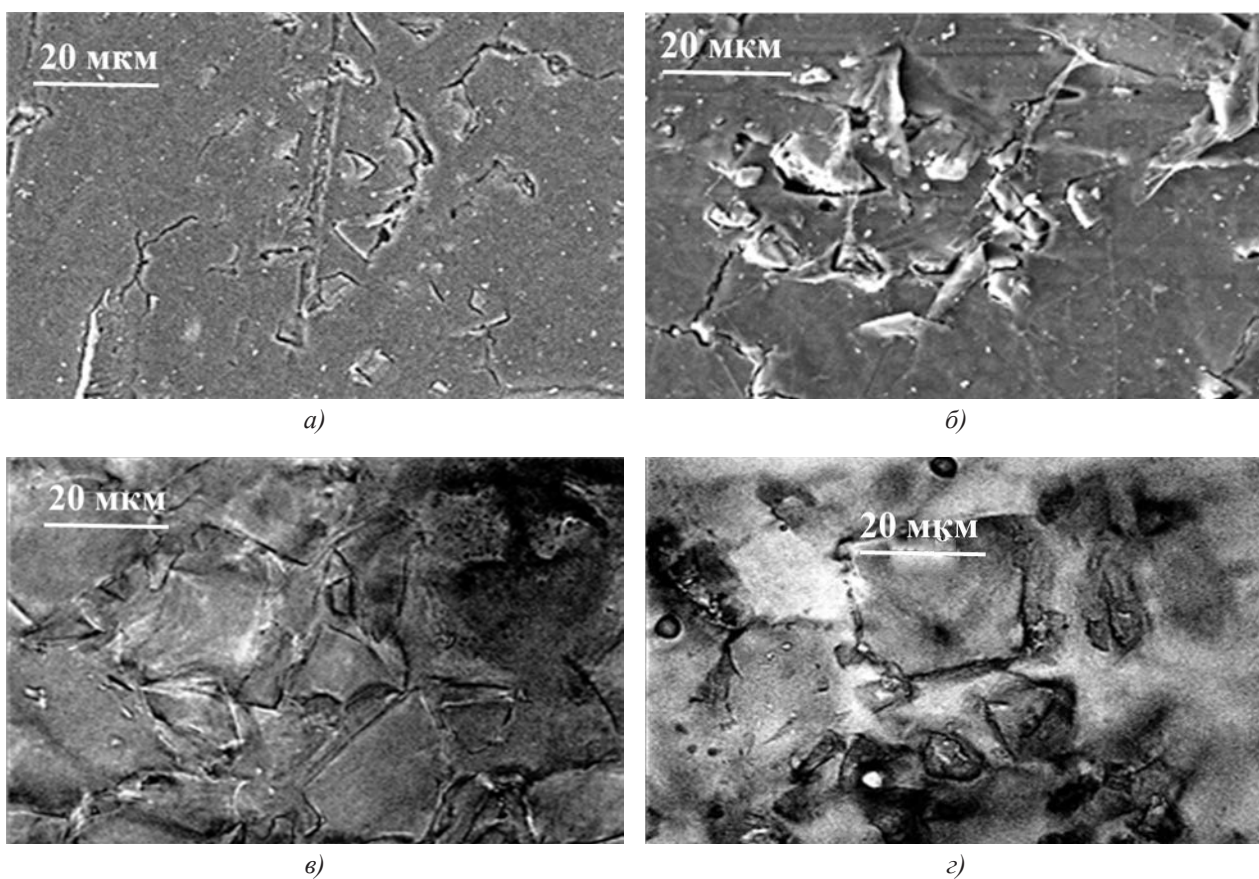


Рис. 1. Изображения поверхности мембран МА-41 (а, в) и МА-41П1 (б, г) в сухом (а, б) и набухом состоянии (в, г)

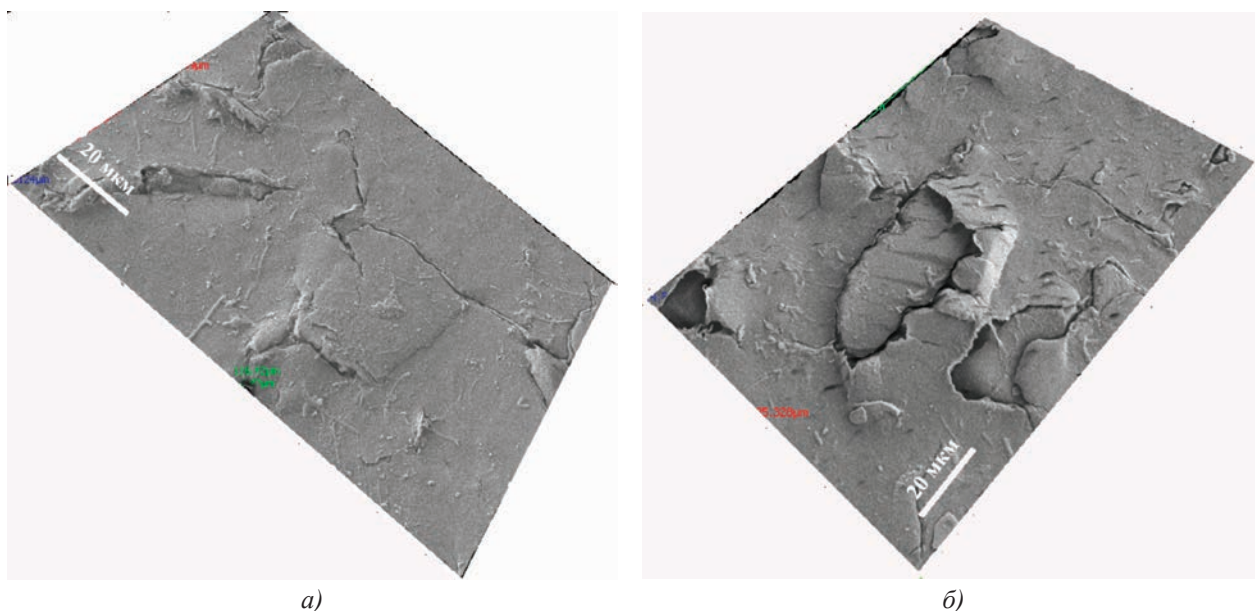


Рис. 2. 3D изображения поверхности мембран МА-41 (а) и МА-41П1 (б) в сухом состоянии

Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследованных анионообменных мембран в растворах NaCl представлены на рис. 3.

Найденные из этих зависимостей значения объёмной доли межгелевой фазы f_2 указаны в табл. 1. Эта фаза включает в себя электронейтральный раствор, заполняющий макроскопические дефекты

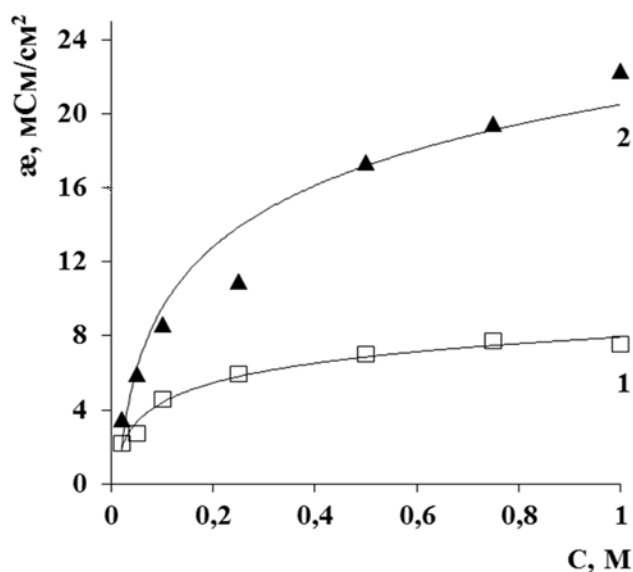


Рис. 3 Концентрационные зависимости электропроводности мембран МА-41 (1) и МА-41П1 (2) в растворе NaCl

структуры (макропоры, каверны, трещины), а также внутренние части мезопор [13]. Поэтому увеличение значения f_2 свидетельствует о том, что мембрана МА-41П1 является более пористой, чем мембрана МА-41. Эта пористость обуславливает более сильное изменение объёма экспериментальной мембраны в процессе набухания. В результате её обменная ёмкость в расчёте на единицу объёма набухшей мембраны оказывается на 26 % меньше по сравнению с серийно выпускаемой мембраной.

Увеличение доли гидрофильной составляющей поверхности приводит к росту контактных углов смачивания мембраны МА-41П1 по сравнению с мембраной МА-41. Эти данные находятся в хорошем согласии с результатами, приведёнными в работах [16].

Сравнение электрохимических характеристик мембран

На рис. 4—6 представлены электрохимические характеристики исследованных мембран.

Форма начального участка хронопотенциограммы (ХП) мембраны МА-41П1 близка к классической (рис. 4): в первые несколько секунд после включения тока скачок потенциала остаётся практически неизменным; затем наблюдается его быстрый рост. В случае мембраны МА-41 участок кривой, на которой скачок потенциала почти параллелен оси абсцисс, практически отсутствует. Нарастание потенциала начинается почти сразу после включения тока. Вместе с тем, значения переходных времён, найденные по максимуму

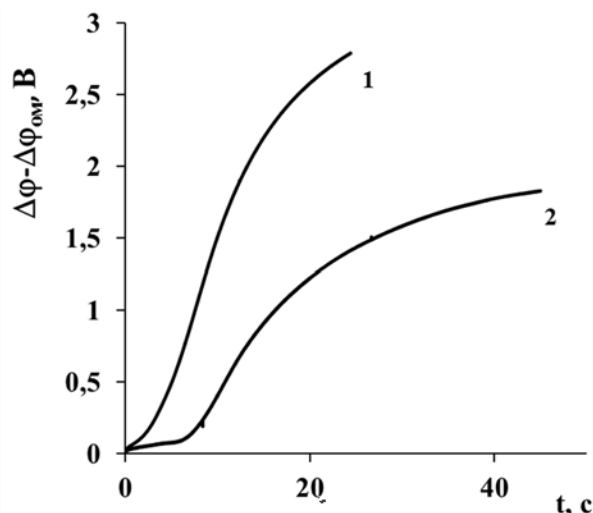


Рис. 4 Начальные участки хронопотенциограмм мембран МА-41 (1) и МА-41П1 (2), из которых вычтен омический участок. Плотность тока равна 5 мА/см² ($i/i_{lim}=1.1$)

производной участка быстрого нарастания потенциала, для обеих мембран близки. Они равны соответственно 9.2 с (МА-41) и 10.7 с (МА-41П1).

Проведённые ранее исследования [8] позволяют предположить, что отличия в поведении этих мембран с одинаковой природой ионогенных групп обусловлены различным распределением линий тока вблизи межфазной границы. Возле более гомогенной поверхности мембраны МА-41П1 линии тока распределены равномернее, и большая их часть направлена перпендикулярно поверхности. У проводящих участков более гетерогенной поверхности мембраны МА-41 эти линии сгущаются, в результате средняя плотность тока через проводящие участки увеличивается и, как следствие, предельное состояние на этих участках достигается при меньшей средней плотности тока на мембране. Как следствие, при наложении постоянного тока скачок потенциала на мембране с меньшей долей проводящей поверхности растёт быстрее со временем и достигает более высоких стационарных значений, чем на мембране с более высокой долей проводящей поверхности. Уменьшение приповерхностной концентрации противоионов у проводящих участков частично компенсируется тангенциальной диффузией электролита из раствора, прилегающего к непроводящим участкам.

Снижение концентрационной поляризации на поверхности мембраны МА-41П1 должно уменьшить напряжённость электрического поля, а её ослабление должно привести к снижению скорости генерации H^+ , OH^- ионов [17].

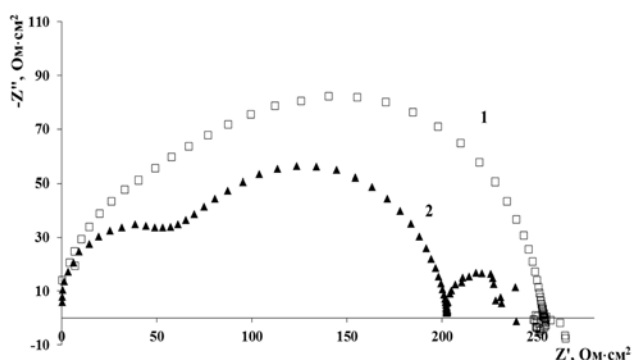
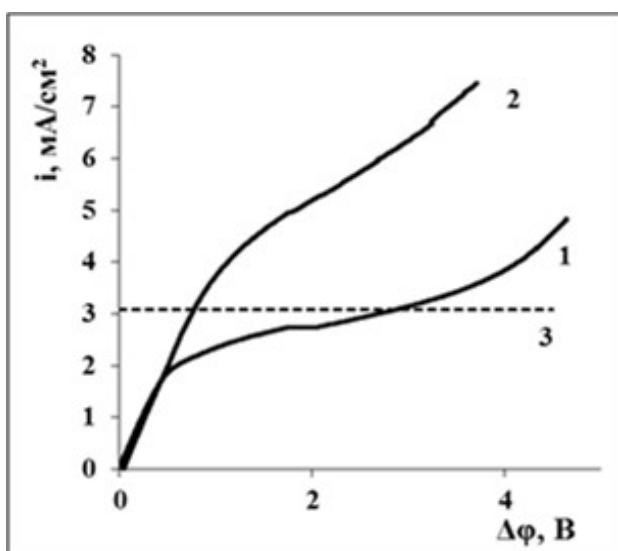


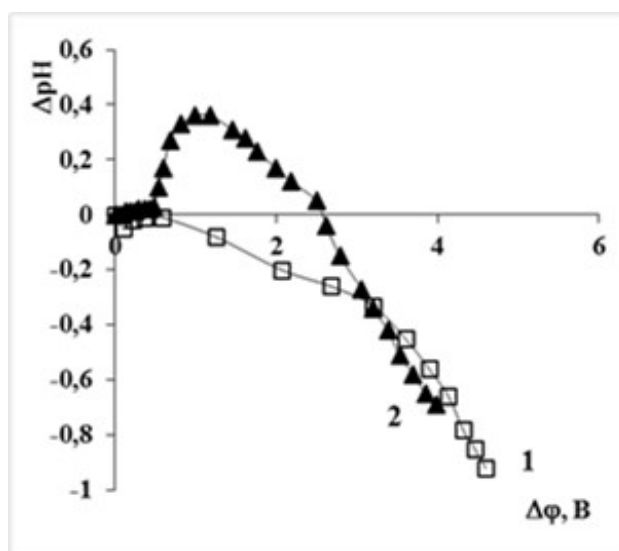
Рис. 5. Частотные спектры электрохимического импеданса мембран МА-41 (1) и МА-41П1 (2), измеренные при плотности тока 5 mA/cm^2 ($i/i_{\text{lim}}=1.1$)

Наиболее чувствительным методом для определения интенсивности генерации H^+ , OH^- ионов является импедансная спектроскопия. При наличии

этой реакции у поверхности мембраны на спектрах появляется импеданс Гершера. В случае мембраны МА-41 этот импеданс является более развитым, чем для мембраны МА-41П1 (рис. 5). Подтверждением ослабления генерации H^+ , OH^- ионов у поверхности мембраны МА-41П1 являются результаты измерения разности рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного этой мембраной и катионообменной мембраной МК-40 (рис. 6б). Действительно, при скачках потенциала от 0.8 В до 2.6 В рН на выходе из этого канала является более щелочным (рис. 6б, кривая 2), чем в случае канала, образованного мембранами МА-41 и МК-40 (рис. 6б, кривая 1), на выходе из которого раствор подкисляется. Причиной положительной разности рН на выходе и входе канала обессоливания МА-41П1/МК-40 является более интенсивная генерация H^+ , OH^- ионов у поверхности катиообменной мембраны.



а)



б)

Рис. 6 Вольтамперные характеристики мембран (а) и разность рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного мембранами МК-40 и МА-41 (1) или МА-41П1 (2) (б). Пунктирная линия — предельный ток (3), рассчитанный по уравнению (1)

Протоны переносятся по механизму Гротхуса и не увлекают в движение объём воды, в отличие от противоионов соли, которые переносятся по гидродинамическому механизму [18]. Поэтому высокая локальная концентрация продуктов диссоциации воды у поверхности мембран может препятствовать развитию электроконвекции. Напротив, ослабление генерации H^+ , OH^- ионов способствует формированию микроконвективных течений. Действительно, на вольтамперной характеристике мембраны МА-41П1 наблюдается рост

предельного и сверхпредельного тока по сравнению с мембраной МА-41 (рис. 6а), а длина участка наклонного плато сокращается. Перечисленные факты свидетельствуют об интенсификации электроконвекции на мембране с большей долей проводящей поверхности. Следует заметить, что более значительное развитие электроконвекции характерно для мембраны МА-41П1 не смотря на некоторое снижение степени гидрофобности её поверхности по сравнению с мембраной МА-41 (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что увеличение доли проводящей поверхности мембраны МА-41П1 в 1.4 раза приводит к более чем двукратному росту предельного и сверхпредельного тока по сравнению с исходной мембраной МА-41. Причиной являются ослабление генерации H^+ , OH^- ионов и более развитая электроконвекция у поверхности экспериментальной мембраны. Полученные данные открывают пути для улучшения массообменных характеристик серийно выпускаемых мембран путём незначительных изменений в технологии их производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 14—19—00401

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Macedonio F., Drioli E.* // Membrane Water Treatment. 2010. V. 1. № 1. P. 241.
2. *Бугаков В. В., Заболоцкий В. И., Шарафан М. В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. С. 870.
3. *Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 285. P. 247.
4. *Колганов В. И., Акберова Э. М., Жильцова А. В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 443—448.
5. *Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O.* // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. P. 17.
6. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238.
7. Гетерогенные ионообменные мембраны. URL: <http://n-azot.ru/product.php?product=27&lang=RU>. Дата обращения: 06.02.2012.
8. *Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 27. P. 13458.
9. *Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И. и др.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 325. [Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Belova E. I., et al. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. Iss. 3. P. 307.]
10. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах М.: Наука, 1996. 390 с.
11. *Belaid N. N., Damtak L., Ngom B., et al.* // Eur. Polym. J. 1998. P. 564.
12. *Карпенко Л. В., Демина О. А., Дворкина Г. А. и др.* // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 3. С. 328. [Karpenko L. V., Demina O. A., Dvorkina G. A., et al. // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. Iss. 3. P. 287.]
13. *Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V.* // J. Memb. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
14. *Васильева В. И., Битюцкая Л. А., Зайченко Н. А. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 260.
15. *Васильева В. И., Кранина Н. А., Малыхин М. Д. и др.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 2. С. 51. [Vasil'eva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., et al. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2013. V. 7. № 1. P. 144.]
16. *Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 8. С. 1114. [Vasil'eva V. I., Pismenskaya N. D., Akberova E. M., et al. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. Iss. 8. P. 1293.]
17. *Умнов В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 871.
18. *Choi J. — H., Moon S. — H.* // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 265. P. 93.

Княгиничева Екатерина Владимировна — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: knyaginicheva_e@mail.ru

Белашова Екатерина Дмитриевна — аспирант, Кубанский государственный университет; Европейский институт мембран, CNRS-ENSCM-UMII-CC047, Франция; тел.: (861) 2199573, e-mail: katbelashva@rambler.ru

Сарапулова Вероника Владимировна — аспирант, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: vsarapulova@gmail.com

Письменская Наталья Дмитриевна — д. х. н., профессор, Кубанский государственный университет; тел.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru

Kniaginicheva Ekaterina V. — post graduate student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: knyaginicheva_e@mail.ru

Belashova Ekaterina D. — post graduate student, Kuban State University, European Membrane Institute, CNRS-ENSCM-UMII CC047, France; tel.: (861) 2199573, e-mail: katbelashva@rambler.ru

Sarapulova Veronika V. — post graduate student, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: vsarapulova@gmail.com

Pismenskaya Natalia D. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Kuban State University; tel.: (861) 2199573, e-mail: n_pismen@mail.ru