



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.6

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12564

### **Электропроводность и диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты**

**Назар Александрович Романюк<sup>✉</sup>, Михаил Владимирович Шарафан, Аслан Русланович Ачох, Денис Александрович Бондарев, Александр Николаевич Коржов, Елена Викторовна Куренная**

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия, romanyuknazar@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** В работе исследованы физико-механические и транспортные характеристики гетерогенных анионообменных мембран Ralex АМН Pes и МА-41, и гомогенной анионообменной мембраны АНТ в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты. Анализ данных показывает, что влагосодержание анионообменных мембран Ralex АМН Pes и МА-41 в форме янтарной кислоты в 2 раза меньше, чем в форме  $\text{Cl}^-$ , а для мембраны АНТ в 3.6 раз. Это связано с тем, что хлорид-анион более гидратирован и обладает большим эффективным радиусом по сравнению с сукцинат-анионами. Анализ данных, полученных в растворах хлорида натрия, в рамках микрогетерогенной модели показал, что доля межгелевых промежутков в гетерогенных электродиализных мембранах Ralex АМН Pes и МА-41, составляют 0.12 и 0.15 соответственно, в то время как доля межгеля в мембране АНТ в два раза меньше и составляет 0.06, что объясняет ее низкую диффузионную проницаемость. Параметр  $\alpha$  отражающий взаимное расположение проводящей и не проводящей фаз для всех мембран близок к 0.3, что свидетельствует о хаотичном расположении гелевой и межгелевой фаз. Установлено, что в растворах янтарной кислоты концентрационная зависимость удельной электропроводности анионообменных мембран имеет нетипичный ход по сравнению с зависимостью, измеренной в растворах сильных электролитов. Это связано с изменением рН и ионного состава внутри мембраны по сравнению с внешним рабочим раствором. Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран в растворе янтарной кислоты имеет убывающий характер. Такую зависимость можно объяснить смещением рН внутри гомогенной мембраны в более щелочную область при разбавлении внешнего раствора, при этом равновесие внутри мембраны смещается в сторону образования двухзарядной формы. При увеличении доли двухзарядных ионов в фазе мембраны происходит рост электростатических сил способных к притяжению ионов противоположного знака заряда, таким образом, происходит рост концентрации ко-ионов в фазе мембраны. Такой эффект приводит к увеличению скорости диффузионного переноса молекулы янтарной кислоты при уменьшении ее концентрации в рабочем растворе.

**Ключевые слова:** анионообменная мембрана, электропроводность, диффузионная проницаемость, слабый электролит.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке: проект Минобрнауки РФ № FZEN-2023-0006.

**Для цитирования:** Романюк Н.А., Шарафан М.В., Ачох А.Р., Бондарев Д.А., Коржов А.Н., Куренная Е.В. Электропроводность и диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 847-857. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12564>

Original article

### **Electrical conductivity and diffusion permeability of anion exchange membranes in solutions of sodium chloride and succinic acid**

**Nazar A. Romanyuk<sup>✉</sup>, Mikhail V. Sharafan, Aslan R. Achoh,**



**Denis A. Bondarev, Alexander N. Korzhov, Elena V. Kurennaya**

Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation, romanyuknazar@mail.ru<sup>✉</sup>

**Abstract.** The physico-mechanical and transport characteristics of heterogeneous anion exchange membranes Ralex AMH Pes and MA-41, and homogeneous anion exchange membrane AHT in solutions of sodium chloride and succinic acid are investigated. Analysis of the data reveals that the moisture content of the anion exchange membranes Ralex AMH Pes and MA-41 in succinic acid form is two times lower than in Cl<sup>-</sup> form, and 3.6 times lower for the AHT membrane. This difference is attributed to the higher hydration and larger effective radius of chloride anions compared to succinate anions. Analysis of the data obtained in sodium chloride solutions within the framework of the microheterogenic model showed that the proportion of interhelical gaps in heterogeneous electro dialysis membranes Ralex AMH Pes and MA-41 is 0.12 and 0.15, respectively, while the proportion of interhelical in the ANT membrane is two times less and is 0.06, which explains its low diffusion permeability. The parameter  $\alpha$ , reflecting the relative arrangement of conductive and non-conductive phases in all membranes, is approximately 0.3, suggesting a disordered arrangement of the gel and inter-gel phases. It is observed that in succinic acid solutions, the concentration-dependent behavior of the specific electrical conductivity of anion-exchange membranes deviates from the typical trend seen in solutions of strong electrolytes. This deviation is attributed to variations in pH and ionic composition within the membrane compared to the external solution. The concentration-dependent trend of the integral coefficient of diffusion permeability of anion-exchange membranes in succinic acid solution shows a decreasing pattern. This trend is explained by the pH shift towards a more alkaline region within the homogeneous membrane upon dilution of the external solution, leading to an equilibrium shift towards the formation of a two-charge form. With an increase in the proportion of double-charged ions in the membrane phase, an increase in electrostatic forces capable of attracting ions of the opposite charge sign occurs, thus, an increase in the concentration of co-ions in the membrane phase occurs. This effect leads to an increase in the rate of diffusion transfer of the succinic acid molecule with a decrease in its concentration in the working solution.

**Keywords:** anion exchange membrane, electrical conductivity, diffusion permeability, weak electrolyte

**Acknowledgments:** This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project number FZEN-2023-0006.

**For citation:** Romanyuk N.A., Sharafan M.V., Achoh A.R., Bondarev D.A., Korzhov. A.N., Kurennaya E.V. Electrical conductivity and diffusion permeability of anion exchange membranes in solutions of sodium chloride and succinic acid. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 847-857. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12564>

## Введение

Технологии на основе ионообменных мембран используются в различных областях: водоподготовка, пищевая промышленность, очистка сточных вод, переработка технологических растворов, синтез различных веществ [1], электрохимические сенсоры [2], и даже как самостоятельная ветвь в альтернативной энергетике [3]. Наиболее экономически целесообразно использовать технологии на основе ионообменных мембран для получения продуктов с высокой добавочной стоимостью. Одним из таких продуктов является янтарная кислота. Она используется в различных областях: пищевая промышленность (как антиоксидант и регулятор кислотности, пищевая добавка E363); сельское хозяйство (регулятор ро-

ста растений, пищевая добавка животным); химическая промышленность, в качестве прекурсора многих химических веществ отвечающим принципам «зеленой химии» (экологически безопасных растворителей деметилсукцината и 1,4-бутандиола, а также биоразлагаемых полимеров полибутиленсукцинат, Bionelle и др.) [4, 5]. Но наиболее важное применение янтарная кислота нашла в медицине и фармакологии как: седативное; спазмолитическое; антигипертензивное; антипохмельное средство [5]. Традиционно янтарную кислоту получают в нефтехимическом процессе путем каталитического гидрирования малеинового ангидрида, полученного из бутана [6]. Однако янтарная кислота, которая используется в пищевой промышленности и медицине производится исключительно за счет биотехнологического производства [4, 7-

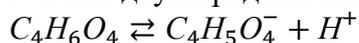
9]. При этом способе получения янтарной кислоты имеется необходимость ее селективного извлечения из ферментационной смеси, содержащей также белки и сахара [10]. Применение технологий с использованием ионообменных мембран, позволит решить эту проблему с высокой продуктивностью. Эффективность конкретного мембранного процесса зависит от ряда факторов, наиболее значимыми из которых являются свойства используемой мембраны в перерабатываемом растворе.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование транспортных свойств анионообменных гетерогенных и гомогенной мембран (электропроводность и диффузионную проницаемость) в растворах сильного электролита – хлорида натрия и слабого электролита – янтарной кислоты.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования были следующие анионообменные мембраны: гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 (ООО «Щекиноазот», Россия) и гетерогенная анионообменная мембрана Ralex АМН Pes (MEGA a.s., Чехия). Данные мембраны состоят из полистирольной матрицы, сшитой девенилбензом, содержащей четвертичные аминогруппы. Для придания механической прочности мембраны армируют нитями: капроном (МА-41) и полиэфирсульфоном (Ralex АМН Pes). Также в рамках работы была исследована анионообменная гомогенная мембрана АНТ (LANRAN, Китайская Народная Республика). В настоящее время информация о природе фиксированных групп и матрицы мембраны АНТ в открытой литературе отсутствует.

Янтарная кислота является слабым электролитом, способным диссоциировать по двум ступеням с образованием одно- и/или двухзарядных анионов [11]:



$$K_1 = \frac{[C_4H_5O_4^-][H^+]}{[C_4H_6O_4]} = 5.67 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 \quad (1)$$

$$C_4H_5O_4^- \rightleftharpoons C_4H_4O_4^{2-} + H^+ \\ K_2 = \frac{[C_4H_4O_4^{2-}][H^+]}{[C_4H_5O_4^-]} = 2.31 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3 \quad (2)$$

Таким образом в зависимости от рН, янтарная кислота в растворе может находиться в различных формах, рис 1. При рН<3 янтарная кислота практически вся находится в молекулярной форме. При рН=4.8 наблюдается максимальное содержание однозарядной формы, при данном значении рН наиболее эффективно осуществляется массоперенос борной кислоты в условиях электродиализа, так перенос 1 Кл электричества сопровождается переносом приблизительно 1 моль вещества. По этой причине в дальнейшем свойства анионообменных мембран исследовали при данном значении рН. При рН>7 доминирующей формой становится двухзарядный анион.

Экспериментально были исследованы: обменная емкость, истинная плотность, влагосодержание, набухаемость, электропроводность, а также диффузионная проницаемость. Обменную емкость, плотность, набухаемость и влагоемкость анионообменных мембран определяли по стандартным методикам [12]. Набухаемость ионообменных мембран определяли в растворах 0.5 М NaCl и 0.5 М янтарной кислоты при рН=4.8.

Электропроводность анионообменных мембран исследовали ртутноконтактным методом (с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х «Electrochemical instruments») в растворах хлорида натрия (0-0.2 М) и янтарной кислоты рН=4.8 (0-0.1 М).

Диффузионную проницаемость анионообменных мембран исследовали в непроточной ячейке, рис. 2. Ячейка состоит из двух камер, разделенных исследуемой мембраной (1). Камеру (2) заполняли исследуемым раствором хлорида натрия (0.1-1.5 М) или янтарной кислотой (0.1-

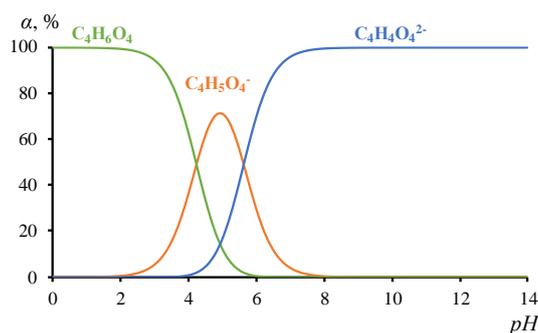


Рис. 1. Распределение форм янтарной кислоты в зависимости от pH  
 Fig. 1. Distribution of succinic acid forms depending on pH

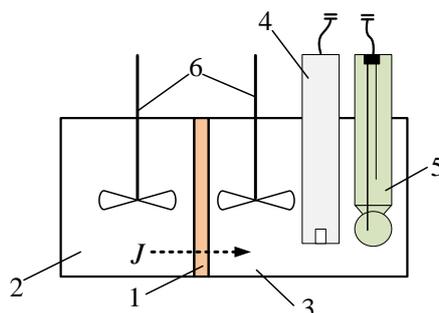


Рис. 2. Схема ячейки по изучению диффузионной проницаемости ионообменных мембран: 1 – исследуемая мембрана; 2 – камера с рабочим раствором; 3 – камера с дистиллированной водой; 4 – кондуктометрическая ячейка; 5 – комбинированный стеклянный электрод для измерения pH; 6 – мешалки

Fig. 2. Diagram of a cell for studying the diffusion permeability of ion exchange membranes: 1 – the membrane under study; 2 – a chamber with a working solution; 3 – a chamber with distilled water; 4 – a conductometric cell; 5 – a combined glass electrode for pH measurement; 6 – agitators

0.6 М) при pH=4.8, камеру (3) заполняли 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, в которую погружали кондуктометрическую ячейку с термодатчиком (4) и комбинированный pH электрод (5). Перемешивание раствора для уменьшения диффузионных слоев обеспечивается при помощи мешалок (6). В ходе опытов регистрировали значение электропроводности, температуры и pH раствора в камере (3) при помощи кондуктометра «Эксперт 002», иономера «Эксперт 001», производства ООО «Эконикс-эксперт», персонального компьютера и ПО «Эксперт 00х».

Значение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости определяли по формуле (3):

$$P_m = \frac{vl}{SC} \frac{dc}{dt}, \quad (3)$$

где  $P_m$  – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, м<sup>2</sup>/с;  $V$  –

объем камеры (3), м<sup>3</sup>;  $l$  – толщина мембраны, м;  $S$  – рабочая площадь мембраны, м<sup>2</sup>;  $C$  – концентрация исследуемого раствора в камере (2), моль/м<sup>3</sup>;  $\frac{dc}{dt}$  – скорость изменения концентрации в камере (3).

Определение содержания хлорида натрия в камере (3) определяли по калибровочной зависимости электропроводности от концентрации. При кондуктометрическом определении содержания янтарной кислоты и ее анионов в камере (3) могут возникать трудности, так как это слабый электролит и ее концентрация будет зависеть не только от электропроводности, но и от pH. В процессе исследования был использован подход, описанный в работе [13], согласно которому удельная электропроводность разбавленного

Таблица 1. Обменная емкость, влагоемкость и набухаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты  
 Table 1. Exchange capacity, moisture capacity and swelling of anion exchange membranes in solutions of sodium chloride and succinic acid

| Мембрана                                      |                                              | Ralex AMH Pes                                | MA-41      | АНТ       |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|------------|-----------|
| Обменная емкость, ммоль/г(наб)                |                                              | 1.05±0.06                                    | 0.74±0.04  | 0.49±0.05 |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                  |                                              | 1.15±0.02                                    | 1.14±0.02  | 1.03±0.02 |
| Влагоемкость, %                               |                                              | NaCl                                         | 72.3±0.6   | 80.5±0.3  |
|                                               |                                              | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> | 32.9±0.2   | 22.8±0.3  |
| Набухаемость (изменение линейных размеров), % | NaCl                                         | толщина                                      | 10.91±0.09 | 11.4±0.1  |
|                                               |                                              | длина                                        | 5.7±0.1    | 4.05±0.04 |
|                                               | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> | толщина                                      | 9.9±0.1    | 8.1±0.1   |
|                                               |                                              | длина                                        | 3.15±0.06  | 1.9±0.1   |

раствора связана с концентрацией растворенных частиц по уравнению Кольрауша, записанного в следующей форме:

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i C_i, \quad (4)$$

где:  $\kappa$  – удельная электропроводность раствора, См/м;  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $z_i$ ,  $D_i$  и  $C_i$  – заряд, коэффициент диффузии и концентрация  $i$ -го компонента.

В нашей системе могут присутствовать четыре вида заряженных частиц C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> (так как для коррекции pH исходного раствора используется NaOH), между которыми соблюдается условие электронейтральности: [Na<sup>+</sup>]+10<sup>-pH</sup>=[C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>]+2[C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. (5)

Решив систему уравнений (1,2,4,5), при известных значениях  $\kappa$ , pH, возможно найти концентрацию янтарной кислоты в камере (3) (как суммарную, так и ее форм по отдельности). При расчетах коэффициент диффузии однозарядного аниона сукцината брали равным  $D(C_4H_5O_4^-) = 9.68 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с, двухзарядного  $D(C_4H_4O_4^{2-}) = 7.58 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с [11]. Найденную таким способом суммарную концентрацию всех форм янтарной кислоты использовали для расчета коэффициента диффузионной проницаемости по формуле 3.

### Обсуждение результатов

В табл. 1 представлены результаты определения обменной емкости, влагосодержания и набухаемости анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты. Анализ данных показывает, что мембрана АНТ обладает наименьшей обменной емкостью 0.49 ммоль/г(наб), это в 2 раза меньше, чем обменная емкость мембраны Ralex AMH Pes. Важными величинами, характеризующими ионообменные мембраны, которые необходимо учитывать при проектировании диализных и электродиализных аппаратов, является их влагосодержание и изменение линейных размеров (набухаемость). Анализ данных показывает, что влагосодержание анионообменных мембран Ralex AMH Pes и MA-41 в форме янтарной кислоты в 2 раза меньше, чем в форме Cl<sup>-</sup>, а для мембраны АНТ в 3.6 раз. Во-первых, это может быть связано с тем, что хлорид-анион более гидратирован и обладает большим эффективным радиусом по сравнению с сукцинат-анионами. Во-вторых, более крупные сукцинат-анионы могут вытеснять воду из ионных каналов мембран. Набухаемость анионообменных мембран в растворе хлорида

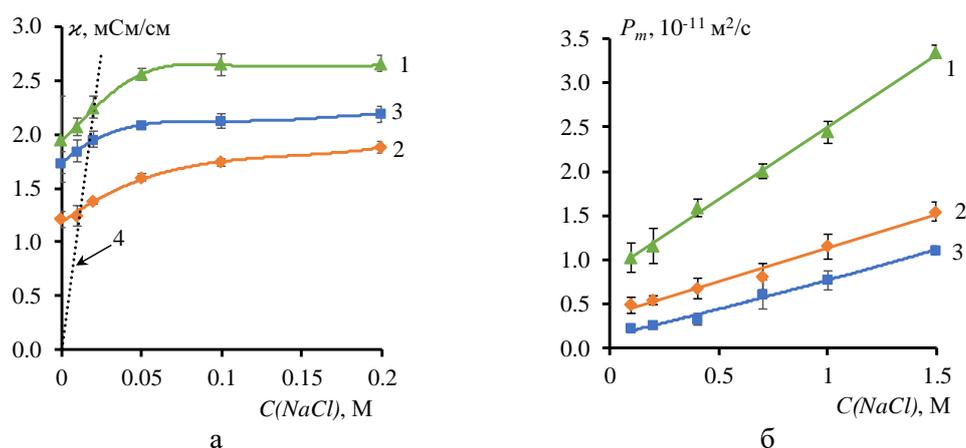


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) анионообменных мембран в растворах хлорида натрия: 1 – Ralex АМН Pes; 2 – МА-41; 3 – АНТ; 4 – данные для электропроводности раствора

Fig. 3. Concentration dependences of specific electrical conductivity (a) and integral coefficient of diffusion permeability (b) of anion-exchange membranes in sodium chloride solutions: 1 – Ralex АМН Pes; 2 – МА-41; 3 – АНТ; 4 – data for the electrical conductivity of the solution

Таблица 2. Параметры рассчитанные по микрогетерогенной модели

Table 2. Parameters calculated using the microheterogenic model

| Мембрана  | $\kappa_{iso}$ , мСм/см | $f_2$ | $\alpha$ | $G$ , $10^{-15}$ м <sup>5</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> |
|-----------|-------------------------|-------|----------|----------------------------------------------------------------------|
| Ralex АМН | 2.2                     | 0.12  | 0.39     | 7.86                                                                 |
| МА-41     | 1.3                     | 0.15  | 0.28     | 1.37                                                                 |
| АНТ       | 1.9                     | 0.06  | 0.38     | 4.55                                                                 |

натрия, также больше чем в растворе янтарной кислоты. При этом длина анионообменных мембран как в растворе хлорида натрия, так и в растворе янтарной кислоты изменяется незначительно в пределах 5.68%, тогда как изменение толщины мембраны в обоих растворах является существенно (9.94-23.25 %). Такой эффект связан с тем, что все исследуемые мембраны армированы сеткой.

На рис. 3а, представлены концентрационные зависимости электропроводности анионообменных мембран в растворах хлорида натрия. Данные по удельной электропроводности анионообменных мембран были обработаны в рамках микрогетерогенной модели [14], табл. 2. Согласно этой модели ионообменную мембрану представляют как две псевдофазы: гелевую фазу (инертный полимер, полимерные цепи, гидратированные фиксиро-

ванные группы) и фазу межгеля (равновесного раствора, заполняющего поры мембраны).

Полученные значения параметров  $f_2$  (доля равновесного раствора в фазе мембраны) и  $\alpha$  (взаимное расположение фаз) для мембран МА-41 и Ralex АМН Pes хорошо согласуются с литературными данными [15, 16]. Значение параметра  $f_2$  для мембраны АНТ в 2 раза ниже соответствующего параметра для гетерогенных ионообменных мембран на основе полистирольной матрицы (табл. 2). Это объясняет низкую диффузионную проницаемость данных мембран (рис. 3 б, кривая 3), так как основной диффузионный перенос молекулы электролита осуществляется в порах заполненных электронейтральным раствором. Для оценки диффузионной проницаемости гелевой фазы, также был оценен параметр  $G$ . Для мембраны Ralex АМН Pes параметр  $G$  имеет наибольшее значение среди исследуемых

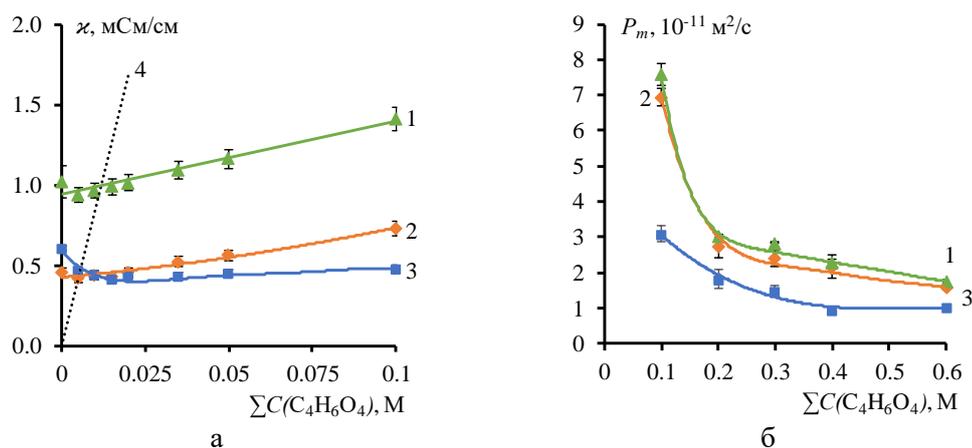


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) анионообменных мембран в растворах янтарной кислоты при pH=4.8: 1 – Ralex AMH Pes; 2 – MA-41; 3 – АНТ; 4 – данные для электропроводности раствора

Fig. 4. Concentration dependences of specific electrical conductivity (a) and integral coefficient of diffusion permeability (b) of anion-exchange membranes in succinic acid solutions at pH=4.8: 1 – Ralex AMH Pes; 2 – MA-41; 3 – АНТ; 4 – data for the electrical conductivity of the solution

мембран и составляет  $7.86 \cdot 10^{-15} \text{ м}^5 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Таким образом, высокая доля межгелевого пространства в структуре и высокая подвижность ко-ионов в гелевой фазе мембраны Ralex AMH Pes объясняет высокие значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости этой мембраны ( $1.1 \cdot 10^{-11}$ - $3.5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ), рис. 3б кривая 1.

Микрогетерогенная модель позволяет описать и хорошо спрогнозировать свойства ионообменных мембран в растворах сильных электролитов, однако на данный момент ее невозможно применить к описанию характеристик мембран в растворах слабых электролитов, так как последние способны в зависимости от pH в растворе находится в различных формах.

На рис. 4а, показаны результаты измерения удельной электропроводности ионообменных мембран в растворах янтарной кислоты при pH=4.8. Анализ данных показывает, что в области очень разбавленных растворов янтарной кислоты (0-0.005 М) наблюдается рост удельной электропроводности гетерогенных мембран Ralex AMH Pes и MA-41 (кривые 1 и 2) при уменьшении концентрации рас-

твора. Затем ход зависимости электропроводности от концентрации линейно возрастает. Зависимость  $\kappa$  от  $C(C_4H_6O_4)$  для мембран АНТ при концентрации от 0 до 0.015 М имеет убывающий характер и при дальнейшем увеличении концентрации кислоты значение электропроводности выходит на плато. Как показано в работах, [17-19] изучавших электропроводность ионообменных мембран в растворах амфолитов и слабых электролитов, электропроводность ионообменных мембран в данных растворах зависит не только от pH внешнего раствора, но и от pH раствора внутри самой мембраны. Такое различие pH раствора внутри ионообменных мембран отличается от pH внешнего раствора, объясняется доннановским исключением катионов водорода из фазы анионообменной мембраны или анионов гидроксила из фазы катионообменной мембраны [18, 20-22]. Причем с разбавлением внешнего раствора происходит увеличение доннановского исключения ко-ионов из фазы мембраны и увеличение разницы pH внутреннего и внешнего растворов. Изменение pH внутри мембраны с изменением концентрации внешнего раствора приводит к сдвигу

ионного равновесия между формами янтарной кислоты, уравнения 1 и 2, имеющих различную подвижность, что приводит к нетипичной зависимости электропроводности анионообменных мембран от концентрации, рис 4 а.

При сравнении концентрационной зависимости удельной электропроводности анионообменных мембран в растворе хлорида натрия (рис. 3 а) и янтарной кислоты (рис. 4 а) можно заметить, что в растворах сильного электролита значение  $\kappa$  убывает в ряде: Ralex АМН Pes > АНТ > МА-41, тогда как в растворах слабого электролита этот ряд выглядит следующим образом: Ralex АМН Pes > МА-41 > АНТ. Электропроводность ионообменной мембраны в растворах сильных электролитов зависит от обменной емкости, параметров  $f_1, f_2, \alpha$ . Соотношение этих параметров приводит к тому, что в растворе хлорида натрия электропроводность мембран Ralex АМН Pes имеет максимальное, МА-41 минимальное, а АНТ промежуточное значение, рис. 3 а. В растворах слабых электролитов к этому набору параметров добавляется также значение рН внутри ионообменной мембраны. Обменная емкость мембран АНТ в 2 и 1.5 раза ниже, чем обменная емкость мембран Ralex АМН Pes и МА-41, соответственно (таблица 1). Чем выше обменная емкость анионообменной мембраны, тем более сильно доннановское исключение катионов водорода из фазы анионообменной мембраны и соответственно выше значение рН внутри самой мембраны. Увеличение рН приводит к образованию двухзарядного аниона янтарной кислоты, обладающего большей подвижностью в растворе. Среди исследуемых образцов мембрана АНТ имеет наименьшее значение обменной емкости, следовательно рН внутри данной мембраны, по сравнению с другими исследуемыми образцами мембран, будет наиболее близким к рН уравновешенного раствора, где преобладающей формой является менее подвижный однозарядный

сукцинат-анион. Этот эффект, а также соотношение структурных параметров анионообменных мембран, уравновешенных с раствором янтарной кислоты, может объяснить минимальные значения электропроводности гомогенной мембраны АНТ среди рассматриваемых образцов.

Исследование диффузионной проницаемости ионообменных мембран в растворах янтарной кислоты при рН=4.8, также показало наличие особенностей свойств исследуемых ионообменных мембран в данных растворах, по сравнению со свойствами в сильных электролитах рис. 4 б. Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран в растворе янтарной кислоты имеет убывающий характер. Это также объясняется смещением рН внутри мембраны в более щелочную область при разбавлении внешнего раствора, при этом равновесие внутри мембраны смещается в сторону образования двухзарядной формы. При увеличении доли двухзарядных ионов в фазе мембраны, происходит рост электростатических сил способных к притяжению ионов противоположного знака заряда, таким образом, происходит рост концентрации ко-ионов в фазе мембраны. Это приводит к увеличению скорости диффузионного переноса молекулы янтарной кислоты при уменьшении ее концентрации в рабочем растворе. Также как показано в работе [23] янтарная кислота, в водных растворах склонна к димеризации. Причем с ростом концентрации доля димеров во внешнем растворе и в растворе заключенного внутри мембраны увеличивается. Этот эффект наравне с уменьшением доли двухзарядной формы кислоты, также может приводить к уменьшению переноса янтарной кислоты через ионообменную мембрану при увеличении ее концентрации. Подобные эффекты уменьшения переноса фенилаланина через ионообменную мем-



брану с ростом его концентрации в исследуемом растворе за счет образования ассоциатов установили авторы работы [24].

Значения коэффициентов диффузионной проницаемости анионообменных мембран Ralex AMH Pes и MA-41, имеют близкие значения в растворе слабого электролита от  $7.5 \cdot 10^{-11}$  до  $1.8 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с, в зависимости от концентрации исследуемого раствора. В настоящее время нет модельных представлений, которые бы позволили описать структуру ионообменных мембран в растворах слабых электролитов. Близкое значение параметра  $P_m$  для мембран Ralex AMH Pes и MA-41 возможно объяснить несколькими факторами. Во-первых, таким соотношением значений структурных параметров данных мембран в растворе янтарной кислоты, которые обеспечивают одинаковую проницаемость (взаимное расположение участков проводящих и не проводящих фаз, наличие сквозных пор, доля равновесного раствора внутри мембран). Кроме того, обменная емкость мембраны MA-41 на 30% ниже, чем мембраны Ralex AMH Pes, следовательно, рН и ионный состав внутри этих мембран будет отличаться. Также различное значение обменной емкости приведет к различным подвижностям ко-ионов в гелевой фазе. Таким образом, близкое значение интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран Ralex AMH Pes и MA-41 может быть объяснено комбинацией

различных факторов. Для гомогенной анионообменной мембраны АНТ значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в растворах янтарной кислоты в 2.5-1.7 раз меньше по сравнению с исследуемыми в данной работе гетерогенными мембранами, что делает перспективной ее использование в процессах электродиализной переработки растворов, содержащих янтарную кислоту и другие органические кислоты.

### Заключение

В ходе работы были определены основные транспортные характеристики анионообменных гетерогенных мембран Ralex AMH Pes и MA-41, и гомогенной анионообменной мембраны АНТ в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты. Показано, что свойства анионообменных мембран в растворах янтарной кислоты отличаются от свойств в растворах сильных электролитов, что связано со способностью слабых электролитов изменять ионную форму в зависимости от рН, в том числе внутри ионообменной мембраны.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Jiang S., Sun H., Wang H., Ladewig B.P., Yao Z. A comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes. *Chemosphere*. 2021; 282: 130817. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130817>
2. Titova S.T., Komogorova A.R., Kologanova T.S., Yurova P.A., Parshina A.V., Bobreshova O.V. Composite membranes MF-4SC/polyaniline for potentiometric determination of tetracaine in aqueous solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie*

*protsessy*, 2022; 22(5): 568-579. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10648> (In Russ.)

3. Nazif A., Karkhanechi H., Saljoughi E., Mousavi S.M. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review. *J. Water Process Eng.*, 2022; 47(1): 102706. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102706>

4. Nghiem N., Kleff S., Schwegmann S. Stefan succinic acid: technology development and commercialization. *Fermentation*,



- 2017; 3(2):26. <https://doi.org/10.3390/fermentation3020026>
5. Saxena R.K., Saran S., Isar J., Kaushik R. Production and applications of succinic acid. *In current developments in biotechnology and bioengineering*, 2017; 601-630. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00027-0>
6. Milev A.S., Kannangara K., Wilson M. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 5th Ed. New York, Wiley Blac, 2004, p. 22950. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1401141522010904.a01.pub2>
7. Escanciano I.A., Wojtusik M., Esteban J., Ladero M. Modeling the succinic acid bioprocess: A review. *Fermentation*, 2022; 8(8): 368. <https://doi.org/10.3390/fermentation8080368>
8. McKinlay J. B, Vieille C., Zeikus J G. Prospects for a bio-based succinate industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007; 76: 727-740. <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1057-y>
9. Cao Y., Zhang R., Sun C., Cheng T., Liu Y., Xian M. Fermentative succinate production: an emerging technology to replace the traditional petrochemical processes. *Bio-med. Res. Ind.*, 2013; 1-12. <https://doi.org/10.1155/2013/723412>
10. Kurzrock T., Weuster-Botz D. Recovery of succinic acid from fermentation broth. *Biotechnol Lett.*, 2010; 32(3): 331-339. <https://doi.org/10.1007/s10529-009-0163-6>
11. Apelblat A. Dissociation constants and limiting conductances of organic acids in water. *J. Mol. Liq.*, 2002; 95(2): 99-145. [https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(01\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(01)00281-1)
12. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dvorkina G.A., Sheldeshov N.V. Physico-chemical properties of ion-exchange materials. Krasnodar. KubSU, 1999, p. 82. (In Russ.)
13. Shutkina E.A., Nevakshenova E.E., Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Nikonenko V.V. Diffusion permeability of the anion-exchange membranes in sodium dihydrogen phosphate solution. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2015; 15(4): 566-578. (In Russ.)
14. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure. *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 2008. 139(1-2): 3-28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
15. Demina O.A., Falina I.V., Kononenko N.A. Model description of conductivity of ion-exchange membranes in a wide range of concentrations of electrolyte solution. *Rus. J. Electrochem.*, 2015; 51(6): 561-565.
16. Belashova E.D., Minakova E.A., Kharchenko O.A., Pismenskaya N.D. Influence of structural changes on current-voltage characteristics of the anion exchange membrane after their long contact with an ampholyte solution. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016; 16(5): 653-662. (In Russ.)
17. Melnikov S., Kolot D., Nosova E., Zabolotskiy V. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids. *J. Memb. Sci.*, 2018; 557. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.017>
18. Pismenskaya N., Laktionov E., Nikonenko V., El Attar A., Auclair B., Pourcelly G. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids. *J. Memb. Sci.*, 2001; 181(2): 185-179. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00529-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00529-9)
19. Sarapulova V., Nevakshenova E., Pismenskaya N., Dammak L., Nikonenko V. Unusual Concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: effect of ampholyte nature. *J. Membr. Sci.*, 2015; 479: 28-38, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.01.015>
20. Franck-Lacaze L., Sstat Ph., Huguet P. Determination of the pKa of Poly (4-Vinylpyridine)-Based weak anion exchange membranes for the investigation of the side



proton leakage. *J. Memb. Sci.*, 2009; 326(2): 650-658. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.10.054>

21. Kozaderova O.A., Kalinina S.A., Morgacheva E.A., Niftaliev S.I. Sorption characteristics and diffusion permeability of the ma-41 anion-exchange membrane in lactic acid solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2021; 21(3): 317-325. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3465> (In Russ.)

22. Pismenskaya N., Sarapulova V., Klevtsova A., Mikhaylin S., Bazinet L. Adsorption of anthocyanins by cation and anion exchange resins with aromatic and aliphatic polymer matrices. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020;

21(21): 1-26. <https://doi.org/10.3390/ijms21217874>

23. Chmielewska A., Bald A. Viscosity studies of aqueous solutions of dicarboxylic acids. *J. Molecular Liquids*, 2008; 137(1-3): 116-121. <https://doi.org/10.1007/s10953-010-9621-y>

24. Vasil'eva V.I., Vorob'Eva E.A. Dynamics of the separation of amino acid and mineral salt in the stationary dialysis of solutions with an MK-40 profiled sulfo group cation exchange membrane. *Rus. J. Physical Chemistry A.*, 2012; 86(11): 1726-1731. <https://doi.org/10.1134/S0036024412110271>

### Информация об авторах / Information about the authors

**Н.А. Романюк** – младший научный сотрудник, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**М.В. Шарафан** – проректор по научной работе и инновациям, д.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**А.Р. Ачох** – научный сотрудник, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**Д.А. Бондарев** – научный сотрудник, к.х.н., Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**А.Н. Коржов** – младший научный сотрудник, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**Е.В. Куренная** – инженер, Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

**N.A. Romanyuk** – junior researcher, Department of Physical Chemistry, Ph.D. (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-6682-7735>, e-mail: romanyuknazar@mail.ru

**M.V. Sharafan** – Vice-Rector for Research and Innovation, doctor of chemical sciences, Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0003-4387-9986>, e-mail: nts@kubsu.ru

**A.R. Achoh** – researcher, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-6677-9155>, e-mail: achoh-aslan@mail.ru

**D.A. Bondarev** – researcher, Department of Physical Chemistry, Ph.D. (chemistry), Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0002-5758-8779>, e-mail: bondarev.denis1992@outlook.com

**A.N. Korzhov** – junior researcher, Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar, Russia, <https://orcid.org/0000-0001-8241-1070>, e-mail: shtrih\_ooo@mail.ru

**E.V. Kurenayaya** – engineer, Kuban State University, Krasnodar, Russia, e-mail: ekur\_@mail.ru

Статья поступила в редакцию 06.06.2024; одобрена после рецензирования 23.09.2024; принята к публикации 02.10.2024.

The article was submitted 06.06.2024; approved after reviewing 23.09.2024; accepted for publication 02.10.2024.