



УДК 544.6

Электрохимические характеристики мембраны АМХ, модифицированной сильными бифункциональными полиэлектролитами

Княгиничева Е.В.¹, Белашова Е.Д.^{1,2}, Письменская Н.Д.¹¹Кубанский Государственный Университет, Краснодар²Европейский институт мембран, CNRS-ENSCM-UMII, Монпелье, Франция

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.

Аннотация

Разработана методика модифицирования серийно выпускаемых анионообменных мембран бифункциональными полиэлектролитами, в процессе которой вторичные и третичные аминогруппы на их поверхности заменяются четвертичными аминами. Показано, что такое модифицирование гомогенных мембран АМХ может способствовать увеличению предельного и сверхпредельного переноса ионов соли. Причиной этого увеличения являются ослабление генерации H^+ , OH^- ионов и более интенсивное развитие электроконвекции.

Ключевые слова: бифункциональные полиэлектролиты, ионообменная мембрана, модифицирование мембран, электроконвекция

The technique of modification of commercial anion exchange membranes with bifunctional electrolytes, during which the secondary and tertiary surficial amino groups transform into quaternary ammonium bases, was developed. It was shown that such modification of homogeneous AMX membranes can promote the limiting and overlimiting transport of salt ions. The reasons for this are suppression of H^+ , OH^- ions generation and more intensive development of electroconvection.

Keywords: bifunctional polyelectrolytes, ion exchange membranes, membrane modification, electroconvection

Введение

Генерация H^+ , OH^- ионов на межфазной границе мембрана/раствор оказывает отрицательное влияние на характеристики процесса электродиализного обессоливания разбавленных растворов. Прежде всего, это выражается в снижении выхода по току за счет переноса H^+ и OH^- ионов через ионообменные мембраны наряду с ионами соли. Кроме того, может иметь место существенный сдвиг pH в камерах концентрирования и обессоливания, что нередко приводит к осадкообразованию и отравлению мембран. Одним из путей решения этой проблемы является замена на поверхности мембраны фиксированных групп с высокой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды на группы с низкой активностью. Например, сущность метода, предложенного в работе [1], заключалась в обработке поверхности коммерческой мембраны МА-40 сильным полиэлектролитным комплексом, содержащим четвертичные аммониевые основания. Модификатор предложенный в [1] был изготовлен из

диметилдиаллиламмония хлорида и акрилонитрила. Последний является ядовитым, что делает проблематичным применение таких модификаторов для мембран, которые могут быть использованы для получения питьевой воды или в пищевой промышленности. Для решения этой проблемы необходимо найти менее токсичные модификаторы, которые обеспечивали бы ослабление генерации H^+ , OH^- ионов у поверхности анионообменных мембран в интенсивных токовых режимах. Цель данной работы заключалась в апробации модификаторов и изучении их влияния на электрохимические характеристики гомогенной анионообменной мембраны АМХ.

Эксперимент

Серийно выпускаемая гомогенная мембрана АМХ (Astom, Япония) изготовлена пастовым методом. Её ионообменная фаза состоит из сополимера стирола и дивинилбензола, который содержит четвертичные амины в качестве фиксированных групп. Фаза поливинилхлорида является инертным связующим [2]. По данным [3] эти мембраны содержат некоторое количество вторичных и третичных аминов, доля которых увеличивается в процессе эксплуатации АМХ. Образцы мембран были модифицированы бифункциональными сополимерами M_1 и M_2 , содержащими в своем составе четвертичные аммониевые группы.

Электрохимические характеристики исходной и модифицированных мембран изучали в проточной ячейке по методике, подробно описанной в [4, 5] с использованием электрохимического комплекса Autolab-100 с приставкой FRA2. Особенностью применяемой проточной электрохимической ячейки являются специальные гребнеобразные устройства ввода и вывода раствора. Они обеспечивают ламинарный гидродинамический режим в межмембранном пространстве и равномерное распределение профиля скоростей протока раствора в канале. Массоперенос в канале обессоливания такой ячейки хорошо описывается конвективно-диффузионной моделью [6]. Эта модель позволяет рассчитывать значения предельного тока, который может быть достигнут в исследуемой мембранной системе в отсутствие сопряженных эффектов концентрационной поляризации. Согласно уравнению Левека:

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

где F - постоянная Фарадея, D - коэффициент диффузии, c – концентрация электролита (NaCl) на входе в ячейку; h - межмембранное расстояние; L - длина канала обессоливания; T_i и t_i - числа переноса противоиона в мембране и растворе; V - средняя линейная скорость протока раствора. Проточные камеры электрохимической ячейки не содержат наполнителя; поляризуемая электрическим током площадь исследуемой мембраны $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$; $h = 6,3 \text{ мм}$, $V = 0,4 \text{ см/с}$.

Эквивалентные схемы спектров импеданса получены методом совмещения экспериментальных данных и кривых, рассчитанных с использованием программного обеспечения к электрохимическому комплексу Autolab.

Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 представлены электрохимические характеристики исследованных мембран. Установлено, что после обработки мембраны АМХ бифункциональным полиэлектролитом имеет место сокращение длины плато

вольтамперной характеристики \sim в 1,5 раза (рис. 1а). Обессоленный раствор при скачках потенциала от 0,8 В до 2,0 В подщелачивается (рис. 1б, кривые 2,3), в то время как в случае использования серийно выпускаемой мембраны АМХ он подкисляется (кривая 1). Причиной отрицательной разности рН на выходе и входе канала обессоливания АМХ/МК-40 является более интенсивная генерация H^+ , OH^- ионов у поверхности катионообменной мембраны. Подщелачивание обессоленного раствора свидетельствует об ослаблении генерации на анионообменной мембране H^+ , OH^- ионов. В случае модификатора M_2 достигается более полное подавление каталитической активности поверхности мембраны по отношению к реакции диссоциации воды.

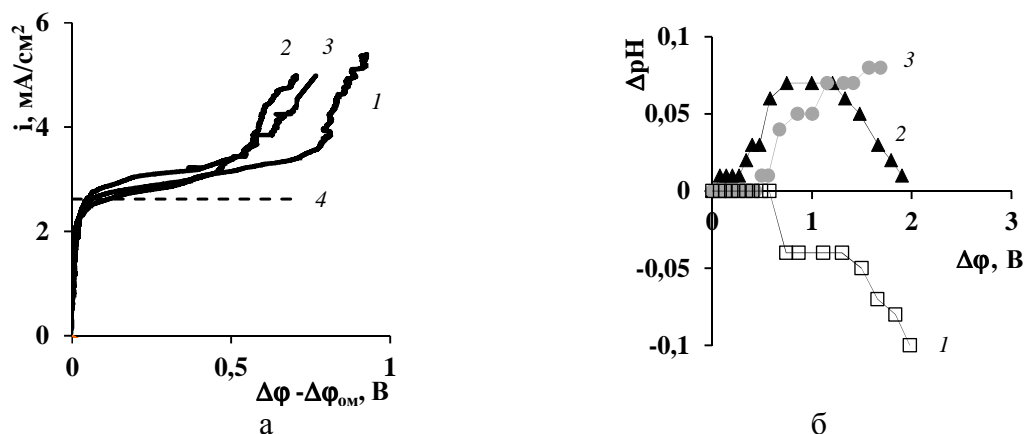


Рис. 1. Вольтамперные характеристики (а) исходной (1) и модифицированных мембран АМХМ₁(2) и АМХМ₂(3), а также разность рН (б) на выходе и входе канала обессоливания, образованного этими мембранами и катионообменной мембраной МК-40. Пунктирная линия (4) – предельный ток, рассчитанный по уравнению (1)

Известно, что протоны в растворе переносятся по механизму Гротгуса и не вовлекают в движение молекулы воды, в отличие от противоионов соли, которые переносятся по гидродинамическому механизму [3]. Поэтому ослабление генерации H^+ , OH^- ионов, так же как и введение дополнительных четвертичных аммониевых групп [7], способствует развитию электроконвекции [8], которая является причиной сокращения участка «плато» вольтамперной характеристики.

Для подтверждения предположения об ослаблении реакции диссоциации воды на поверхности модифицированных мембран, были получены спектры электрохимического импеданса, являющиеся достаточно чувствительным методом по отношению к реакции генерации H^+ , OH^- ионов. При наличии этой реакции у поверхности мембраны на спектрах появляется импеданс Герцшера [9].

Сравнение электрохимических спектров импеданса показывает, что обработка мембраны АМХ модифицирующим агентом M_2 приводит к уменьшению сопротивления мембраны (рис. 2). Об этом свидетельствует сокращение отрезка, отсекаемого на оси абсцисс в высокочастотной части спектра импеданса. По-видимому, это связано с увеличением обменной ёмкости модифицированной мембраны после обработки её бифункциональным полиэлектролитом.

При длительном функционировании исходной мембраны АМХ (рис. 2, кривая 1) в сверхпредельном токовом режиме, на средних частотах спектров импеданса появляется импеданс Герцшера. Его появление указывает на наличие химической реакции (генерации H^+ , OH^- ионов) на поверхности мембраны [10]. Как известно из работы [3] причиной является трансформация четвертичных аминогрупп на поверхности мембран во вторичные и третичные амины вследствие протекания

реакции Гофмана. В то же время для модифицированных мембран (рис.2 кривые 2 и 3) этот эффект не наблюдается, что говорит о большей устойчивости фиксированных групп на поверхности мембран АМХМ₁ и АМХМ₂ к электрохимической деструкции.

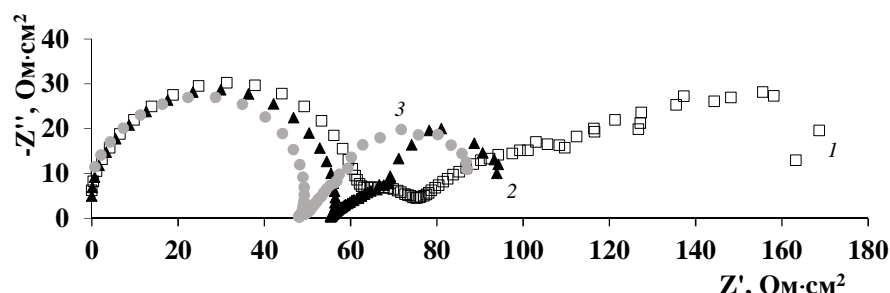


Рис. 2. Частотные спектры электрохимического импеданса после проработки мембран АМХ (1), АМХМ₁ (2) и АМХМ₂ (3) в течение 30 ч. в интенсивных токовых режимах. Измерения проведены при плотности тока 5 мА/см² ($i/i_{lim} = 1,1$)

Полученные спектры электрохимического импеданса исходной и модифицированных мембран хорошо описываются упрощенной эквивалентной схемой, представленной на рисунке 3. В случае мембраны АМХ значение импеданса Геришера равняется 31 Ом (время проработки под током 1 ч.) и 45 Ом (время проработки под током 30 ч.).

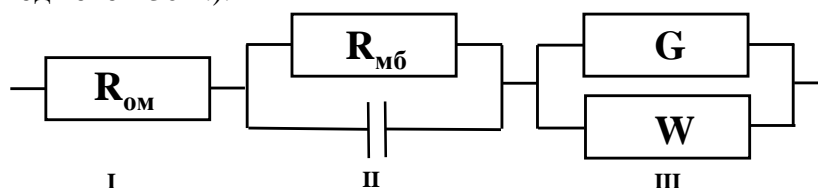


Рис. 3. Эквивалентная схема электрохимического импеданса мембраны АМХ при плотности тока 5 мА/см² ($i/i_{lim} = 1,1$). I – омическое сопротивление рабочего раствора между капиллярами Лuggина; II – сопротивление мембраны с учетом двойного электрического слоя на её межфазных границах; III – диффузия электролита в диффузионном слое (импеданс Варбурга) и химическая реакция у поверхности мембраны (импеданс Геришера)

После модифицирования мембран величина импеданса Геришера сокращается до значений 16 Ом (АМХМ₁) и 14 Ом (АМХМ₂), если мембраны проработали под током 1 ч. После эксплуатации этих мембран при интенсивных токовых режимах в течение 30 ч. эти значения увеличиваются до 19 Ом (АМХМ₁) и 16 Ом (АМХМ₂). Этот незначительный рост импеданса Геришера свидетельствует о более высокой стабильности фиксированных групп поверхности модифицированных анионообменных мембран по сравнению с исходной мембраной АМХ.

Заключение

Модифицирование серийно выпускаемых мембран АМХ сильными бифункциональными полиэлектролитами приводит к ослаблению генерации Н⁺, ОН⁻ ионов на их поверхности и предотвращает быструю электрохимическую деградацию четвертичных аммониевых групп в процессе эксплуатации анионообменных мембран в интенсивных токовых режимах. Установлено, что использование модификатора М₂ позволяет добиться более значимого эффекта. Полученные

результаты открывают новые возможности для улучшения характеристик анионообменных мембран, предназначенных для использования в пищевой промышленности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований, гранты № 13-08-01168_a, 13-08-96507 p_юг_a*

Список литературы

1. Патент РФ 2008141949 «Способ модификации анионообменных мембран»/ Письменная Н. Д., Федотов Ю. А., Никоненко В. В., Белова Е. И., Лопаткова Г. Ю., Заболоцкий В. И.; заявитель: – № 2410147; заявл. 22.10.2008; опубл. 27.01.2011.
2. Гетерогенные ионообменные мембраны. URL: [http://n-azot.ru/product.php?product=27 &lang=RU](http://n-azot.ru/product.php?product=27&lang=RU). Дата обращения: 06.02.2012.
3. Choi J.-H., Moon S.-H. Structural changes of ion-exchange membrane surfaces under high electric field and its effect on membrane properties // J. Colloid Interface Sci. 2003. Vol. 265. P. 93-100.
4. Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. et al. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. № 27. P. 13458-13469.
5. Письменная Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю. и др. Сопряжённая конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 325-345.
6. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах М.: Наука, 1996. 390 с.
7. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. и др. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 2. С. 134-143.
8. Nikonenko, V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistat P. et al. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis // Adv. Colloid and Interface Sci. 2010. Vol. 160. P. 101-123.
9. Barsoukov E., Macdonald J. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, New York, 2005. P. 595.
10. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes // J. App. Electrochim. 2013. P. 1-13.

Княгиничева Екатерина Владимировна – аспирант, Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, кафедра физической химии, Краснодар, т. 8(861)2199573

Белашова Екатерина Дмитриевна – аспирант, Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, кафедра физической химии, Краснодар; Европейский институт мембран, CNRS-ENSCM-UMII, Монпелье Cdx5, Франция

Письменная Наталия Дмитриевна – д.х.н., профессор, Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, кафедра физической химии, Краснодар

Kniaginicheva Ekaterina V. – the post graduate student, Kuban State University, faculty of chemistry and high technology, the department of physical chemistry, Krasnodar, knyaginicheva_e@mail.ru

Belashova Ekaterina D. – the post graduate student, Kuban State University, faculty of chemistry and high technology, the department of physical chemistry, Krasnodar; European Membrane Institute, CNRS-ENSCM-UMII, Montpellier Cdx5, France

Pismenskaya Natalia D. – grant PhD, professor, faculty of chemistry and high technology, the department of physical chemistry, Kuban State University, Krasnodar