

ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



АКБЕРОВА ЭЛЬМАРА МАЛИКОВНА

**СТРУКТУРНО-ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ
ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН**

Специальность: 02.00.05 – электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

доцент, В.И.Васильева

Воронеж – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Процессы переноса в электрохимических системах при повышенных температурах.....	13
1.2. Влияние температуры и агрессивных сред на свойства ионообменных материалов	23
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.1. Ионообменные мембраны, их структура и свойства.....	51
2.2. Методы изучения физико-химических характеристик ионообменных мембран	53
2.2.1. Определение массовой доли воды в ионообменных материалах методом воздушно-тепловой сушки	53
2.2.2. Определение полной обменной емкости мембран	55
2.2.3. Измерение плотности ионообменных мембран пикнометрическим методом	59
2.2.4. Измерение контактных углов смачивания поверхности ионообменных мембран	59
2.3. Методы определения транспортных характеристик ионообменных мембран	60
2.3.1. Методика измерения электропроводности ионообменных мембран контактно-разностным методом	60
2.3.2. Метод потенциометрического определения чисел переноса ионообменных мембран	63
2.3.3. Исследование диффузионной проницаемости ионообменных мембран	66
2.4. Методы изучения структурных характеристик мембран	68
2.4.1. Изучение структурных особенностей ионообменных мембран в сухом и набухшем состоянии методом растровой электронной микроскопии	68

2.4.2. Оценка поверхностной неоднородности мембран методом атомно-силовой микроскопии	78
2.5. Методика изучения термостабильности ионообменных мембран	80
2.6. Компонентный анализ ионообменников и растворов	81
2.6.1. ИК спектроскопия ионообменных мембран	81
2.6.2. Рентгеноспектральный микроанализ химического состава поверхности и объема мембран	82
2.6.3. Эмиссионная фотометрия пламени	84
2.7. Методика комплексного изучения гидродинамического состояния раствора на межфазной границе, измерения электрохимических и температурных характеристик электромембранной системы	84
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	93
3.1. Влияние температуры и агрессивных сред на физико-химические свойства ионообменных мембран	93
3.1.1. Физико-химические свойства ионообменных мембран после температурного воздействия в различных водных растворах	93
3.1.2. Изменения обменной емкости по сильно- и слабоосновным группам анионообменных мембран после температурного воздействия	100
3.2. Структурная организация ионообменных мембран после температурного воздействия	108
3.2.1. Микроскопический анализ поверхностной и объемной неоднородности гетерогенных ионообменных мембран после термообработки в различных водных растворах	108
3.2.2. Влияние термохимического воздействия на гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности гетерогенных ионообменных мембран	116
ГЛАВА 4. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И МЕХАНИЗМ ПРОХОЖДЕНИЯ ТОКА ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	124

4.1. Особенности транспортных свойств гетерогенных ионообменных мембран после температурного воздействия.....	124
4.1.1. Концентрационная зависимость электропроводности мембран после их нагревания в различных водных средах	124
4.1.2. Диффузионная проницаемость гетерогенных ионообменных мембран после термохимического воздействия	132
4.1.3. Влияние термохимического воздействия на потенциометрические числа переноса противоионов через мембраны.....	135
4.2. Транспортно-структурные параметры гетерогенных ионообменных мембран	137
4.3. Диагностика мембран после электродиализа.....	146
4.3.1. Физико-химические свойства и транспортные характеристики гетерогенных ионообменных мембран после эксплуатации в электродиализных аппаратах.....	147
4.3.2. Структурные изменения поверхности и объема мембран после электродиализа природных вод.....	152
ГЛАВА 5. СОПРЯЖЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.....	159
5.1. Влияние температуры раствора на параметры вольтамперной кривой сульфокатионообменной мембраны МК-40.....	159
5.2. Электроконвективная неустойчивость в растворе на границе с гетерогенными ионообменными мембранами после термообработки при интенсивных токовых режимах.....	165
ВЫВОДЫ.....	183
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	183

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Обозначения

b – толщина мембраны, м;

\bar{c} – молярная концентрация противоионов в мембране, моль·см⁻³;

c – концентрация электролита в равновесном растворе, моль·см⁻³;

d – плотность мембраны, г/см³; характерный размер области конвективной неустойчивости, м;

D – коэффициент диффузии электролита в растворе, м²·с⁻¹;

\bar{D}_i – коэффициент диффузии ионов в мембране, м²·с⁻¹;

\bar{D}_1 и \bar{D}_2 – коэффициенты диффузии противоионов и коионов в гелевой фазе, соответственно, м²·с⁻¹;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

F – число Фарадея, $F=96485$ А·с/моль;

f_1 – объемная доля гелевой фазы;

f_2 – объемная доля межгелевой фазы;

h – межмембранное расстояние, м;

i – плотность тока, А·м⁻²;

i_{lim} – предельная плотность тока, А·м⁻²;

$\bar{\kappa}$ и κ – удельные электропроводности мембраны и раствора соответственно, См·м⁻¹;

m – масса, г;

n_m – удельная влагоемкость, моль Н₂О/моль функциональных групп;

Q – обменная емкость мембраны, моль/г;

r – коэффициент корреляции;

R – электросопротивление, Ом·м; универсальная газовая постоянная, $R=8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

s – площадь поверхности мембраны, м²;

T – температура, °С;

\bar{t}_i – числа переноса ионов в мембране;

V – линейная скорость протока раствора, м/с; объем раствора, м³;

y – расстояние от входа в мембранный канал, координата трехмерного пространства, м;

\bar{u}_i – подвижность иона в мембране, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;

W – массовая доля воды в ионообменной мембране;

Z – полное сопротивление ячейки (импеданс), Ом;

z_i – зарядовое число;

α – параметр, характеризующий пространственное расположение проводящих фаз;

\bar{A} – молярная электропроводность мембраны, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

\bar{A}_i – эквивалентные электропроводности ионов в мембране, $\text{Ом} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$;

τ – время, с;

ν – частота, см^{-1} ;

ϕ – угол сдвига фаз между сопротивлением ячейки и известным сопротивлением.

Сокращения

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

ДВБ – дивинилбензол;

ДПС – диффузионный пограничный слой;

ВАХ – вольтамперная характеристика;

ПОЕ – полная обменная емкость;

РЭМ – растровая электронная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время интенсификация электродиализных методов очистки и разделения растворов связана с необходимостью работы при повышенных температурах (высокоинтенсивный и высокотемпературный варианты электродиализа). В работах Гребня В.П., Гребенюка В.Д., Журова Н.Н., Смагина В.Ю., Урусова К.Х., Шапошника В.А., Hwang G.-J., Kneifel K., Narebska A., Onuki K., Wodzki R. и др. показано, что изменение температуры даже на несколько градусов может значительно изменить характеристики переноса в растворе, на границе мембрана-раствор и в фазе самой мембраны. Отрицательные стороны температурной интенсификации электромембранных процессов связаны с дополнительным расходом энергии и потенциальной возможностью термодеструкции ионообменных материалов. Кроме того, при интенсивных токовых режимах вследствие диссипации электрической энергии выделяется джоулево тепло, а вблизи межфазных границ происходят значительные изменения pH раствора в результате гетеролитической реакции диссоциации молекул воды.

Основные кинетические закономерности изменения свойств ионообменников вследствие термохимического воздействия, описанные в известных работах по термоустойчивости ионообменных смол Тулупова П.Е., Полянского Н.Г., Салдадзе К.М., Котовой Д.Л. и др., могут быть в значительной степени применены и для ионообменных мембран на их основе. Однако процессы термической и химической деструкции ионообменных мембран имеют свои особенности. В частности, в работах Заболоцкого В.И., Никоненко В.В., Письменской Н.Д., Choi J.-H., Ghalloussi R., Moon S.-H. показано, что главное значение приобретают процессы деструкции поверхностного слоя мембран, поскольку химический состав и морфология поверхности во многом определяют их селективность и скорость реакции диссоциации молекул воды, протекающей по каталитическому механизму с участием ионогенных групп мембран, состав которых может

существенно меняться в условиях высокоинтенсивного электродиализа. В связи с этим для моделирования процессов переноса массы и заряда в электродиализных системах при повышенных температурах необходима информация о реорганизации структуры и соответствующих изменениях физико-химических и транспортных свойств гетерогенных ионообменных мембран после длительного температурного воздействия.

Представленные в диссертации исследования поддержаны грантом РФФИ №15-08-05031 (2015-2018), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», соглашение № 14.574.21.0112.

Цель работы: выявление структурно-обусловленных эффектов термохимического воздействия на гетерогенные ионообменные мембраны.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Сравнительный анализ структурных, транспортных и физико-химических характеристик промышленных и опытных образцов гетерогенных ионообменных мембран различной природы после температурного воздействия в различных водных средах.
2. Оценка влияния термохимической модификации на механизм протекания тока через гетерогенные ионообменные мембраны в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости на основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности.
3. Выявление транспортно-структурных характеристик и температурных режимов электромембранных систем, определяющих условия возникновения и размеры области электроконвективной неустойчивости на границе мембрана-раствор, методами вольтамперометрии и лазерной интерферометрии.

Научная новизна

Установлены основные структурно-обусловленные эффекты длительного воздействия повышенных температур на гетерогенные ионообменные мембраны в различных водных средах. Экспериментально

доказано, что значительное увеличение электропроводности и диффузионной проницаемости на фоне потери обменной емкости и роста влагосодержания происходит вследствие необратимых изменений микроструктуры мембран, связанных с частичной деструкцией ионопроводящего полимера, инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани (капрона).

Микроскопическими методами анализа с использованием оригинальных авторских программ установлены наиболее значимые изменения структуры в результате температурного воздействия на гетерогенные ионообменные мембраны: увеличение макропористости; рост доли и линейных размеров ионообменных участков; увеличение доли проводящей фазы (ионообменный материал плюс пространство между частицами ионообменной смолы и полиэтилена); развитие микрорельефа и увеличение фактора шероховатости поверхности; более значительные изменения микроструктуры поверхности по сравнению с объемом набухших образцов мембран.

На основе рассчитанных в рамках объединенной модели проводимости транспортно-структурных параметров установлено, что термохимическая модификация приводит к изменению механизма протекания тока в мембране вследствие реорганизации структуры транспортных каналов. Независимо от природы и температуры среды воздействия с увеличением объемной доли раствора в мембране возрастает доля параллельного соединения проводящих фаз из-за появления в структуре мембраны канала прохождения электрического тока только по раствору.

Методом лазерной интерферометрии получены прямые доказательства более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембранами разных типов после термохимической обработки вследствие уменьшения электрической и увеличения геометрической неоднородности их поверхности. Установлено, что уменьшение вклада процесса деградации в термодеструкцию фиксированных групп сильноосновных анионообменных мембран способствует возникновению и

развитию электроконвективной неустойчивости на межфазной границе при интенсивных токовых режимах.

Практическая значимость

Результаты проведенных исследований дают дополнительную информацию о связи структуры и транспортных свойств ионообменных материалов, а также о методах воздействия на структуру, что необходимо для разработки новых принципов синтеза и модификации мембран, совершенствования процесса электродиализа при высокоинтенсивных токовых режимах.

Результаты работы по выявлению транспортно-структурных характеристик электромембранных систем, определяющих условия возникновения и размеры области электроконвективной неустойчивости на границе мембрана-раствор, использованы при разработке электромембранных технологий получения деионизованной воды в Инновационном предприятии «Мембранная технология» (г. Краснодар).

Положения, выносимые на защиту

- 1.** Частичная деструкция ионопроводящих и инертных полимеров в ходе термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран приводит к изменению их микроструктуры, определяющей физико-химические и электротранспортные характеристики.
- 2.** Структурные изменения в гетерогенных ионообменных мембранах после термохимического воздействия вызывают значительный рост доли тока, переносимого только по раствору.
- 3.** Увеличение доли проводящей фазы на поверхности гетерогенных мембран разных типов после термохимической обработки, а также снижение вклада дегградации в термодеструкцию фиксированных групп сильноосновных анионообменных мембран способствуют возникновению и развитию электроконвективной неустойчивости при интенсивных токовых режимах.

Личный вклад автора. Автором получены экспериментальные данные, совместно с научным руководителем проведен анализ и

обоснование полученных результатов, даны формулировки выводов и положений, выносимых на защиту.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и Международных конференциях: Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Туапсе, 2014 гг.); Всероссийская научная конференция «Мембраны-2013» (Владимир, 2013); Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2014); Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2013); Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2012).

Публикации: по теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе 7 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК, 1 патент на полезную модель, 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ и 5 материалов и тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, изложена на 208 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 90 рисунков и библиографический список, содержащий 228 наименований литературных источников.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

За последние десятилетия с целью повышения селективности процессов широкое развитие в практике ионообменных разделений получило использование внешних полей (электрического, ультразвукового, температурного). Температурный фактор выступает как одно из условий безреагентного технологического решения для концентрирования и выделения ряда органических и неорганических компонентов [1]. При использовании температурных воздействий исследователи сталкиваются с проблемой термической и термохимической устойчивости полимеров. В этом плане заслуживает внимания установление влияния температуры на процессы, протекающие в системах ионообменник-сорбат-растворитель (ионообменник-раствор). Помимо сведений о направленности и кинетике процессов деструкции ионообменников представляет интерес определение состава продуктов превращения матрицы, функциональных групп и установление роли растворителя в этих процессах. В основном эти исследования выполнены для сильнокислотных и сильноосновных ионообменников, т.к. они до сих пор находят широкое применение в технологических процессах.

По оценкам в процессе электродиализа при плотностях тока, близких к 1000 A/m^2 и выше, максимум температуры в мембране может более чем на $10 \text{ }^\circ\text{C}$ превышать температуру обрабатываемого раствора [2]. В промышленном значении метод электродиализа может привести к некоторым условиям, которые приводят к значительному увеличению тепловой нагрузки на ионообменные мембраны. К ним относятся неравномерное распределение плотности тока по площади мембраны, снижение электрической проводимости, а также увеличение толщины мембраны из-за формирования слоя осадка на ней.

Если предположить, что температура обрабатываемых растворов достигает $70\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$, то температура в мембранах может на $10\text{-}20 \text{ }^\circ\text{C}$ превышать температуру раствора, в связи с чем вероятность разрушения

мембраны существенно увеличивается [2]. По данным авторов [3], при плотностях тока 500-600 А/м² температура внутри биполярной мембраны МБ-2 достигает 70-90 °С.

1.1. Процессы переноса в электрохимических системах при повышенных температурах

Вопросами теплопереноса посвящены работы Певницкой М.В. [4, 5], Смагина В.Н. [6, 7], Журова Н.Н. [6], А.М. Кузавского и В.П. Шуляка [2], В.А. Шапошника [8-11], Н.П. Гнусина [12], Л.А.Исаевой [13-16] и др. Несмотря на то, что в литературе известно достаточно большое количество работ по изучению процессов переноса в электродных и электромембранных системах, систематических и завершенных работ в этом направлении нет, хотя важность их очевидна, поскольку повышение температуры растворов и мембран даже на несколько градусов может существенно изменить массопереносные характеристики. Последнее, в свою очередь, может сказаться как на скорости процесса в целом, так и на отдельных его показателях [17].

На практике повышение температуры осуществляется с помощью внешних источников [4, 6] или за счет выделяемого джоулева тепла [8].

Влияние внешней температуры на процессы переноса в электрохимических системах.

В *высокотемпературной электрохимии* многие процессы протекают в условиях диффузионного контроля. П.В. Поляков, Л.А. Исаева и др. [13-16], применяя интерферометрический метод, определили толщины диффузионных слоев при электролизе расплавленных солей. В условиях свободно-конвективного массопереноса в расплавах солей на вертикальных электродах было установлено, что величина δ растет с увеличением времени электролиза, достигая стационарного значения [13, 14]. При изменении температуры расплава солей от 230 до 340 °С реальная толщина слабо увеличивается с

ростом температуры. Величина $\frac{\partial \delta}{\partial T}$ в зависимости от плотности тока составляла $(0,5 - 1,0) \cdot 10^{-6}$ м/град, а на значение толщины диффузионного слоя Нернста δ_N изменение температуры практически не повлияло [15]. Рост толщины диффузионного слоя, по мнению авторов, был связан с увеличением коэффициента диффузии с температурой, которое, в свою очередь, приводило к большему вкладу молекулярной диффузии в общий поток.

В.Н. Манкевичем [18] на примере электрохимической системы катодного восстановления кислорода был рассчитан неизотермический массообменный процесс при учете зависимости транспортных характеристик от температуры. Было установлено, что изменением температуры на поверхности диска влияет на коэффициент массопереноса в гораздо большей степени, чем соответствующее изменение температуры в глубине жидкости. Так, повышение температуры жидкости на 40 °С при неизменной температуре поверхности диска 20 °С привело к росту коэффициента массопереноса всего на 6%, в то время как при фиксированной температуре жидкости аналогичное повышение температуры поверхности диска увеличивает коэффициент массопереноса почти на 90 %.

Исключая частный характер процесса, различие массопереноса зависит от разницы режимов проведения электролиза. При *потенциостатическом режиме* задается постоянная сила, вызывающая массоперенос, поэтому увеличение феноменологических коэффициентов проводимости при увеличении температуры приводит к интенсификации массопереноса [9]. При проведении процесса в *гальваностатическом режиме* потоки ионов в мембране можно выразить уравнением [9]:

$$\bar{j} = \bar{t}_i \cdot \frac{i}{F} = \frac{\bar{U}_i \cdot \bar{C}_i}{\sum_k U_k \cdot C_k} \cdot \frac{i}{F}, \quad (1.1)$$

где \bar{j} – поток ионов в мембране, i – плотность тока, F – постоянная Фарадея, \bar{t}_i – числа переноса ионов в мембране, \bar{U}_i и U_k – подвижности ионов, \bar{C}_i и C_k –

молярная концентрация ионов. В уравнении (1.1) только подвижности ионов в мембранах зависят от температуры.

Однако близость энергий активации и температурных коэффициентов подвижности разных ионов приводит к тому, что они имеют одинаковые по величине приращения и их отношения остаются также практически постоянными. Поэтому при проведении электродиализа в гальваностатическом режиме при плотности тока ниже предельных увеличение температуры приводит только к уменьшению напряжения на клеммах аппарата.

Для кинетики электромембранных процессов существенным оказывается влияние температуры на *предельную плотность тока* при проведении процесса в гальваностатическом режиме. Увеличение предельной диффузионной плотности тока с повышением температуры происходит в результате увеличения коэффициента диффузии D и снижения вязкости ν . Величина коэффициента диффузии связана с температурой уравнением Аррениуса

$$D = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (1.2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации. Соотношение коэффициентов диффузии для различных температур

$$D_2 = D_1 \cdot \exp\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad (1.3)$$

позволяет получить выражение для предельной диффузионной плотности тока при произвольной температуре T_2 :

$$i_{\text{lim}}(T_2) = \frac{FD_1 \cdot C_0}{(\bar{t} - t)\delta_N} \exp\frac{E_a \cdot (T_2 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}. \quad (1.4)$$

Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных по зависимости предельной плотности тока от температуры при периодическом электродиализе [9, с. 142] подтвердило, что экспоненциальная зависимость более точно соответствует

экспериментальным данным, чем линейная. Согласно результатам, для мембраны МК-40 в растворах хлорида калия различной концентрации значение энергии активации предельной плотности тока во всех случаях составило 34,1 кДж/моль.

Эксперименты, проведенные авторами [4, 5, 19] выявили, что в разбавленных растворах при изменении температуры на 1°C предельный диффузионный ток увеличивается на 1,5-4,5%. По данным В.А. Шапошника [10] влияние температуры на предельный ток возрастает с увеличением концентрации раствора: в диапазоне концентраций 0,01-0,05 моль/дм³ предельный ток возрастает в 1,5-1,7 раз. Поэтому с ростом концентрации раствора температурная интенсификация становится более действенной, чем гидродинамическая [6]. Подобная зависимость установлена в работе [20], где с увеличением температуры раствора CuSO₄+ZnSO₄ на 30°C и концентрации раствора предельный диффузионный ток возрастает в 1,5-3 раза (рис. 1.1).

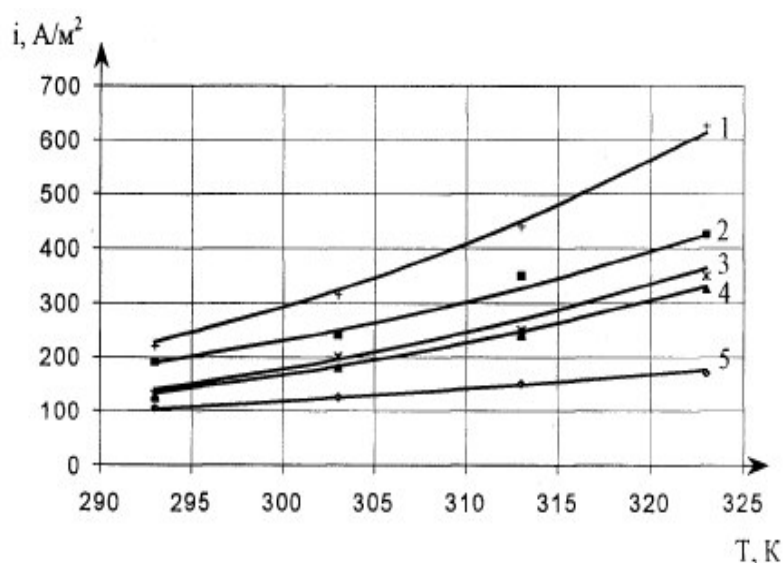


Рис. 1.1. Зависимость предельной плотности тока на мембране МК-40 от температуры при различных концентрациях двухкомпонентного раствора: 1 – 10 кг/м³CuSO₄+5кг/м³ZnSO₄, 2 – 5кг/м³CuSO₄+10кг/м³ZnSO₄, 3 – 10 кг/м³CuSO₄, 4 – 5 кг/м³CuSO₄+5кг/м³ZnSO₄, 5 – 5 кг/м³ZnSO₄ [20].

В соответствии с температурным коэффициентом электропроводности растворов электролитов $\alpha = 1/\chi(\Delta\chi/\Delta T)$ электропроводность раствора хлорида натрия в диапазоне концентраций $(2-5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ увеличивается

на 2-3% на 1°C [21], а электропроводность мембран – до 10% на 1 °С [7]. По данным авторов [22] в интервале температур 10-70°C удельная электропроводность мембраны МК-40 увеличивается в 4,5-5,5 раз, а мембраны МА-40 – в 3,9-4,6 раза. Изменение электропроводности мембран в этом диапазоне температур связано с изменением вязкости раствора [23]. Вычисление энергии активации электропроводности из приведенных авторами [22] данных для указанных мембран дает значение 16,7-25,1 кДж/моль. Таким образом, повышение температуры раствора, окружающего ионообменную мембрану, приводит к снижению электрического сопротивления всей системы, по крайней мере, на 2-2,5% на 1°C [7, 24] и падению гидравлического сопротивления канала на 1% на каждый градус [6].

Авторами [25] установлено уменьшение сопротивления ионообменных мембран на 2% при увеличении температуры раствора электролита (NaCl) на 1 градус в диапазоне температур от 25 до 85 °С. Для мембран Nepton^R установлено [26], что температурный коэффициент сопротивления несколько больше, чем 1% на 1 градус Фаренгейта. Однако, число переноса противоионов мембран инвариантно температуре, транспорт воды уменьшается примерно на 15% при переходе от комнатной температуры до 180 °F (~75°C). Потенциалы выше, чем 3 В на мембранную пару могут быть применены при 180 °F без поляризации.

При проведении электродиализа раствора йодистоводородной кислоты в присутствии йода с использованием катионообменной мембраны СМН авторами [27] отмечено снижение сопротивления электродиализной ячейки в диапазоне температур от 20-70° в 1,5-1,8 раз, т.е. на 3-3,6 % на 1°C. Причем с ростом концентрации раствора и количества йода влияние температуры на сопротивление системы становится более выраженным.

Эксплуатация биполярной мембраны МБ-2 при плотностях тока 500-600 А/м² сопровождалась заметным (~20В) возрастанием падения напряжения на мембране [3]. При этом температура внутри мембраны достигала 70-90 °С. Наблюдаемое резкое падение напряжения на мембране

авторы связали с дезаминированием и деградацией анионита АВ-17, а также расслоением мембраны, обусловленными нагреванием.

Известно, число переноса в мембранах зависят от природы электролита и мембран, концентрации внешнего раствора и его температуры. Числа переноса уменьшаются с увеличением плотности тока [28, 29] и температуры раствора [30].

В работах [6, 31] установлено, что с ростом температуры диффузионная проницаемость увеличивается по экспоненциальной зависимости:

$$P = aC^n \exp\left(-\frac{A}{T}\right), \quad (1.5)$$

где a , n , A – экспериментальные коэффициенты. А.Ф. Мазанко и соавт. [32] отмечают, что при повышенных температурах при мембранном электролизе диффузия ионов хлора увеличивается примерно на 5% на каждый градус Цельсия. Увеличение температуры раствора $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4$ разной концентрации на 30°C приводит к росту диффузионной проницаемости мембран МК-40 и МА-40 более, чем в 1,5 раза (рис. 1.2) [20].

Увеличение тепловой энергии системы является фактором, позволяющим существенно интенсифицировать электролиз. Известно, что процесс высокотемпературного электролиза особенно целесообразен при обработке воды с высоким солесодержанием [23, 33, 34]. Удельная площадь мембран, необходимая для опреснения морской воды при 75 °С на 60% меньше той, которая требуется для проведения процесса при 25 °С. Однако, при рабочей плотности тока, равной 80% от предельной, удельный расход электроэнергии при 75 °С на 50% выше, чем при 25 °С. Другие исследования показали, что затрачиваемая в процессе электролиза энергия может быть уменьшена на 60-70% при повышении температуры от комнатной до 70 °С [19]. Как правило, снижение потребления энергии на 1% происходит для каждого приращения на 0,5 °С при температурах выше 21 °С и увеличение на 1% на каждое снижение температуры ниже 21 °С.

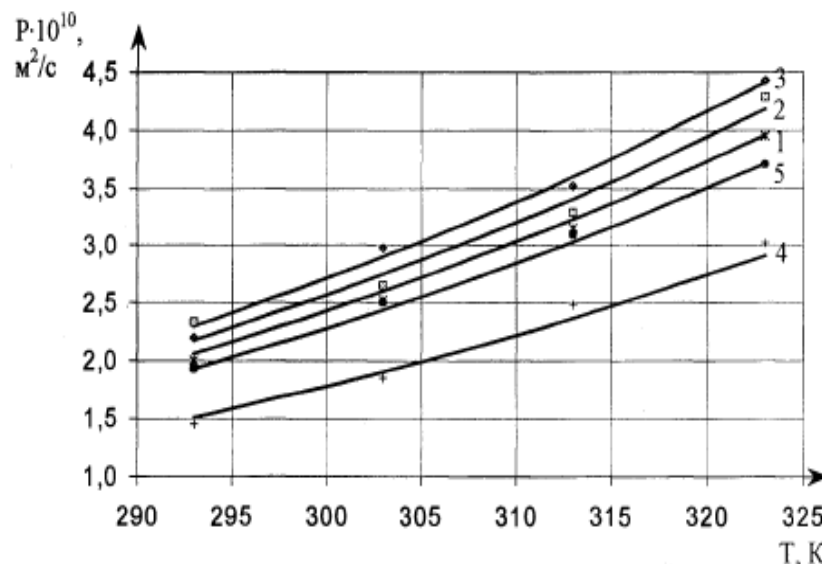


Рис. 1.2. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости через мембрану МА-40 сульфата меди от температуры при различных концентрациях двухкомпонентного раствора: 1 – 5кг/м³CuSO₄, 2 – 10 кг/м³CuSO₄, 3 – 20кг/м³CuSO₄, 4 – 5кг/м³CuSO₄+5кг/м³ZnSO₄, 5 – 10кг/м³CuSO₄+5кг/м³ZnSO₄, 6 – 10кг/м³ZnSO₄, 7 – 5кг/м³ZnSO₄, 8 – 20 кг/м³ZnSO₄ [20].

Авторами [26] установлено, что при температуре 180 °F (~75 °C) энергия перекачки раствора значительно снижается и можно достичь степени деминерализации в одну стадию, которая будет проходить в два или более этапов при 80 °F (~25 °C) при том же потенциале и линейной скорости.

Внутренние источники теплоты при электродиализе. При прохождении постоянного электрического тока через систему электродиализатора выделяется джоулево тепло, причиной выделения которого является диссипация электрической энергии в растворах и мембранах [9, 11]. Так как электродиализатор не является системой однородной концентрации, то в разных участках выделяется разное количество джоулева тепла, в результате чего в системе появляются температурные градиенты и тепловые потоки из одних секций в другие.

Известно, что массоперенос приводит к производству энтропии [35]:

$$\sigma_s = \sum_{i,k=1}^f R_{ik} I_i I_k \geq 0, \quad (1.6)$$

где R_{ik} - феноменологические коэффициенты сопротивления, I_i и I_k - потоки. Если ограничиться рассмотрением потоков, возникающих при приложении к системе электродиализатора градиента электрического потенциала, то из уравнения (1.6) следует тривиальное соотношение для джоулева тепла, возникшего при диссипации электрической энергии

$$\sigma_q = T \cdot \sigma_s = i^2 \cdot \rho, \quad (1.7)$$

i - плотность тока, ρ - удельное электросопротивление.

В работах [11, 36, 37] установлено, что при проведении электродиализа с ионообменными мембранами при плотностях тока ниже предельных только один внутренний источник - джоулево тепло дает существенный вклад в продуцирование тепла в системе. При равных линейных скоростях подачи растворов электросопротивление в секциях обессоливания выше, чем в секциях концентрирования, что обуславливает более сильный локальный разогрев при прохождении тока в секциях обессоливания, чем в секциях концентрирования [38].

Проведенные автором [38, 39] измерения концентрационного и температурного полей в растворе при электродиализе хлорида натрия показали, что приращение локальной температуры у поверхности катионообменной мембраны МК-40 при трехкратном превышении предельного тока составляет 1°C (рис. 1.3). Это позволило сделать вывод, что основным источником теплоты является межфазная поверхность, у которой концентрация была ниже, а электросопротивление существенно выше.

По оценкам [4] разность температур в ядре потока и вблизи мембраны МК-40, измеренная с помощью хромель-копелевой термопары при электродиализе раствора HNO_3 , в предельном состоянии не превышает $1,6^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные, представленные авторами [40] на рис. 1.4, показывают, что значительный разогрев исследуемой электромембранной системы отмечается при токах более чем в десять раз превышающих предельную величину.

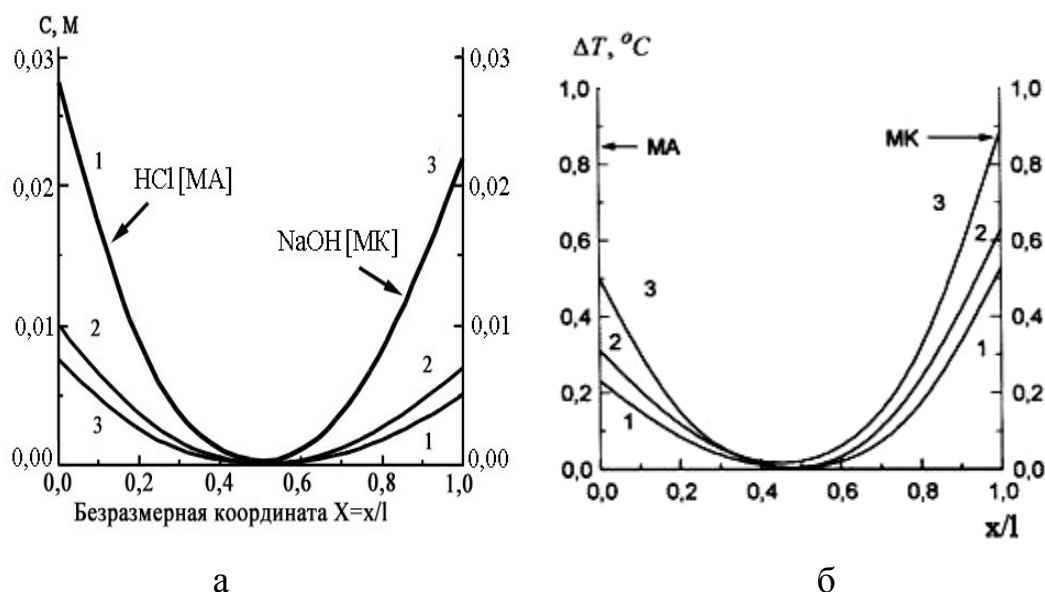


Рис.1.3. Концентрационное (а) и температурное (б) поля в растворе секции обессоливания на границе с катионообменной мембраной МК-40 и анионообменной мембраной МА-40 при электродиализе раствора хлорида натрия начальной концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ М, линейной скорости подачи $2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с, межмембранном расстоянии $1,1 \cdot 10^{-3}$ м, координате по направлению подачи раствора $2,4 \cdot 10^{-2}$ м (0,60L) для плотностей тока 11,8 (1), 23,5 (2), 44,4 (3) А/м² [39].

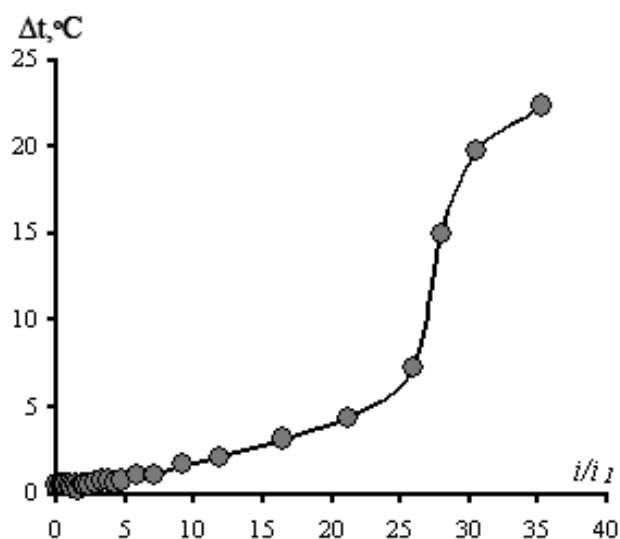


Рис.1.4. Изменение температуры в растворе на выходе из секции деионизации при электродиализе раствора $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, скорости подачи раствора $1,26 \cdot 10^{-3}$ м /с, межмембранном расстоянии $1,5 \cdot 10^{-3}$ м [40].

Превышение предельной плотности тока приводит к появлению дополнительного внутреннего источника теплоты – теплоты рекомбинации

[37]. Поляризация катионообменной мембраны вызывает перенос избыточного тока преимущественно водородными ионами, а анионообменной - гидроксильными ионами, образующимися на границах мембран и раствора при необратимой диссоциации воды. В растворах секций концентрирования они рекомбинируют с выделением теплоты нейтрализации. Причем из-за более высокой электрической подвижности ионов водорода область рекомбинации смещена к катионообменной мембране (рис. 1.5). В связи с этим, при плотностях тока выше предельных, температура растворов в секциях концентрирования становится выше температуры в секциях обессоливания при одинаковой линейной скорости подачи растворов [8].

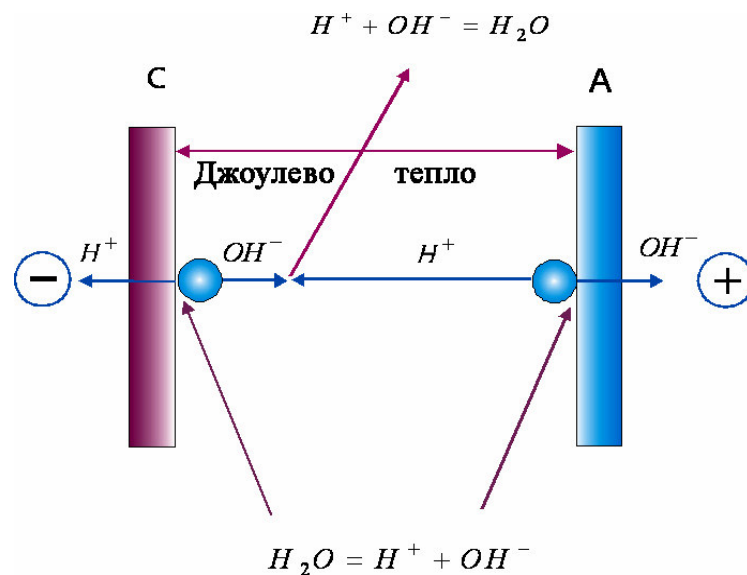


Рис. 1.5. Распределение тепловых источников при электродиализе.

Еще одним источником теплоты является различная степень разогрева мембран за счет джоулева тепла, так как теплофизические характеристики мембран дают основания для отнесения их к теплоизоляторам [9, с.153]. Более высокое электросопротивление характерно для анионообменных мембран, поэтому перенос тепла в мембранном канале происходит в направлении от анионообменной к катионообменной мембране.

1.2. Влияние температуры и агрессивных сред на свойства ионообменных материалов

Условия синтеза и эксплуатации ионообменных материалов часто бывают связаны с работой при повышенных температурах и в агрессивных средах, что вызывает необходимость предварительной оценки термической и химической стойкости ионообменника. Под термостойкостью (термостабильностью) понимают способность химических веществ и материалов сохранять неизменным химическое строение и физические свойства при повышении температуры [41]. Когда термостойкость полимеров сильно возрастает, наступает момент, когда начинается химическое, т. е. термическое и окислительное разрушение полимера [42]. Химическая стойкость ионообменников определяются изменением их сорбционных характеристик (обменной емкости), типа ионогенных групп, а также механической прочности при действии агрессивных сред во времени. Химическая стойкость зависит от целого ряда факторов – структуры полимерной матрицы, характера ионогенных групп, их концентрации, прочности связи фиксированных ионов с матрицей ионита, природа агрессивной среды и т.д.

Как правило, поликонденсационные ионообменные материалы с высокополярными связями в основной цепи полимера имеют худшие показатели химической стойкости, чем полимеризационные [43-45]; анионнообменники в большей степени, чем катионообменники, склонны к необратимым процессам при термическом гидролизе [45].

При определении химической стойкости ионообменных материалов обычно исследуют их поведение при термическом гидролизе в воде [46-53], при действии кислот [54-56], щелочей [55, 57], окислителей [51, 56, 58], органических растворителей [47, 50].

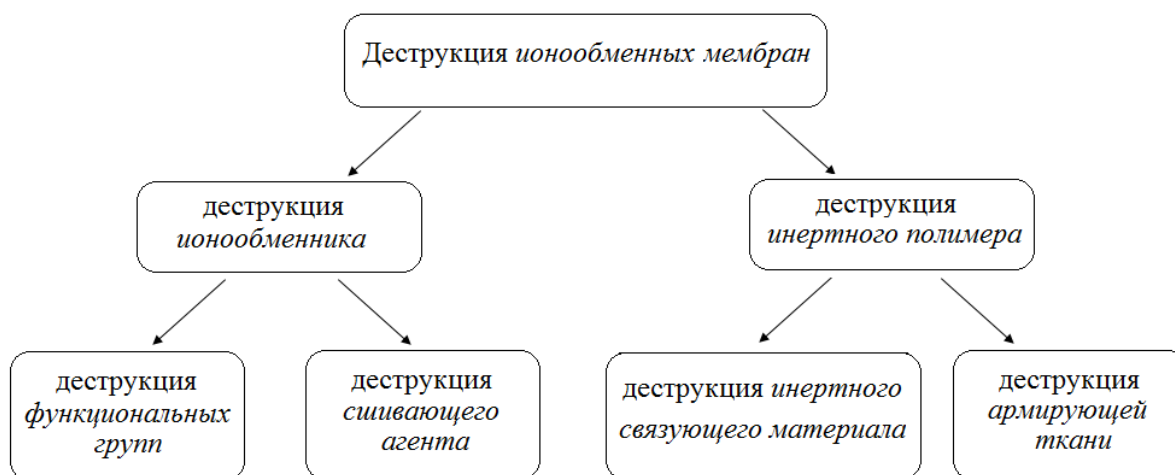


Рис. 1.6. Схема деструкции мембран.

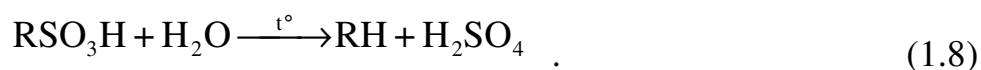
При продолжительном использовании ионообменных мембран происходит необратимое изменение их физико-химических, структурных и технологических свойств, обусловленное деструкцией полимерной матрицы или функциональных групп [47, 48, 51-54, 57, 59-64] (рис. 1.6), инертного полимера, входящего в состав мембран, в том числе инертного связующего материала полиэтилена [65-67] или поливинилхлорида [68, 69] и армирующей ткани [55, 60, 70].

Физико-химические свойства. Исследования по термической и термохимической устойчивости ионообменных материалов были начаты достаточно давно [47-57, 59-62]. Известно, что термостойкость ионообменных материалов, прежде всего, зависит от термостойкости ионообменника, на основе которого изготовлена мембрана. Влияние температуры на свойства ионообменников описано в монографиях [1, 46]. Термообработка снижает прочность связи ионогенных групп с матрицей ионообменника, входящего в состав мембраны [1, 46, 47]. Прочность этой связи зависит от природы среды, в которой производится обработка, химического строения макромолекулы ионообменника, природы функциональной группы и ее противоиона [47, 48, 71]. В качестве критерия термостойкости ионообменников обычно используются величины потери обменной емкости.

Н.Г. Полянским [47, 48] установлено, что обменная емкость *сульфокатионообменника* КУ-2 при его нагревании как на воздухе, так и в контакте с водой уменьшается с ростом температуры и длительности нагревания. В работах [46, 47, 59] отмечено, что обменная емкость катионообменника КУ-2 в водородной форме при нагревании в воде при 110 °С в течение 24 часов остается постоянной, при 150°С уменьшается на 6,5%, при 175°С – на 19,5%. Полная потеря емкости гранулированного катионообменника КУ-2 наблюдалась при нагревании в воде при 195°С в течение 240 часов. Незначительные (около 2%) потери обменной емкости КУ-2 в натриевой форме наблюдались при ее нагревании в воде при 175°С в течение 24 часов, что свидетельствует о большей термостойкости катионообменников в Na-форме.

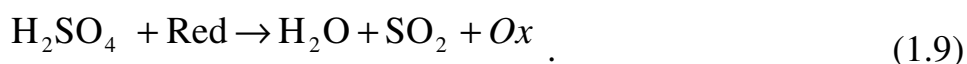
Термообработка сульфокатионообменников в карбонатных буферных растворах (рН = 10.2 и 10.6) [59], в растворах серной кислоты [57], гидроксида натрия [54], азотной кислоты [54], смеси дихромата калия и серной кислоты [49], также сопровождается потерями обменной емкости. Результаты определений обменной емкости катионообменников КУ-1 и КУ-2 в растворах серной кислоты ($c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,188$ моль/дм³) свидетельствуют об ее снижении на 39,6% и 3,8%, соответственно, при температуре нагревания 110°С и на 56,2% и 22,3%, соответственно, при температуре 150°С в течение 24 часов. Нагревание катионообменника КУ-2 в 1-3 М растворах HNO_3 в течение 15 дней привело к потере обменной емкости лишь на 5-10% [56].

Основной реакцией, приводящей к снижению термостойкости сульфокатионообменников при нагревании в воде и в водных растворах является десульфирование [45-47, 57]. Десульфирование сульфокатионитов водородной формы протекает с участием воды и сопровождается выделением в раствор эквивалентных количеств водородных и сульфат-ионов:



Реакцией термического десульфирования объясняется уменьшение полной обменной емкости для сульфокатионообменника.

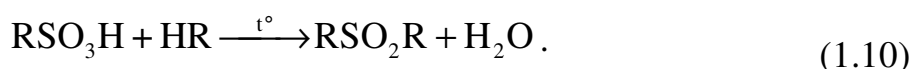
В химически инертных средах, как и при нагревании на воздухе, термическое десульфирование сульфокатионообменников протекает в две стадии: гидролитического отщепления сульфогрупп по реакции (1.8) и дальнейшего взаимодействия образовавшейся серной кислоты с восстановительными группировками катионообменника, приводящему к образованию SO_2 [46, 72-74]:



Выделившаяся H_2SO_4 катализирует дальнейшее течение реакции термического гидролиза.

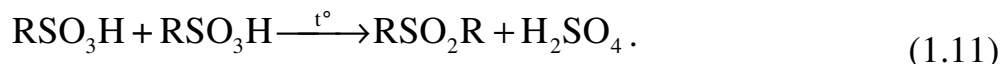
Результаты изучения термоустойчивости КУ-1 и КУ-2 дают основания рассматривать термический гидролиз как необратимую реакцию, поскольку, во-первых, после термической обработки смолы не сульфировались на холоду находившимися с ними в контакте водными растворами продуктов десульфирования [59], и, во-вторых, термическая устойчивость обоих катионообменников в растворах серной кислоты, как правило, понижалась с увеличением ее концентрации [57]. Но при любой кислотности раствора устойчивость полимеризационной смолы КУ-2 была значительно выше, чем ионообменника конденсационного типа КУ-1.

При нагревании сульфокатионитов на воздухе или в инертных (по отношению к сульфогруппам) органических средах [72, 74] представляется вероятным образование сульфонов, сопровождающееся переходом серы в "неактивное" состояние вследствие образования термостойких сульфоновых мостиков:



По мнению авторов [45, 49, 72, 75], окисление сульфокатионитов серной кислотой происходит при температуре выше 150°C , при дальнейшем

нагревании (выше 200°C) – образование сульфонов по реакции (1.10) и дополнительное сшивание цепей высокомолекулярной матрицы:



В растворах серной кислоты наряду с десульфированием необходимо учитывать возможность протекания реакции сульфирования матрицы [46]. Компенсирующее действие кислотного катализа и реакции сульфирования приводит к неоднозначному влиянию концентраций серной кислоты, природы катионита и продолжительности испытания на потери обменной емкости.

Обработка сульфокатионообменника КУ-2 такими окислителями, как растворы HNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и бромата калия или перманганата калия, или перекиси водорода в азотной кислоте [76] сопровождается уменьшением обменной емкости по сульфогруппам как за счет десульфирования, так и за счет внедрения кислорода, брома и азота в структуру ионообменника. Авторами [76] было высказано предположение, о том, что атаке окислителями подвергаются С–Н-связи метиленовых групп и третичных атомов углерода. При 20°C наибольшей окислительной способностью из исследованных окислителей обладают бихромат и бромат калия в растворе азотной кислоты и персульфат аммония, при 40°C – бромат калия в растворе азотной кислоты и перекись водорода.

Результаты, полученные при исследовании влияния *степени поперечной связанности* (СПС) на устойчивость сульфополистирольного катионообменника КУ-2, свидетельствуют о том, что в интервале изученных авторами [72] температур (175-225 °C) его термостойкость при нагревании на воздухе уменьшается с увеличением СПС. Так как степень десульфирования, а, следовательно, термостойкость определяются прочностью С-S связей, вероятно, что прочность связи матрицы с сульфогруппами в области исследованных температур с увеличением сшивки ослабевает. Этот факт, по-видимому, является следствием электростатического взаимодействия между недиссоциированными сульфогруппами в ионообменнике, усиливающегося с

ростом СПС. Причем с увеличением продолжительности нагревания влияние СПС на термостойкость ионообменников сказывается в большей степени, скорость отщепления сульфогрупп падает. Отношения потерь обменной емкости (при 200°С) сульфокатионообменников с содержанием 20 и 2% ДВБ при продолжительности термообработки 50 и 100 часов соответственно равны 3,3 и 2,5.

Полянским Н.Г. [47, 73] было установлено, что с увеличением *кросс-агента* катионообменник КУ-2 и его макропористые аналоги (КУ-23, КУ-2×12ПС) понижают термостойкость вследствие уменьшения прочности связи С-S по причине усиления электростатического отталкивания между ионами по мере понижения набухаемости полимера. Сопоставляя относительные потери емкости катионообменников КУ-2×5 и КУ-23×6 с близким содержанием *кросс-агента*, автор пришел к заключению, что пористость повышает прочность связи С-S. Следовательно, увеличение пористости, которое может быть достигнуто введением большого количества индифферентного растворителя при синтезе катионообменников, должно обеспечивать выигрыш термостойкости в водных и других сольватирующих средах.

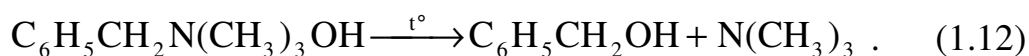
В работе [47] авторам удалось с применением методов термографического и термического анализа разделить процессы дегидратации, десульфирования и окислительной деструкции матрицы катионообменников и было показано, что при одинаковом строении матрицы сульфокислотные катионообменники (в большей степени склонные к термогидролизу) уступают по устойчивости фосфорнокислотным и карбоксильным смолам.

Энергия активации суммарного процесса превращения сульфогрупп гранульных катионообменников в большинстве случаев составляет 60-84 кДж/моль, в случае гидролитического десульфирования в воде – около 150 кДж/моль, а для макропористых образцов и катионообменника в Na-форме – существенно большую величину (190-230 кДж/моль) [46, с. 183].

Данные о термической устойчивости *анионообменников* в воде свидетельствуют об уменьшении их обменной емкости. По данным [49] при нагревании анионообменной смолы ЭДЭ-10П (гидроксильная форма) в воде в течение 24 часов при температурах 70-110°C ее обменная емкость оставалась постоянной. Постепенное уменьшение обменной емкости исследуемой анионообменной смолы с 4% до 7% наблюдалось при температурах 120-180°C. В то время для сильноосновного анионообменника АВ-17 в тех же условиях наблюдались потери обменной емкости в пять раз больше, чем для анионообменника смешанной основности ЭДЭ-10П.

При сопоставлении данных [51, 52], полученных в подобных условиях, обращает на себя внимание плохое согласование величин потери обменной емкости. Авторами установлено, что нагревание анионообменника АВ-17 в воде при температуре 100°C [51] приводит к снижению обменной емкости на 7%, а по сведениям авторов [52] – на 88% при времени обработки 50 и 48 ч, соответственно. По всей вероятности, это обусловлено неравноценностью исследованных анионообменников, которые могли отличаться по степени сшивки и по составу функциональных групп.

Нагревание в воде анионообменников с бензилтриметиламмонийными функциональными группами сопровождается уменьшением обменной емкости по сильноосновным группам и повышением обменной емкости по слабоосновным группам [46, 50, 51, 53, 77]. Согласно общепринятому мнению, потери обменной емкости сильноосновных анионообменных мембран обусловлены протеканием процесса гидролитического расщепления четвертичных аминогрупп [1, 45, 46, 50, 51, 78-80]. Реакция дезаминирования протекает с отщеплением от полимерной матрицы третичного амина [1, 46, 77, 78, 80, 81]

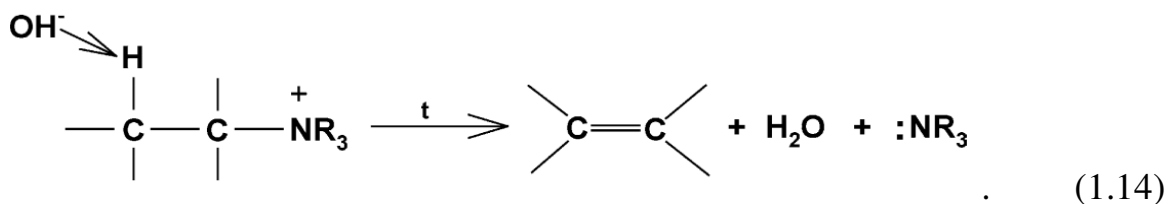


Реакция деградации идет с образованием третичных аминогрупп и метанола [1, 46, 78-81]:



Третичные основания, полученные по реакции (1.13), трансформируются затем во вторичные аминогруппы.

В растворах щелочей в полном соответствии с механизмом реакций нуклеофильного замещения происходит интенсификация процессов дезаминирования и деградации [46, 78, 79], и распад четвертичных аммониевых оснований может протекать с образованием третичных аминов, олефина и воды (гофмановское элиминирование) [78, 79, 82]:

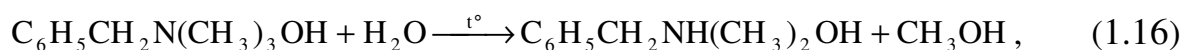


Bauer В. и соавт. [78] отмечает, что в ходе щелочного гидролиза 65% четвертичных аминогрупп разрушаются в процессе дезаминирования, 35% – в процессе деградации. Доминирующее превращение сильноосновных групп анионообменников по реакции дезаминирования показано также в работе [81], согласно которой по реакции (1.12) расщепляется 50-80% аминогрупп, по реакции (1.13) – от 20 до 50%.

Уменьшение обменной емкости анионообменников по сильноосновным группам за счет выше рассмотренных процессов дезаминирования и деградации обычно отождествляют с известным расщеплением четвертичных аммониевых групп по Гофману [79-81, 83]. Если атом углерода, находящийся в β-положении, имеет водород, разложение четвертичного аммониевого основания протекает с образованием олефина. Эта реакция, известная под названием распада четвертичных аммониевых оснований по Гофману (1881), представляет собой общий часто применяемый метод получения алкенов [84-86]. По мнению авторов [46, 50], ошибочность представлений о распаде или расщеплении аминогрупп в анионообменниках по гофману связана не только с тем, что в продуктах реакции должен образоваться олефин вместо метанола или бензилового

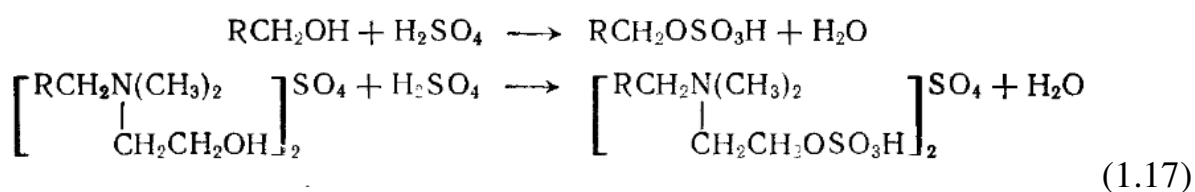
спирта, но и с целым рядом экспериментальных данных, которые можно обобщить следующим образом: относительный вклад дезаминирования в потери обменной емкости по сильноосновным группам при нагревании анионита в ампулах с водой уменьшается с росом продолжительности испытания, а в смешанном слое с катионитом КУ-2(H⁺) и в динамических условиях остается неизменным; процесс дезаминирования заканчивается задолго до полного израсходования сильноосновных групп; метанола выделяется заметно меньше, чем низкоосновных групп; содержание триметиламина в водных вытяжках меньше, чем содержание гидроксид-ионов и дезаминировавшихся аминокрупп; наличие вторичных аминов среди продуктов разрушения анионообменников в ОН-форме при 150°С; неудовлетворительное описание кинетики процессов дезаминирования и деградации аминокрупп уравнением реакции первого порядка.

С учетом выше изложенного авторами [46, 50] были предложены представления о механизме разрушения сильноосновных групп анионообменников при нагревании, в которых дезаминирование и дезалкилирование аминокрупп рассматриваются как серия сложных последовательно-параллельных реакций нуклеофильного замещения триалкиламинной группы в тетразамещенном аммонии на нуклеофильный остаток молекулы растворителя или растворенного вещества, которым могут служить продукты, отщепляющиеся от анионита. Таким образом, при нагревании в воде ОН-формы анионитов бензилтриметиламмонийного типа первичные реакции нуклеофильного замещения следует записать в виде [46]:



Нагревание анионообменников в растворах минеральных кислот, не обладающих окислительными свойствами, по мнению автора [46], не должно сопровождаться изменением направлений реакций. В растворах HCl происходит ускорение процессов дезаминирования и деградации аминокрупп АВ-17-8. Так, через 120 часов при нагревании анионообменника при 150°С в

воде и 1,6М растворе HCl потери емкости за счет дезаминирования составили 44,6 и 61,2%. соответственно, а за счет деградации – 1,4 и 5,4 %, соответственно. Однако следует учитывать возможность протекания побочных реакций с кислотой, к примеру, при нагревании анионообменников АВ-17 и АВ-27 в растворах серной кислоты может происходить этерификация бензилового спирта, образовавшегося при дезаминировании, или этанольных групп с образованием сложных эфиров и введением за счет этого сульфогрупп в анионообменник:



Введение сульфогрупп в полимерную матрицу или в заместитель аминогруппы приведет к образованию солей между сульфо- и аммониевыми группами, которые не будут участвовать в дальнейшем в реакциях ионного обмена, что окажет решающее влияние на ионообменные свойства анионообменника [46].

Результаты экспериментального изучения емкости анионита АВ-17 в гидроксильной форме при его нагревании в воде и водно-метаноловых растворах [77] свидетельствуют о сравнительно быстром понижении его обменной емкости по сильноосновным группам, причем скорость реакций, ведущих к уменьшению содержания четвертичных аммониевых групп, увеличивается с температурой. Нагревание анионообменника в воде при 50 °С в течение 10 часов приводит к уменьшению обменной емкости по сильнодиссоциирующим группам на 5%, увеличению емкости по слабоосновным группам – на 20%. Термическое воздействие при 75°С приводит к снижению обменной емкости по сильноосновным группам на 30% и 45% и росту емкости по слабоосновным группам на 40% и в 2,3 раза при времени термообработки 5 и 10 часов, соответственно. Введение метанола сопровождается увеличением скорости реакций дезаминирования и деградации. При термообработки анионообменника АВ-17 в 50% водно-

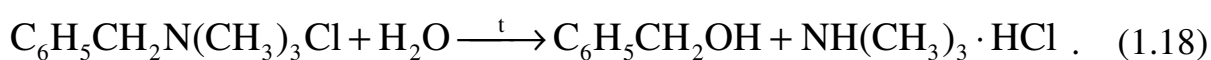
метаноловом растворе потери обменной емкости по сильноосновным группам достигают 15% и 60% при температурах 50 °С и 75 °С, соответственно.

Сравнительный анализ термической устойчивости анионообменника АВ-17 свидетельствует о большей его термостабильности в воде, водно-спиртовых растворах и в спиртах, нежели при нагревании на воздухе, т.к. благодаря набуханию усиливается сольватация активных групп, увеличивается расстояние между ними, а в результате ослабляется поляризация связи С-N, которая становится более прочной [77].

Рогинской Б.С. и соавт. [51] установлено, что во время быстрого периода разрушения сильноосновных групп преобладает процесс дезаминирования, а во время медленного – деградации. По достижении определенной степени разложения сильноосновных групп процесс дезаминирования прекращается, несмотря на то, что количество неразрушенных сильноосновных групп еще достаточно велико. Деградация сильноосновных групп начинается не одновременно с дезаминированием. Величина периода индукции зависит от температуры, но при разных температурах деградация начинается при одной и той же степени разрушения сильнодиссоциирующих групп, равной примерно 10%. Дальнейшая деградация образовавшихся низкоосновных групп, а также дезаминирование с отрывом вторичного амина при данных температурах, по-видимому, идет с незначительной скоростью. Нагревание анионита при температуре 175°С в течение времени, в 2 раза превышающего время, необходимое для полного разрушения сильноосновных групп, не дало снижения емкости образовавшихся низкоосновных групп, ни выделения в водную вытяжку дополнительных количеств метилового спирта. В диапазоне температур от 90 до 175°С в водных вытяжках не были найдены первичные амины и аммиак.

Уменьшение полной обменной емкости и обменной емкости по сильноосновным группам при нагревании в воде наблюдается также и для солевых форм анионообменников [52, 53, 87]. Авторами [52] установлено, что потери обменной емкости по низкоосновным группам при нагревании СГ

-формы анионитов значительно выше потерь обменной емкости по сильноосновным группам, что говорит о более высокой устойчивости гидроксильной формы низкоосновных анионообменников и хлоридной ионной формы высокоосновных. Исследования термической устойчивости анионита АВ-17 в Cl⁻-форме показали, что основной причиной уменьшения обменной емкости по сильноосновным группам является реакция нуклеофильного замещения триметиламмониевой группы с участием молекулы воды, приводящая к образованию солянокислого триметиламмония [46, 53]:



В сложных параллельно-последовательных реакциях замещения триалкиламинной группы в тетразамещенном аммонии на нуклеофильный остаток молекулы растворителя или растворенного вещества. ионы OH⁻ оказывают каталитическое действие, активируя нуклеофильные реагенты, и потому скорость процессов дезаминирования и деградации OH⁻ - формы анионитов значительно выше, чем Cl⁻ - формы [50].

Результаты по изменению обменной емкости анионообменника смешанной основности ЭДЭ-10П и сильноосновного анионообменника АВ-17 [49] свидетельствуют о меньшей стойкости последнего, что объясняется большей устойчивостью вторичных и третичных аминогрупп по сравнению с четвертичными аминогруппами. Термодеструкция поликонденсационного полиаминного анионообменника ЭДЭ-10П происходит по тому же механизму, что и для разветвленного полиэтиленполиаминна [88]: на начальной стадии установлен разрыв связи углерод-третичный азот с миграцией подвижного метиленового водорода к месту разрыва.

Таким образом, если химическая стойкость катионообменников при термическом гидролизе определяется прочностью связи активной группы с каркасом полимера, то в случае анионообменников (в особенности высокоосновных) возникает еще один фактор – низкая химическая стойкость

самой активной группы. При термогидролизе анионита АВ-17 наряду с процессами дезаминирования (отщепления амина от каркаса) идут еще процессы деградации – понижения активности анионита. Последний процесс связан с разрушением самой активной группы, еще не отщепившейся от матрицы.

Химические реакции и сопровождающие их потери обменной емкости ионообменников при термообработке характерны и для соответствующих мембран. Авторами [58] установлено снижение обменной емкости мембраны МК-40 после нагревания в воде при 50°C на 8%. Уменьшение обменной емкости при термообработке мембран МК-40 и МА-40 в воде при 80°C на 22% и 16%, соответственно, показано также в работе [54, с. 125]. Большее уменьшение обменной емкости мембран по сравнению с соответствующими ионообменными смолами объяснено авторами присутствием в мембранах связующего материала. Полиэтилен при 80°C переходит в состояние текучести, вследствие этого, возможно, образуются капсулы, в которые доступ окружающего раствора невозможен.

Обработка гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-41 при комнатной температуре 20% растворами гидроксида натрия и серной кислоты приводит к снижению обменной емкости на 8-30%, а потери обменной емкости для мембраны МА-40 не наблюдались [60]. По сведениям авторов [58] нагревание мембраны МК-40 в растворах окисляющих реагентов при 50°C в течение 24 часов привело к уменьшению емкости лишь на 6-8%. Аналогичные результаты по изменению обменной емкости ими были получены при нагревании мембраны в воде при той же температуре и времени воздействия.

Нагревание ионообменников в воде сопровождается не только уменьшением обменной емкости, но и изменениями других физико-химических характеристик (плотности, толщины, набухаемости, коэффициентов влагоемкости) [47, 48, 52, 54, 58, 62]. М.В. Певницкая, В.А. Макарова и др. [54, с. 125] установили увеличение влагосодержания на 9-11% и рост удельного объема гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 до 20% после их

нагревания в воде при 80°C в течение 48 ч. Необратимое изменение данных параметров, по мнению авторов, может служить подтверждением расширения зазоров (пор) между частицами ионообменника и связующим материалом после воздействия повышенных температур.

Изучение физико-химических свойств мембран после их термообработки в воде было также проведено в работе [58]. После нагревания в воде при 50°C авторами было установлено постоянное значение влагосодержания мембраны МК-40, но незначительный (до 5%) рост ее толщины и увеличение влагосодержания содержащей четвертичные аминогруппы мембраны МХ на 5% при неизменной величине ее толщины.

Изменение физико-химических свойств мембран после воздействия агрессивных сред было показано в работах [55, 58, 60]. Выдерживание мембран в кислых растворах при комнатной температуре приводит к большему росту влагосодержанию по сравнению с щелочными средами, причем максимальное увеличение содержания воды было установлено для мембраны МК-40 [60]. Термообработка катионообменной мембраны МК-40 и анионообменной мембраны МХ в растворах окисляющих агентов привела к росту влагосодержания в 2-10 раз, толщины в 3-9 раз по сравнению с термическим воздействием в воде [58].

Транспортные и селективные свойства. В работе [54, с. 122] установлено изменение электропроводности гранулированных ионообменников КУ-1, КУ-2, АВ-17 и ЭДЭ-10П после термического воздействия. Полученные данные (рис. 1.7) свидетельствуют о том, что электропроводность всех исследованных ионообменных смол растет с увеличением времени обработки.

Для объяснения полученных зависимостей авторами было проведено исследование набухаемости ионообменников в процессе термообработки, поскольку изменение их обменной емкости было незначительным. Эти данные показали, что изменения набухаемости и электропроводности полимеризационных ионообменников симбатны и, следовательно,

увеличение электропроводности этих ионообменников после воздействия повышенной температуры может быть объяснено ростом их набухаемости.

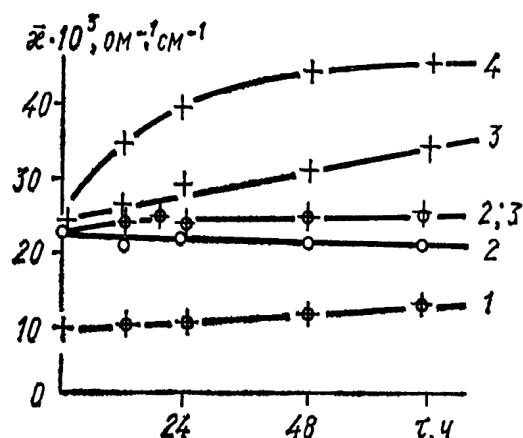


Рис. 1.7. Влияние продолжительности нагревания τ в воде при 100°C на электропроводность ионитов $\bar{\kappa}$ [54, с. 123]: 1 – КУ-1; 2 – КУ-2; 3 – АВ-17; 4 – ЭДЭ-10П: о – смолы, отмытые от продуктов разложения; + – неотмытые смолы.

Термообработка ионообменных мембран также приводит к росту их электропроводности [54, 55, 58, 60, 89]. Авторами [54, с. 125] было установлено уменьшение селективности мембран МК-40 и МА-40 на 5-6% и рост их удельной электропроводности в 1,5-5,0 раз после их нагревания в воде при 80°C при одновременной потере обменной емкости. Снижение статической обменной емкости мембран в агрессивных средах и селективности при увеличении удельной электропроводности было также установлено в работах [55, 60]. При обработке мембран МК-40, МА-40, МА-41 при комнатной температуре растворами гидроксида натрия и серной кислоты разной концентрации анионообменная высокоосновная мембрана МА-41 характеризовалась как большими потерями обменной емкости, так и большим ростом электропроводности [60]. Наибольшее увеличение влагосодержания мембран в тех же условиях было характерно для катионообменной мембраны МК-40, в то время как для всех исследуемых мембран потеря селективности была незначительна (до 2%).

Сравнительный анализ электротранспортных свойств перфторированных мембран МФ-4СК и Nafion-115 и -117 после их кипячения в растворе

гидроксида водорода, воде, растворах серной или азотной кислот в качестве предварительной подготовки был рассмотрен в работе Березиной Н.П. и соавт. [89]. Было установлено, что термообработка в воде приводит к увеличению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МФ-4СК в 2,5-4 раза, мембраны Nafion-115 – в 4-5 раз. Удельная электропроводность исследуемых мембран после термического воздействия растет в 1,4-2,4. Рост электротранспортных характеристик мембран был объяснен авторами изменением энергетического состояния воды в ион-кластерных областях и появлением более мобильной воды в микротрещинах, что обуславливает увеличение содержания воды и доли межгелевых промежутков, заполненных равновесным раствором. Таким образом, микроструктура перфторированных мембран стабилизируется при термическом воздействии. Это связано с упорядочением конфигурации боковых сегментов и вымывании низкомолекулярных компонентов и олигомерных остатков, вводимых в полимерную матрицу в процессе многоступенчатого синтеза.

Влияние окисляющих агентов в присутствии температуры на электропроводность мембран было показано в работе [58]. Термообработка катионообменной мембраны МК-40 и анионообменной МХ в растворах окисляющих агентов привела к росту электропроводности в 3 и 10 раз, соответственно, по сравнению с нагреванием в воде при той же температуре. Авторами [58] отмечено, что температура играет важную роль, т.к. усиливает влияние окислителя. Последнее в свою очередь приводит к разрушению части цепей полимера: матрица становится более рыхлой, это способствует проникновению раствора электролита, что ведет к увеличению влагосодержания и электропроводности (удельная электропроводность 0,1 М раствора NaCl выше, чем для проводящей зоны мембраны, состоящей из полимерной гелевой матрицы, функциональных групп и противоионов).

Нагревание разработанных Маура и соавт. [90] композитных анионообменных мембран с различными функциональными группами, включая аммониевого, диаммониевого, фосфониевого типа, в щелочной

среде при 60°C привело к росту удельной электропроводности со временем воздействия, причем относительное изменение электропроводности после 75 часов термообработки составило 15-40%.

Термообработка высокоосновной мембраны Neosepta AMX [78] и биполярной мембраны, содержащей четвертичные аминогруппы [80], в растворе гидроксида натрия при 40-50°C приводит к росту сопротивления мембран при одновременном уменьшении их полной обменной емкости. Выдерживание мембраны AMX в 2М растворе NaOH при 40°C в течение 120 дней привело к десятикратному увеличению ее сопротивления [78].

Структурные изменения. Изучение химической структуры ионообменных материалов после термического воздействия обычно проводится методом ИКС [1, 56, 61, 62, 91]. Сравнение ИК-спектров образцов гранулированного катионообменника КУ-2, подвергавшихся нагреванию до различных температур на воздухе показало, что до 200°C происходит удаление гидратной воды (на спектрограмме наблюдается уменьшение интенсивности полос в области 3200-3400 см⁻¹), в то время как в остальных областях спектра вид спектрограммы практически не изменяется [62, 91]. В интервале температур 200-220°C на ИК-спектрах наблюдается изменение в области 1400-1470 см⁻¹, обособление максимумов 1660 см⁻¹ и 1710-1733 см⁻¹, однако еще нет заметных изменений в области поглощения сульфогруппы [91]. Это свидетельствует о том, что с повышением температуры начинается разрыв полимерных цепей по группировкам –CH₂–CH₂– с образованием новых радикалов и окислением концевых групп –CH₂– до С=О. Однако, авторами [62] уже при 218°C в ИК-спектрах, помимо разрыва полимерных цепей, фиксируются необратимые изменения в области поглощения бензольных колец, групп –SO₂ОН.

Уменьшение количества –CH₂–групп наблюдалось также после обработки сульфокатионообменника КУ-1 раствором азотной кислоты, о чем свидетельствовало понижение интенсивности поглощения и смещения пика при 580 см⁻¹ в коротковолновую область [56]. Интенсивность поглощения в

областях 1040 и 1150-1200 см^{-1} , относящегося к колебаниям сульфогруппы, также уменьшалась. Кроме того, на ИК-спектре окисленного катионообменника появилась еще одна полоса поглощения при 1720 см^{-1} , относящаяся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в COOH .

При 235 $^{\circ}\text{C}$ на спектрограмме катионообменника КУ-2 появляется порог 1280 см^{-1} , который при 260 $^{\circ}\text{C}$ обособляется в отдельный максимум, вызванный колебаниями сульфоновой группировки. В интервале температур 260-270 $^{\circ}\text{C}$ появляются качественно новые продукты реакции типа сульфов за счет взаимодействия сульфогруппы с вновь образующимися радикалами, причем одновременно усиливается термоокислительная деструкция матричной части катионообменника [91]. При повышении температуры до 370 $^{\circ}\text{C}$ происходят наибольшие изменения: перестройка в сульфогруппе смолы, начинается реакция отщепления ее в виде серной кислоты (на спектрограммы исчезают максимумы при 1004, 1030, 1120-1220 см^{-1} и появляются максимумы с порогами 145, 1220, 1120-1220 см^{-1}) и дальнейшее окисление алифатической части матрицы (порог при 1710-1725 см^{-1} обособляется в отдельную часть). При температуре 490 $^{\circ}\text{C}$ в спектрах образцов Н-катионообменника самой интенсивной остается полоса при 1585 см^{-1} (сопряженные ароматические кольца), еще более усиливается максимум при 1710-1725 см^{-1} , а полоса поглощения в области 1000-1200 см^{-1} по конфигурации уподобляется полосе поглощения сульфатов. Полное сгорание катионообменника происходит при температуре выше 600 $^{\circ}\text{C}$ [62, 91].

Полученные авторами [62] результаты позволили разделить структурные изменения в катионообменнике на обратимые, связанные с процессами дегидратация (гидратации), и необратимые, вызванные с термоокислительной деструкцией элементарного звена полимера.

При нагревании на воздухе выделение гидратной воды у анионообменника АВ-17 также происходит в интервале температур от 20 до 200 $^{\circ}\text{C}$ (на ИК-спектрах наблюдается уменьшение максимумов в области 3300-3500 см^{-1}) [91]. При дальнейшем повышении температуры в анионообменнике

протекают необратимые структурные изменения, приводящие к полному разрушению полимера. Например, для ОН-формы это проявляется в изменении интенсивности полос поглощения при 835, 1640 и 2560 см^{-1} , характеризующих колебания групп ОН, связанных с четвертичным азотом, при этом наблюдается переход высокоосновных групп во вторичные и третичные аминогруппы (на спектрограммах появляются максимумы при 1146, 1348, 3360-3430 см^{-1}) [91, с. 114]. Кроме того, происходит разрушение связи $-\text{CH}-\text{CH}_2$.

На ИК-спектре анионообменника АВ-17 в трех различных формах (NO_3^- , ClO_4^- , ОН) нагретого в вакууме и воздушно-сухом состоянии, появляются новые средней интенсивности полосы 965, 1045, 1100, 1125-1155 и 1180 см^{-1} и интенсивная полоса 1707 см^{-1} [61]. Интенсивность полосы 898 см^{-1} резко падает: она превращается в малозаметное плечо (рис. 1.8).

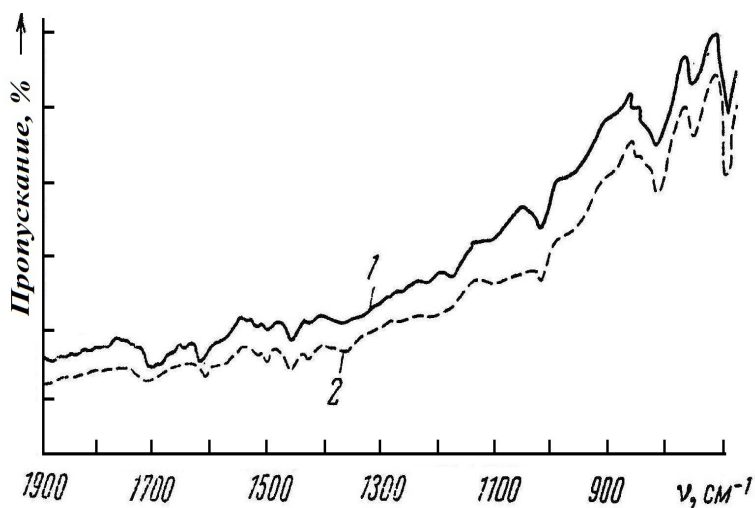


Рис. 1.8. ИК-спектры анионообменника АВ-17 в ОН-форме, нагретого в течение 90 ч. при 150 °С: нагрет в вакууме (1) и в воде (2) [61].

Появление новых полос 1045, 1100, 1125 и 1180 см^{-1} авторы [61] связали с образованием на поверхности термически разложившегося АВ-17 третичных и вторичных аминов. Интенсивная полоса 1707 см^{-1} указывает на окисление при нагревании ионообменника АВ-17 с образованием альдегида. Все указанные выше полосы сохраняются в ИК-спектре АВ-17 при его обработке 2%-ным раствором гидроксида натрия. Кроме того, в ИК-спектре АВ-17 в данном случае наблюдается появление полосы 940-960 см^{-1} . По

мнению авторов, наличие этой полосы на ИК-спектре связано с появлением связей N→O в результате окисления третичного амина.

Surowiec и Bogoczek [92], исследовавшими термическую стабильность гомогенной сульфокатионообменной мембраны Nafion в атмосфере воздуха и продуктов ее распада одновременно методами термогравиметрии и инфракрасной спектроскопии выделены в три этапа разложения: потеря воды, потери сульфогрупп, свидетельствующие о разрывах C-S связей, а также разрушение перфторированной матрицы. Исследование мембраны Nafion N117CS [93] с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термогравиметрии показали высокую термическую устойчивость Na-формы мембраны, несмотря на то, что ряд увеличения ионных радиусов следующий: K>Na>Li. Повышение термостойкости при замене водородного иона на ион щелочного металла объясняется образованием ионных пар, таких как $-\text{SO}_3^- \text{Me}^+$, которые стабилизируют связи C-S [94]. В работе [93] было показано увеличение термической устойчивости при замене однозарядных щелочных ионных форм мембраны на двух- или трехзарядные.

В работе [79] была продемонстрирована трансформация четвертичных аммониевых оснований в третичные аминогруппы. Применительно к анионообменному слою биполярной мембраны Neosepta BP-1 в результате частичной термохимической деструкции. На ИК-спектре исходной мембраны BP-1 присутствует максимум при волновом числе 1020 см^{-1} , что соответствует C-N связям четвертичных аминов. Для мембраны BP-1, погруженной в раствор гидроксида натрия при температурах 20°C и 30°C , вид спектрограммы практически не изменяется. Однако, после щелочной обработки мембраны при 40°C и 50°C на спектрограмме интенсивность пика в области 1020 см^{-1} уменьшается со временем обработки, что свидетельствует о разрушении четвертичных аминогрупп в анионообменном слое. Касательно катионообменного слоя мембраны Neosepta BP-1 Hwang и Choi [79] не было

обнаружено каких-либо изменений на ИК-спектрах после выдерживания мембраны в растворе гидроксид натрия при всех исследуемых температурах.

Появление максимума поглощения в области 1020 см^{-1} на ИК-спектре (рис. 1.9) мембраны Neosepta AMX, проработавшей в электродиализной ячейке связано, по мнению Choi и Moon [95], с появлением в поверхностном слое сильноосновной мембраны AMX третичных аминогрупп. Отсутствие полос в области $3000 - 3500\text{ см}^{-1}$ свидетельствовало об отсутствии первичных и вторичных аминогрупп в составе мембраны. Вид ИК-спектра катионообменной мембраны Neosepta CMX, проработавшей в электродиализной установке, по сравнению с исходной мембраной практически не меняется.

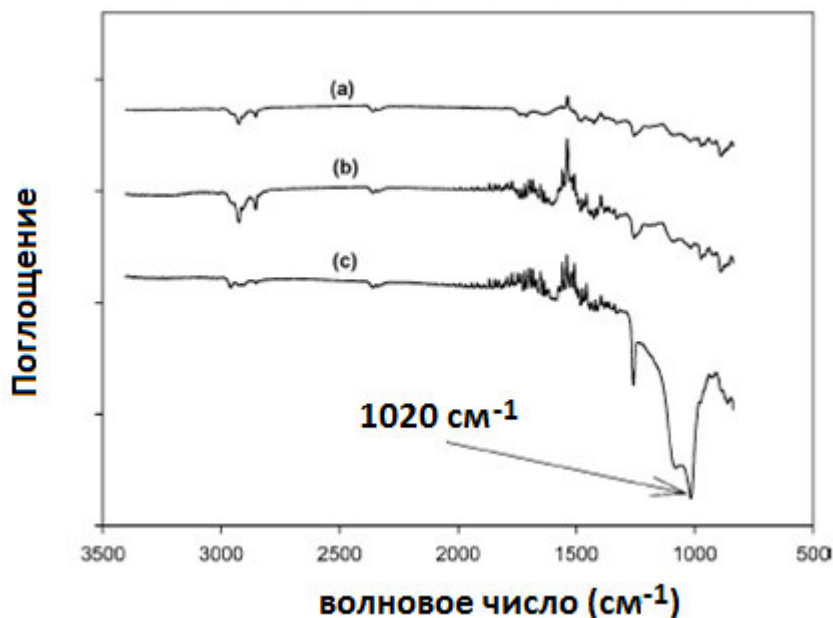


Рис. 1.9. ИК-спектр сильноосновной анионообменной мембраны AMX, а – исходная мембрана, б – сторона мембраны AMX, расположенная со стороны камеры концентрирования, с - сторона мембраны AMX, расположенная со стороны камеры обессоливания [95].

Авторами [80] была исследована устойчивость бензиламмонийных групп в щелочной среде при повышенных температурах для алкильных цепей различной длины. Более длинные алкильные цепи деградируют быстрее, т.к. С-N связи становятся более слабыми с ростом цепи. ИК-спектры катионообменной мембраны SEM1, подвергшейся двухлетней эксплуатации в электродиализной установке [68], подтверждают уменьшение количества

сульфогрупп. В случае анионообменных мембран [68] на спектрограммах наблюдается увеличение поглощения в области $1400-1800\text{ см}^{-1}$, где появляются $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{N}=\text{O})$ и $\nu((\text{C}-)\text{NO}_2)$ колебания вместе с $\sigma(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ и $\sigma(\text{C}-\text{H})$ колебаниями из алифатических, а также ароматических соединений. Кроме того, очевидно, увеличение $\nu(\text{O}-\text{H})$ колебаний (широкая полоса в области от 2400 до 3700 см^{-1}) подтверждает высокое содержание воды в мембране АЕМ1, подвергшейся эксплуатации, по сравнению с исходной мембраной.

Спектры, полученные в ходе энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа отработанных катионообменных мембран, отражают уменьшение интенсивности пиков, соответствующих элементам сере и натрию [68]. Это подтверждает, что некоторые из функциональных сульфогрупп мембраны СЕМ1 полностью удаляются из фазы мембраны: данные потери наблюдаются как на поверхности, так и в поперечном сечении. Авторы [68] считают, что наблюдаемое уменьшение содержания хлора при старении как катионо-, так и анионообменных мембран происходит из-за снижения содержания поливинилхлорида, сегменты которого отделяются от мембраны вследствие эрозии ионообменного полимера [69], образующего непрерывную фазу в мембранах Neosepta. Уменьшение содержания серы в катионообменных мембранах свидетельствует о потере обменной емкости, однако увеличение ее содержания в анионообменных мембранах связано с присутствием этого элемента в растворах, подвергшихся обработке.

Нагревание макропористых ионообменников характеризуется перераспределением пор по размерам при незначительном изменении величины суммарной пористости [74]. По данным ртутной порометрии, в результате термической обработки растет долевое участие более мелких пор в общем объеме, но в то же время наблюдается появлением более крупных пор, радиус которых измеряется десятками тысяч ангстрем.

На РЭМ-изображениях поперечного сечения катионообменной мембраны Nafion, проработавшей в топливном элементе при повышенных температурах, визуализируются дефекты структуры, поры размером около 400 нм, трещины, образованные в местах расслаивания мембран [96]. Большинство из них сосредоточены с анодной стороны и в центре мембраны. По мнению авторов, данные изменения морфологии и структуры обусловлены как химической, так и механической деградацией.

РЭМ-исследования анионообменных мембран Neosepta AEM1 и AEM2 после двухлетней работы в ЭД ячейке [68] свидетельствуют о появлении каверн на поверхности первоначально гладких и однородных в масштабе порядка нескольких микрометров мембран. Подобные каверны наблюдаются на СЭМ-изображениях катионообменных мембран Neosepta CMX, подвергшихся эксплуатации при сверхпредельных токах в течение 100 часов [69, 97]. Каверны на поверхности AEM1U настолько велики, что армирующая ткань обнажается, в то время как обычно она расположена на расстоянии примерно десяти микрометров от поверхности.

Эксплуатация мембраны при сверхпредельном токовом режиме, по-видимому, приводит к химической эрозии поверхности, и, в первую очередь, ионообменного полимера. Причиной такой эрозии, по мнению Письменской Н.Д. и соавт. [97], могут стать, например, реакции дегидратации эфирных групп ионообменной матрицы катионообменной мембраны CMX, провоцируемые наличием высокой напряженности электрического поля и появлением в сверхпредельных токовых режимах протонов и ионов гидроксила на границе мембрана/раствор.

Исследование изменений пористой структуры гетерогенных мембран различных марок после их эксплуатации в электродиализных аппаратах в течение 2000 часов проводилось в работе [98]. На микрофотографиях поверхности исследованных мембран визуализировано декапсулирование частиц ионообменной смолы, происходящее в результате изменения объема ионообменников в фазе мембраны вследствие набухания в воде и изменения

солевых форм ионита в процессе эксплуатации мембран. Установлено, что суммарный объем пор мембран за 2000 часов эксплуатации увеличивается на порядок. Такое изменение структуры сопровождается снижением числа переноса противоионов и электрического сопротивления мембран, что объясняется авторами большим переносом неэлектролита вместе с ионами.

Влияние теплового воздействия на электрохимические и структурные изменения в гетерогенных мембранах Н.П. Березина и др. [99] связали с перестройкой полимерного каркаса из-за деструкции вследствие перегрева. Несмотря на увеличение доли порового пространства, подтвержденное расчетами по микрогетерогенной модели, установлено уменьшение удельной электропроводности мембран после эксплуатации из-за деструкции ионогенных групп и уменьшении их суммарного количества в фазе мембраны. Для мембран после токо-температурного воздействия выявлено, что при уменьшении количества инертного наполнителя происходит увеличение доли воды в гелевой фазе, что сопровождается ростом фактора $(1-f)$, отражающего долю межгелевых промежутков.

Расширение пор в ионообменной мембране после термообработки авторы [54, с. 125] подтвердили с помощью данных, свидетельствующих об увеличении канала проводимости s , характеризующего в трехпроводной модели долю тока, проходящего только через раствор.

Предположение об уменьшении степени сшивки ионообменника в процессе температурного воздействия было дано в работе [46, с. 201-202]. Так, в мембране МПФС-26 и слабосшитом катионообменнике КУ-2-2 (H^+) в начальный момент нагревания в воде происходило резкое увеличение массы набухшего материала вследствие разбухания полимерной матрицы. Это явление, по мнению автора, было связано с частичным "распутыванием" полимерных цепей и снижением числа физических узлов, играющих роль поперечных сшивок.

В состав гетерогенных ионообменных мембран помимо ионообменника входит связующий полимер (полиэтилен) и армирующий материал (капрон,

лавсан), поэтому на термоустойчивость мембран, кроме того, влияет *природа связующего полимера и армирующего материала*. Для ионообменных мембран на основе полиэтилена (МК-40, МА-40) при нагревании в воде при 80°C [54, с.124] установлено меньшее снижение селективности, чем для мембран на основе поливинилхлорида, а потеря селективности объяснена возможными изменениями в структуре мембран. Меньший рост коэффициентов диффузии после термического воздействия был установлен также для полиэтиленовых мембран [54, с.126].

Полиэтилен низкого давления, который входит в состав гетерогенных мембран, содержит аморфные участки, подверженные окислению в водных растворах. Окисление с образованием карбонильных групп может иметь место при длительном контакте полиэтилена с водой при повышенных температурах [65]. Растворимая в воде угольная кислота составляет до 40 % продуктов деструкции полиэтилена. Процесс старения полиэтилена в воде начинается с вымывания ею антиоксидантов [66]. На ИК-спектрах полиэтилена высокого давления после воздействия повышенных температур наблюдается уширение полосы в карбонильной области, что свидетельствует о том, что основными продуктами окисления полиэтилена являются карбоновые кислоты, образующиеся в основном из-за разрыва цепи [67]. Авторами отмечается, что на спектрограммах визуализируется сдвиг в положении карбонильного максимума от $>1730 \text{ см}^{-1}$ при слабой степени окисления до $< 1720 \text{ см}^{-1}$ при более высоких степенях, что предполагает, что смесь продуктов окисления изменяется в зависимости от степени окисления.

Воздействие агрессивных сред на свойства ионообменных мембран было исследовано в работах [55, 60], которые установили снижение прочности гетерогенных мембран на разрыв в растворах соляной, серной и азотной кислот, причиной которого является разрушение *армирующей ткани из капрона*. Мембраны с лавсановой армирующей тканью практически сохраняли исходные величины прочности [55].

Химическая и электрохимическая устойчивость анионообменных мембран при высокоинтенсивном электродиализе. Simons R. [100] одним из первых в своих работах обратил внимание на возможность превращения четвертичных аммониевых оснований мембраны в третичные амины при сверхпредельных токовых режимах. Шапошником В.А. и др. [101] неэмпирическими квантово-химическими расчетами доказана возможность превращения триметиламмония в третичную аминогруппу при реакции с гидроксильными ионами с образованием метанола. Choi и Moon [95] методом ИКС подтвердили частичный переход четвертичных аммониевых оснований в поверхностном слое мембраны в третичные в результате термогидролиза по реакции Гофмана. Заболоцкий В.И. и соавт. [102] экспериментально доказано, что при высокоинтенсивных токовых режимах процесса электродиализа происходит термогидролиз четвертичных аммониевых оснований сильноосновных мембран МА-41 и АМН по реакции Гофмана с образованием каталитически активных в реакции диссоциации воды третичных аминогрупп. На основе концепции о каталитическом механизме диссоциации воды была проведена количественная оценка доли третичных аминогрупп, образующихся в ходе термогидролиза в поверхностном слое (области пространственного заряда) монополярных анионообменных мембран, которая составила 0,7-6,5%.

Повышение скорости диссоциации молекул воды на сильноосновных анионообменных мембранах было обнаружено также авторами [78, 100, 101] при изучении влияния щелочной среды на стабильность анионообменных мембран в ходе высокоинтенсивного электродиализа. Как известно, четвертичные аммониевые основания, содержащиеся в качестве фиксированных групп в сильноосновных анионообменных мембранах, не способны к протонированию. С точки зрения катализа, реакции диссоциации воды значение константы скорости диссоциации воды на них должно быть близким к соответствующему значению константы в чистой воде и в водных растворах ($k_d=2.5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$) [102]. Ускорение этой реакции в результате

влияния электрического поля по второму эффекту Вина для монополярных мембран несущественно [103]. В реальности экспериментально измеренная методом частотного спектра импеданса константа скорости диссоциации воды в мембранах с сильноосновными четвертичными аминогруппами на 4-5 порядков выше [104-107].

Авторами [80, 95] повышение скорости диссоциации молекул воды на сильноосновных анионообменных мембранах было объяснено частичным переходом четвертичных аммониевых оснований в третичные амины в результате термогидролиза по реакции Гофмана. Образующиеся по реакции гидролиза каталитически более активные по отношению к реакции диссоциации воды среднеосновные аминогруппы приводят к повышению концентрации ионов гидроксила на межфазной границе мембрана/раствор в процессе высокоинтенсивного электродиализа (рис. 1.10).

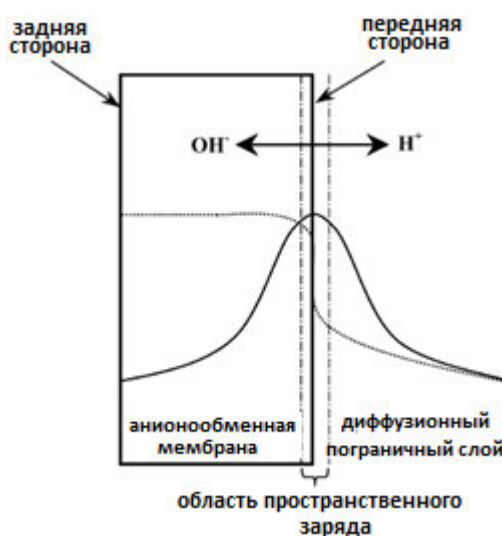


Рис. 1.10. Схематичное изображение области протекания реакции диссоциации воды (слой пространственного заряда) на поверхности анионообменной мембраны, предполагаемый уровень pH (пунктирная линия) и температурный профиль (сплошная линия) [95].

Считается, что протоны и гидроксильные ионы образуются из молекул воды в ходе реакции диссоциации в очень тонком (10-100 Å) слое (слое пространственного заряда), где концентрация противоионов уменьшается и существуют некомпенсированные фиксированные заряды. Несмотря на то, что

невозможно измерить рН внутри мембраны, авторы [95] предполагают, что раствор внутри анионообменной мембраны приобретает щелочной характер, что предпочтительно для перехода четвертичных аминов к третичным.

Прирост гидроксил ионов приводит к еще более существенному гидролизу четвертичных аминогрупп [102]. Данный процесс носит необратимый лавинообразный характер. Кроме того, происходит разогрев поверхности мембраны, где локализована область пространственного заряда с низкой концентрацией подвижных ионов. Причем температура в слое пространственного заряда может увеличиваться в значительной степени, т.к. генерация джоулева тепла в слое пространственного заряда пропорциональна напряженности электрического поля [95].

Очевидно, что основные закономерности, описывающие механизмы химической и термической деградации характерные для ионообменников могут быть в значительной степени распространены на ионообменные мембраны на их основе. Однако, несмотря на многообразие работ, позволяющих значительно продвинуться в понимании процессов деструкции ионообменников, многие аспекты, касающиеся изучения процессов, протекающих в ионообменных мембранах после термического воздействия нуждаются в дополнительном исследовании. Это может быть обусловлено изменениями входящих в состав мембран инертного связующего и армирующей ткани, приводящими к изменению равновесных и транспортных свойств мембран.

Таким образом, установление влияния изменений структуры в результате температурного воздействия на такие электрохимические характеристики мембран как проводимость, селективность, диффузионная проницаемость создает необходимость проведения комплексного исследования воздействия агрессивных факторов на ионообменные мембраны, что оправдано появлением в последние годы экспериментальных возможностей визуализировать изменения поверхности мембраны и ее объема.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Ионообменные мембраны, их структура и свойства

Объектами исследования были выбраны серийно выпускаемые в промышленном масштабе гетерогенные мембраны (ООО "Щекиноазот", Россия): катионообменная МК-40, содержащая сильнокислотный ионит КУ-2, и анионообменные МА-40 и МА-41, на основе полифункционального анионита смешанной основности ЭДЭ-10П и сильноосновного анионита АВ-17 [108], соответственно, и поверхностно модифицированный образец МА-41М¹, изготовленный по технологии [109]. Также в работе использовались гетерогенные анионообменные мембраны Ralex АМН-Pes и катионообменные Ralex СМН-Pes (MEGA a.s., Чехия), характеризующиеся аналогичными ионогенными группами мембран МА-41 и МК-40, но большей степенью дисперсности ионита. Радиус ионообменных участков на поверхности для мембран отечественного производства составляет 1-17 мкм, для чешского – 0,5-7,0 мкм. Кроме того, исследовалась экспериментальная сильноосновная мембрана МА-41П на основе слабосшитого анионообменника.

Гетерогенные мембраны представляют собой композиты ионообменных смол, полиэтилена низкого давления и армирующей ткани (капрон или лавсан), применяемой для повышения прочности мембран [110]. Сильнокислотный сульфокатионообменник КУ-2 (мембрана МК-40) в получают сульфированием сополимера стирола и дивинилбензола. Фиксированные группы – $-\text{SO}_3^-$. Высокоосновный анионообменник АВ-17 (мембрана МА-41) получают хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием триметиламином [111]. Этот анионообменник в качестве ионогенных групп содержит четвертичные группы бензилтриметиламмонийного типа. Полимерная матрица ЭДЭ-10П

¹ Образцы мембран для исследований предоставлены кафедрой физической химии КубГУ (Краснодар).

(мембрана МА-40) получена методом поликонденсации полиэтиленполиаминов с эпихлоргидрином. Фиксированными группами являются вторичные и третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группировки. Обзор методов синтеза ионообменных мембран приведен в работе [44]. Структура исследуемых мембран представлена на рис. 2.1.

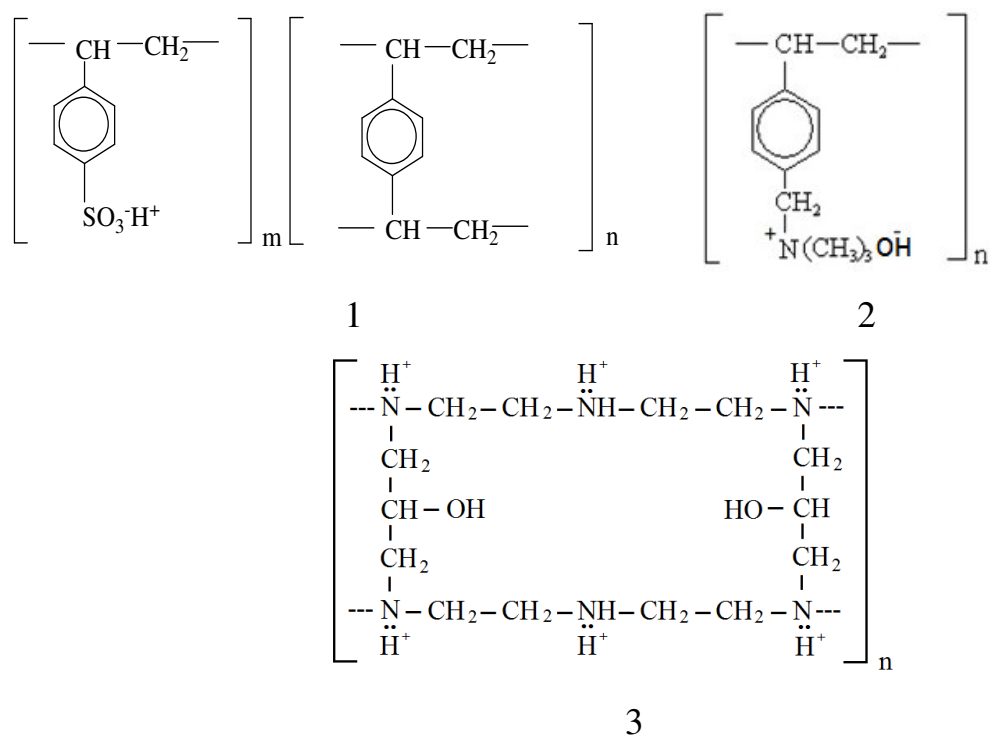


Рис. 2.1. Составное повторяющееся звено гетерогенных катионообменной МК-40 (1) и анионообменных МА-41 (2) и МА-40 (3) мембран.

Пористая мембрана МА-41П получена на основе слабосшитого анионообменника. Для получения модифицированной сильноосновной анионообменной мембраны МА-41 М исходные образцы мембраны МА-41 подвергались щелочному гидролизу в растворе 0,2 М NaOH при температуре 50°C с образованием на поверхности мембраны промежуточного слоя вторичных и третичных аминогрупп, служащего основой для последующей прививки четвертичных аминов [112]. В результате на поверхности исследуемой мембраны МА-41М формируется химически и термически устойчивый к термогидролизу и каталитически неактивный по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды слой из сильноосновных аллильных четвертичных аминогрупп [102].

Гетерогенные мембраны Ralex AMH-PES и Ralex CMH-PES производства "MEGA a.s." (Чехия) получают вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника с полиэтиленом. Фиксированными группами мембран CMH-PES и AMH-PES являются сульфогруппы $-SO_3^-$ и четвертичные аминогруппы $-(CH_3)_3N^+$ соответственно. В качестве армирующей ткани используют полиэстер (PES) или полипропилен (PP) [113].

Подготовка мембран к исследованию. Используемые для исследований ионообменные мембраны подвергали химическому кондиционированию [111, 114] последовательной обработкой растворами: C_2H_5OH 96% (6 ч); $NaCl$ 300 г/дм³ (6 ч); $NaCl$ 30 г/дм³ (6 ч). Для перевода катионообменных мембран в H^+ -форму и анионообменных – в OH^- -форму мембраны заливали 10%-ным раствором HCl или 10%-ным раствором $NaOH$, соответственно, и выдерживали 48 часов. Перед проведением экспериментов мембраны отмывали в дистиллированной воде до нейтральных значений pH. Химическое кондиционирование позволяет удалить нежелательные примеси и стабилизировать структуру полимерного каркаса. Основные физико-химические характеристики используемых мембран представлены в табл. 2.1.

2.2. Методы изучения физико-химических характеристик ионообменных мембран

2.2.1. Определение массовой доли воды в ионообменных материалах методом воздушно-тепловой сушки [111, 116]

Пустой бюкс с открытой крышкой помещают в сушильный шкаф и сушат 1 час в режиме, предусмотренном испытанием, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе не менее 45 минут и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака.

С поверхности мембраны фильтровальной бумагой удаляют избыток влаги. От образца отделяют часть мембраны массой около 0,1-0,2 г и

Таблица 2.1. Основные характеристики ионообменных мембран.

Показатель	МК-40	МА-40	МА-41	МА-41М	МА-41 П	Ralex	
						AMH-Pes	CMH-Pes
Марка ионита	КУ-2	ЭДЭ-10П	AB-17	AB-17	AB-17	-	-
Ионогенные группы	-SO ₃ H	-NH ₂ , =NH, ≡N, до 20% -N ⁺ (CH ₃) ₃	-N ⁺ (CH ₃) ₃ ; до 25% ≡N, =NH	≡N, =NH, -N ⁺ (CH ₃) ₃ , на поверхности: -N(R ₁) ₃ ⁺	-N ⁺ (CH ₃) ₃ , ≡N, =NH	-N ⁺ (CH ₃) ₃	-SO ₃ H
Инертное связующее	полиэтилен	полиэтилен	полиэтилен	полиэтилен	полиэтилен	полиэтилен	полиэтилен
Армирующая ткань	капрон	капрон	капрон	капрон	капрон	полиэстер	полиэстер
ПОЕ, ммоль/Г _{наб. мемб.}	1,52±0,08	2,71±0,09	1,18±0,06	1,06±0,07	0,98±0,07	1,12±0,05	1,14±0,06
ПОЕ, ммоль/Г _{сух. мемб.}	2,3±0,2 2,6±0,3*	4,4±0,3 3,8±0,4*	1,8±0,1 2,0±0,3*	1,6±0,2	1,5±0,2	1,6±0,1 2,2**	1,6±0,1 1,8 **
Влагосодержание W, Г _{H₂O} / Г _{наб. мемб.} , %	33±1 40±5*	38±3 40±5*	35±2 40±5*	33±2	36±2	28±1 <60**	29±1 <55**
Толщина в набухшем состоянии, мкм	520±10	560±20	530±20	530±10	540±10	480±10 <750**	570±20 <700 **
Плотность, г/см ³ _{наб. мемб.}	1,19 1,16*	1,19 1,09*	1,18 1,16*	1,22	1,15	1,25	1,21
Удельная влагоемкость <i>n_m</i> , мольH ₂ O/мольSO ₃ ⁻	12,1	7,8	16,5	17,3	20,4	13,9	14,1
Угол смачивания набухшей мембраны (через 0 с) θ, град	49±3	50±3	50±3	-	48±3 [115]	-	-

Знаком (*) обозначены соответствующие стандартные величины [110], знаком (**) – данные каталога-производителя [113].

помещают в чистый бюкс, высушенный до постоянной массы, и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака. Бюкс с образцом мембраны помещают в сушильный шкаф и сушат 6 часов при 100 ± 5 °С для катионообменных мембран и при 80 ± 5 °С для анионообменных мембран. Затем бюкс закрывают крышкой и охлаждают в эксикаторе над хлоридом кальция не менее 45 минут, после этого взвешивают. Последующие взвешивания проводят через каждый час сушки, пока расхождения между двумя последовательными взвешиваниями будут менее 0,2 мг.

Массовую долю воды W в процентах вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m – масса мембраны с бюксом до высушивания, г; m_1 – масса мембраны с бюксом после высушивания, г; m_2 – масса навески набухшей мембраны, г.

Удельную влагоемкость мембран (n_m), представляющую собой количество молекул воды на одну функциональную группу, рассчитывают по формуле:

$$n_m = \frac{W}{P_{H_2O} \cdot Q}, \quad (2.2)$$

где P_{H_2O} – молярная масса 1 моля H_2O , равная 18 г/моль; Q – полная обменная емкость мембраны, моль/ $\Gamma_{\text{наб}}$.

2.2.2. Определение полной обменной емкости мембран

Определение полной статической обменной емкости ионообменных мембран [117]. С поверхности образца за 10-15 секунд фильтровальной бумагой удаляют избыток влаги. От образца отделяют часть мембраны массой около 0,2 г, взвешивают с точностью до 0,0002 г., мелко режут и помещают в чистую сухую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³. Затем в колбу пипеткой вносят 100,00 см³ 0,1000 М раствора соляной кислоты (для сильно- и слабоосновных анионообменных мембран) или 0,1000 М раствора гидроксида натрия (для сильно- и слабокислотных катионообменных мембран).

Колбу плотно закрывают и оставляют на 24 часа, периодически встряхивая. Через сутки раствор над мембраной сливают в чистую сухую колбу с притертой пробкой, отбирают пипеткой по 25,00 см³ раствора и переносят в две колбы вместимостью 250 см³.

В каждую колбу добавляют по три капли смешанного индикатора и оттитровывают 0,1000 М раствором гидроксида натрия до перехода окраски от малиновой к зеленой (для сильно- и слабоосновных анионообменных мембран) или 0,1000 М раствором соляной кислоты до перехода окраски от зеленой к малиновой (для сильно- и слабокислотных катионообменных мембран). Для приготовления смешанного индикатора смешивали спиртовые растворы метилового красного и метиленового голубого. Навеску метилового красного массой 0,0500 г растворяют в растворе этилового спирта и доводят до 25,00 см³. 0,0250 г метиленового голубого растворяют в растворе этилового спирта и доводят до 25,00 см³ [118].

ПОЕ сильноосновных анионообменных мембран (Q) в ммоль/Г_{наб} вычисляют по формуле:

$$Q = \frac{100 - 4 \cdot V}{10 \cdot m}, \quad (2.3)$$

где 100 - объем 0,1000 М раствора соляной кислоты, помещенный в колбу, см³; V - объем 0,1000 М раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см³; m – масса набухшего образца, г.

ПОЕ сильнокислотных катионообменных мембран (Q^*) в ммоль/Г_{наб} вычисляют по формуле:

$$Q^* = \frac{100 - 4 \cdot V_1}{10 \cdot m_1}, \quad (2.4)$$

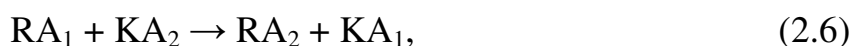
где 100 - объем 0,1000 М раствора гидроксида натрия, помещенный в колбу, см³; V_1 – объем 0,1000 М раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³; m_1 – масса набухшего образца, г.

Расчет обменной емкости ионообменных мембраны в ммоль/Г_{сух} ($Q_{сух}$) проводили с учетом влагосодержания мембран W :

$$Q_{\text{сyx}} = \frac{100 - 4 \cdot V}{10 \cdot (m - m \cdot W)}, \quad (2.5)$$

где 100 - объем $0,1000$ М раствора гидроксида натрия, помещенный в колбу, см^3 ; V - объем $0,1000$ М раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см^3 ; m - масса набухшего образца, г.

Определение обменной емкости мембран со смешанными функциями методом смещения равновесия [111]. Химические методы определения обменной емкости базируются на рассмотрении обменной реакции, которую для анионообменников можно представить в следующем виде:



где K - катион, A - анион, R - фрагмент полимерной матрицы с фиксированными ионами. В статическом варианте метода определения емкости навеску ионообменной мембраны приводят в контакт с порцией титранта. После окончания реакции обмена (2.6) определяют либо концентрацию выделившегося электролита KA_1 , либо избыток титранта KA_2 . Для определения полной обменной емкости реакция (2.6) должна быть сдвинута вправо. Условно такой метод определения обменной емкости называют методом смещения равновесия.

Для анионообменных мембран метод смещения равновесия может быть использован в виде:



В первом случае смещение равновесия происходит за счет того, что более подвижный ион OH^- легко замещается на другой анион.

К навеске анионообменника ($0,1-0,2$ г) в OH^- -форме добавляют $100,00$ см^3 $0,5$ М раствора нейтральной соли (NaCl) и выдерживают 24 ч., периодически встряхивая. При этом протекает реакция (2.7). Выделившуюся щелочь оттитровывают $0,0100$ М HCl со смешанным индикатором. Концентрация раствора хлорида натрия выбрана в соответствии с методикой,

описанной в работе [111]. Однако в предлагаемой методике для титрования щелочи предлагается использовать 0,1000 М раствор соляной кислоты с учетом навески мембраны массой 0,5-1,0 г.

Обменную емкость сильноосновных групп мембраны (Q , моль/г) рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 100 / V_{аликв}}{m}, \quad (2.9)$$

где C_{HCl} – концентрация раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование, ммоль/см³; V_{HCl} – объем 0,0100 М раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³; 100 – объем раствора соли, помещенный в колбу, см³; $V_{аликв}$ – объем аликвоты, см³; m – масса образца, г.

Для определения обменной емкости по слабоосновным группам образец мембраны массой 0,1 г в ОН-форме, взвешенный с точностью до 0,0002 г, помещают в плоскодонную колбу емкостью 250 см³. В колбу наливают 100,00 см³ 0,0100 М раствора HCl и выдерживают 24 ч. При этом происходит замена ионов ОН⁻ на ионы Cl⁻ в соответствии с реакцией (2.8). Через сутки аликвотную часть (25,00 см³) раствора (фильтрата) титруют 0,0100 М раствором NaOH в присутствии трех капель смешанного индикатора.

Для исследования содержания слабоосновных групп в анионообменнике Полянским Н.Г. и Шабуровым М.А. [119] предлагается заливать навеску образца массой до 1,0 г раствором HCl концентрацией 0,1 М. С учетом используемой в данной работе массы навески концентрации рабочих растворов уменьшены в 10 раз.

Обменную емкость слабоосновных групп мембраны (Q , ммоль/г) рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} - C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot V_{HCl} / V_{аликв}}{m}, \quad (2.10)$$

где C_{HCl} и V_{HCl} – концентрация и объем раствора соляной кислоты, помещенного в колбу, моль/см³ и см³; C_{NaOH} и V_{NaOH} – концентрация и объем раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование, соответственно, моль/см³ и см³; $V_{аликв}$ – объем аликвоты взятого на титрование раствора, см³; m – масса образца, г.

2.2.3. Измерение плотности ионообменных мембран пикнометрическим методом [111]

В сухой взвешенный и прокалбированный пикнометр вводят 0,5-1,0 г мелко нарезанной набухшей мембраны, взвешивают на аналитических весах. Затем содержимое пикнометра заливают почти до метки водой, помещают на 30 минут в термостат при температуре $20 \pm 0,1$ °С, с помощью капилляра доводят уровень жидкости до точного совпадения с меткой, вытирают наружные стенки сосуда досуха и снова взвешивают его на аналитических весах. Независимыми измерениями осуществляют калибровку пикнометра по той же жидкости. Плотность набухшей мембраны d вычисляют по формуле:

$$d = \frac{m \cdot d_{жс}}{m + m_1 + m_2}, \quad (2.11)$$

где m – масса ионита, г; m_1 – масса пикнометра, заполненного пикнометрической жидкостью (плотность жидкости $d_{жс}$, г/см³), г; m_2 – масса пикнометра с жидкостью и мембраной, г.

2.2.4. Измерение контактных углов смачивания поверхности ионообменных мембран

Гидрофобность поверхности мембран² оценивали по величинам контактных углов смачивания, измеренных методом покоящейся капли [97, 120, 121]. Каплю тестовой жидкости (дистиллированная вода) объемом $7 \cdot 10^{-6}$ м³ наносили на различные участки поверхности набухшей в дистиллированной воде мембраны. Перед экспериментом пленку воды с исследуемой поверхности снимали фильтровальной бумагой. Противоположная

² Определение углов смачивания исследуемых мембран было проведено на кафедре физической химии КубГУ.

поверхность мембраны находилась на пористой, пропитанной водой подложке. Динамику изменения формы капли регистрировали цифровой камерой. Среднее значение контактного угла смачивания определяли путем анализа не менее 9 изображений, полученных в момент касания каплей поверхности мембраны и через 20 с после ее касания. В работе представлены данные, полученные путем графической обработки цифровых изображений капли в момент касания ею поверхности мембраны.

2.3. Методы определения транспортных характеристик ионообменных мембран

2.3.1. Методика измерения электропроводности ионообменных мембран контактно-разностным методом [122]

Среди методов измерения поперечной электропроводности мембран различают контактные и разностные методы. В контактных методах к измеряемой мембране вплотную подведены электроды, однако слои раствора между электродами и мембраной дают значительную ошибку измерений. В разностных методах проводят измерение электросопротивления системы мембрана-раствор и по его разности с электросопротивлением раствора вычисляют истинную электропроводность мембраны. При низких концентрациях равновесного раствора в этом случае необходимо вычислять разность между двумя большими сопротивлениями, что приводит к значительному снижению воспроизводимости измерений.

Для измерения удельной электропроводности был применен разработанный В.А. Шапошником и др. [122] контактно-разностный метод, заключающийся в измерении импедансов двух и одной мембран в ячейке с платиновыми электродами и нахождении их векторной разности, которую рассматривали как истинное электросопротивление мембраны. Преимуществом контактно-разностного метода является отсутствие в истинном электросопротивлении мембраны величин электросопротивлений раствора между электродом и мембраной, как в контактном методе, и

возможность определения истинной величины электросопротивления мембраны по разности двух близких величин в отличие от разностного метода. Схема ячейки для кондуктометрического измерения мембран контактно-разностным методом показана на рис. 2.2.

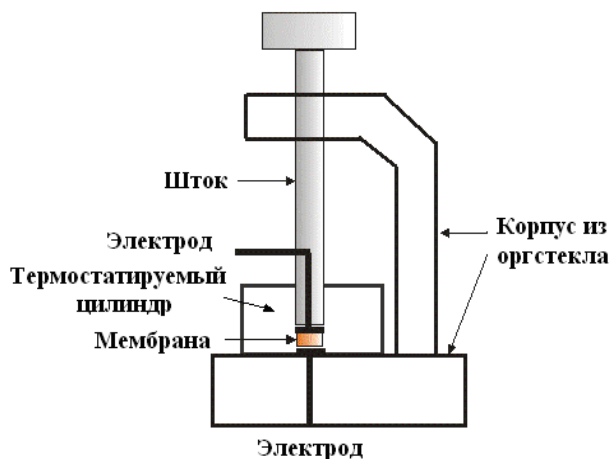


Рис. 2.2. Схема ячейки для измерения сопротивления мембраны контактно-разностным методом [122, 123].

Один из электродов укреплен на нижнем основании, другой на подвижном штоке. Особенностью ячейки является то, что электроды и мембраны помещали в термостатируемый цилиндр, заполненный равновесным раствором [122].

В связи с тем, что измерение сопротивления мембран на постоянном токе связано с методическими трудностями [124], в данной работе такие измерения проводили на переменном токе с помощью измерителя импеданса Tesla VM-507. В работах [123, 125] показано, что электросопротивление одной мембраны зависит от частоты переменного тока, а разность электросопротивлений двух и одной мембран остается практически постоянной величиной в интервале частот от 100 Гц до 20 кГц. Рабочая частота переменного тока составляла 5 кГц. Постоянное значение электросопротивления достигалось при давлении на мембрану в 35 кПа, что соответствовало грузу массой 350 г. Это давление использовали во всех измерениях.

Измеряемое сопротивление определялось в виде величин модуля сопротивления Z и фазового угла φ . Оба значения отсчитываются непосредственно по стрелочным приборам на панели. Диапазон Z составляет от 1 Ом до 10 МОм, а диапазон φ - от -90° до $+90^\circ$. С помощью процедуры векторного вычитания [123] находили активную составляющую импеданса, используемую в качестве истинного сопротивления.

Удельную электропроводность мембраны κ_m вычисляли по формуле:

$$\kappa_m = \frac{b}{R \cdot s}, \quad (2.11)$$

где κ_m – удельная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$; b – толщина мембраны, м; R – разность электрических сопротивлений двух и одной мембран, Ом; s – площадь мембраны или электрода, м^2 .

Определение кинетических характеристик ионообменных мембран.

Одной из кинетических характеристик является молярная электропроводность $\bar{\Lambda}$ [9]:

$$\bar{\Lambda} = \frac{\kappa_m}{\bar{c}}, \quad (2.12)$$

где \bar{c} – молярная концентрация противоионов в мембране; κ_m – удельная электропроводность мембраны.

Эта величина связана с эквивалентными электропроводностями ионов выражением:

$$\bar{\Lambda} = \sum_{i=1}^{i=m} n_i \cdot \bar{\Lambda}_i, \quad (2.13)$$

где n_i – число молей i -го вида ионов, образующихся при диссоциации одного моля электролита.

Молярная концентрация ионов в мембране связана с емкостью Q выражением:

$$\bar{c} = z_i \cdot Q \cdot d / 1000, \quad (2.14)$$

где z_i – заряд противоиона; d - плотность мембраны.

Зная молярную электропроводность, можно найти подвижности ионов

$$\bar{u}_i = \frac{\bar{\Lambda}_i}{F}, \quad (2.15)$$

и коэффициент диффузии из соотношения Нернста-Эйнштейна:

$$\bar{D}_i = \bar{u}_i \cdot \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} = \bar{\Lambda}_i \cdot \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F^2}, \quad (2.16)$$

где F – число Фарадея; R – универсальная газовая постоянная; T – температура (К).

Поскольку удельная электропроводность растворов электролитов и мембран снижается при уменьшении концентрации, важно выделить кинетические характеристики, которые бы не зависели от числа носителей. Поэтому для их расчетов использовали значения удельной электропроводности мембран, полученные в предельно разбавленных растворах.

2.3.2. Метод потенциометрического определения чисел переноса ионообменных мембран

Принцип всех электромембранных процессов разделения растворов основан на селективности ионообменных мембран, под которой понимают способность мембраны к преимущественному переносу в электрическом поле определенных ионов [126]. Селективность мембран характеризуют числом переноса – количеством электричества, переносимого данным видом ионов через мембрану q_i , к общему количеству пропущенного электричества Q [127]:

$$t_i = \frac{q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}. \quad (2.17)$$

Существует несколько видов чисел переноса ионов в мембране [126]:

1. Электромиграционное число переноса (t_i^*) определяется как доля электричества, перенесенная через мембрану данным сортом ионов под

действием внешнего постоянного электрического поля, при условии отсутствия в мембране градиентов концентрации ∇c и давления ∇p :

$$t_i^* = \left[z_i \cdot J_i \cdot \frac{F}{i} \right]_{\nabla c \nabla p = 0}, \quad (2.18)$$

где z_i – заряд ионов i -го сорта; J_i – поток ионов i -го сорта через мембрану; F – число Фарадея, i – плотность тока.

2. Эффективное число переноса (T_i), равное отношению количества электричества, переносимого в стационарных условиях через мембрану ионами сорта i к общему количеству электричества, прошедшему через мембрану, в условиях, когда нет ограничений на градиенты концентрации и давления:

$$T_i = z_i \cdot J_i \cdot \frac{F}{i}. \quad (2.19)$$

3. Потенциометрические и электрометрические числа переноса (t_i^e) определяются из значений экспериментально измеренного мембранного потенциала $\Delta\varphi_m$ или ЭДС ячейки, содержащей обратимые электроды, мембрану и растворы I и II с разной концентрацией электролита c^I и c^{II} по обе стороны мембраны.

Экспериментальное определение чисел переноса проводят различными методами, их можно разделить на потенциометрические, основанные на измерении мембранных потенциалов, и электроаналитические, суть которых заключается в определении концентрационных изменений в растворах электролитов в примембранных камерах при протекании через систему определенного количества электричества [128].

Для измерения чисел переноса был использован потенциометрический метод [128]. Данным методом измеряют ЭДС, возникающую в том случае, когда ионообменная мембрана разделяет два раствора электролита одного состава, но разной концентрации.

На рис. 2.3 представлена схема ячейки для измерения мембранного потенциала. Потенциометрические измерения проводились с использованием иономера ЭВ-74 с хлоридсеребряными электродами. Значения ЭДС, полученные с помощью последних, не содержат вклада жидкостных контактов (электролитные мосты) и отличаются от мембранного потенциала на разность потенциалов между электродом и раствором.

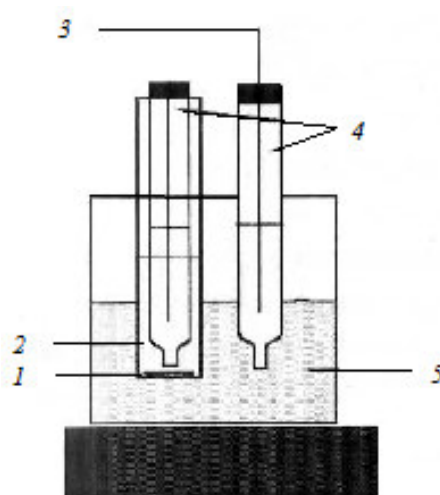
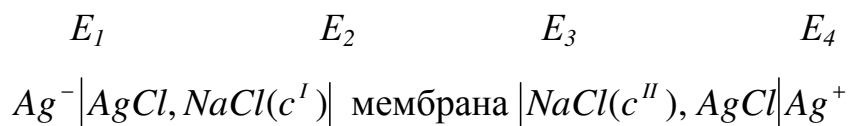


Рис. 2.3. Ячейка для измерения мембранного потенциала: 1 – исследуемая мембрана; 2 – внутренний раствор; 3 – ионномер; 4 – хлоридсеребряные электроды; 5 – внешний раствор.

Для исследования использовали мембраны, предварительно и уравновешенные с раствором меньшей концентрации в течение 24 ч. После сборки каждую камеру ячейки заполняли раствором заданной концентрации.

Отношение концентраций обычно берется равным $\frac{c''}{c'} = 2$, однако нами были использованы концентрации: 1) 0,05 М и 0,1 М; 2) 0,005 М и 0,05 М. При температуре $25 \pm 0,1$ °С на ионномере измеряли ЭДС цепи:



где E – скачки потенциалов на поверхностях раздела. E_1 и E_4 вычислялись по уравнению Нернста, а мембранный потенциал $E_{мб}$ по формуле:

$$E_{мб} = \text{ЭДС} - (E_1 - E_4). \quad (2.20)$$

Числа переноса \bar{t} противоионов рассчитывали по формуле:

$$\bar{t} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \frac{E_{мб}}{E_{теор}} \right), \quad (2.21)$$

$$\text{где } E_{теор} = 2 \frac{RT}{F} \lg \frac{c^{II}}{c^I}.$$

Стационарное состояние, время установление которого обычно колебалось от 5 до 10 мин, считалось достигнутым, если измеряемый мембранный потенциал изменялся в течение 5 мин не более чем на 0,1 мВ. Чтобы исключить ошибки, связанные с наличием потенциалов асимметрии измерительных электродов, измерения проводили при изменении их полярности. Для этого после регистрации величины мембранного потенциала, соответствующего стационарному состоянию, электрод из первой камеры переносили во вторую.

Числа переноса, полученные методом ЭДС, следует считать кажущимися, поскольку оно включает в себя перенос воды с противоионами [127].

2.3.3. Исследование диффузионной проницаемости ионообменных мембран

Диффузионные свойства (интегральный коэффициент диффузионной проницаемости) мембран определяли методом оценки количества электролита, перенесенного из раствора соли заданной концентрации под влиянием диффузионных сил через исследуемую мембрану в чистую воду [129]. Методы определения диффузионной проницаемости в виде оценки интегральных или дифференциальных коэффициентов изложены в ряде работ [130, 131]. Экспериментальные методы сводятся к двум принципиальным конструкциям ячеек: без протока и с протоком [126]. Недостатком первого метода является то, что концентрация электролита изменяется во времени в обеих камерах. Это не дает возможности проводить измерения с малыми концентрациями (нижняя граница составляет 0,0100 М), так как существует

возможность, что концентрация электролитов в камерах станет сравнимой еще до наступления квазистационарного состояния [126, 132]. Ячейка с протоком растворов [133] позволяет расширить диапазон концентраций изучаемых растворов и обеспечить большую экспрессность измерения.

В настоящей работе диффузионная проницаемость исследовалась с помощью проточной двухкамерной ячейки (рис. 2.4а). В одну из камер (отдающую) подавали исследуемый раствор NaCl в диапазоне концентраций 0,05-1,00 М, а в другую (приемную) – дистиллированную воду.

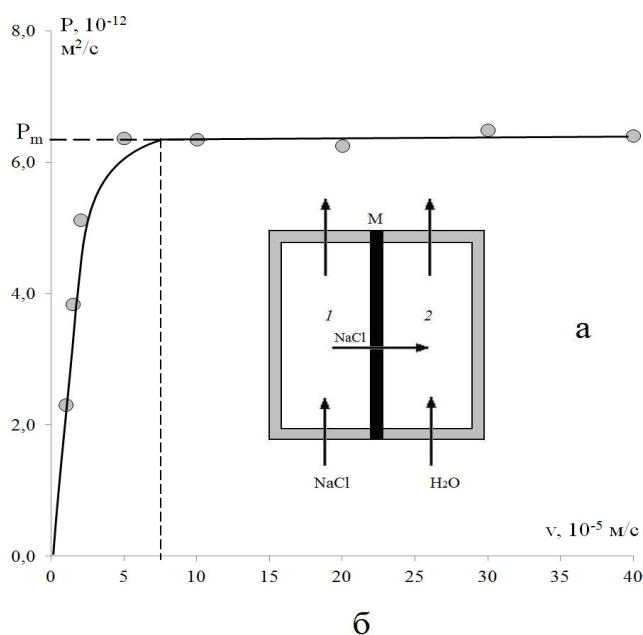


Рис. 2.4. Схематическое изображение проточной ячейки (а) и зависимость диффузионной проницаемости мембраны от скорости подачи раствора $C_0(\text{NaCl})=0,05\text{M}$ (б): 1 – отдающая секция, 2 – принимающая секция, М – мембрана.

Корпус ячейки был изготовлен из органического стекла и собирался из двух секций, между которыми помещалась мембрана. Каждая из секций имела отверстия для системы протока раствора. Секции фиксировались винтовым зажимом. Скорость подачи растворов измерялась по объёму вытекающей жидкости. Рабочая высота мембраны составляла $2,48 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, расстояние от мембраны до параллельной ей стенки кюветы составляло $1,06 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, ширина рабочей части мембраны $1,51 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Практически

постоянная величина диффузионной проницаемости установлена для скорости подачи раствора хлорида натрия выше $7,5 \cdot 10^{-5}$ м/с (рис. 2.4б). Рабочий раствор подавался в секции ячейки со скоростью $9 \cdot 10^{-5}$ м/с.

С учетом измеренных концентраций в принимающей секции 2 были рассчитаны диффузионные потоки J по уравнению (2.22).

$$J = \frac{dM}{Sdt} = \frac{CV_{об}}{S}, \quad (2.22)$$

где dM – приращение числа молей в измеряемом пространстве, моль; S – площадь рабочей поверхности мембраны, равная $3,74 \cdot 10^{-4}$ м²; t – время, с; C – концентрация хлорида натрия в принимающей секции, моль/дм³; $V_{об}$ – объемная скорость раствора, дм³/с. Диффузионный поток имеет размерность моль/(м²·с). Относительное стандартное отклонение при определении потоков хлорида натрия находилось в интервале 0,03-0,05.

Величину интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны P_m рассчитывали по выражению

$$P_m = \frac{\bar{J} \cdot b}{c_1 - c_2}, \quad (2.23)$$

где \bar{J} – диффузионный поток электролита через мембрану; c_1 и c_2 – концентрации вещества в отдающей и принимающей секциях, соответственно; b – толщина мембраны.

2.4. Методы изучения структурных характеристик мембран

2.4.1. Изучение структурных особенностей ионообменных мембран в сухом и набухшем состоянии методом растровой электронной микроскопии

Экспериментальные исследования морфологии поверхности и поперечного сечения мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6380 LV (Япония) с энергодисперсионным анализатором элементного состава и регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом, что позволяет проводить

исследование структуры мембран как в сухом, так и набухшем состоянии. Микрофотографии поверхности и среза набухших образцов мембран получены впервые.

Съемка мембран в сухом состоянии проводилась в высоковакуумном режиме при ускоряющем напряжении 30 кВ с использованием детекторов вторичных и обратно рассеянных электронов (обычный режим). Высокое качество изображения при исследовании морфологии поверхности в обычном режиме при малых увеличениях (100–1200) возможно только после предварительной подготовки: высушивание влажных образцов (капиллярные силы могут привести к повреждению или изменению структуры полимера) и напыление электропроводящего слоя. Покрытие поверхности мембран слоем золота улучшало качество изображения за счет исключения накопления статистического потенциала на поверхности образца и резкой дифференциации электронного пучка на составляющие по скорости и энергии [134].

Образцы мембран для РЭМ-исследований представляли собой прямоугольные пластины размером $(5 \times 5) \times 10^{-3}$ м. Перед микрофотографированием мембраны выдерживали в термостате при температуре 35° С в течение 24-48 часов для удаления влаги. На сухие образцы производилось напыление золотом на установке FinCoat 1100 при давлении 10^{-1} мм рт. ст. методом ионной бомбардировки в диодной системе при постоянном напряжении, толщина покрытия $(1-2) \times 10^{-7}$ м.

В низковакуумном режиме с использованием отраженных электронов измерения проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ. Этот режим РЭМ не требует предварительного высушивания образца и напыления на его поверхность токопроводящего слоя, как в случае использования более широко распространенного высоковакуумного режима [135]. Нейтрализация поверхностного заряда осуществляется положительно заряженными атомами газа, что позволяет изучать поверхность ионообменной мембраны в рабочем, то есть набухшем состоянии. Набухшие образцы мембран для РЭМ-

исследований представляли собой прямоугольные пластины размером $(5 \times 5) \times 10^{-3}$ м, которые предварительно промокали фильтровальной бумагой.

Основным фактором, влияющим на количество отраженных электронов, является элементный состав области детектирования [135, 136], поэтому области анализируемой поверхности, содержащие атомы с более высоким средним атомным номером, дают светлые участки на изображении вследствие более интенсивного отражения электронов. Таким образом, ионопроводящим участкам, ионогенные группы которых содержат атомы серы, кислорода, натрия (например, мембрана МК-40) или азота, хлора (мембраны МА-40, МА-41), отвечают области светло-серого цвета. Полиэтилену, в состав которого входят атомы углерода и водорода, соответствует темно-серый цвет, а темная граница между этими участками свидетельствует о наличии трещины или поры.

Усовершенствованный способ расчета доли активной ионопроводящей поверхности и пористости гетерогенных мембран [137, 138]. В работах Н.Д. Письменской и др. [139, 140] предложен подход для нахождения доли ионопроводящей и инертной поверхности сухих и набухших образцов гетерогенных мембран по электронномикроскопическим снимкам с предварительным контрастированием изображения и его обработкой с помощью графического редактора Corel PHOTO-PAINT (TM) версия 7.467. Однако, использование программных средств Corel PHOTO-PAINT [139, 140] и Adobe Photoshop CS2 [141, 142] при обработке фотографий поверхности ионообменных мембран не позволяет свести к минимуму количество разрывов на границе ионообменника с полиэтиленом, получить четко очерченные контуры ионопроводящей фазы и эффективно отделить ее от фона.

Оценка площади инертной и проводящей поверхностей сухих и набухших образцов мембраны проводилась с помощью разработанного в соавторстве с Е.А. Сиротой [137, 138, 143, 144] программного комплекса, в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-

микроскопических фотографий гетерогенных ионообменных мембран, позволяющие проводить автоматизированный анализ морфологии поверхности. Программный комплекс представляет собой приложение, разработанное на языке Delphi. Приложение обеспечивает автоматизацию анализа морфологии поверхности ионообменных мембран посредством цифровой обработки фотографий. Программный комплекс предоставляет широкий спектр возможностей по цифровой обработке изображений: с целью шумоподавления предложены различные виды фильтров (медианный и усредняющий), выделение перепадов яркости реализовано с помощью градиента Собела, Робертса, а также Лапласиана, бинаризация изображения осуществляется посредством глобального или локального порога.

Для количественной оценки относительной доли ионообменника и макропор на поверхности и поперечном сечении мембраны использован метод выращивания областей. Выращивание областей представляет собой процедуру, которая группирует пиксели или подобласти в более крупные области по заранее заданным критериям. Основной подход состоит в том, что вначале берется множество точек, играющих роль "центров кристаллизации", а затем на них наращиваются области путем присоединения к каждому центру тех пикселей из числа соседей, которые по своим свойствам близки к центру кристаллизации (например, имеют яркость или цвет в определенном диапазоне). В программный комплекс, включен дополнительный модуль построения гистограммы распределения проводящих участков поверхности по эффективным радиусам. Главное окно с основными пунктами меню представлено на рис. 2.5.

Долю ионообменного материала определяли по формуле

$$P=(\sum S_i/S)\cdot 100\%, \quad (2.24)$$

где $\sum S_i$ – суммарная площадь поверхности ионообменников, S – площадь сканируемого участка. Под радиусом ионообменного участка r понимали эффективный радиус моделируемого программой участка круглой формы по

площади эквивалентного реальной площади ионообменника произвольной формы.

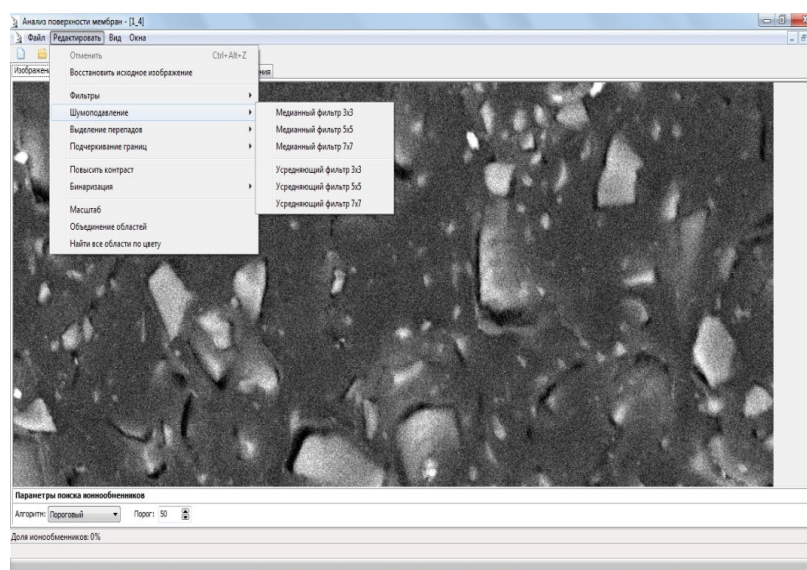


Рис. 2.5. Главное окно с основными пунктами меню авторской программы.

При вычислении среднего радиуса использовали средневзвешенное значение \bar{R} [145], учитывающее различную долю ионообменных участков с отличающимися размерами:

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (2.25)$$

где R_i – значение радиуса i -го размера, N_i – количество участков ионообменника одного размера, n – суммарное число дискретных значений R .

Долю макропор P и средневзвешенное значение их радиуса r на поверхности и в объеме мембран рассчитывали аналогичным образом по выражениям (2.24-2.25).

Долю проводящей составляющей поверхности S_c находили как сумму доли ионообменного материала и пространства между зерном ионообменника и инертным связующим (полиэтилен).

Для оценки погрешности определения неоднородности мембран анализировали 4-5 микрофотографий, полученных для различных участков поверхности исследуемой мембраны. Процедуру обработки каждой

микрофотографии повторяли 8-10 раз. Статистическая обработка результатов показала, что относительное стандартное отклонение находилось в интервале 0,02-0,10.

Размерный эффект и свойства поверхности ионообменных мембран. Экспериментальные данные по обработке РЭМ-изображений (рис. 2.6) выявили существование эффекта масштабных свойств характеристик поверхности ионообменных мембран.

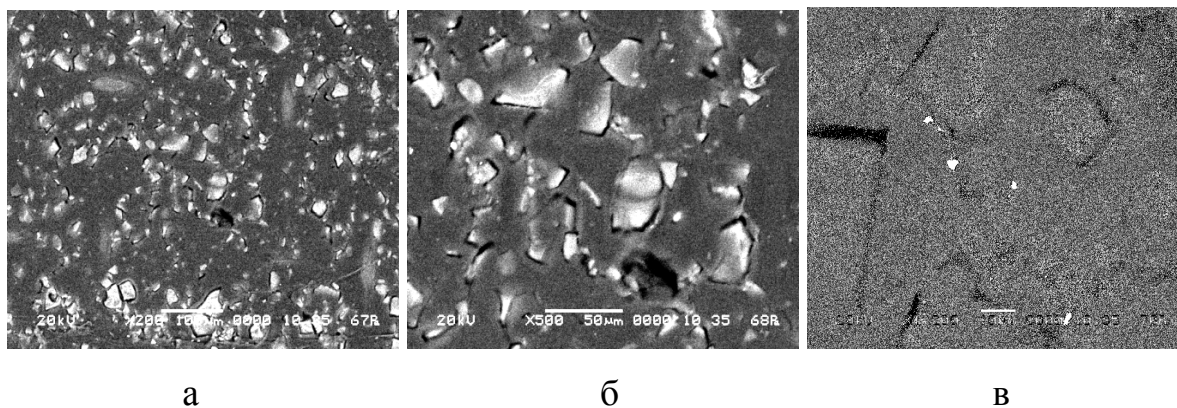


Рис. 2.6. РЭМ-изображения поверхности набухшей кондиционированной гетерогенной мембраны МА-41 при 200- (а), 500- (б) и 1200-кратном (в) увеличении.

На рис. 2.6а представлены результаты, свидетельствующие о различных распределениях не только ионообменников, но и пор по долям и по радиусам при различной кратности увеличения. При увеличениях 100-500 как доля ионообменных участков, так и доля макропор мембраны практически не меняется. А при увеличении 1200 возрастает примерно в 2 раза. Следовательно, для расчета доли микрофаз предпочтительнее использовать увеличения от 100 до 500.

При определении радиусов микрофаз (рис. 2.7б), наоборот, значения постоянны при увеличении больше, чем в 500. Это связано с тем, что при небольших увеличениях ионообменники и поры мелкого размера не визуализируются. Следовательно, при расчете радиусов микрофаз предпочтительнее использовать РЭМ-изображение с увеличением от 500 до

1200. Таким образом, для одновременного определения доли и размера микрофаз, с учетом «размерного эффекта», рекомендуемое увеличение 500.

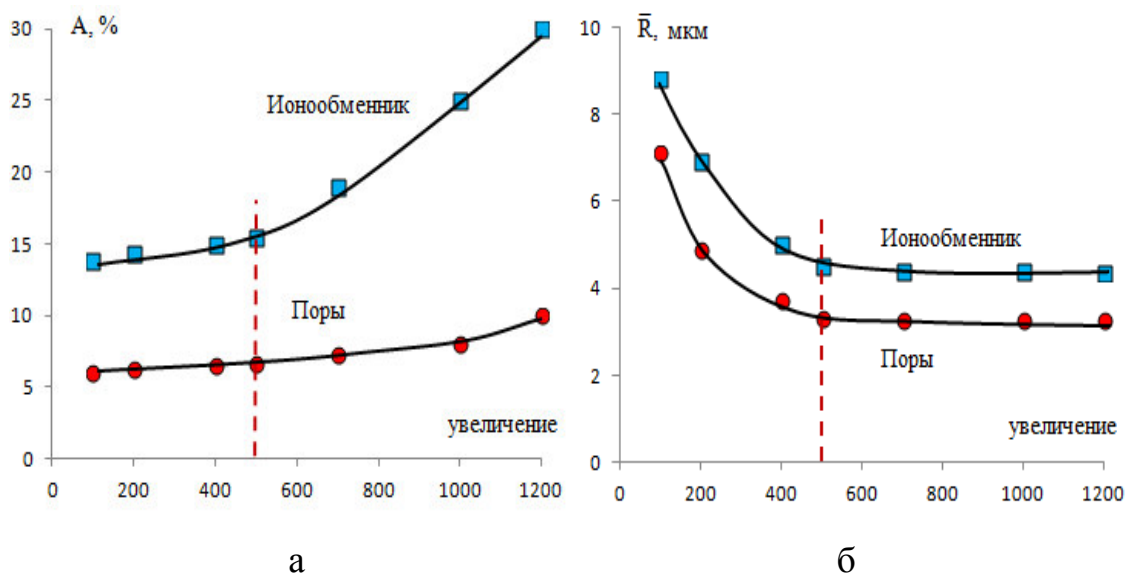


Рис. 2.7. Зависимость доли (а) и радиуса (б) микрофаз поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 от увеличения растрового электронного микроскопа.

Морфология поверхности кондиционированных образцов ионообменных мембран в сухом и набухом состоянии. Электронные микрофотографии образцов гетерогенной мембраны МА-40 после кондиционирования и температурного воздействия в сухом и набухом состояниях представлены на рис. 2.8. Значительная часть поверхности мембран в сухом состоянии экранирована непроводящим инертным материалом – полиэтиленом, а активная ионопроводящая фаза, в которой локализованы ионогенные группы (фаза ионообменника), занимает малую долю. Результаты определения доли ионообменника на поверхности показали, что для сухих образцов после кондиционирования она составляет всего лишь 5–7% для мембраны МА-407–9% и для мембраны МК-40. Данный эффект авторы [98, 121, 141] объяснили выдавливанием пластичного полиэтилена из объема гетерогенных мембран в процессе их прессования и после дующей прокатки (эффект "капсулирования"). Для улучшения электрохимических свойств

такой композиции необходимо увеличение доли ионообменной составляющей поверхности.

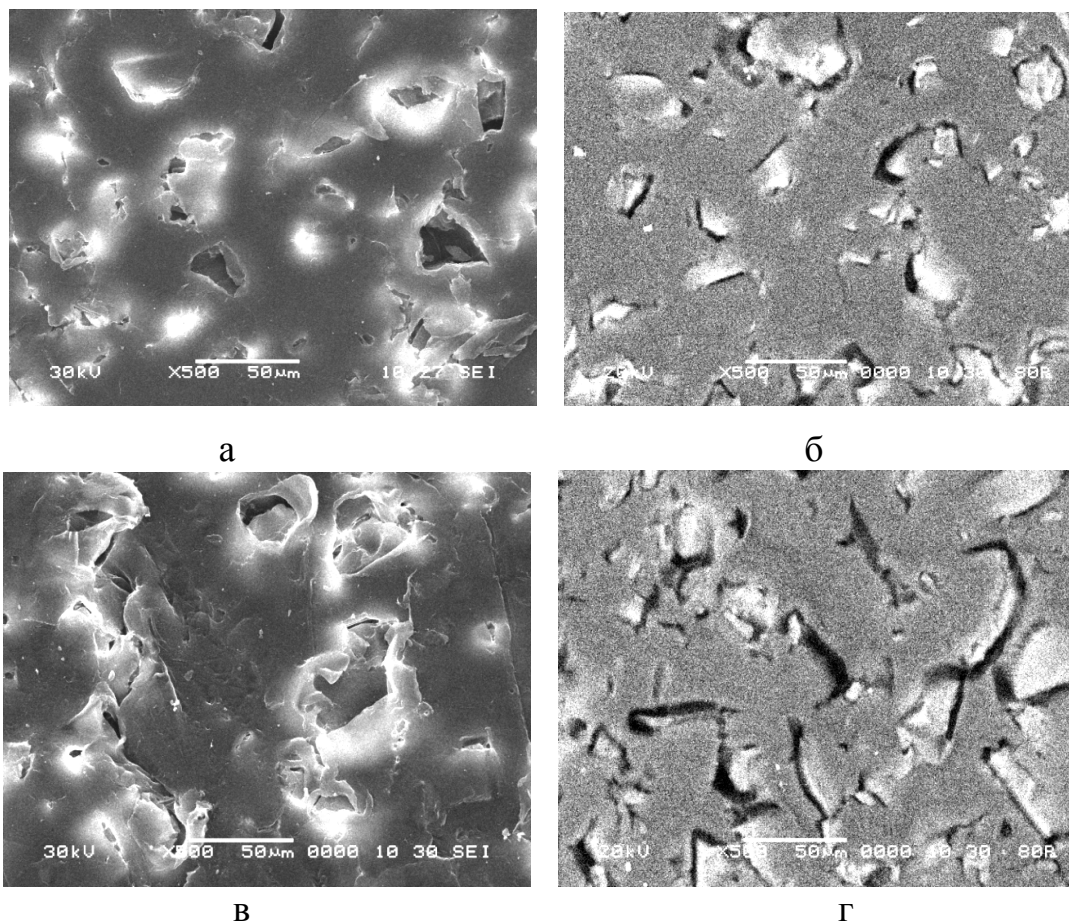


Рис. 2.8. РЭМ-изображения поверхности сухих (а, в) и набухших (б, г) образцов анионообменной мембраны МА-40 после кондиционирования (а, б) и нагревания в воде при температуре 100° С в течение 50 ч (в, г).

На поверхности набухших образцов мембран более четко визуализируются три отдельные микрофазы: ионопроводящая фаза ионообменника (светлый цвет), непроводящая фаза полиэтилена (темно-серый цвет) и поровое пространство между ними, заполненное раствором, образующее третью микрофазу (черный цвет).

В набухом (рабочем) состоянии мембран наблюдается увеличение количества и объема пор, выход зерен ионообменника на поверхность. Установлено значительное возрастание доли ионообменника мелкого размера по сравнению с сухими образцами. Значение средневзвешенного радиуса

участков ионообменника уменьшается в 1,5 раза для набухших образцов мембран МК-40 по сравнению с сухими.

Для кондиционированных образцов мембран в набухшем состоянии доля незкранированной полиэтиленом поверхности увеличивается в два раза по сравнению с сухим и составляет 13-17% и 10-14% для мембран МК-40 и МА-40 соответственно. Полученные данные несколько ниже результатов авторов [140], установивших, что после пересчета на набухшее состояние доля ионообменника на поверхности мембран МК-40 составляет $0,22 \pm 0,03$, МА-40 – $0,19 \pm 0,03$. Наиболее значительное несоответствие установлено в случае поверхности с сильно развитым рельефом. Завышенное значение доли ионопроводящей поверхности при обработке микрофотографий сухих образцов мембран объясняется тем, что в результате "краевого эффекта" [135, 144] повышенной яркостью характеризуются выступающие на поверхности фазы не только ионообменника, но и полиэтилена в результате его отслоения и отрыва от поверхности.

Установлено, что распределение участков выхода ионообменных зерен по поверхности имеет сложный стохастический характер и значительный размах варьирования размеров, которые для набухших образцов мембран МК-40 и МА-40 составляют 5-30 и 8-40 мкм соответственно. Значение средневзвешенного радиуса участков ионообменников на поверхности кондиционированных образцов анионообменной мембраны МА-40 ($\bar{R} = 6,7$ мкм) вдвое больше, чем для катионообменной мембраны МК-40 ($\bar{R} = 3,3$ мкм). Согласно оценкам, проведенным в работах [141, 146] значение средневзвешенного радиуса для мембраны МК-40 составляет $\bar{R} = 11$ мкм при обработке микрофотографий поверхности с 270-кратным увеличением.

Сравнительный анализ распределения ионообменных участков, полученных при 500-кратном увеличении поверхности, по размерам показывает, что максимум на кривой распределения мембран МК-40 и МА-40 находился в области 2 и 7 мкм соответственно (рис. 2.9).

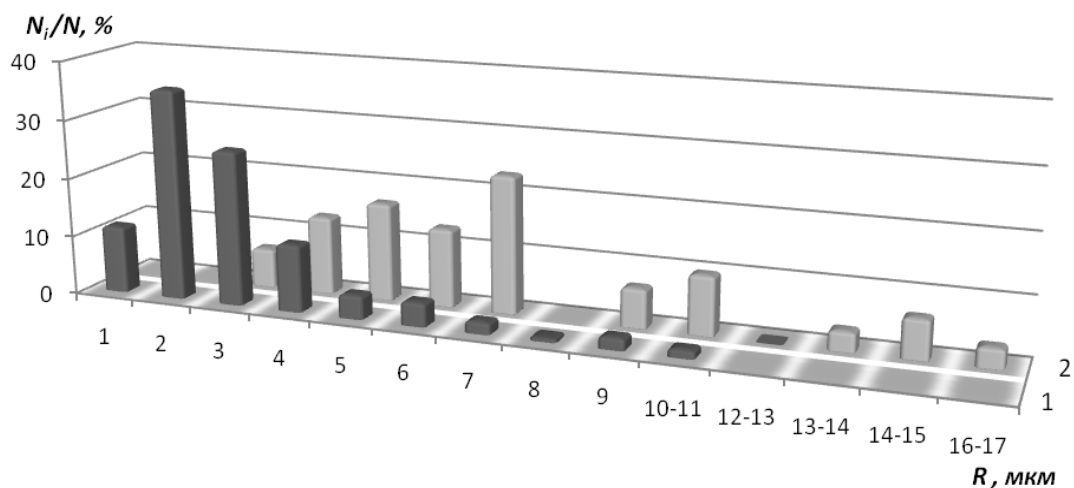


Рис. 2.9. Распределение участков ионообменника по радиусам для набухших образцов ионообменных мембран МК-40 (1) и МА-40 (2) после кондиционирования.

Присутствие ионогенных групп и пор придает ионообменным материалам свойства ионной селективности. Известно, что в ионообменных мембранах радиус пор распределяется примерно по закону Гаусса и имеет один максимум в случае гомогенных мембран и два – в случае гетерогенных [126, 129, 147, 148]. При изготовлении гетерогенных мембран сохраняется микроструктура исходных ионообменных смол с эффективным радиусом 100 нм и образуется вторичная крупнопористая структура с частицами смолы и полиэтилена [148]. Микрофотографии поверхности мембран в набухшем состоянии позволяют без затруднений оценить эффективный радиус вторичной микропористой структуры, т.е. размеры переходной области между проводящими и непроводящими участками.

Экспериментальные данные выявили существенную разницу величин общей поверхностной пористости мембран в сухом и набухшем состояниях для кондиционированных образцов мембран. При набухании в воде пористость поверхности кондиционированных увеличивается с 0,4 до 1,9 % для мембраны МК-40 и с 0,9 до 2,2 % для мембраны МА-40. Значение средневзвешенного радиуса пор для мембраны МК-40 после кондиционирования в сухом и набухшем состоянии составляет $0,7 \pm 0,1$ и $1,8 \pm 0,2$ мкм соответственно. Средневзвешенное значение протяженности

непроводящих участков при переходе образцов мембран МК-40 из сухого в набухшее состояние уменьшается от 50-70 до 34-40 мкм. Увеличение общей поверхностной пористости и характерных размеров пор в процессе набухания гетерогенных мембран происходит за счет растяжения пленки полиэтилена набухшей частицей ионообменника с образованием более развитого пространства между фазами.

Таблица 2.2. Интегральные характеристики морфологии поверхности кондиционированных образцов ионообменных мембран.

Тип мембраны	Доля ионообменника, %		Пористость, %		Доля полиэтилена, %		Средневзвешенный радиус ионообменника, мкм		Средневзвешенный радиус пор, мкм	
	Сухие	Набухшие	Сухие	Набухшие	Сухие	Набухшие	Сухие	Набухшие	Сухие	Набухшие
МК-40	8±1	15±2	0.4±0.1	1.9±0.2	92±1	83±2	5,5±0.4	3.3±0.3	0.7±0.1	1.8±0.2
МА-40	6±1	12±2	0.9±0.1	2.2±0.3	93±1	86±2	6.5±0.2	6.7±0.4	1.4±0.1	2.4±0.2

Сравнение интегральных характеристик поверхности кондиционированных образцов гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 представлено в табл. 2.2. Полученные результаты свидетельствуют о более значительной неоднородности поверхности мембраны поликонденсационного типа МА-40 по сравнению с мембраной полимеризационного типа с полистирольной матрицей МК-40.

2.4.2. Оценка поверхностной неоднородности мембран методом атомно-силовой микроскопии

В настоящей работе микроскопические исследования проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа корпорации NT-MDT модели Solver P47 Pro (Россия, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме на воздушно-сухих образцах. Сканирование осуществляли кантилевером типа NSG20 длиной 90±5 мкм, резонансной частотой 420 кГц и радиусом кривизны острия 10 нм. Эксперименты проводили на воздухе при температуре 25±1° С.

В отличие от сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомная силовая микроскопия (АСМ), позволяющая выявить особенности геометрии поверхности с точностью до 0,1 нм [149, 150], не требует вакуумной сушки образцов и напыления электропроводящего слоя, благодаря чему можно избежать искажений структуры, связанных с жесткими условиями подготовки объекта исследования. Механические повреждения полимера жесткой иглой при полуконтактном АСМ-методе съемки минимальны.

Результаты измерений, полученные с помощью зондового микроскопа, представляли собой геометрические образы (режим «топографии») в виде двумерных и трёхмерных цифровых изображений поверхности [150]. На АСМ изображениях проводили различные сечения, вдоль которых строился профиль поверхности. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения ACM Solver P47 Pro Nova RC1 и заключалась в анализе следующих амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности в соответствии с международными стандартами ISO 4287/1 и ANSI B. 46.1: R_y – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля), R_a – средняя арифметическая шероховатость, R_q – средняя квадратичная шероховатость, R_z – шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин), R_{sk} – асимметрия (характеризует несимметричность распределения, т.е. скошенность распределения профиля, асимметрия положительна, если распределение имеет длинный правый «хвост», и отрицательна, если распределение имеет левый «хвост»), R_{ku} – эксцесс (характеризует протяженность распределения).

Шероховатость поверхности – совокупность неровностей, образующих микрорельеф поверхности с относительно малым шагом [151], является причиной того, что истинная площадь поверхности выше, чем геометрическая. Истинная площадь, отнесенная к геометрической площади

поверхности, называется фактором шероховатости $f_r = S/S_g$ [152]. Обработку полученных АСМ-изображений для определения истинной и геометрической площадей поверхности образцов мембран проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.11.

2.5. Методика изучения термостабильности ионообменных мембран

Для исследования термической стабильности кондиционированные образцы ионообменных мембран погружали в термоустойчивую колбу с дистиллированной водой. Дистиллированная вода полностью покрывала подготовленные образцы во время выполнения всего эксперимента. Нагревание мембран проводили в термостате марки Ultrathermostat МТА KUTESZ (Венгрия) в вытяжном шкафу в течение 50 ч при разных температурах. Через определенные промежутки времени образцы мембран вынимали из колбы и определяли физико-химические, транспортные и структурные характеристики.

Предподготовку образцов мембран проводили нагреванием их в растворах 5.0 М гидроксида натрия или 2.5 М серной кислоты при температуре 100 °С в течение 50 ч [153]. Ионообменные мембраны нагревали в круглодонной колбе с соответствующим раствором, пары которого конденсировались в присоединенном на шлифе обратном холодильнике и возвращались в систему. Сам реактор помещали в жидкостной термостат марки Ultrathermostat МТА KUTESZ (Венгрия), температуру которого поддерживали автоматически. После этого колбу вынимали из бани, охлаждали до комнатной температуры и ионообменные мембраны отделяли от растворов, определяли физико-химические характеристики и транспортно-структурные параметры. Изменение окраски растворов или появления мути в процессе испытания характеризовало недостаточную химическую стойкость ионообменных мембран.

2.6. Компонентный анализ ионообменников и растворов

2.6.1. ИК спектроскопия ионообменных мембран

ИК спектроскопия широко используется для изучения структуры и свойств ионообменных материалов. Разнообразие информации, получаемой при изучении структуры ионообменных мембран методом ИКС, обуславливает успешное использование этого метода для изучения процессов химической, радиационной и термической деструкции [1, 56, 61, 62, 79, 91-93].

Для оценки изменений в структуре ионообменника применялся метод ИК-Фурье спектроскопии. ИК спектры исходных и после термохимического воздействия образцов мембран записаны на приборе Vertex-70 фирмы Bruker с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в интервале волновых чисел 4000–550 см⁻¹. Метрологические характеристики спектральных параметров ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 представлены в табл. 2.3 [154].

Таблица 2.3. Метрологические характеристики спектральных параметров ИК-Фурье спектрометра Vertex-70 [154].

Спектральное разрешение, см ⁻¹	0,5
Погрешность определения волнового числа	0,005%
Фотометрическая погрешность	0,01%

Предварительная подготовка к анализу поверхности мембран методом ИКС заключалась в высушивании образцов до воздушно-сухого состояния. При оценке методом ИК спектроскопии структуры объема мембран высушенные образцы измельчались в агатовой ступке до получения однородного тонкого порошка.

Анализ химического состава поверхности мембран проводилось как в сухом, так и набухшем состоянии. В первом случае перед исследованием мембраны выдерживали в термостате при температуре 35° С в течение 24-48 часов для удаления влаги. Во втором случае перед экспериментом с исследуемой поверхностью снимали пленку воды фильтровальной бумагой.

Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [91, 155-158], а также по базе данных IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH [159]. Сопоставление интенсивности полос поглощения, а также статистическую обработку данных проводили в оболочке табличного процессора Microsoft Excel. Спектры представляли в координатах A_ν/A_{2914} (для мембраны МА-41) и A_ν/A_{717} (для мембраны МК-40) от ν (см^{-1}), проводя нормировку на интенсивность полосы (2914 и 717 см^{-1} – валентные и деформационные колебания СН-групп, соответственно) [91, 158].

2.6.2. Рентгеноспектральный микроанализ химического состава поверхности и объема мембран

Характер распределения элементов на поверхности и в срезе мембран исследовали методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6380 LV (Япония), оснащенного энергодисперсионным анализатором элементного состава INCA Energy. Исследования проводили на воздушно-сухих образцах мембран (раздел 2.4.1).

Пространственное распределение отдельного элемента было получено, записывая «карту» интенсивностей характеристической рентгеновской линии во время сканирования пучка электронов по растру. Подобный результат можно получить при фиксированной позиции пучка, когда образец перемещается по площади [135].

Энергодисперсионный спектрометр набирает одновременно весь рентгеновский спектр, но могут быть выделены «окно или интересующий диапазон» или энергетические полосы, содержащие линии интересующих элементов для картирования. Цвет может использоваться, чтобы скомбинировать на одном изображении информацию по нескольким элементам, каждый в своем цвете. Таким же образом могут создаваться изображения, в которых различные по химическому составу фазы представляются разными одинарными цветами, соответствующими

интенсивностям выбранных рентгеновских линий и определенных значениями верхнего или нижнего порога [135].

В данной работе был сделан качественный и количественный анализ и получены рентгеновские карты образцов мембран. На первом этапе происходит набор спектра – это сбор рентгеновского излучения генерируемого в образце и представление его в виде рентгеновского спектра. Программа AutoID автоматически определяет пики в спектре и элементы в образце.

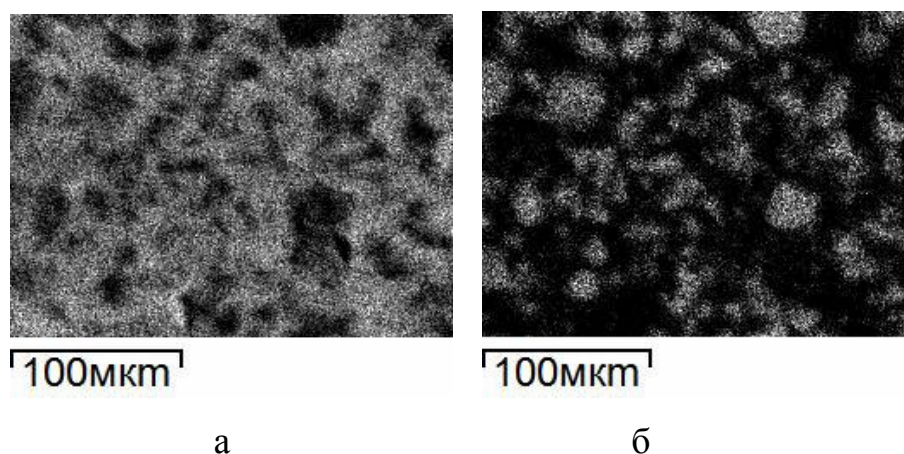


Рис. 2.10. Рентгеновские карты поверхности мембраны МК-40: а – углерод, б – сера.

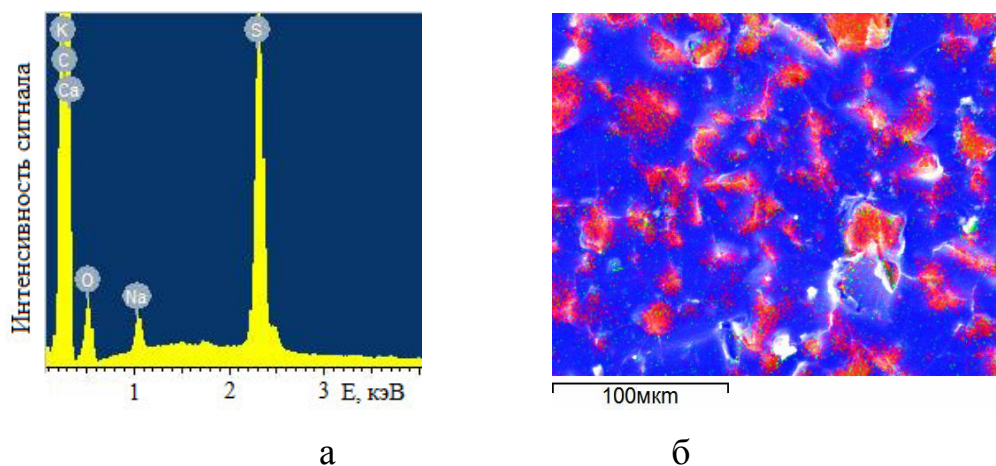


Рис. 2.11. Содержание элементов (а) и композитная рентгеновская карта (увеличение 500) (б) поверхности мембраны МК-40; цвета определяются количествами С (синий), S (красный), О (зеленый).

С помощью вкладки «Карты элементов», произвольно выбирали элемент, при этом получали фото, где распределение выбранного элемента

окрашено в белый цвет, а в черный окрашен фон (рис. 2.10). На следующем этапе – цветокодирование для визуализации рентгеновского спектра (рис. 2.11).

2.6.3. Эмиссионная фотометрия пламени

Концентрацию ионов натрия в растворе определяли методом эмиссионной фотометрии пламени (предел обнаружения – $1,0 \times 10^{-5}$ моль/дм³) на пламенно-фотометрическом анализаторе жидкостей ПАЖ-1. Измерения проводили по методике ГОСТ 26726-85 [160] методом градуировочного графика.

Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы на 50,00 см³ отбирали пипеткой аликвоты 5,00; 12,50; 15,00; 25,00; 37,50 см³ раствора хлорида натрия концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрации полученных растворов $1 \cdot 10^{-5}$; $2,5 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-5}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $7,5 \cdot 10^{-5}$ и $10 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³. Зависимость в координатах показания микроамперметра – концентрация хлорида натрия $I(\text{мА})=960477 \cdot c(10^{-5}, \text{М})$ ($r=0,998$) носит линейный характер и служит градуировочным графиком.

2.7. Методика комплексного изучения гидродинамического состояния раствора на межфазной границе, измерения электрохимических и температурных характеристик электромембранной системы

Для установления взаимосвязи температуры, электрического потенциала и параметров течения растворов в электромембранных системах необходимо применение не отдельных методов, а их сочетание. При выполнении данной работы была использована установка (рис. 2.12), позволяющая визуализировать гидродинамическое состояние пограничных слоев мембраны и мембранного канала, с одновременной регистрацией вольтамперной характеристики с использованием хлоридсеребряных зондов и тепловых эффектов на межфазной границе с использованием хромель-алюмелевой термопары.

Эксперименты были проведены в семисекционной электродиализной ячейке, фотография и схема которой показаны на рис. 2.13 и 2.14, соответственно.

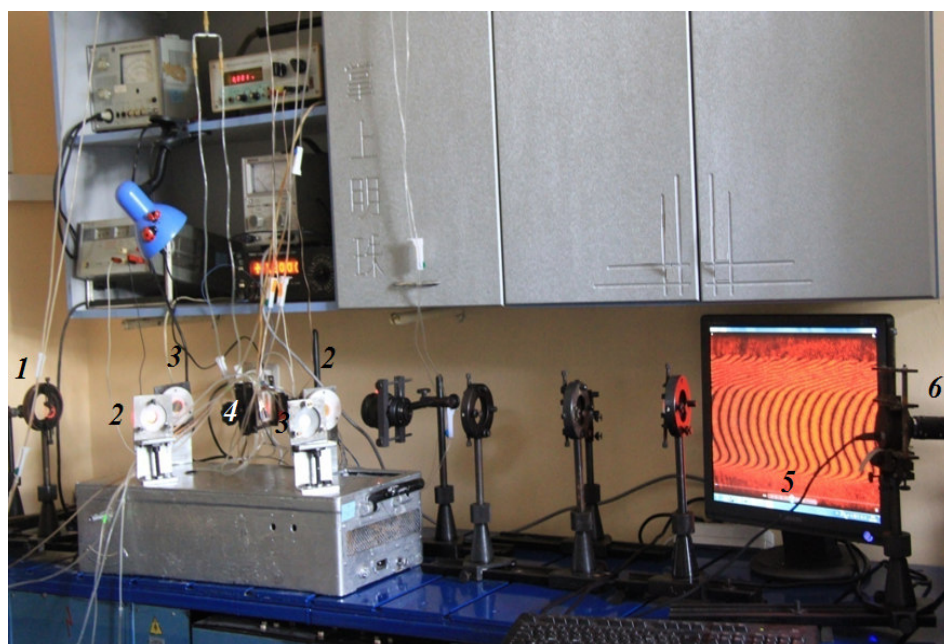


Рис. 2.12. Фотография установки для локально-распределительного анализа растворов: 1 – монохроматический источник излучения, 2 – полупроницаемая пластины, 3 – зеркала, 4 – ячейка для интерферометрических исследований, 5 – экран, 6 – видеокамера.

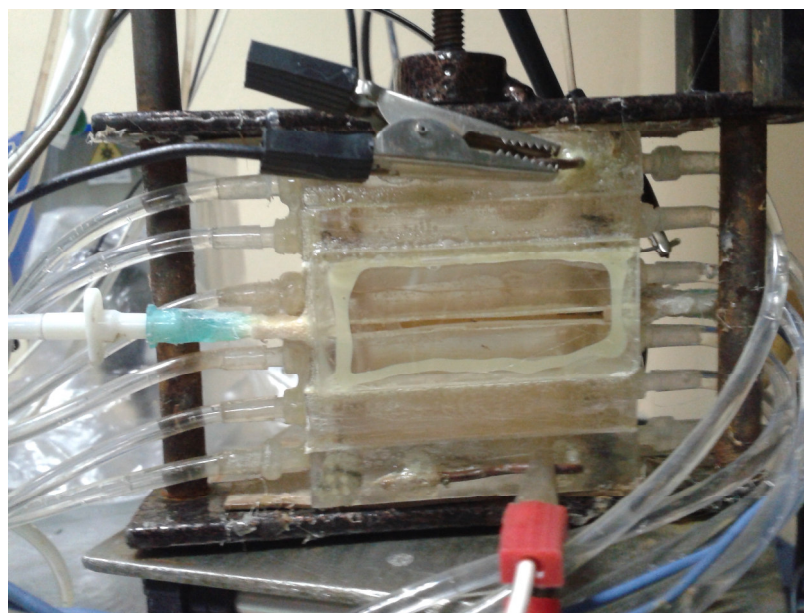


Рис. 2.13. Фотография ячейки для интерферометрических исследований.

Особенность проводимых экспериментов состояла в том, что исследуемая центральная секция 4 была изготовлена из оптического стекла и

состояла из однотипных мембран. В связи с этим генерация H^+ и OH^- ионов на границах мембрана-раствор происходила с одинаковой скоростью, не происходило концентрационных изменений в середине мембранного канала, что позволяло пренебречь выделением джоулева тепла в середине ядра потока. Часть экспериментов была выполнена в электродиализной ячейке с чередующимися катионообменными (МК-40) и анионообменными (МА-40) мембранами. Высота мембранного канала l составляла $4,1 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $1,8 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние h в исследуемой секции (4) $1,1 \cdot 10^{-3}$ и $2,0 \cdot 10^{-3}$ м. Межмембранное расстояние между остальными секциями $9,0 \cdot 10^{-3}$ м.

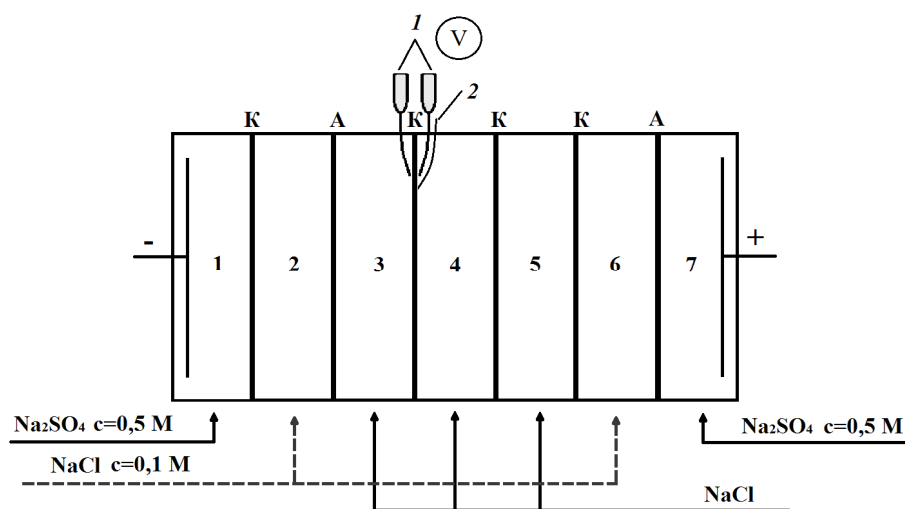


Рис. 2.14. Схема электродиализной ячейки. 1 – хлоридсеребряные зонды, 2 – хромель-алюмелевая термопара.

В исследуемой камере (4) находился $(1-2) \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ раствор хлорида натрия, приготовленный из фиксаля. В смежные камеры (3, 5) подавался тот же раствор. В секции (2) и (6) – 10^{-1} моль/дм³ раствор хлорида натрия, приготовленный по навеске. В электродные камеры (1,7) подавался $5 \cdot 10^{-1}$ моль/дм³ раствор сульфата натрия, приготовленного по навеске. Растворы хлорида натрия в исследуемую секцию подавались со скоростью $1,3 \cdot 10^{-3}$ и $2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с.

При горизонтальной ориентации электродиализатора в гравитационном поле (устойчивая концентрационно-температурная стратификация) в исследуемой секции, в части экспериментов состоящей из однотипных

мембран, ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обедненный слой находился под исследуемой мембраной. Рассматривать мембрану с обедненным диффузионным слоем как индивидуальную позволяет то, что исследуемая секция состояла из однотипных мембран, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики [161].

Электролиз проводили в гальваностатическом режиме. Для этого ячейку включали в электрическую цепь с источником питания постоянного тока Б5-50 с диапазоном тока $(1-299) \cdot 10^{-3}$ А и точностью поддержания тока 0,1% от установленного значения. Заданный постоянный ток фиксировался комбинированным цифровым универсальным прибором В7-16А. Используемые в ячейке электроды были выполнены из платины.

Для экспериментов по визуализации развития электроконвективной неустойчивости на межфазной границе мембрана-раствор использовали метод лазерной интерферометрии с применением гелий-неонового лазера ЛГН-503 ($\lambda=632,8$ нм) на интерферометрической установке типа Маха-Цендера. Принципы метода и схемы интерферометров, применяемых для измерения в прозрачных объектах, представлены в [162-164].

Преимущества применяемого в данной работе интерферометра Маха-Цендера (рис. 2.15) состоят в возможности большого пространственного разведения интерферирующих световых пучков и локализации интерференционной картины в любой произвольной плоскости. Для исключения механических вибраций во время измерений оптическая установка была помещена на виброустойчивый стол.

Используемый интерферометр Маха-Цендера состоял из монохроматического источника излучения (гелий-неоновый лазер ЛГН-215 с длиной волны 632,8 нм (красный цвет)), двух отражающих и двух разделяющих световой пучок полупрозрачных зеркал, расположенных в виде параллелограмма, линз и экрана, на котором регистрировалась интерференционная картина.

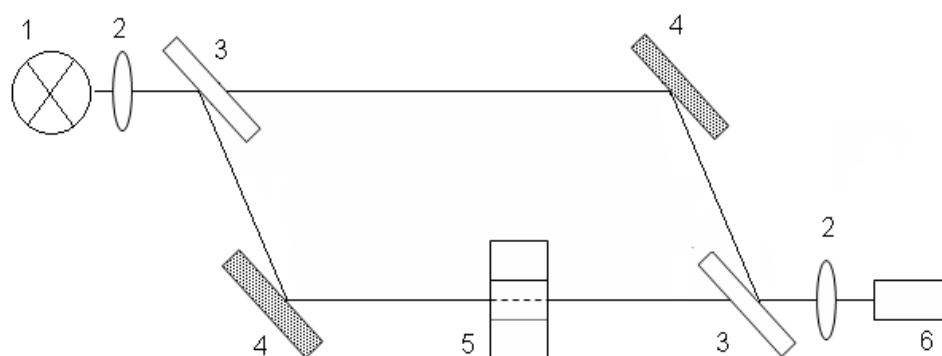


Рис. 2.15. Схема интерферометра Маха-Цендера: 1 – монохроматический источник излучения, 2 – конденсирующая линза, 3 – полупроницаемая пластина, 4 – зеркало, 5 – ячейка для интерферометрических исследований, 6 – экран.

Пучок лучей от лазерного монохроматического источника света 1 делился полупрозрачной пластиной 2 на два световых потока (измерительный и луч сравнения), которые отражались зеркалами 3 и один из них (измерительный) проходил через оптическую ячейку 4. Оба луча совмещались на полупрозрачной пластине 2 и интерферировали, давая картину на экране 5. Разность оптических путей $S \cdot \lambda$ возникала за счет более низкой скорости распространения света в области с большей оптической плотностью, т.е. с большим показателем преломления.

Интерферограмма регистрировалась видеокамерой VEI-135 (ЗАО «ЭВС», С-Петербург, Россия) с частотой дискретизации 15 Гц и представлялись в цифровом виде с разрешением 640×480 пикселей. Видеокамера одновременно передавала информацию непосредственно на компьютер (Intel Core Duo E8400 с тактовой частотой 3.00 Гц). Для получения изображения в цифровом виде использовано программное обеспечение ScorePhoto 3.0. Полученные экспериментальные интерферограммы были представлены в виде отдельных фотографий и видеосюжетов.

Вольтамперные характеристики электромембранных систем.

Вольтамперометрия является традиционным методом исследования электромембранных систем. Для экспериментального снятия ВАХ использовали вольтметр (прибор комбинированный цифровой В7-16А). В

качестве измерительной ячейки применяли электродиализную ячейку для интерферометрических исследований, конструкция которой описана выше. При измерении ВАХ создавались условия несимметричной поляризации [101], при которых предельные диффузионные токи превышались только на ионообменных мембранах, ограничивающих исследуемую секцию 4. Для этого скорости потока во всех секциях устанавливали намного больше, чем в секции обессоливания, а концентрация в электродных и буферных секциях в 5-10 раз превышала значение в исследуемой секции 4. В этом случае получали дополнительную возможность анализировать продукты переноса в растворах секции концентрирования.

Для измерения разности потенциалов на исследуемой мембране в ячейку вводились два хлоридсеребряных зонда расположенные на расстоянии $1 \cdot 10^{-3}$ м. Хлоридсеребряные электроды изготавливали по методике, описанной в [165]. Нерабочая часть зондов изолировалась химически стойким лаком. Мембрану перед регистрацией разности потенциалов выдерживали 20 минут при заданном значении плотности тока и после этого снимали показания вольтметра. Предварительными экспериментами было установлено, что этого времени достаточно для установления в системе мембрана-раствор стационарного состояния.

Предельная диффузионная плотность тока i_{lim} определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой (рис. 2.16). Для определения длины плато предельного тока определяли точку пересечения участка плато и вторичного подъема поляризационной кривой. Значение тока i_2 соответствует началу области вторичного подъема ВАХ, когда линейный наклонный участок с более высоким электросопротивлением (плато предельного тока) сменяется большим ростом плотности тока при приращении напряженности электрического поля. Сопротивление мембранной системы R на различных участках ВАХ определялось по их наклону в координатах $i - f(\Delta\varphi)$.

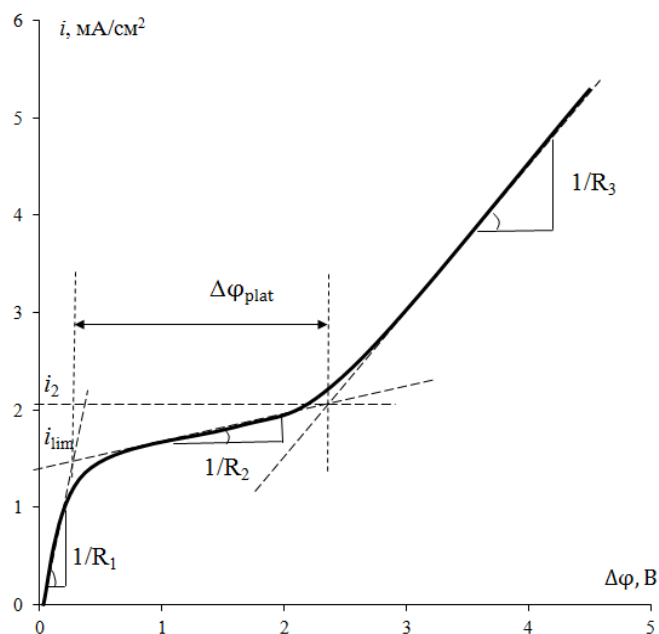


Рис. 2.16. ВАХ катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия: $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h=2 \cdot 10^{-3}$ м.

При сравнении электрохимического поведения различных электромембранных систем вместо суммарного скачка потенциала $\Delta\phi$ использовали величину приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ [166-168]:

$$\Delta\phi' = \Delta\phi - iR_{ef}, \quad (2.26)$$

где $\Delta\phi$ – суммарный скачок потенциала, i – плотность тока, R_{ef} – эффективное сопротивление мембранной системы, которое включает в себя омическое сопротивление пространства (мембрана и раствор) между измерительными электродами, а также "диффузионное" сопротивление межфазных границ, обедненного и обогащенного диффузионных слоев [169]. Величина R_{ef} найдена по наклону начального участка вольтамперной кривой при $i \rightarrow 0$.

Приведенный скачок потенциала – превышение скачка потенциала над величиной, которая имела бы место при сохранении линейного роста потенциала, наблюдаемого при $i \rightarrow 0$. Использование приведенного скачка $\Delta\phi'$ позволяет исключить из рассмотрения начальное омическое сопротивление, зависящее от расстояния между измерительными электродами, толщины мембраны и других параметров, которые часто не являются определяющими

для поведения мембраны, но с трудом учитываются при переходе от одной мембранной системы к другой [167].

Методика определения толщины области конвективной неустойчивости. Визуализация интерференционной картины в растворе на межфазной границе позволяет установить место локализации и определить характерный размер области конвективной неустойчивости.

Конвективная неустойчивость зарождается непосредственно на границе мембрана/раствор и проявляется в нерегулярном и колебательном изменении положения и ширины интерференционных полос (рис. 2.17). Толщина области конвективной неустойчивости d определяется как расстояние от поверхности мембраны до точки в растворе (0–1), на котором интерференционная полоса и, соответственно, концентрационный профиль имеет нестационарный, колебательный характер.

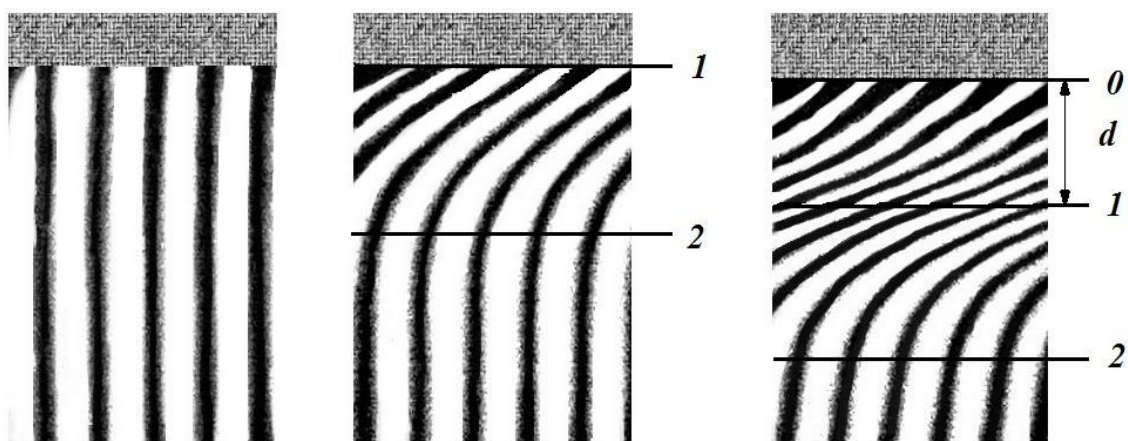


Рис. 2.17. Интерферограммы раствора на границе с мембраной МК-40 при кратности превышения предельной диффузионной плотности тока 0 (1) $0,5i_{lim}$ (2) и $2,0i_{lim}$ (3); $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re = 2,6$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y = 2,6 \cdot 10^{-2}$ м ($0,64L$); нестационарная (0-1) и стационарная (1-2) части диффузионного слоя.

Методика измерения локальной температуры. Для измерения локальной температуры в растворе на границе с мембраной была установлена дифференциальная хромель-алюмелевая термопара, удобная для исследований при невысоких температурах (до 400°C). Хромель-алюмелевые

термопары характеризуются большой величиной термоэлектродвижущей силы, зависимость которой от температуры обычно имеет линейный характер. Дифференциальную термопару изготовили по методике, описанной в [170]. Один спай термопары находился на расстоянии $2 \cdot 10^{-4}$ м от поверхности изучаемой мембраны, а другой – в среде с характеристической температурой таяния льда. Нерабочую часть спаев термопары изолировали химически стойким лаком. Выходной сигнал термопары измеряли в милливольтках прибором цифровым АРРА-207.

Градуировочная зависимость в растворе NaCl имела линейный характер $E=0,0385 \cdot t$ ($r=0.999$) в диапазоне исследуемых температур, фиксируемых ртутным термометром. Минимально определяемая разность температур составила $0,02^\circ\text{C}$.

Ионометрия. Определение pH растворов проводили с использованием универсального иономера ЭВ-17. В качестве индикаторного электрода использовали стеклянный, а электрода сравнения – хлоридсеребряный.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПОСЛЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

3.1. Влияние температуры и агрессивных сред на физико-химические свойства ионообменных мембран

3.1.1. Физико-химические свойства ионообменных мембран после температурного воздействия в различных водных растворах

Для оценки термостойкости мембраны использовались относительные изменения измеряемых величин физико-химических характеристик. На рис. 3.1 представлены кинетические и температурные кривые изменения физико-химических характеристик в процессе термовоздействия, полученные как средние значения для отдельных образцов мембран. Статистическая обработка результатов показала, что величина относительного стандартного отклонения измеряемых параметров находилась в интервале 0.01-0.05. Выявлено уменьшение полной обменной емкости и плотности, но увеличение влагосодержания и толщины образцов мембраны МА-40 и МА-41 после термообработки в воде.

Кипячение образцов мембран МА-40 и МА-41 в растворе гидроксида натрия привело к снижению их обменной емкости на 27 и 40%, уменьшению плотности на 13 и 12% и росту влагосодержания на 23 и 25% соответственно. Термообработка мембран МА-40 и МА-41 в растворе серной кислоты привела к снижению их полной обменной емкости на 41 и 47% и плотности на 15 и 14% соответственно. Большую термоустойчивость мембраны МА-40 по сравнению с мембраной МА-41 можно объяснить тем, что в ее состав входит не более 25% четвертичных аминогрупп, а 75% вторичных и третичных групп обладают большей устойчивостью.

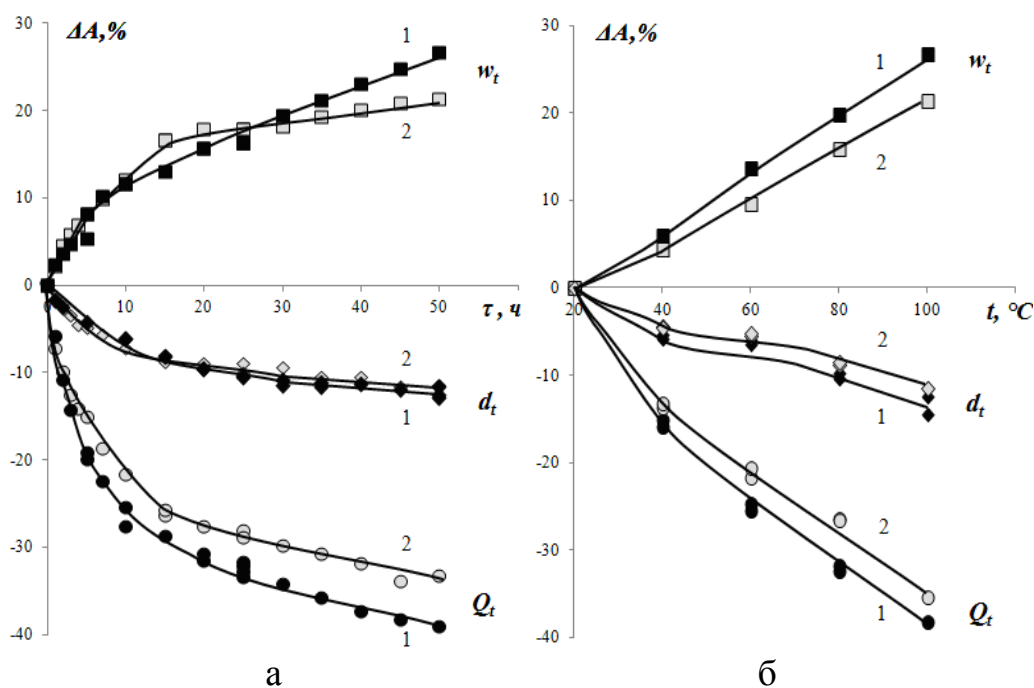


Рис. 3.1. Кинетические (а) и температурные (б) кривые изменения физико-химических характеристик мембран МА-41(1) и МА-40 (2) при термообработке в водной среде: Q – полная обменная емкость, W – влагосодержание, d – плотность; температура – 100 °С (а). Относительные изменения $\Delta A\%$ физико-химических параметров A рассчитаны по формуле: $\Delta A\% = 100(A_T - A_{20^\circ})/A_{20^\circ}$.

В процессе кипячения в воде сульфокатионообменной мембраны МК-40 установлен рост ее влагосодержания на 15%, несмотря на уменьшение обменной емкости на 21%. Сравнение экспериментальных данных, представленных в табл. 3.1, показывает их достоверное согласование с результатами измерений физико-химических свойств мембран МК-40 и МА-40 после нагревания в воде при 80°С, полученных Певницкой М.В. и соавт. [54, с. 125], установившими уменьшение обменной емкости на 15-22%, увеличение влагосодержания на 10-16% и толщины мембран. При исследовании физико-химических свойств мембраны МК-40 после ее нагревания в воде при 50°С авторами [58] обнаружено незначительное уменьшение ПОЕ (8%), увеличение толщины (3%), постоянство значения влагосодержания по сравнению с кондиционированным образцом, что, по-видимому, связано непродолжительной длительностью эксперимента – 6 ч.

Таблица 3.1. Физико-химические и транспортные характеристики мембраны МК-40 после термохимического воздействия при температуре 100°C в течение 50 ч.

Характеристики	Образцы мембран			
	исходные	после термообработки		
		H ₂ O	NaOH	H ₂ SO ₄
Полная обменная емкость Q , ммоль/Г _{мемб.} сухая набухшая	2.26	1.93	1.93	1.87
	1.52	1.19	1.19	1.07
Влагосодержание W , Г _{H₂O} / Г _{мемб.} сухая набухшая	0.49	0.62	0.63	0.74
	0.33	0.38	0.39	0.43
Удельная влагоемкость n_m , $\frac{\text{моль H}_2\text{O}}{\text{моль SO}_3^-}$	12.1	17.7	18.2	22.3
Плотность d , г/см ³ наб. мемб.	1.19	1.08	1.08	1.04
Толщина b , мкм наб. мемб.	520	640	630	570

Основной причиной уменьшения обменной емкости сульфокатионообменников при нагревании является реакция термического десульфирования (реакция 1.8) [1, 46, 47, 57]. Химическая стойкость катионообменников при термическом гидролизе определяется прочностью связи активной группы с каркасом полимера. Особенно интенсивно трансформация функциональных групп сульфокатионообменника происходит в растворе серной кислоты в результате действия кислотного катализа и реакции сульфирования матрицы [54]. Анализ ИК-спектров сульфокатионообменной мембраны после термообработки в растворе серной кислоты свидетельствует об уменьшении интенсивности пиков поглощения в областях 1220-1120 и 1050-1000 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям функциональной группы -SO₃H (рис. 3.2). Изменения в ИК-спектрах сульфокатионообменников после их нагревания в областях, относящихся к колебаниям сульфогруппы, установлены также в [56, 62].

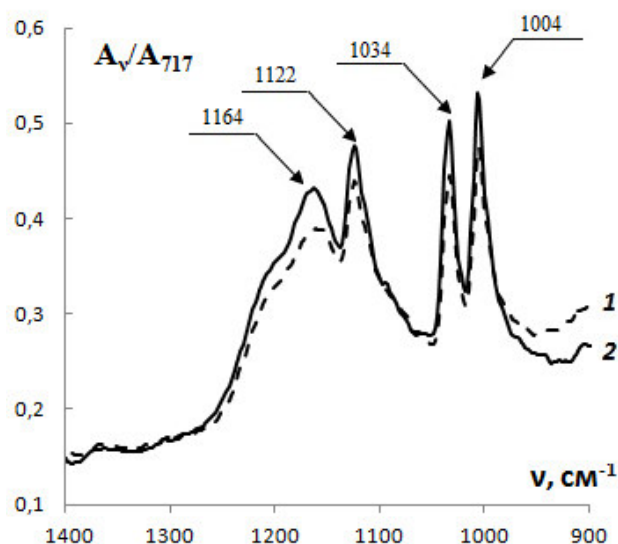


Рис 3.2. ИК спектры поверхности мембраны МК-40 в области поглощения сульфогруппы: исходный образец (1) и после термохимического воздействия в H_2SO_4 (2).

В случае анионообменников (в особенности сильноосновных) возникает еще один фактор – низкая химическая стойкость самой активной группы. При термогидролизе анионообменника АВ-17, на основе которого изготовлена мембрана МА-41, наряду с процессами дезаминирования (отщепления амина от каркаса) (реакция 1.12) идут еще процессы деградации – понижения основности анионообменника – четвертичные аммониевые основания трансформируются в третичные, а затем во вторичные (реакция 1.13). Последний процесс связан с разрушением самой активной группы, еще не отщепившейся от матрицы.

Наличие пиков при 3296 , 1635 cm^{-1} на ИК-спектрах кондиционированных образцов МА-41 (рис. 3.3) указывает о присутствии в анализируемых образцах вторичных и третичных аминогрупп [91, 155, 171]. Усиление интенсивностей этих пиков поглощения на ИК-спектрах мембраны после нагревания в воде подтверждает образование слабоосновных аминогрупп.

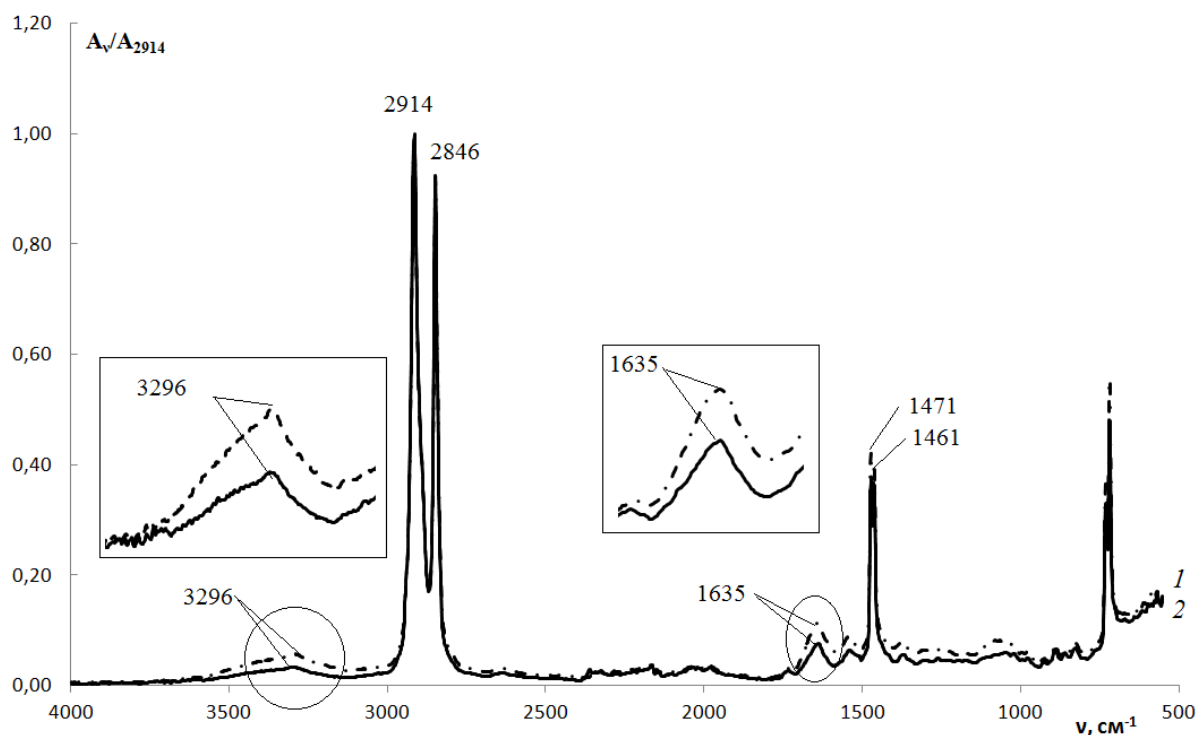


Рис 3.3. ИК спектры поверхности мембраны МА-41 в сухом состоянии: исходный образец (1) и образец после термического воздействия в воде при 100°C (2).

Сравнительный анализ термохимической устойчивости аналоговых сильноосновных анионообменных мембран МА-41 и Ralex АМН-Рес свидетельствует об уменьшении на 24-47% суммарного количества ионогенных фиксированных групп после термообработки. Наибольшими потерями обменной емкости, но меньшими изменениями влагосодержания после температурного воздействия в воде и растворе серной кислоты характеризовалась мембрана МА-41 (рис. 3.4). Нагревание мембран при 100°C в растворе H_2SO_4 сопровождалось большим расслоением полимерной составляющей мембраны АМН с меньшей степенью дисперсности ионообменника по сравнению с российским аналогом, что проявилось в двухкратном увеличении изменения влагосодержания АМН по сравнению с МА-41. Меньшая стойкость мембраны Ralex АМН-Рес к действию повышенных температур и окислителей соответствует информации в каталоге ее фирмы-изготовителя [113].

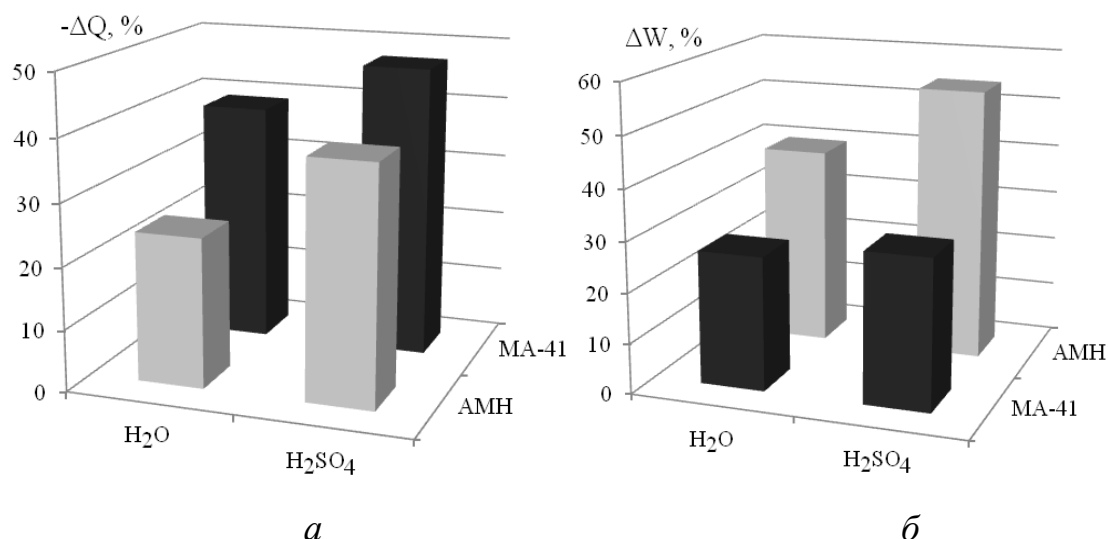


Рис. 3.4. Относительные изменения полной обменной емкости (Q), влагосодержания (W) сильноосновных анионообменных мембран МА-41 и АМН после кондиционирования (конд.) температурного воздействия в водной (H_2O) и кислотной (H_2SO_4) средах при температуре $100\text{ }^{\circ}C$ в течение 50 ч.

Возможность управления термостойкостью дает модифицирование мембран. Замена в поверхностном слое сильноосновной мембраны МА-41 нестабильных четвертичных аминогрупп на бидентатно связанные с матрицей сильноосновные аммониевые основания [102, 112] позволило в условиях длительного термического воздействия значительно повысить стабильность физико-химических характеристик, уменьшить потери полной обменной емкости в два раза по сравнению с исходной мембраной (рис. 3.5). В отличие от экспериментального образца МА-41М немодифицированная мембрана МА-41 на основе сильноосновного анионообменника АВ-17-8 характеризовалась наибольшими изменениями полной обменной емкости и влагосодержания после термического воздействия. Минимальные изменения (22%) влагосодержания установлены для мембраны МА-41П на основе слабосшитого анионообменника.

Уменьшение термостойкости для гранульных сильноосновных анионообменников в ОН-форме с ростом содержания кросс-агента авторами [15] объяснялось ослаблением защитного действия гидратной оболочки активных групп по мере снижения набухаемости ионообменника. Для

мембраны МА-41П на основе слабосшитого анионообменника АВ-17-2П с содержанием дивинилбензола 2% удельная влагоемкость имеет большую величину и составляет 20,4 $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ функциональных групп, для более сшитой мембраны МА-41 (содержание кросс-агента 8%) – 15,6 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ групп. Гидратная оболочка предохраняет активные группы от взаимного влияния. С увеличением содержания кросс-агента и уменьшением удельной влагоемкости пространственная сетка ионообменника приобретает более жесткую структуру, набухание уменьшается, функциональные группы становятся более обнаженными, что приводит к увеличению их взаимного электростатического отталкивания и ослабления связи с каркасом ионообменника.

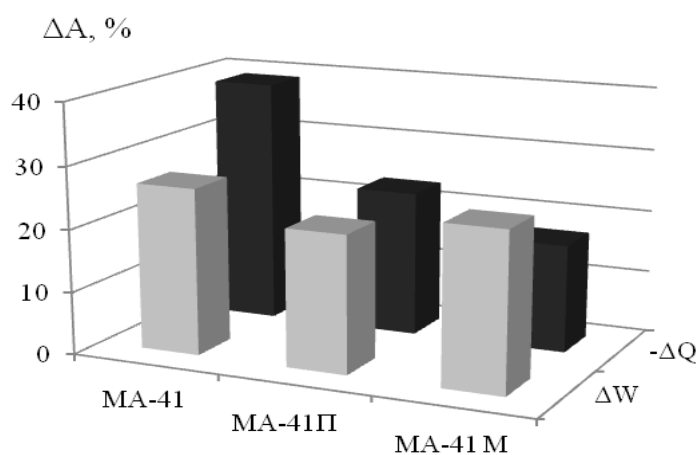


Рис. 3.5. Относительные изменения полной обменной емкости Q и влагосодержания W сильноосновных анионообменных мембран в ОН⁻-форме после термообработки в воде при 100°C (50ч).

Таким образом, было проведено экспериментальное изучение влияния температурного воздействия в водной, щелочной и кислой средах на физико-химические свойства промышленных и опытных образцов гетерогенных ионообменных мембран. Показано, что в условиях, моделирующих процесс высокоинтенсивного электродиализа, значительной термохимической деструкции подвергаются не только анионообменные, но и катионообменные гетерогенные мембраны. Повышение термостабильности анионообменных мембран может быть достигнуто благодаря модифицированию.

Сравнительный анализ показал, что в отличие от исходной немодифицированной мембраны экспериментальные изменяют свои равновесные характеристики в некоторых случаях в меньшей степени даже при длительном кипячении в воде.

3.1.2. Изменения обменной емкости по сильно- и слабоосновным группам анионообменных мембран после температурного воздействия

На рис. 3.6 приведены результаты изучения изменений свойств сильноосновной анионообменной мембраны МА-41 в зависимости от температуры при продолжительности нагревания 50 часов.

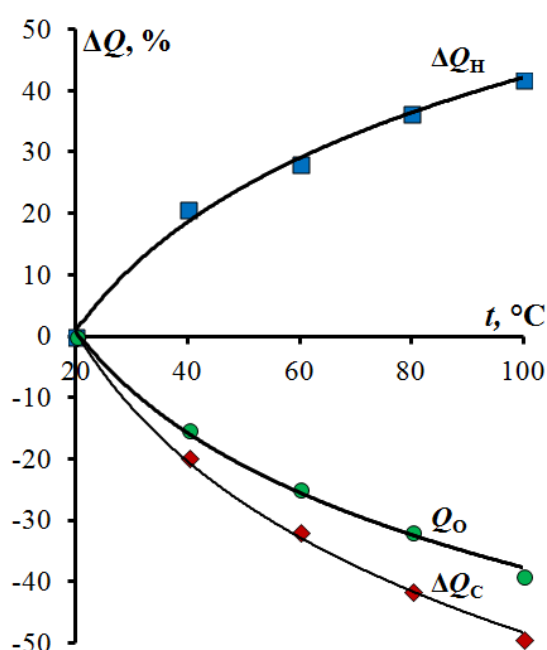


Рис. 3.6. Зависимость относительных потерь обменной емкости по сильноосновным (Q_C), слабоосновным (Q_H) группам и полной обменной емкости (Q_O) мембраны МА-41 в ОН-форме от температуры нагревания в воде. Относительные изменения ΔQ рассчитаны по формуле $\Delta Q\% = 100(Q_T - Q_{20^\circ})/Q_{20^\circ}$.

С ростом температуры увеличивается разрушение сильноосновных обменных групп мембраны. Установленное увеличение емкости по слабоосновным группам Q_H подтверждается сравнительно быстрым понижением емкости по сильноосновным группам Q_C по сравнению с изменением полной обменной емкости Q_O . Из этого следует, что при

нагревании, кроме потери емкости, происходит и изменение основности сильноосновных обменных групп, что подтверждает предположение о разрушении четвертичных аммониевых групп анионообменных мембран по реакциям дезаминирования и деградации.

На рис. 3.7 представлена зависимость потери емкости по сильноосновным группам в процессах деградации и дезаминирования. Расчет потери емкости по двум предполагаемым процессам производился в соответствии с предложенным в работе Рогинской Б.С. и др. [51] подходом. Потери емкости на деградацию определялись по количеству появившихся в анионообменной мембране слабоосновных групп. Потери емкости на дезаминирование были приняты равными абсолютной величине разности между потерями емкости по сильноосновным группам и приращением по слабоосновным.

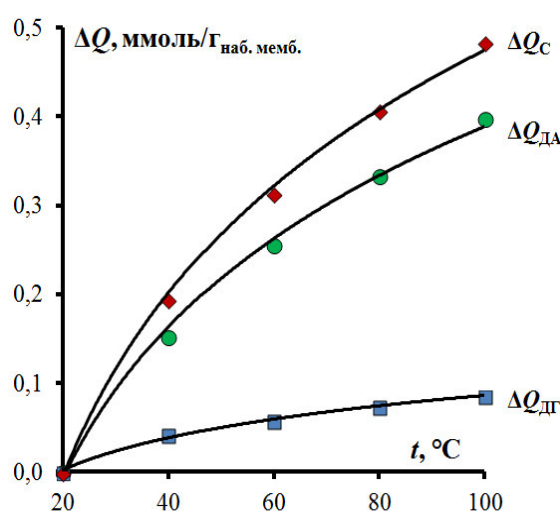


Рис. 3.7. Зависимость относительных потерь обменной емкости по сильноосновным (Q_C) и слабоосновным (Q_H) группам и полной обменной емкости (Q_O) анионообменной мембраны МА-41 в ОН-форме от температуры нагрева в воде. Относительные изменения ΔQ рассчитаны по формуле $\Delta Q\% = 100(Q_T - Q_{20})/Q_{20}$.

Сравнительный анализ потерь емкости по сильноосновным группам в процессах дезаминирования и деградации (рис. 3.7) показал, что относительный вклад процесса деградации в разрушение четвертичных аминогрупп мембраны МА-41 незначительно уменьшается с ростом

температуры и его максимальная величина для кондиционированного образца составляет порядка $20\pm 4\%$. При термообработке в воде гранульного анионообменника АВ-17, на основе которого изготавливается мембрана МА-41, в воде при 110°C в течение 48 часов доли сильноосновных групп, разрушившихся в процессе дезаминирования и деградации, составляют 80 и 20% соответственно [51]. При тех же условиях увеличение температуры нагревания до 125°C приводит к снижению вклада дезаминирования в разложение четвертичных групп до 65%. Доля сильноосновных групп, разрушившихся в процессе дезаминирования, анионообменника АВ-17-8 в ОН-форме после нагревания в воде при температурах 120, 235 и 252°C составила 76, 73 и 70%, соответственно [50, с. 175]. Константы скорости термического превращения сильноосновных групп в указанном диапазоне температур увеличились в 26 раз. Понижение емкости по сильноосновным группам преимущественно за счет процесса дезаминирования было установлено для АВ-17 после термообработки в смешанном слое при 125°C [51] и воднометаноловых растворах в диапазоне температур от 50 до 100°C [77].

Если при термообработке гранул анионообменника АВ-17-8(ОН⁻) в 0,6, 1,0 и 3,0М растворах КОН при 120°C доля сильноосновных групп, разрушившихся в процессе дезаминирования, составляла 76, 80 и 81, соответственно [50, с. 175], то при нагревании мембраны МА-41 на его основе в 5,0М растворе гидроксида натрия при 100°C , вклад процесса дезаминирования в разрушение четвертичных аминогрупп составляет $84\pm 2\%$.

Надежную информацию количественного характера о влиянии различных факторов на стойкость ионообменных материалов к нагреванию можно получить сопоставлением констант скоростей и энергий активаций трансформации функциональных групп. Рогинская Б.С. и соавт. [51] для описания кинетики уменьшения обменной емкости по сильноосновным группам анионообменника АВ-17 при нагревании в воде применили уравнение реакции первого порядка

$$\ln Q = \ln Q_0 - k \cdot \tau, \quad (3.1)$$

где Q_0 и Q – исходная и остаточная емкости анионообменника; k – константа; τ – время, час. Рассчитанные кажущиеся константы скорости процесса для диапазона температур 90-175°C составили $(0,07-36,8) \cdot 10^{-2}$ час⁻¹, а энергия активации разложения сильноосновных групп – 100 кДж/моль.

При формальном описании процесса разрушения сильноосновных групп мембраны МА-41 уравнением первого порядка установлено увеличение константы скорости термогидролиза четвертичных аммониевых оснований в интервале температур нагревания от 20°C до 100°C в три раза (табл. 3.2). Энергия активации процесса гидролиза, определенная при обработке экспериментальных данных в координатах Аррениуса, составила величину 19 кДж/моль.

Таблица 3.2. Константы скорости разрушения сильноосновных групп и образования слабоосновных групп, найденные из уравнений первого (индекс "1") и второго (индекс "2") порядка.

Температура, °C	40	60	80	100
$k_1(\text{СОГ}), \text{ час}^{-1}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$0,75 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$
$k_2(\text{СОГ}), \text{ час}^{-1}$	4,62	9,25	13,25	19,19
$k_1(\text{НОГ}), \text{ час}^{-1}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$	$0,50 \cdot 10^{-2}$	$0,57 \cdot 10^{-2}$	$0,67 \cdot 10^{-2}$

Авторы более поздних работ [46, 50, 172] при обработке экспериментальных результатов, полученных при нагревании анионообменника АВ-17 в СI-форме в воде установили, что процесс дезаминирования, являющийся единственной причиной уменьшения его обменной емкости, подчиняется формальным кинетическим уравнениям реакции второго порядка относительно концентрации функциональных групп с энергией активацией 165кДж/моль. Описание кинетики понижения обменной емкости уравнением реакции второго порядка связано с предположением авторов выше указанных работ о том, что в процессе отщепления функциональных групп учувствуют молекулы растворителя (воды или органической жидкости) из сольватных оболочек в фазе ионообменника. Скорость дезаминирования в воде описывается уравнением

$$-dQ/d\tau = k \cdot Q \cdot \bar{C}_{H_2O}. \quad (3.2)$$

Поскольку $\bar{C}_{H_2O} = n \cdot Q$, уравнение (3.2) переходит в уравнение реакции второго порядка относительно концентрации функциональных групп $-dQ/d\tau = k \cdot Q^2$, решение которого при начальных условиях ($\tau=0$ и $Q=Q_0$) имеет вид:

$$Q = Q_0 / (1 + k \cdot Q_0 \cdot \tau). \quad (3.3)$$

Описание процесса разрушения сильноосновных групп мембраны МА-41 уравнением реакции второго порядка позволило рассчитать значения кажущихся констант скорости гидролиза функциональных групп после нагревания в воде согласно уравнению (3.3), которые на 3 порядка больше, чем при описании кинетики уменьшения обменной емкости уравнением реакции первого порядка и увеличиваются более чем в четыре раза в диапазоне температур от 20°C до 100°C (табл. 3.2). Энергия активации, найденная по графику в координатах $\ln k - 1/T$, составила 23 кДж/моль.

Более низкие значения энергий активаций термогидролиза сильноосновных групп мембраны МА-41 по сравнению с известными в литературе для гранульного анионообменника АВ-17 [46, 50, 51, 172], а также их соответствие значениям энергий активаций, свойственным для диффузионных процессов, не оставляют сомнения в неприменимости уравнений реакций первого и второго порядка для описания кинетики уменьшения обменной емкости гетерогенных сильноосновных анионообменных мембран. Неудовлетворительное описание кинетики указанных процессов свидетельствует, по-видимому, о том, что при термическом разрушении сильноосновных групп процессы дезаминирования и деградации следует рассматривать как сложные последовательно-параллельные реакции нуклеофильного замещения триалкиламинной группы в тетразамещенном аммонии на нуклеофильный остаток молекулы растворителя или растворенного вещества.

В зависимости от условий проведения процесса кинетика процесса отщепления функциональных групп может лимитироваться химической реакцией, внешней и внутренней диффузией. Энергия активации диффузионных процессов характеризуется значениями от единиц до десятков кДж/моль, для химических реакций характерны более высокие значения энергии активации (от десятков до сотен кДж/моль) [46]. Согласно данным работ [173, 174] по изучению влияния температуры на кинетику гидролиза солевых форм ионообменников, гидролиз может лимитироваться как диффузионными явлениями с энергией активацией около 34 кДж/моль (аммонийная форма катионообменника КУ-2), так и стадией химической реакции с энергией активации около 100 кДж/моль (фосфатная форма АВ-17). Переход от солевой формы анионообменника к гидроксильной сопровождается ростом скорости гидролиза функциональных групп: при нагревании в воде АВ-17 в ОН-форме константы скорости уменьшения обменной емкости на 3 порядка выше по сравнению с константами скорости гидролиза аминогрупп в С1-форме [46, с. 180], энергии активации составляют соответственно 110 и 170 кДж/моль [46, с. 171].

Уменьшение вклада деградации при деструкции сильноосновной мембраны МА-41 имеет важное значение в практическом плане, так как образование каталитически активных в реакции диссоциации воды слабоосновных аминогрупп вызывает снижение массопереноса в условиях высокоинтенсивного электродиализа. Для мембраны МА-41П на основе слабосшитого анионообменника установлено уменьшение потерь полной обменной емкости в полтора раза (табл. 3.3) и вклада процесса деградации в потери емкости по сильноосновным группам в полтора раза по сравнению с более сшитой мембраной МА-41 (содержание кросс-агента 8%). Для мембраны Ralex АМН-Рес с большей долей и меньшей степенью дисперсности ионообменника по сравнению с мембраной МА-41 вклад процесса деградации составляет 10%.

Согласно литературным данным [50, 175], относительные потери емкости анионообменника АВ-17 по сильноосновным группам в воде в интервале содержания кросс-агента ДВБ от 2 до 16% является непрерывной возрастающей функцией степени сшивки. Благодаря достаточно высокой набухаемости ионообменника в воде скорость дезаминирования определяется концентрацией каталитически активных ионов OH^- в смоле по отношению к связанной воде, причем эта концентрация с ростом степени сшивки увеличивается, а, следовательно, увеличивается скорость процесса дезаминирования.

Таблица 3.3. Обменная емкость и потери обменной емкости сильноосновных анионообменных мембран после кондиционирования и термохимического воздействия.

Мембрана	Воздействие	Обменная емкость, ммоль/Г _{наб·мемб.}			Потери емкости, ммоль/Г _{наб·мемб.}		
		Q ₀	Q _с	Q _н	ΔQ _с	Δ Q _{да}	Δ Q _{дг}
МА-41	кондиционирование	1,180	0,983	0,204	-	-	-
	H ₂ O, 100°C	0,720	0,499	0,289	0,484	0,399	0,085
	NaOH, 100°C	0,709	0,496	0,285	0,487	0,406	0,081
	H ₂ SO ₄ , 100°C	0,622	0,410	0,311	0,573	0,466	0,107
Ralex AMH Pes	кондиционирование	1,119	1,048	0,058	-	-	-
	H ₂ O, 100°C	0,848	0,789	0,085	0,259	0,232	0,027
	H ₂ SO ₄ , 100°C	0,691	0,596	0,096	0,452	0,414	0,038
МА-41 П	кондиционирование	0,980	0,876	0,101	-	-	-
	H ₂ O, 100°C	0,753	0,636	0,130	0,240	0,211	0,029
МА-41 М	кондиционирование	1,063	0,988	0,153	-	-	-
	H ₂ O, 100°C	0,880	0,755	0,175	0,233	0,211	0,022

Возможности управления термостойкостью и соотношением процессов дезаминирования и деградации дает модифицирование мембран. Замена в

поверхностном слое сильноосновной мембраны МА-41 нестабильных четвертичных аминов на бидентатно связанные сильноосновные аммониевые основания позволило в условиях длительного термического воздействия значительно повысить стабильность физико-химических свойств, уменьшить потери полной обменной емкости в два раза по сравнению с исходной мембраной, снизить вклад процесса деградации в деструкцию фиксированных групп до 9%.

При нагревании анионообменной мембраны смешанной основности МА-40 с ростом температуры увеличивается разрушение как сильноосновных, так и слабоосновных обменных групп мембраны (рис. 3.8). С ростом температуры наблюдается быстрое понижение обменной емкости по сильноосновным группам по сравнению с полной обменной емкостью, что свидетельствует о накоплении слабоосновных групп. Однако, несмотря на это выделить вклад процессов деградации или дезаминирования без анализа вытяжек, полученных в опытах термической обработки мембраны МА-40 в воде, представляется затруднительным, поскольку наблюдается значительное понижение обменной емкости мембран по слабодиссоциирующим группам.

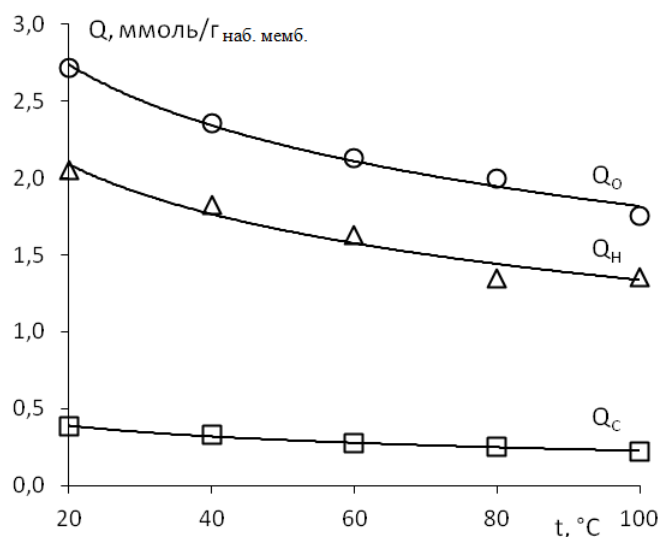


Рис. 3.8. Изменение обменной емкости анионообменной мембраны МА-40 в ОН-форме от температуры нагревания. Q_0 – полная обменная емкость, $Q_С$ – обменная емкость по сильноосновным группам, $Q_Н$ – обменная емкость по слабоосновным группам.

Анализ влияния температурного воздействия на потери обменной емкости сильноосновных анионообменных мембран в гидроксильной форме показал, что разложение сильноосновных групп идет по двум направлениям: дезаминирования и деградации. Независимо от температуры и среды воздействия более интенсивно растут потери обменной емкости по сильноосновным группам, чем потери полной обменной емкости мембран. Соотношение между количеством сильноосновных групп, распадающихся по тому или иному пути, различно для разных промышленных и опытных образцов анионообменных мембран. Сравнительный анализ потери емкости по сильноосновным группам в процессах дезаминирования и деградации выявил преобладающий вклад процесса дезаминирования в разрушение четвертичных аминогрупп мембран. Термообработка анионообменной мембраны смешанной основности МА-40 приводит к разрушению как сильноосновных, так и слабоосновных обменных групп мембраны.

3.2. Структурная организация ионообменных мембран после температурного воздействия

3.2.1. Микроскопический анализ поверхностной и объемной неоднородности гетерогенных ионообменных мембран после термообработки в различных водных растворах

Влияние термообработки на структуру поверхности и объема гетерогенных ионообменных мембран. РЭМ-исследования образцов мембран в режиме элементного контраста показали, что в процессе термообработки увеличивается степень и масштаб неоднородности поверхности и объема мембран (рис. 3.9). После нагревания в воде при температуре 100°C в течение 50 ч доля ионообменных участков поверхности увеличивается по сравнению с кондиционированными образцами на 20-40% и составляет соответственно 0.18 ± 0.02 и 0.17 ± 0.03 для мембран МК-40 и МА-40 соответственно.

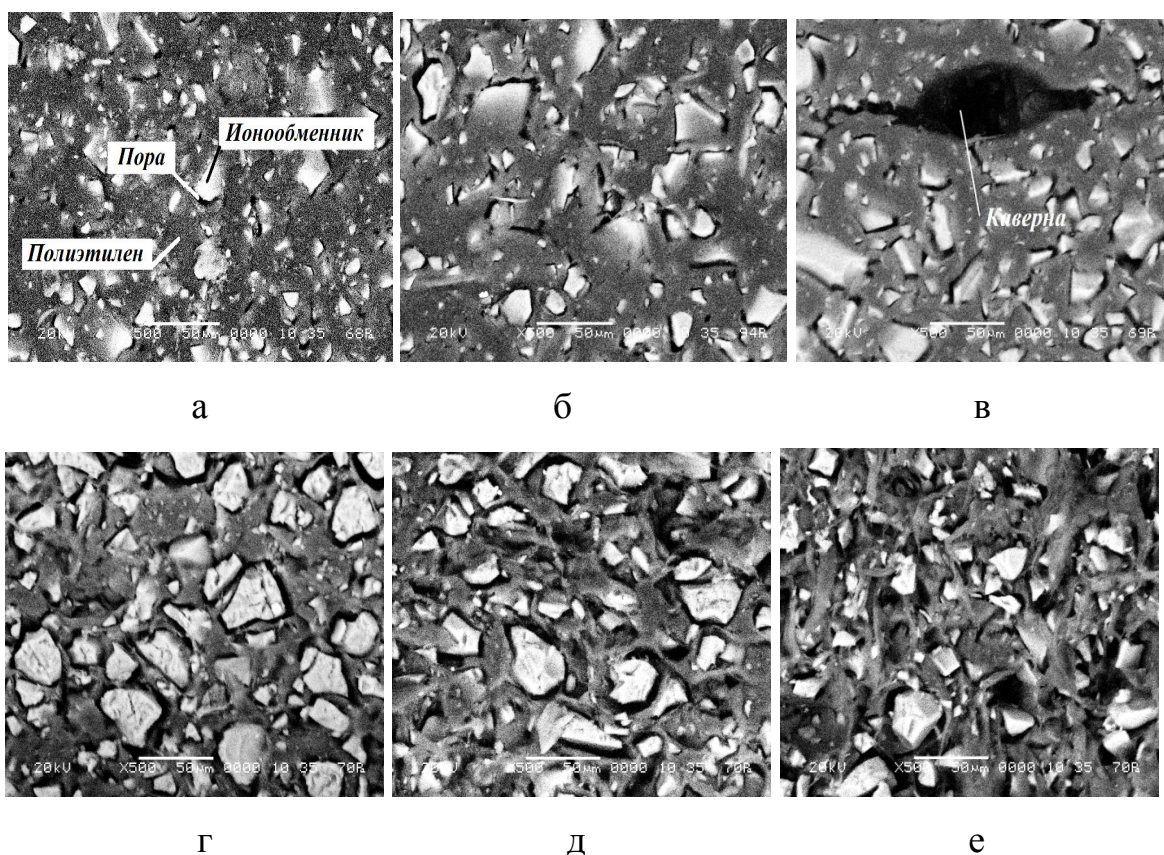


Рис. 3.9. РЭМ-изображения поверхности (*а, б, в*) и поперечного сечения (*г, д, е*) набухших образцов мембраны МК-40 при 500-кратном увеличении: исходный образец (*а, г*) и после нагревания в воде (*б, д*) и растворе серной кислоты (*в, е*) при температуре 100 °С в течение 50 ч.

При нагревании в воде максимальные изменения величин средневзвешенного радиуса ионообменных участков установлены при температуре обработки 100°С и для исследуемых мембран совпадают и составляют 20%. С ростом температуры воздействия увеличиваются размеры участков ионообменника на поверхности мембран (рис. 3.10).

Из представленной на рис. 3.11 диаграммы распределения ионообменников по размерам следует, что в процессе температурного воздействия может происходить: 1) «декапсулирование» частиц ионообменника в результате изменения их объема из-за нагревания и воздействия агрессивных сред; 2) гидролитическое окисление полиэтилена [66, 68]. Для мембраны МК-40 установлено значительное уменьшение содержания участков ионообменника размером 2–4 мкм и увеличение

содержание ионообменников размером 6–12 мкм, появление ионообменников размером 20–30 мкм.

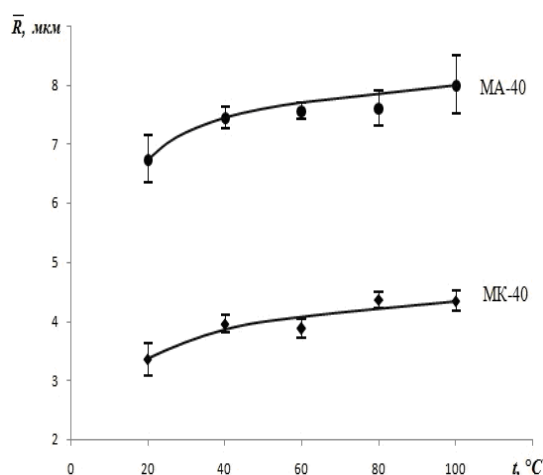


Рис. 3.10. Изменение величины средневзвешенного радиуса ионообменных участков на поверхности мембран МК-40 и МА-40 в набухшем состоянии при нагревании в воде в течение 50 ч.

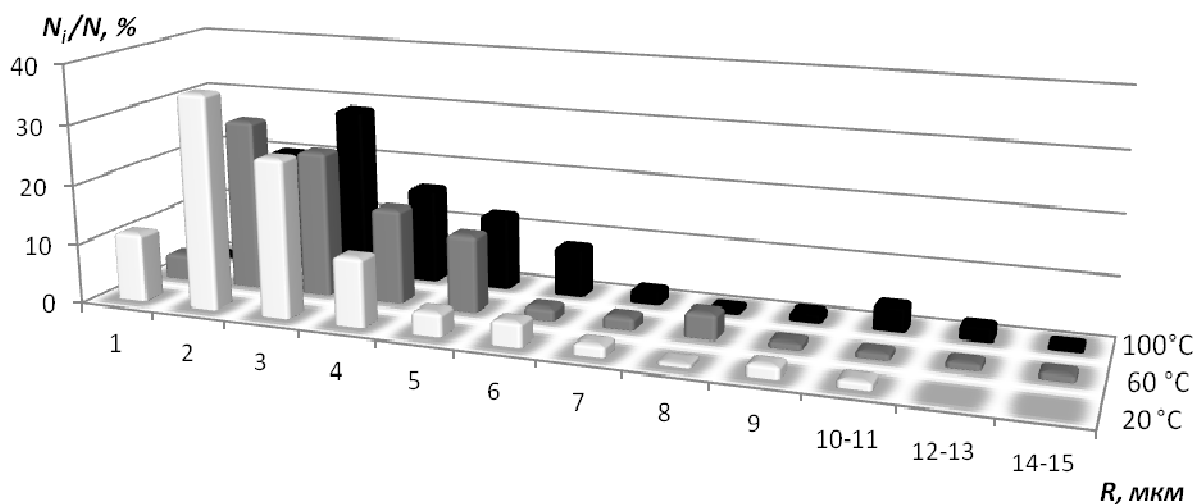


Рис. 3.11. Распределение ионообменных участков по эффективным радиусам для набухших образцов катионообменной мембраны МК-40 после температурного воздействия в водной среде в течение 50 ч.

При температурном воздействии интенсифицируются процессы увеличения заполненной раствором пористой структуры мембран, происходит расширение старых и появление новых пор и дефектов структуры. Полученные в режиме низкого вакуума электронно-

микроскопические снимки визуализируют возрастание геометрической неоднородности поверхности мембран, появление вокруг частиц ионообменника структур неправильной формы (рис. 3.12).

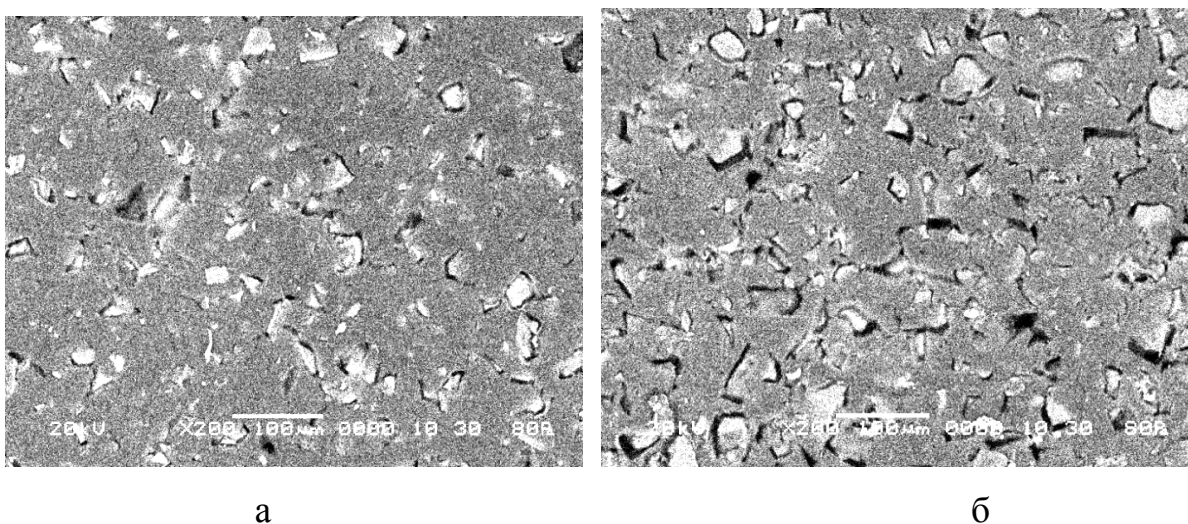
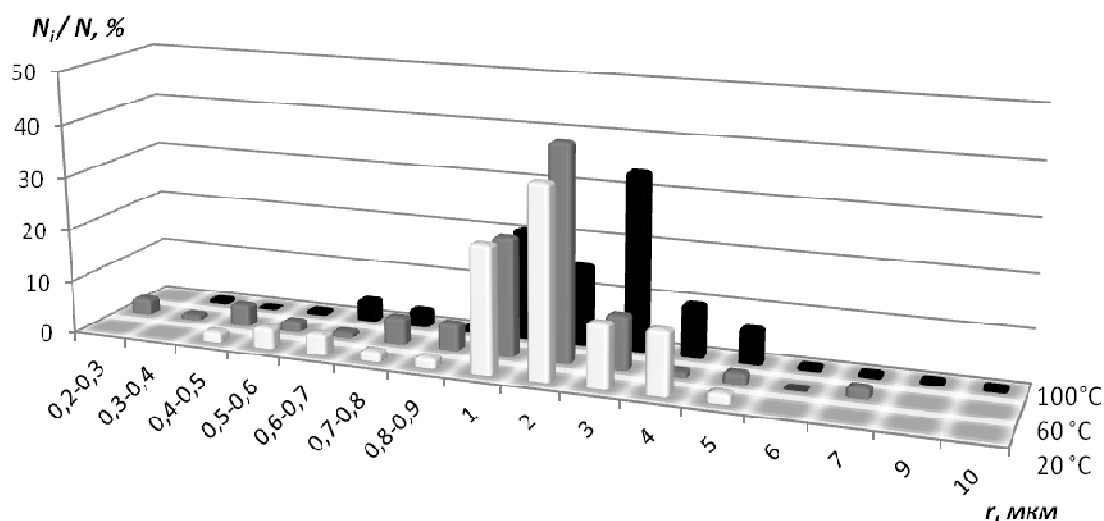


Рис. 3.12. РЭМ-изображения поверхности набухших образцов мембраны МА-40 при 200-кратном увеличении: образец после кондиционирования (а) и нагрева в воде при температуре 100 °С в течение 50 ч (б).

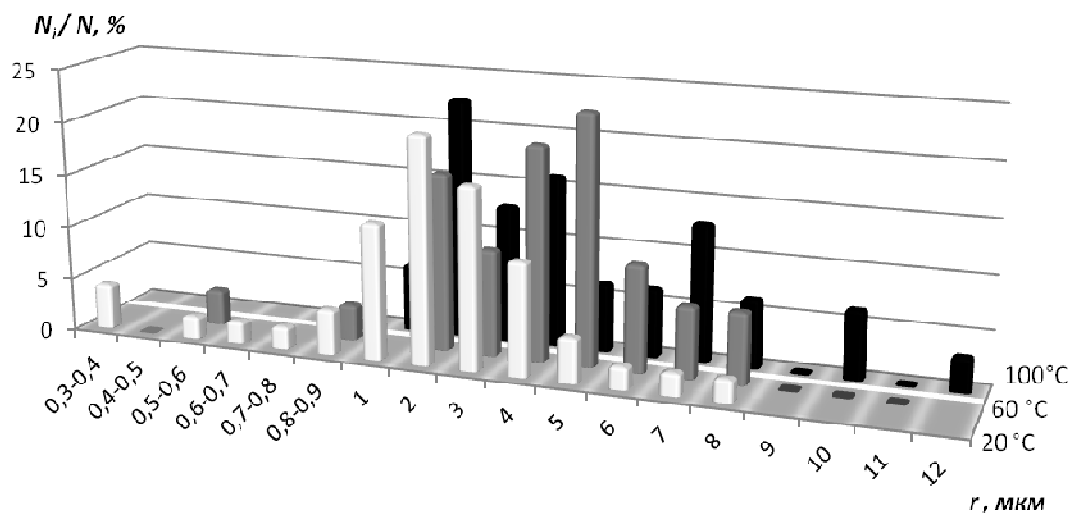
Результаты количественной оценки порового состава поверхности мембраны МК-40 свидетельствуют о резком изменении суммарного содержания макропор и их размеров после термообработки мембраны при температурах выше 60°С. Поверхностная пористость кондиционированных образцов увеличилась более чем в три раза после нагрева в воде при 100°С. Такое изменение структуры сопровождается заметным ростом величин средневзвешенного радиуса макропор. Максимальная величина увеличения размера пор составляет 1.5 раза для мембран МК-40 и более чем 2 раза для мембраны МА-40.

В пользу образования более развитого пространства между фазами ионообменника и полиэтилена в ходе нагрева в водной среде свидетельствует изменение распределения пор по эффективным радиусам (рис. 3.13). Максимумы на кривых распределения пор находятся в области макропористости. Основное содержание пор для кондиционированного образца мембраны МК-40 зафиксировано в области 1–4 мкм. Структура

поверхности мембраны МА-40 является более гетеропористой с эффективными радиусами в диапазоне от 0,3 до 12 мкм, что подтверждает ее неоднородность на стадии синтеза. Диаграммы распределения макропор по размерам для подвергшихся температурному воздействию мембран свидетельствуют о значительном уменьшении содержания пор радиусом 0,2–1 мкм и появлении крупных пор радиусом 6–12 мкм.



а



б

Рис. 3.13. Распределение макропор по эффективным радиусам для набухших образцов гетерогенных мембран МК-40 (а) и МА-40 (б) при различных температурах нагревания в воде в течение 50 ч.

Для кондиционированных образцов мембраны МК-40 установлена анизотропия микроструктуры поверхности и среза. Значение доли макропор

на поверхности в пять раз меньше, а средневзвешенные размеры пор в 1.5-2.0 раза больше в объеме мембраны, чем в поверхностных слоях. По-видимому, это связано с эффектом "капсулирования", т.е. выдавливанием пластичного полиэтилена из объема на поверхность гетерогенной мембраны в процессе ее прессования и последующей прокатки при изготовлении [98, 141]. После термообработки в воде и агрессивных средах визуализировано образование крупных полостей на границах между частицами ионообменной смолы и полиэтилена. Результаты количественной оценки порового состава мембраны МК-40 (рис. 3.14) отражают рост поверхностной и объемной пористости мембран после термического воздействия и свидетельствуют о более значительных изменениях структуры поверхности по сравнению с объемом. Например, на поверхности образцов, подвергшихся термообработке в щелочной и кислой средах, выявлено увеличение общей пористости в 2-3 раза и средневзвешенного радиуса макропор на 40-70%. В объеме мембран максимальное увеличение доли макропор и их средневзвешенного радиуса составляет 40% и 15% соответственно.

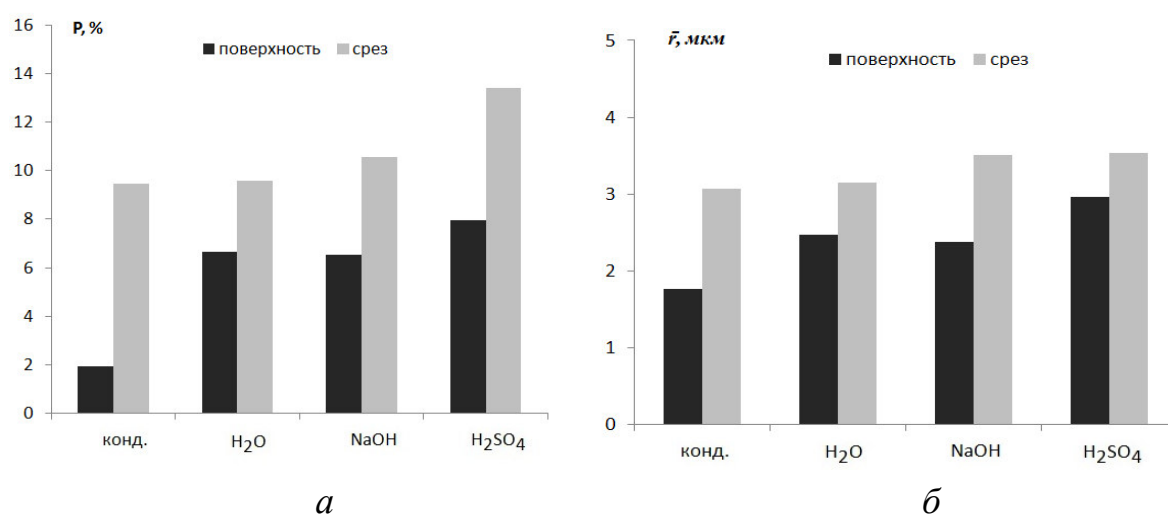
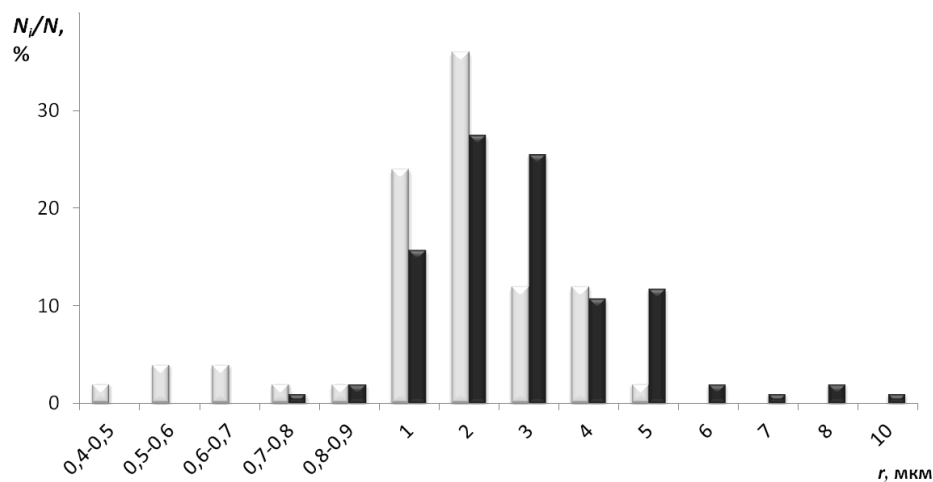
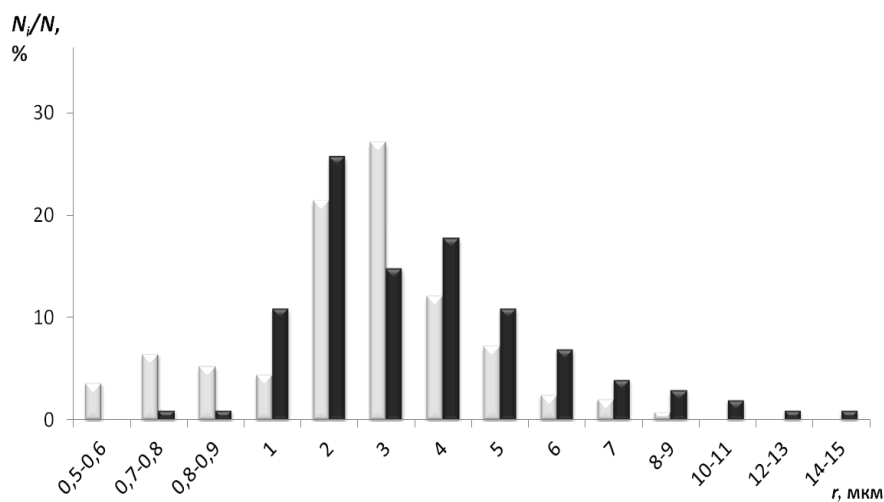


Рис. 3.14. Доля (а) и средневзвешенный радиус (б) макропор на поверхности и поперечном сечении для набухших образцов мембраны МК-40 после кондиционирования, температурного воздействия при 100 °С ($\tau=50$ ч.) в водной, щелочной и кислой средах.

Порограммы, представленные на рис. 3.15, подтверждают, что в результате растяжения пленки полиэтилена набухшей частицей ионообменника образуется более развитое пространство между фазами и происходит перераспределение размеров пор как на поверхности, так и в объеме мембраны.





а



б

Рис. 3.15. Распределение пор на поверхности (а) и поперечном сечении (б) по эффективным радиусам для набухших образцов мембраны МК-40.

Обозначения:  – исходный образец,  – после температурного воздействия в кислотной среде (H_2SO_4).

Необходимо также отметить влияние на изменение характеристик пористости мембраны МК-40 термохимической деструкции армирующей ткани (рис. 3.10в). После термообработки мембраны в растворе H_2SO_4 в

местах выхода капрона на поверхность визуализированы необратимые изменения – образование крупных дефектов структуры (каверн) в результате частичного растворения капрона. При общей пористости 10,4% доля поверхности, занятой кавернами составляет 2,5-3,0 %, величина их средневзвешенного радиуса порядка 30 мкм.

Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран после температурного воздействия методом АСМ. Результаты измерений стандартных амплитудных параметров шероховатости поверхности ионообменных мембран после воздействия повышенных температур представлены в табл. 3.4. Количественные показатели характеризуют шероховатость всей площади исследуемого участка («интегральные измерения») при масштабе сканирования, соответствующем области насыщения.

Таблица 3.4. Параметры шероховатости поверхности ионообменных мембран в воздушно-сухом состоянии при площади сканирования 10×10 мкм².

Тип мембраны	Образцы мембран	R _y , нм	R _z , нм	R _a , нм	R _q , нм	R _{sk} , нм	R _{ku} , нм
МК-40	После кондициони-рования	179,4	88,0	9,5	14,3	2,1	10,5
	После температурного воздействия	326,4	160,9	13,6	21,3	2,6	17,4
МА-40	После кондиционирования	508,2	257,2	67,5	81,0	-0,4	0,4
	После температурного воздействия	1401,6	702,0	139,0	179,1	0,5	1,1

Расширение пор и микротрещин, а также изменение формы и геометрии зерен ионообменника после температурного воздействия вызывают возрастание геометрической неоднородности (микрорельефа) поверхности ионообменных мембран. Максимальное увеличение истинной площади поверхности по сравнению с кондиционированными образцами (фактор шероховатости $f_r=1,02$) установлено для анионообменной мембраны МА-40 ($f_r=1,12$). Катионообменная мембрана МК-40 характеризовалась меньшим изменением рельефа ($f_r=1,08$), что является следствием большей стабильности

составляющего ее основу полимеризационного ионообменника. Отдельные локальные макронеоднородности на поверхности мембраны МК-40 находились в диапазоне 200-300 нм и 400-500 нм для образцов после кондиционирования и воздействия температуры соответственно.

Таким образом, визуализированы различия в морфологии поверхности сухих и набухших образцов гетерогенных ионообменных мембран после кондиционирования и температурного воздействия. Установлено возрастание геометрической неоднородности поверхности мембран после набухания и термообработки. Для образцов мембран после температурного воздействия выявлено увеличение доли ионообменной составляющей поверхности на 20-40%, размеров ионообменных участков на 20% и пористости – в 2–3 раза по сравнению с кондиционированными образцами. Значительные изменения микрорельефа пористости выявлены для анионообменной мембраны поликонденсационного типа МА-40.

Методом РЭМ установлена анизотропия микроструктуры поверхности и среза мембран и установлено более значительное возрастание неоднородности поверхности по сравнению с объемом мембраны после нагревания в воде и агрессивных средах. Максимальные изменения характеристик пористости (общей пористости и средневзвешенного радиуса пор) выявлены для образцов мембран, подвергшихся термохимическому воздействию в растворе серной кислоты.

3.2.2. Влияние термохимического воздействия на гидрофильно-гидрофобный баланс поверхности гетерогенных ионообменных мембран

Контактные углы смачивания поверхности серийно выпускаемых мембран после их кондиционирования представлены в табл. 2.1. Эти результаты согласуются с данными, полученными в [176, 177]. В этой же таблице находятся значения их обменной емкости, влагосодержания, удельной влагоемкости и доли гидрофильной поверхности (доля макропор и дефектов структуры плюс доля ионообменных участков). Из представленных данных следует, что исследуемые мембраны характеризуются близкими

величинами влагосодержания и одинаковыми (в пределах погрешности определения) долями проводящей фазы (табл. 3.5), а также контактными углами смачивания поверхности.

Таблица 3.5. Значения доли гидрофильной фазы поверхности мембран в зависимости от способа их термохимической обработки в течение 50 ч.

Среда термообработки	МК-40			МА-40			МА-41		
	S , %	P , %	S_h , %	S , %	P , %	S_h , %	S , %	P , %	S_h , %
до обработки									
H_2O	13.2±0.9	1.9±0.2	15.1±0.9	11.4±0.8	2.2±0.3	13.6±0.8	13.1±0.8	3.4±0.2	16.6±0.8
$NaOH$	15.5±0.9	6.5±0.3	22.0±0.9	14.0±0.8	6.9±0.5	20.9±0.8	15.4±0.9	7.6±0.8	23.0±0.9
H_2SO_4	16.3±0.9	6.6±0.2	22.9±0.9	14.7±0.3	9.3±0.9	24.0±0.8	15.7±0.9	8.5±0.8	24.2±0.9
H_2SO_4	19.0±0.8	10.4±0.8	29.4±0.8	16.3±0.7	10.7±0.9	27.0±0.9	16.3±0.3	12.6±0.9	29.0±0.9

S – доля ионообменника; P – доля макропор; S_h – доля гидрофильной фазы.

Известно [178, 179], что степень гидрофобности поверхности любых материалов определяется соотношением ее гидрофильных и гидрофобных компонентов, а также текстурой (нано- и микрорельефом) поверхности. Микротекстура поверхности исследованных мембран (рис. 2.6, 2.8а,б, 3,9а, 3.12а, 3.16) является весьма схожей. Средние величины глубины и протяженности шероховатостей поверхности находятся в пределах 2-20 мкм [140, 180, 181].

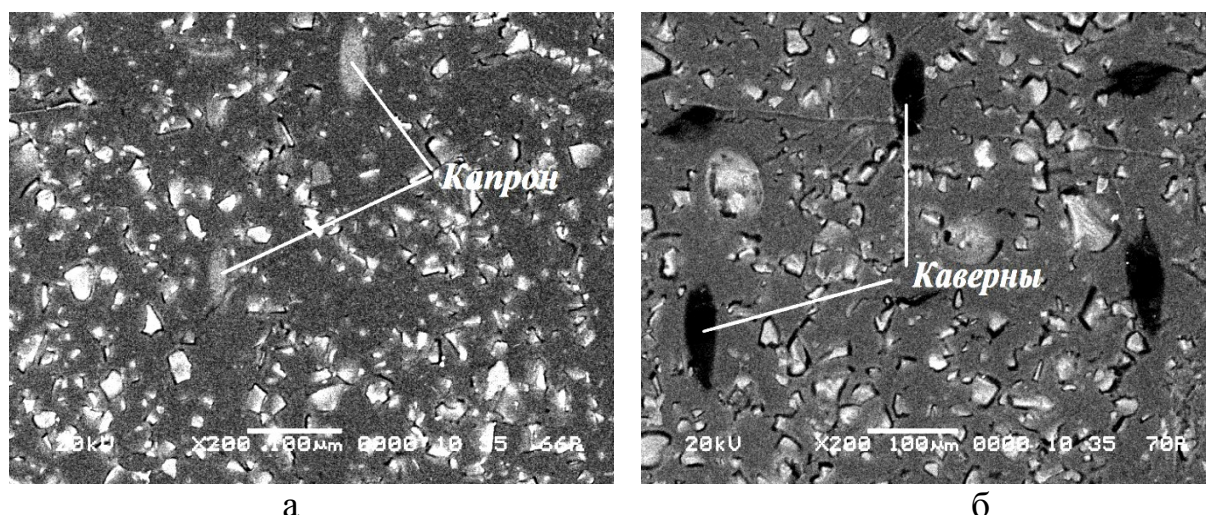


Рис. 3.16. РЭМ-изображения поверхности набухших образцов мембраны МА-41 при 200-кратном увеличении: образец после кондиционирования (а) и нагревания в растворе H_2SO_4 при температуре 100 °С в течение 50 ч (б).

Гидрофобными макрокомпонентами мембран МК-40, МА-40 и МА-41 являются инертное связующее полиэтилен (рис. 3.9а) и армирующая сетка из капрона, которая частично выходит на поверхность в местах пересечения жилок (рис. 3.16а). Расстояние между этими выходами на поверхность составляет около 200-300 мкм; эффективный диаметр капроновых включений равен 45 мкм. Гидрофильные компоненты - это частицы ионообменной смолы и макропоры, которые образуются в местах контакта ионообменника с инертным связующим (рис. 3.9а, 3.16). Ионообменные смолы состоят из гидрофобной матрицы углерод-водородного полимера и заполненных водой гидрофильных микро- и мезопор, на стенках которых находятся полярные фиксированные группы. В набухшем состоянии мембраны макропоры также заполнены водой или водным раствором электролита. Так как доля проводящей поверхности и влагосодержание ионообменной фазы кондиционированных образцов мембран МК-40, МА-40 и МА-41 практически одинаковы, то и величины контактных углов смачивания, характеризующие степень гидрофобности поверхности, имеют близкие значения (табл. 2.1).

В процессе длительного (50 ч) кипячения в воде катионообменной мембраны МК-40 угол смачивания ее поверхности снижается на 24 %, что обусловлено значительным (47 %) увеличением доли ее гидрофильной поверхности и ростом на 15 % влагосодержания по сравнению с исходным образцом (рис. 3.17). Влагосодержание мембраны растет, несмотря на существенное (21 %) уменьшение ее обменной емкости. Аналогичным образом изменяются характеристики анионообменных мембран МА-40 и МА-41: обменная емкость после кипячения в воде снижается на 33 и 39 % соответственно, а влагосодержание и доля проводящей поверхности растут (табл. 3.5).

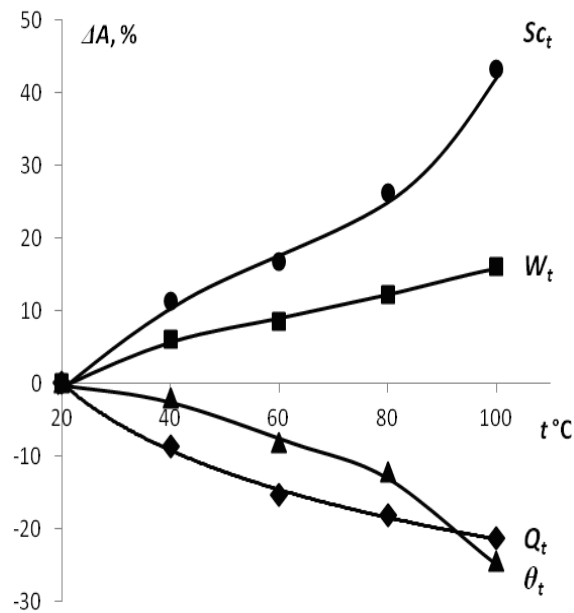


Рис. 3.17. Температурные зависимости относительного изменения полной обменной емкости (Q), влагосодержания (W), контактного угла смачивания поверхности (θ) и суммарной доли гидрофильной поверхности (S_c) мембраны МК-40 после термообработки в водной среде в течение 50 ч. Относительные изменения $\Delta A\%$ физико-химических параметров A рассчитаны по формуле: $\Delta A\% = 100(A_T - A_{20^\circ})/A_{20}$.

Причиной наблюдаемой эволюции характеристик исследованных мембран является одновременная термохимическая деструкция ионообменного полимера и инертного связующего - полиэтилена. В ходе термического воздействия ионообменники претерпевают ряд химических превращений (см. пункт 1.2).

Длительное кипячение в воде приводит к уменьшению степени сшивки полимерной матрицы ионообменника в мембранах МК-40 и МА-41 [46] вследствие частичного разрушения поперечных связей, образованных дивинилбензолом или вследствие разрыва метиленовых мостиков и азотсодержащих группировок, сшивающих продольные цепи в мембране МА-40 [88]. В результате полимерная матрица ионообменника становится менее жесткой, и набухаемость подвергнутого термохимической обработке полимера растет по сравнению с мембраной, кондиционированной при комнатной температуре. Аналогичный эффект был обнаружен в работе [58]

для мембраны МК-40, которую выдерживали в воде при температуре 50 °С. Увеличение подвижности цепей ионообменного полимера, которое приводит к росту линейных размеров набухших частиц ионообменника (рис. 3.18), является одной из основных причин увеличения гидрофильности поверхности после термохимической обработки гидрофобной мембраны.

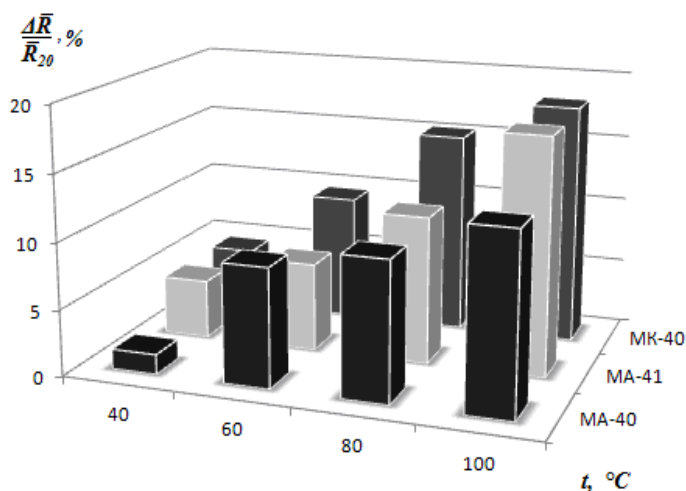


Рис. 3.18. Относительные изменения средневзвешенных радиусов ионообменных участков на поверхности гетерогенных мембран в набухшем состоянии при различных температурах нагревания в воде в течение 50 ч.

Вклад этого фактора настолько велик, что сокращение на поверхности мембраны количества гидрофильных фиксированных групп вследствие уменьшения ее обменной емкости, практически не влияет на общую тенденцию.

Полиэтилен низкого давления, который входит в состав мембран, содержит аморфные участки, подверженные окислению. Это окисление заканчивается образованием карбонильных групп и при длительном контакте полиэтилена с горячей водой идёт более интенсивно, чем в воздушной среде [65]. Среди возможных причин выделяют вымывание водою антиоксидантов, вводимых на стадии синтеза полимера [66]. Результатом процесса гидролитического окисления полиэтилена является увеличение размеров и доли (рис. 3.19) макропор (зазоров) между частицами ионообменника и инертным связующим мембран. Этот процесс, а также рост размеров частиц ионообменника вследствие снижения степени сшивки полимера приводят к

более чем полуторакратному увеличению доли гидрофильной фазы на поверхности мембран (табл. 3.5).

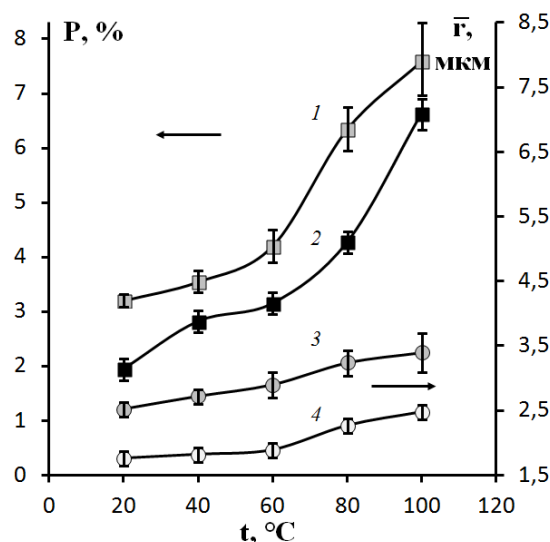


Рис. 3.19. Изменение доли (1, 2) и средневзвешенного радиуса (3, 4) макропор на поверхности мембран МА-41 (1, 3) и МК-40 (2, 4) в набухшем состоянии после нагревания в воде при различных температурах в течение 50 ч.

Кипячение мембран в кислоте и щелочи усиливают термохимическую деструкцию составляющих мембрану материалов и связанное с деструкцией увеличение доли гидрофильной фазы поверхности (табл. 3.5). Щелочная среда ускоряет протекание реакций дезаминирования и деградации, в результате которой идет отщепление аминогрупп и уменьшение степени сшивки анионообменного полимера [46, 79-82, 182].

Действие окислителей на полимерную матрицу описано в работах [58, 90]. Так как серная кислота является более мощным окислителем, чем вода и щелочь, то термическая обработка катионообменной мембраны МК-40 2.5 М растворе H_2SO_4 приводит к интенсивной трансформации фиксированных сульфогрупп в результате действия кислотного катализа [46] и еще большему уменьшению степени сшивки полимерной матрицы ионообменных частиц. Кроме того, в кислой среде возможна деструкция капрона вплоть до полного или частичного растворения этой гидрофобной составляющей объема и поверхности мембран, что согласуется с предположением авторов о разрушающем действии химических сред на армирующую ткань [55, 60]. В

набухшем состоянии образовавшиеся каверны (рис. 3.9в, 3.16б) заполняются водой. В результате удельная влагоемкость n_m мембраны МК-40 после нагревания в растворе H_2SO_4 увеличивается на 88 % по сравнению с кондиционированным образцом и составляет 22.8 моль H_2O /моль SO_3^- . В случае мембран МА-40 и МА-41 после кипячения в кислой среде удельная влагоемкость увеличивается в 2.2 и 2.5 раза соответственно по сравнению с кондиционированными образцами.

Увеличение доли гидрофильной фазы поверхности вследствие большего, чем после кипячения мембран в воде, роста размеров гидрофильных частиц ионообменной смолы и появления после частичного растворения капроновой сетки заполненных водой каверн вызывает значительное снижение значений контактных углов смачивания (рис. 3.20). В случае мембран МК-40 и МА-40 через 20 с после нанесения тест-капли она полностью поглощается поверхностью. Следует отметить, что независимо от механизма воздействия на ионообменную мембрану рост доли гидрофильной фазы ее поверхности сопровождается снижением контактных углов смачивания.

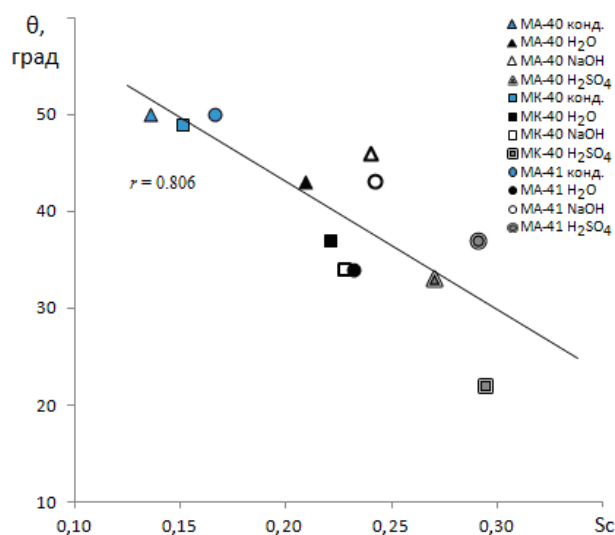


Рис. 3.20. Зависимость угла смачивания от доли гидрофильной фазы поверхности ионообменных мембран после кондиционирования и термохимической обработки; r – коэффициент корреляции.

Таким образом, проведен сравнительный анализ влияния термического воздействия в водной, щелочной и кислотной средах на морфологию и степень гидрофобности поверхности набухших гетерогенных ионообменных мембран. Установлена корреляция между изменениями морфологии и степени гидрофобности поверхности. Показано, что при длительном (50 часов) термостатировании мембран при температурах выше комнатной степень гидрофобности снижается вследствие значительного увеличения размеров каверн и трещин, которые образуются в результате частичной деструкции инертного связующего (полиэтилена) и армирующей ткани (капрон).

ГЛАВА 4. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И МЕХАНИЗМ ПРОХОЖДЕНИЯ ТОКА ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

4.1. Особенности транспортных свойств гетерогенных ионообменных мембран после температурного воздействия

4.1.1. Концентрационная зависимость электропроводности мембран после их нагревания в различных водных средах

Известно, что в формировании электропроводности ионообменного материала решающее значение имеют тип функциональных групп [183, 184], величина обменной емкости [184] и влагоемкости [147, 183, 185] мембран, состав [186, 187] и концентрация равновесного раствора [185, 188, 189]. Экспериментальные концентрационные зависимости удельной электропроводности гетерогенных мембран МК-40, МА-40, МА-41 в растворах хлорида натрия представлены на рис. 4.1, 4.2.

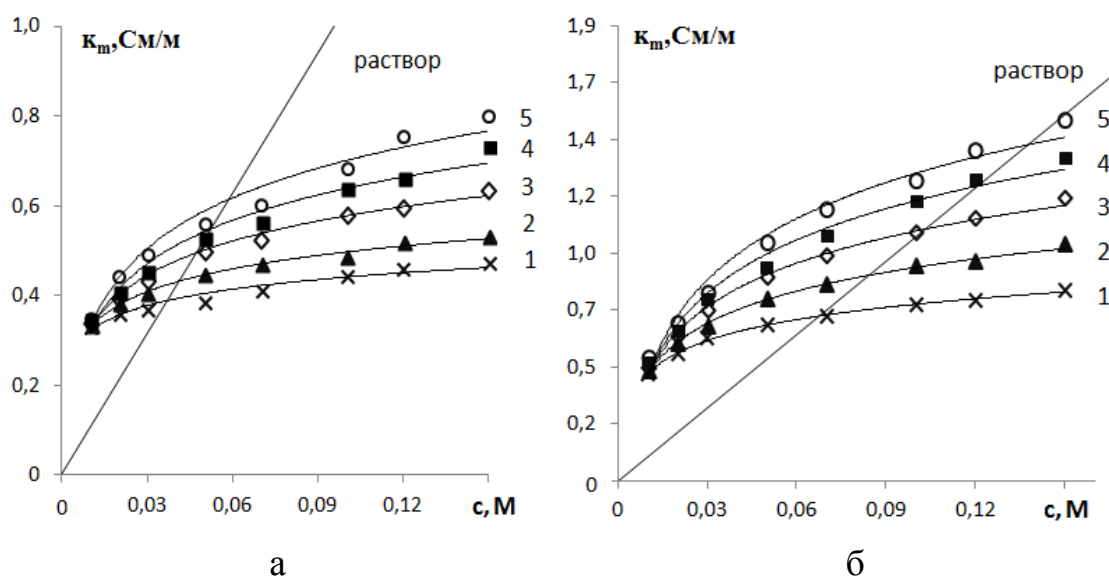


Рис. 4.1. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40 (а) и МА-41 (б) в растворах NaCl: после кондиционирования (1) и нагревания в воде при температурах 40 °С (2), 60 °С (3), 80 °С (4) и 100 °С (5) в течение 50 ч.

Кривые представляют собой аппроксимацию экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. Ошибка определения удельной электропроводности составляла 5-7%. Для кондиционированных образцов

мембран установлено, что наивысшую электропроводность гелевой фазы демонстрирует мембрана МА-41, которая содержит в основном четвертичные аммониевые основания и характеризуется большим значением удельной влагоемкости (табл. 2.1). В случае формирования электропроводности мембраны смешанной основности МА-40, характеризующейся наибольшим значением полной обменной емкости, возрастает роль количества и природы функциональных групп.

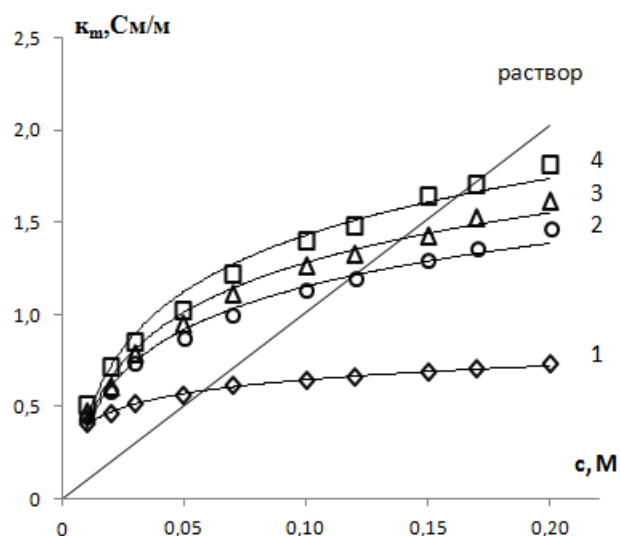


Рис. 4.2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МА-40 в растворах NaCl: после кондиционирования (1) и нагревания в водной (2), щелочной (3), кислотной средах (4) при 100 °С в течение 50 ч.

Данные, полученные для кондиционированных образцов мембран МК-40 и МА-41, согласуются с результатами, найденными для этих мембран в независимых экспериментальных исследованиях [129, 140, 183, 190, 191]. Полученные для МА-40 экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами работы [191], но значительно отличаются от данных работы [183], что, по-видимому, связано с более высоким влагосодержанием исследованных образцов (табл. 2.1) по сравнению с приведенными в статье [183]. Из представленных на рис. 4.1, 4.2 зависимостей следует, что в области малых концентраций внешнего раствора низкая удельная электропроводность раствора в межгелевых промежутках обуславливает низкую проводимость

мембраны в целом. В соответствии с микрогетерогенной моделью [126] причиной наблюдаемого в растворах NaCl снижения электропроводности мембран является низкая концентрация ионов в крупных порах, содержащих электронейтральный раствор, тождественный внешнему раствору. С ростом концентрации раствора проводимость межгелевых промежутков возрастает, и они перестают лимитировать проводимость мембран.

Исследование транспортных свойств мембраны до и после термообработки показало, что максимальные значения удельной электропроводности во всем интервале концентраций раствора NaCl установлены для мембраны после температурного воздействия при 100°C. По сравнению с исходным образцом электропроводность мембран МК-40 и МА-41 после термообработки в воде при 100°C увеличилась более чем в полтора раза, что связано с наибольшим содержанием свободной воды в структуре этих мембран.

При переходе от воды к агрессивным средам транспортные характеристики мембран наиболее значительно изменяются по сравнению с изменением физико-химических свойств (рис. 3.1, табл. 3.1). В процессе длительного (50 ч) кипячения мембраны МА-40 в воде и растворе серной кислоты выявлено уменьшение обменной емкости на 33 и 41% и увеличение влагосодержания на 21 и 30% соответственно. Рост удельной электропроводности исследуемой мембраны после термообработки в H₂O и растворе H₂SO₄ составлял 2,0 и 2,5 раза соответственно.

Возрастание значения электропроводности исследуемых мембран в изопроводящей точке κ_{iso} (электропроводность гелевой фазы) после термообработки (табл. 4.1) не согласуется с уменьшением их обменной емкости. Эффект антибатного изменения электропроводности гелевых участков и влагосодержания мембран, с одной стороны, и обменной емкости мембран за счет трансформации состава функциональных групп, с другой стороны, связан со структурными изменениями матрицы ионообменной смолы в результате разрушения кросс-агента (дивинилбензол), сшивающего

цепи полистирола. Частичное разрушение поперечных связей приводит к уменьшению степени сшивки полистирольной матрицы, росту степени набухания и линейных размеров участков ионообменника.

Таблица 4.1. Электропроводность гелевой фазы ионообменных мембран κ_{iso} (См/м) в растворе NaCl.

Мембрана	Образцы мембран			
	исходные	после термообработки		
		H ₂ O	NaOH	H ₂ SO ₄
МК-40	0,37	0,56	0,60	0,70
МА-40	0,56	1,16	14,4	1,66
МА-41	0,68	1,52	1,76	2,04

Изменение структурной морфологии является причиной увеличения влагосодержания мембраны МК-40 после нагревания в воде на 15%, в растворе серной кислоты – на 51%. Удельная влагоемкость мембраны n_m (влагосодержание, выраженное как число молей воды на одну ионогенную группу) после нагревания в растворе H₂SO₄ увеличилась на 84% по сравнению с кондиционированным образцом. Значительное увеличение содержания воды усиливает транспорт противоионов и коионов в гелевой фазе и объясняет рост величины κ_{iso} после температурного воздействия. На рис. 4.3 показаны зависимости электропроводности мембраны МК-40 и ее гелевой фазы от удельной влагоемкости, подтверждающие общее соотношение между гидратными характеристиками и электротранспортными свойствами ионообменных материалов, установленное в работах [89, 129].

Таким образом, установлена корреляция между изменениями структурных характеристик ионообменных мембран и их электротранспортных свойств после температурного воздействия в различных водных средах.

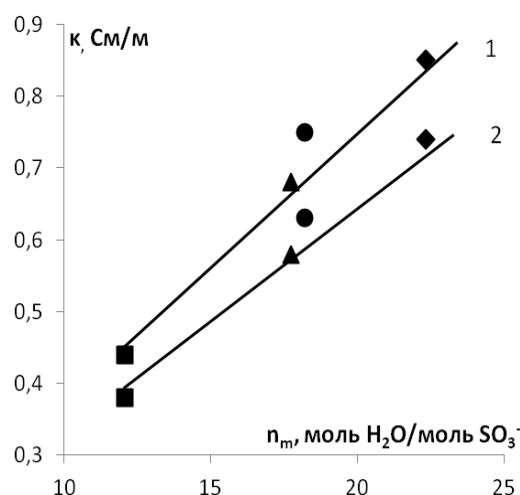


Рис. 4.3. Зависимости электропроводности мембраны МК-40 в 0.1 М растворе NaCl (1) и электропроводности гелевой фазы (2) от удельной влагоемкости мембраны МК-40: исходный образец (■), после температурного воздействия в водной (▲), щелочной (●) и кислотной (◆) средах.

Подвижности ионов и энергия активации электропроводности мембран после температурного воздействия. Из значений удельной электропроводности мембран, полученных при предельном разбавлении внешнего раствора электролита, были рассчитаны молярная электропроводность, электрические подвижности и коэффициенты диффузии ионов в кондиционированных и после термического воздействия мембранах МК-40, МА-40 и МА-41. Результаты измерений при 25 °С в растворе хлорида натрия концентрации 10^{-7} М приведены в таблице 4.2.

Значения кинетических характеристик кондиционированной сульфокатионообменной мембраны в Na-форме показывают хорошее согласование с литературными данными [9]. Полученные экспериментальные результаты для анионообменных мембран в Cl-форме можно считать хорошо согласующимися с [9], несмотря на существующее между ними различие в 30-40% для мембраны МА-40 и в 1,5-2,0 раза для мембраны МА-41. Данное различие, по-видимому, можно объяснить частичным переходом мембраны из гидроксильной в хлоридную форму.

Таблица 4.2. Кинетические характеристики гетерогенных ионообменных мембран (25 °С)

Мембрана	Воздействие	$\bar{\Lambda}_i$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	\bar{U}_i , 10^{-6} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$	\bar{D}_i , 10^{-7} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
МК-40	кондиционирование	0,93	9,6	2,48
	H ₂ O, 100°C	1,66	17,1	4,41
	NaOH, 100°C	1,68	17,3	4,46
	H ₂ SO ₄ , 100°C	2,08	21,5	5,53
МА-40	кондиционирование	1,23	12,8	3,28
	H ₂ O, 100°C	2,58	26,7	6,85
	NaOH, 100°C	2,49	25,9	6,64
	H ₂ SO ₄ , 100°C	3,19	33,0	8,48
МА-41	кондиционирование	1,96	20,2	5,21
	H ₂ O, 100°C	4,73	49,1	12,6
	NaOH, 100°C	4,83	50,0	12,9
	H ₂ SO ₄ , 100°C	6,00	62,2	16,0

На рис. 4.4 показано соответствующее изменение кинетических характеристик (электрические подвижности и коэффициенты диффузии ионов) в мембранах при разных температурах их нагревания в воде. С увеличением температуры воздействия кинетические характеристики мембран увеличиваются, что вызвано изменением структур их поверхности и объема, в том числе уменьшением степени сшивки ионообменников. Известно [192, С. 158], с увеличением степени сшивки коэффициент самодиффузии противоионов уменьшается и температурный коэффициент диффузии в слабосшитой ионообменной смоле соответствует энергии активации около 18,8 кДж/моль.

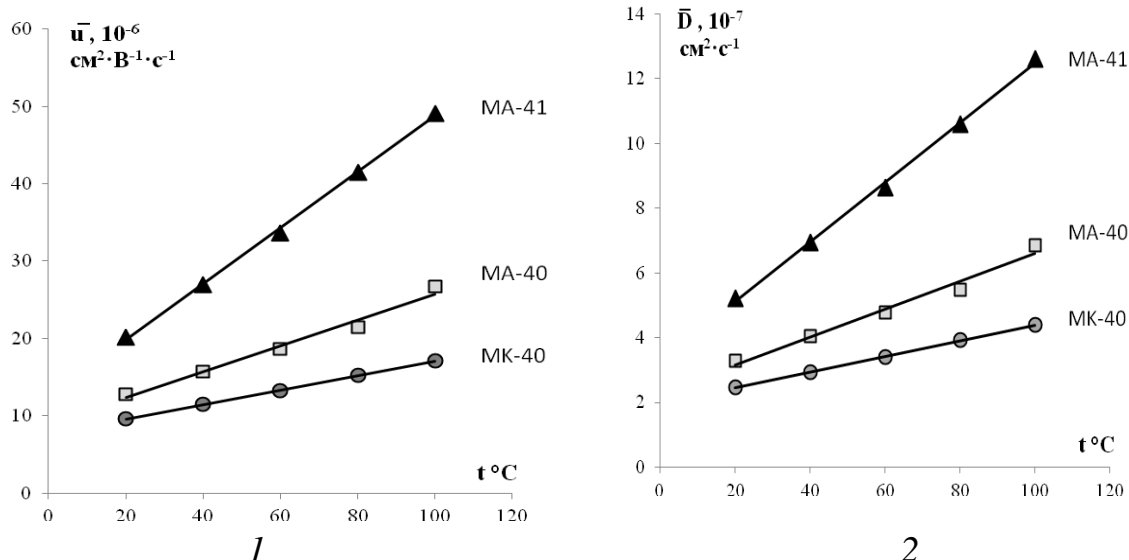


Рис. 4.4. Изменения кинетических характеристик ионообменных мембран: подвижности ионов (1), коэффициенты диффузии ионов (2) после нагревания в воде при различных температурах.

В качестве количественной характеристики процесса переноса заряда в мембране используют энергию активации электропроводности E_a , которую определяли из температурной зависимости электропроводности по уравнению Аррениуса:

$$\kappa_m = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4.1)$$

где κ_m – удельная электропроводность мембраны, См/м; T – температура, К; A – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К)). Представляя уравнение (4.1) в виде $\ln \kappa_m = f(1/T)$ из наклона прямых были определены значения энергии активации электропроводности исходных мембран и образцов после термохимического воздействия.

Температурные зависимости электропроводности кондиционированных образцов и мембран после термообработки в интервале 20-50 $^{\circ}\text{C}$ хорошо аппроксимируется уравнением Аррениуса (рис. 4.5а).

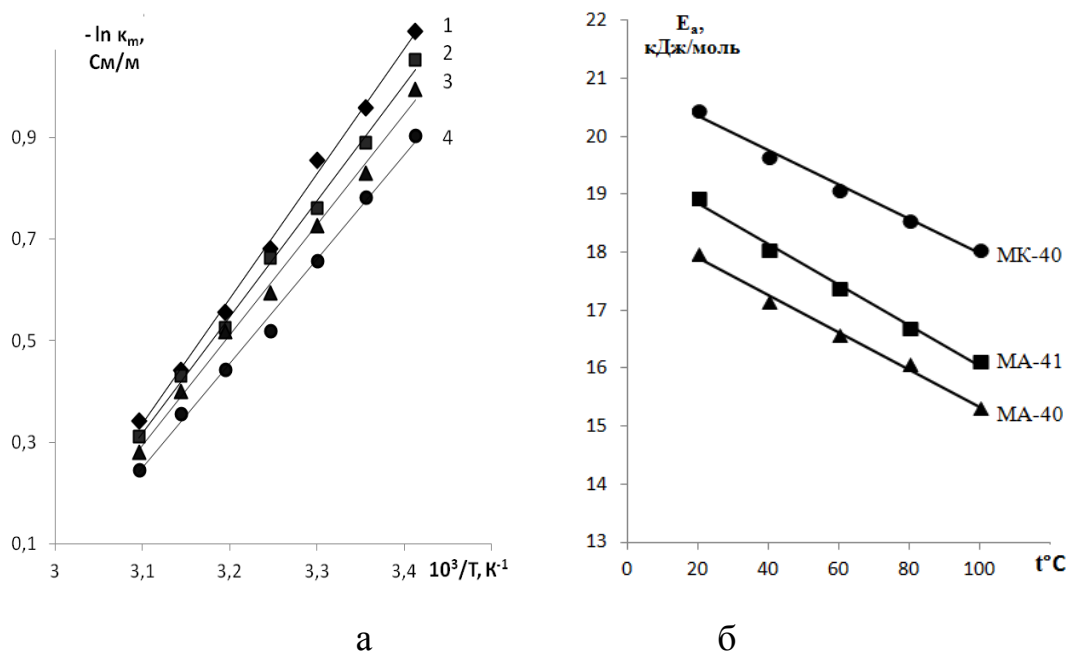


Рис. 4.5. Температурные зависимости электропроводности мембраны МК-40 в 0.01 М растворе NaCl (а) и энергия активации электропроводности ионообменных мембран после нагревания в воде при различных температурах в течение 50 ч (б). Обозначения (а): исходный образец (1), после температурного воздействия в водной (2), щелочной (3) и кислотной (4) средах.

Уменьшение энергии активации электропроводности мембран соответствует росту кинетических характеристик (электрические подвижности и коэффициенты диффузии ионов) в мембранах после их нагревания в воде (рис. 4.5б).

Энергия активации электропроводности для кондиционированного образца мембраны МК-40 составила 20.5 ± 0.5 кДж/моль. Термообработка в воде снижает энергию активации электропроводности в системе ионообменная мембрана–раствор на 12%, а в растворе H_2SO_4 – на 16%.

Значения энергии активации электропроводности для исходных исследуемых мембран составляют 18-21 кДж/моль, что находится в согласии с данными, полученными для ионообменников в работах [22, 192]. В работе [46, с. 204] было показано, что величина энергии активации удельной электропроводности в воде для гетерогенной мембраны МК-40 для Н- и К-

формы составляет соответственно 13,0 и 20,0 кДж/моль, а для ионообменников типа АВ-17 и ЭДЭ-10П в растворах солей значения E_a составляют от 8 до 29 кДж/моль. Близость величин энергии активации для гранул ионообменников и мембран, по мнению авторов [22], показывает, что механизм прохождения тока в указанных средах, по-видимому, одинаков и мало зависит от наличия инертного связующего материала в гетерогенных ионообменных мембранах.

Изучение изменения электротранспортных свойств ионообменных мембран при нагревании в водных средах выявило увеличение удельной электропроводности и кинетических характеристик (электрические подвижности и коэффициенты диффузии ионов) вследствие структурных изменений в фазе мембраны. Измерена температурная зависимость электрических подвижностей противоионов в ионообменных мембранах. Рассчитанные значения энергии активации электропроводности кондиционированных образцов мембран лежат в интервале от 18 до 21 кДж/моль и уменьшаются после термического воздействия до 16-19 кДж/моль.

4.1.2. Диффузионная проницаемость гетерогенных ионообменных мембран после термохимического воздействия

Для полноты описания транспортных свойств параллельно с кондуктометрическими измерениями были проведены исследования концентрационных зависимостей диффузионного переноса электролита через образцы гетерогенных ионообменных мембран после термохимического воздействия.

На характер диффузионного транспорта хлорида натрия через ионообменные мембраны оказывают влияние многие факторы: структура полимерной матрицы [129, 186, 188], состав [186, 193] и концентрация раствора электролита [126, 188, 194, 195], гидродинамические факторы процесса [126, 127] и т.д. На рис. 4.6 представлены диффузионные потоки хлорида натрия через гетерогенные ионообменные мембраны. По величинам

диффузионных потоков наиболее проницаемой для хлорида натрия является анионообменная мембрана МА-40, а наименее проницаемой – МК-40.

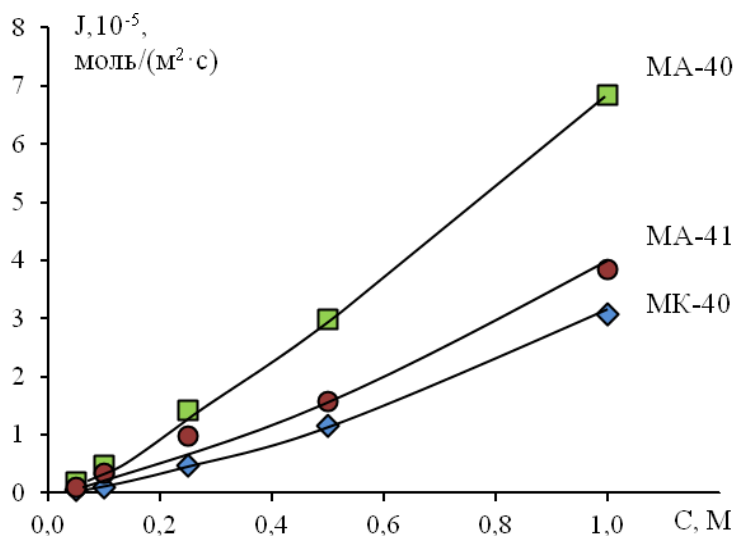


Рис. 4.6. Концентрационные зависимости диффузионных потоков хлорида натрия через гетерогенные ионообменные мембраны.

На рис. 4.7 представлены концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран МК-40, МА-40 и МА-41 в растворах хлорида натрия. Полученные для кондиционированных образцов ионообменных мембран экспериментальные данные отличаются от результатов работ [183, 189] в 2-3 раза. Данное различие, проявляющееся в высоких значениях диффузионной проницаемости мембран, по-видимому, можно объяснить тем, что транспортные свойства мембран зависят от партии изготовления. В работе [183] было экспериментально доказано, что величина диффузионной проницаемости при переходе от одной партии мембран к другой может изменяться в 1,5-2,0 раза.

Исследование диффузионного переноса ионообменных мембран до и после термообработки в воде показало, что максимальные значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости во всем интервале концентраций раствора NaCl установлены для мембран после температурного воздействия при $100^{\circ}C$. По сравнению с исходными образцами интегральный коэффициент диффузионной проницаемости

исследуемых мембран после термообработки при 100°C увеличился в полтора-три раза.

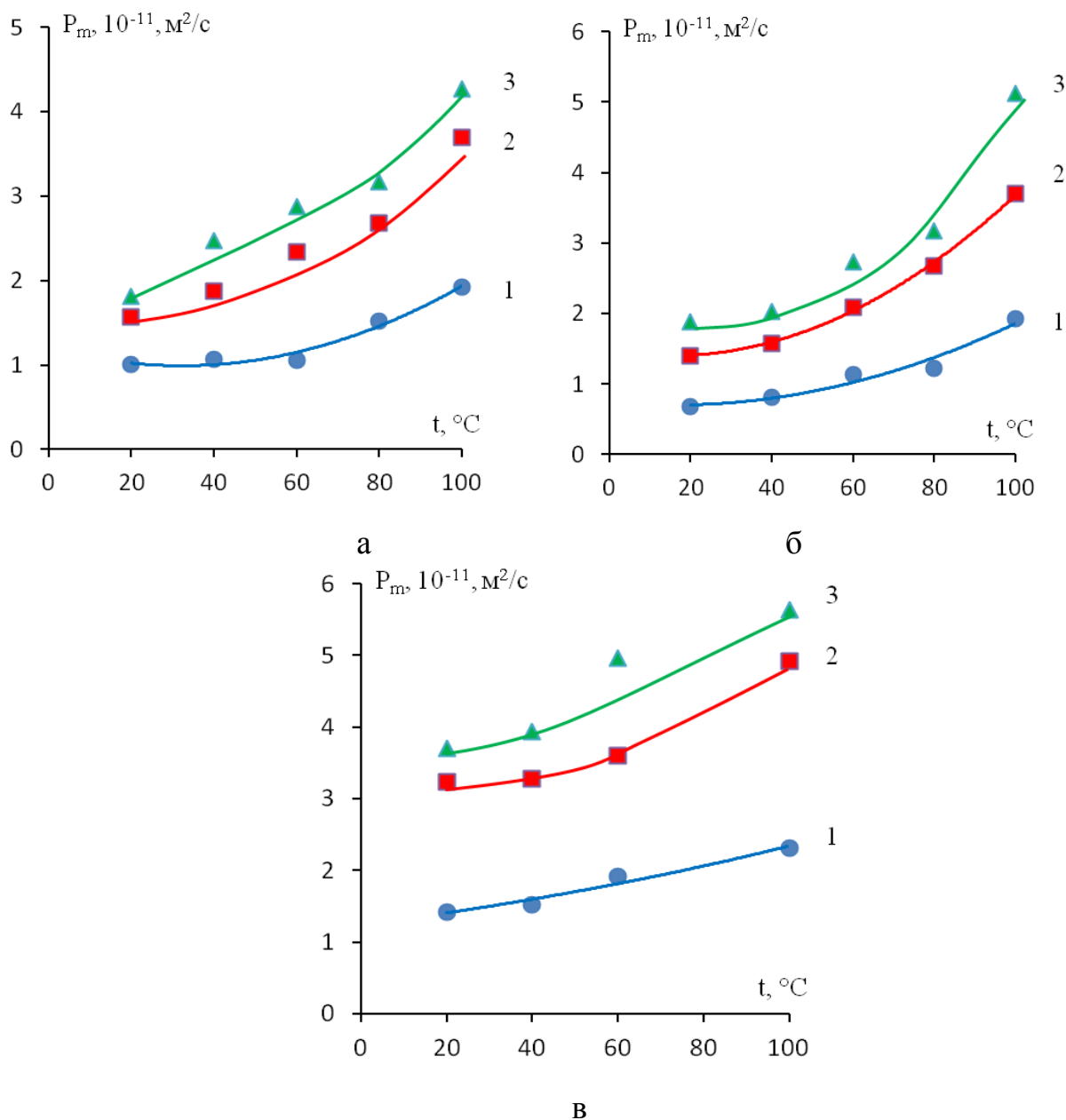


Рис. 4.7. Диффузионная проницаемость мембран МА-41 (а), МК-40 (б) и МА-40 (в) в растворах хлорида натрия разных концентраций после термического воздействия ($\tau=50$ ч.) С (NaCl): 0,05 М (1); 0,50 М (2); 1,00 М (3).

В большей степени на изменении проницаемости мембран повлияло термохимическое воздействие. Максимальные значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости во всем интервале концентраций растворов NaCl установлены для образца мембраны после температурного воздействия в кислой среде (рис. 4.8).

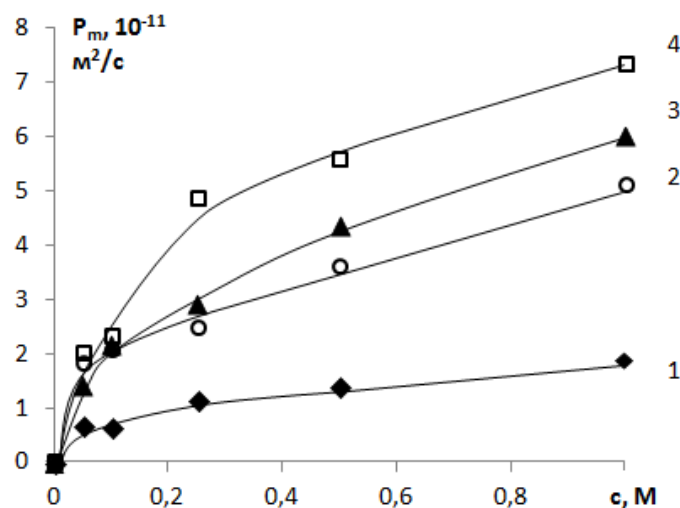


Рис. 4.8. Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембраны МК-40: исходный образец (1), после температурного воздействия в водной (2), щелочной (3) и кислотной (4) средах.

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны МК-40 после температурного воздействия в щелочной и кислотной средах увеличился в три и четыре раза соответственно. Исследование транспортных свойств анионообменных мембран до и после термохимического воздействия показало, что диффузионная проницаемость возросла в 3,5-4,2 раза по сравнению с кондиционированными образцами.

Таким образом, проведен сравнительный экспериментальный анализ концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости гетерогенных ионообменных мембран разной природы в растворах хлорида натрия после термохимического воздействия. Установлено, что термическое воздействие увеличивает диффузионную проницаемость гетерогенных ионообменных мембран на 30-50 %, а воздействие температуры и агрессивных сред в 3-4 раза.

4.1.3. Влияние термохимического воздействия на потенциометрические числа переноса противоионов через мембраны

Существенное увеличение объема гидрофильных неселективных пор и дефектов структуры, которые служат для коионов каналами переноса, приводит к заметному снижению селективных свойств мембраны. На рис. 4.9а представлена зависимость потенциометрических чисел переноса

противоионов в ионообменных мембранах разной природы от температуры нагревания в воде, измеренные при $C_1(\text{NaCl})=0,005 \text{ M}$ и $C_2(\text{NaCl})=0,05 \text{ M}$. Результаты, полученные для кондиционированных образцов, согласуются с данными литературы [110]. Анализ полученных данных выявил снижение чисел переноса с увеличением температуры нагревания за счет частичного структурного разрушения мембраны. В исследуемом диапазоне температур наибольшее изменение установлено для мембраны МА-41 – 8 %, а минимальное для МК-40 – 6%.

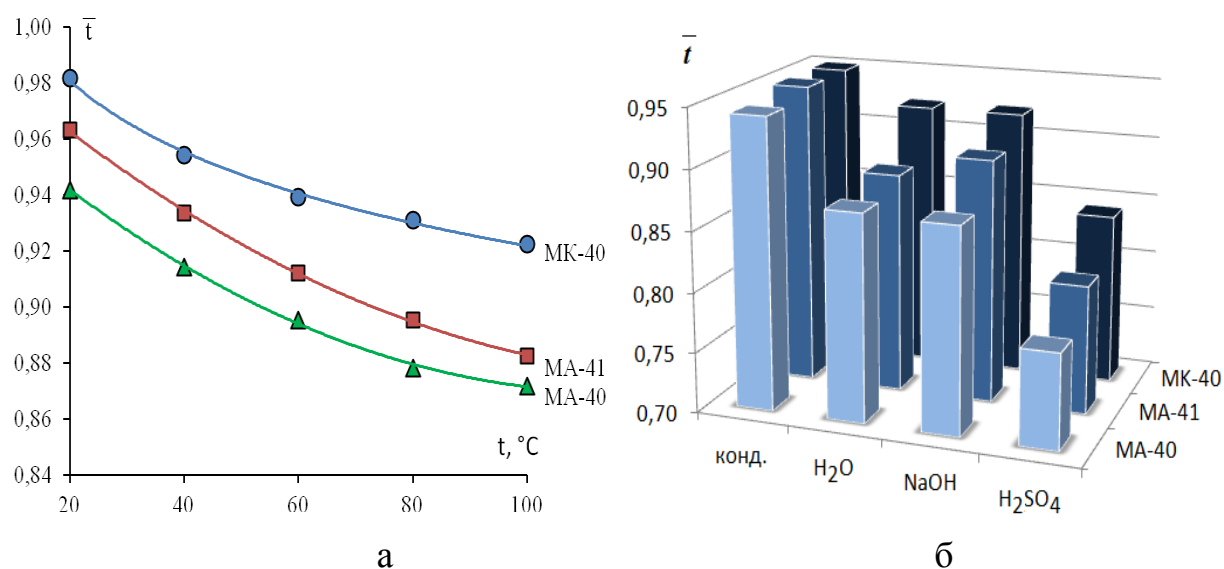


Рис. 4.9. Зависимость потенциметрических чисел переноса противоионов в ионообменных мембранах разной природы от температуры нагревания в воде (а) и в разных водных средах при 100°С (б) в течение 50 ч.

Сравнение изменения потенциметрических чисел переноса противоионов через ионообменные мембраны после кипячения в растворах гидроксида натрия и серной кислоты показало, что меньшему изменению чисел переноса подверглась катионообменная мембрана МК-40 как наиболее термохимически устойчивая (рис. 4.9б). Числа переноса катионов натрия после термообработки мембраны МК-40 в растворе H_2SO_4 уменьшились на 15%.

Таким образом, несмотря на увеличение электропроводности, снижение чисел переноса противоионов и полной обменной емкости свидетельствует о том, что длительное температурное воздействие в воде и агрессивных средах ухудшает эксплуатационные свойства гетерогенных ионообменных мембран.

4.2. Транспортно-структурные параметры гетерогенных ионообменных мембран

Для оценки влияния термохимического воздействия на механизм протекания тока через сульфокатионообменную мембрану МК-40 был использован развитый в работах Н.П. Гнусина [196] модельный подход, в котором совокупность уравнений трехпроводной модели была дополнена уравнениями связи между ее токовыми параметрами и структурными параметрами микрогетерогенной модели.

Согласно трехпроводной модели [54, 197] ток через ионообменный материал протекает по трем параллельным каналам: через гелевые участки, межгелевому раствору, а также по смешанному каналу гель-раствор. Фазу геля мембраны образует сшитая связующим агентом полимерная матрица с закрепленными ионогенными группами, а также инертные наполнители (полиэтилен и армирующая ткань). В межгелевых промежутках находится раствор с концентрацией, равной концентрации внешнего равновесного раствора электролита. В гелевой фазе перенос тока обеспечивается только противоионами (униполярный тип проводимости), а в фазе межгелевого раствора – катионами и анионами электролита (биполярная проводимость). Гелевая фаза содержит гидратную или связанную воду, межгелевая – воду в свободном состоянии.

Расчет транспортно-структурных параметров, которые используются для характеристики структурно-неоднородных ионообменных мембран [131, 189], производился из концентрационных зависимостей их удельной электропроводности. Описание электропроводности выполнено на основе теории обобщенной проводимости двухфазных систем путем совместного математического анализа микрогетерогенной (4.2) и трехпроводной (4.3) моделей:

$$K_m = [f_1 K_d^\alpha + f_2]^{1/\alpha}, \quad (4.2)$$

$$K_m = \frac{aK_d}{e+dK_d} + bK_d + c, \quad (4.3)$$

где K_m и K_d – безразмерные электропроводности мембраны и гелевой фазы, соответственно; f_1 и f_2 – объемные доли гелевой и межгелевой фаз, соответственно; в объеме мембраны ($f_1 + f_2 = 1$); α – параметр, отражающий характер взаимного расположения фаз в материале по отношению к направлению тока: ($\alpha = +1$) для параллельного, ($\alpha = -1$) для последовательного и ($\alpha \rightarrow 0$) для хаотичного включения проводящих фаз в электрическую цепь при протекании тока; a , b , c – геометрические (токовые) параметры двухфазной системы. Уравнение (4.2) впервые предложено Лихтенкером [198] и соответствует математической функции, описывающей электропроводность структурно-неоднородных смесей.

Количественно доли тока, протекающего по гелю, межгелевому раствору и смешанному каналу гель-раствор, характеризуются набором геометрических параметров b , c и a , соответственно; ($a + b + c = 1$). Доли раствора и геля в смешанном канале проводимости характеризуются параметрами d и e , соответственно; ($d + e = 1$). Схема мембраны с каналами проводимости различного типа представлена на рис. 4.10.

Взаимосвязь параметров микрогетерогенной модели α и f_1 обсуждена в работе [199], а взаимосвязь параметра f_1 с набором параметров трехпроводной модели в системе ионообменник/раствор была впервые получена в [54] в виде соотношения:

$$f_1 = ae + b. \quad (4.4)$$

Для описания результирующей электропроводности получены соотношения между α и f_1 и параметрами трехпроводной модели [200]:

$$c = (1 - f_1)^{1/\alpha}, \quad (4.5)$$

$$b = f_1^{1/\alpha}. \quad (4.6)$$

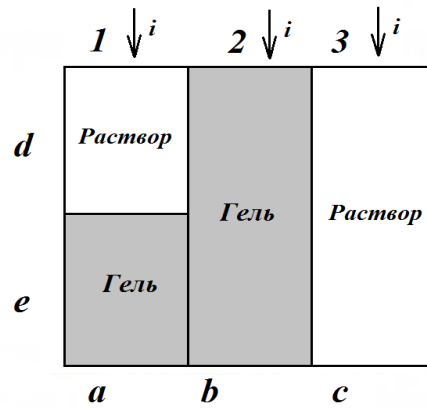


Рис. 4.10. Схема мембраны с каналами проводимости различного типа: смешанный (1), гель (2) и раствор электролита (3).

Уравнения (4.7)-(4.9) получены впервые Гнусиным в работе [196]:

$$a = 1 - (1 - f_1)^{1/\alpha} - f_1^{1/\alpha}, \quad (4.7)$$

$$e = (f_1 - b)/a \quad (4.8)$$

$$d = 1 - (f_1 - b)/a. \quad (4.9)$$

Полученная в рамках расширенной трехпроводной модели взаимосвязь параметров (4.4-4.9), отражающих протекание тока через структурные элементы мембраны (a , b , c , d , e) с параметрами, характеризующими геометрию полимерных композиций (f_1 , f_2 , α), дает полную информацию об особенностях структуры и электротранспортных свойствах набухшей ионообменной мембраны. Данный подход использован авторами [201] в качестве упрощенной процедуры характеристики ионообменных мембран. Параметр f_2 управляет концентрационной зависимостью удельной электропроводности мембран [183, 189]. Параметр α оказывает определяющее влияние на диффузионную проницаемость мембран [189, 194, 195].

Процедура определения модельных параметров заключалась в экспериментальном измерении концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны и нахождении значения электропроводности в точке изоэлектропроводности κ_{iso} , которая соответствует точке пересечения концентрационных зависимостей электропроводности мембраны и раствора. Затем, используя удельную электропроводность раствора (κ) и удельную

электропроводность мембраны в точке κ_{iso} , рассчитывали безразмерные величины относительной электропроводности мембраны $K_m = \kappa_m / \kappa$ и условной фазы гелевых участков $K_d = \kappa_{iso} / \kappa$. Дальнейший расчет транспортно-структурных параметров в соответствие с уравнениями (4.5-4.9) и использованием полученных значений относительных электропроводностей проводился с помощью компьютерной программы³, алгоритм которой изложен в [197]. Метод расчета параметров основан на минимизации среднеквадратичного отклонения теоретических кривых, рассчитанных по трехпроводной модели, от экспериментальных точек относительной электропроводности мембраны.

Для количественной оценки влияния температурного воздействия на механизм протекания тока через мембрану МК-40 в рамках объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели использованы экспериментальные концентрационные зависимости удельной электропроводности (рис. 4.1). Результаты расчета значений параметров a , b , c , d , e , а также f_1 и α для исходной мембраны и образцов, подвергшихся термообработке в воде, представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Значения модельных параметров, отражающих пути переноса тока (a , b , c , d , e), объемную долю гелевой (f_1) и межгелевой (f_2) фаз, ориентацию фаз (α) по отношению к направлению тока в мембране МК-40 после нагревания в воде.

Температура, °С	a	b	c	d	e	f_1	f_2	α
20	0.262	0.738	4×10^{-5}	0.342	0.658	0.91	0.09	0.31
40	0.413	0.574	0.013	0.429	0.571	0.81	0.19	0.38
80	0.416	0.483	0.100	0.503	0.497	0.69	0.31	0.51
100	0.382	0.532	0.086	0.507	0.493	0.72	0.28	0.52

Особенностью исходного кондиционированного образца мембраны является практически полное отсутствие канала проводимости по раствору

³ Компьютерная программа разработана Н.П. Гнусиным

($c \cong 10^{-5}$), а основная доля тока переносится по гелевым участкам (канал b). Термообработка приводит к существенным изменениям параметров трехпроводной модели, что свидетельствует о реорганизации каналов проводимости в электромембранной системе.

По сравнению с исходной мембраной установлено формирование в структуре полимера сквозного канала c , заполненного равновесным раствором, и одновременное уменьшение вклада гелевых участков. Для образца мембраны после нагревания в воде при температуре 80°C доля тока, переносимого по каналу c , возрастает на четыре порядка и составляет 0.1 (рис. 4.11). Прохождение тока через смешанный канал геля и раствора становится практически равным преобладавшему ранее переносу по гелевым участкам. Увеличивается и доля проводимости по раствору в смешанном канале (параметр d), а при температуре выше 80°C параметры d и e практически равны.

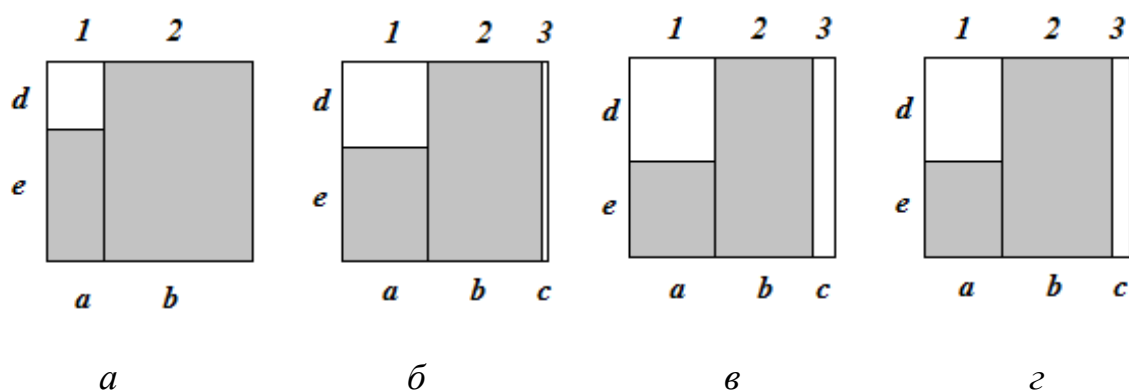


Рис. 4.11. Схематическое изображение путей протекания тока через смешанный канал геля и раствора (1), только через фазу геля (2), только через раствор (3) в мембране МК-40: после кондиционирования (a) и нагревания в воде при температурах 40°C ($б$), 80°C ($в$), 100°C ($г$).

Такая реорганизация проводящих путей связана с перестройкой мембранной структуры, проявившейся в изменении соотношения проводящих фаз (параметры f_1 и f_2) и их пространственной ориентации по отношению к направлению потоков массы и заряда (параметр α). Пределы изменения параметра f_2 (табл. 4.3) свидетельствуют о разрыхлении структуры

и позволяют классифицировать образцы мембран после термообработки в воде при $t \geq 80$ °С как макропористые, для которых согласно [188] доля межгелевого раствора составляет $0.25 \leq f_2 \leq 0.45$. При температуре воздействия 100 °С установлено увеличение объемной доли межгелевых промежутков в три раза по сравнению с кондиционированным образцом. При этом соответствующее увеличение на 70% параметра α свидетельствует о росте доли параллельного соединения проводящих фаз в мембране после температурного воздействия.

Термообработка мембраны в различных водных средах сопровождается перераспределением каналов проводимости в мембране, однако доля тока, переносимого по каналу гелевой фазы, практически не зависит от кислотности среды (рис. 4.12а). Следует отметить различное влияние агрессивных сред на перенос противоионов по каналу раствора. Выявлено, что термообработка в растворе щелочи приводит к перераспределению долей тока, в результате которого уменьшение смешанного канала проводимости (*a*) сопровождается значительным ростом переноса противоионов по каналу проводимости раствора (*c*). Аналогичная реорганизация каналов проводимости происходит и в случае нагревания мембраны в растворе кислоты. Доля тока, переносимого по каналу *c*, после термообработки в растворе серной кислоты, в четыре раза больше, чем после кипячения в воде. Однако, если после нагревания в растворе щелочи доля тока, переносимого по каналу геля, в два раза больше, чем по каналу раствора, то после термообработки в растворе кислоты величины модельных параметров *b* и *c* становятся почти равными и составляют 0.554 и 0.389, соответственно. Полученные данные, свидетельствующие об увеличении доли тока, протекающего только через раствор, связаны со структурными изменениями в мембране, приводящими к образованию сквозных каналов и трещин, заполненных раствором.

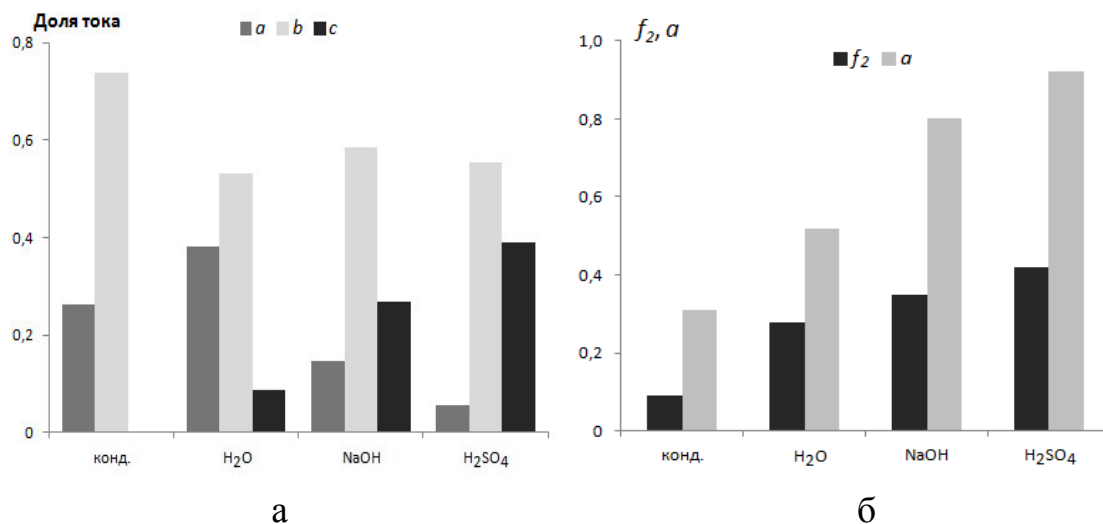


Рис. 4.12. Распределение тока в каналах a , b , c , (а) и структурные параметры f_2 и α (б) для мембраны МК-40 после температурного воздействия при 100 °С ($\tau=50$ ч.) в водном (H₂O), щелочном (NaOH), кислотном (H₂SO₄) растворах.

Результаты определения структурных параметров мембраны МК-40 после термообработки в кислой и щелочной средах, представленные на рис. 4.12б, подтверждают, что причиной реорганизации каналов проводимости является расширение межгелевого пространства мембраны, занимаемого равновесным электронейтральным раствором. Параметр $f_2=1-f_1$, характеризующий объемную долю межгелевых промежутков, и, следовательно, степень неоднородности ионообменника, возрастает по сравнению с исходным кондиционированным образцом после нагревания мембраны при 100 °С в воде в три раза, а в щелочной среде – в четыре раза. Эффект усиливается при термообработке в растворе H₂SO₄: установлено увеличение объемной доли межгелевых промежутков в фазе мембраны более чем в пять раз и увеличение параметра α в три раза по сравнению с исходным образцом мембраны.

Выявлена взаимосвязь между структурными параметрами f_2 и α , которые изменяются в довольно широких пределах после термообработки мембран (рис. 4.13). С увеличением объемной доли раствора в мембране возрастает доля параллельного соединения проводящих фаз ($\alpha \rightarrow 1$) из-за

появления канала с раствором (параметр c). Данный эффект наблюдается независимо от природы и температуры среды воздействия.

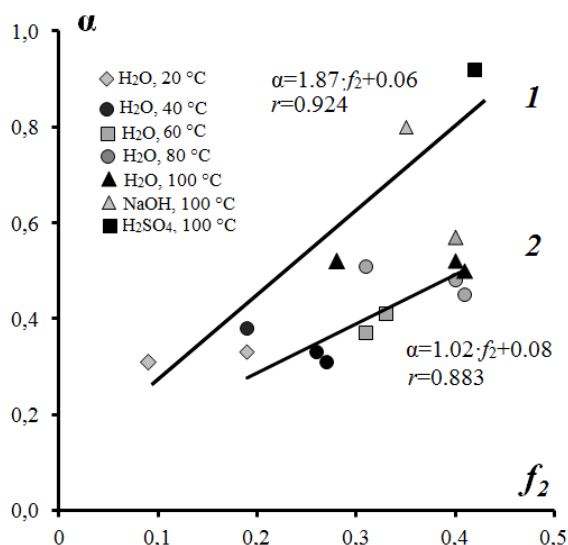


Рис. 4.13. Корреляция между структурными параметрами катионообменной мембраны МК-40 (1) и анионообменных мембран МА-40 и МА-41 (2) после кондиционирования и термохимической обработки; r – коэффициент корреляции.

Полученные результаты независимых исследований методом электронной микроскопии также подтверждают адекватность описания с помощью модельных параметров корреляции между проводящими свойствами и морфологическими изменениями в мембране МК-40 после термохимического воздействия.

Информация о реорганизации каналов проводимости в мембране, полученная на основе анализа модельных параметров, согласуется с результатами изучения диффузионной проницаемости. Необратимые изменения микроструктуры мембраны, связанные с образованием сквозных пор (канал c) приводят к увеличению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (рис. 4.14).

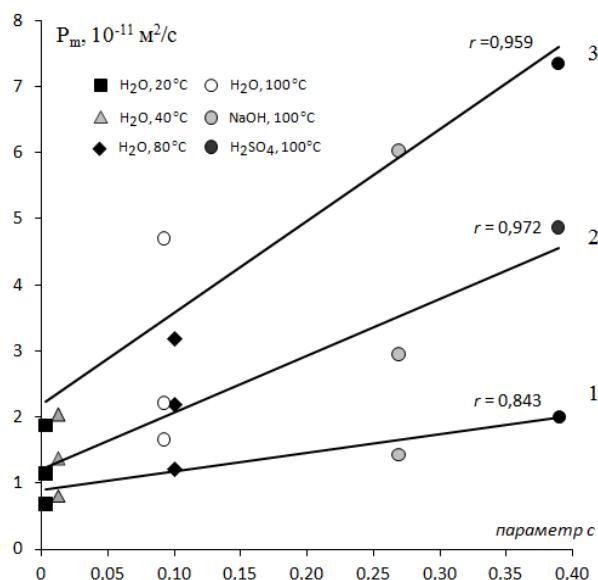


Рис. 4.14. Взаимосвязь параметра c и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны МК-40 в растворах хлорида натрия концентрации 0.05 М (1), 0.25 М (2) и 1.00М (3) после кондиционирования и термохимической обработки; r – коэффициент корреляции.

Выявленные закономерности объясняют причины изменения каналов проводимости, проходящего через мембранную систему, как следствие реорганизации структуры транспортных каналов мембраны после термохимического воздействия.

На основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности мембраны в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости выполнены расчеты долей тока, протекающего через различные проводящие каналы мембраны, а также структурных параметров, характеризующих объемные доли проводящих фаз и их взаимную ориентацию по отношению к протекающему электрическому току. Установлено, что температурное воздействие приводит к изменению механизма протекания тока в мембране вследствие реорганизации структуры транспортных каналов, сопровождающейся существенным возрастанием влагосодержания за счет увеличения макропористости полимера. Информация об изменении структуры транспортных каналов в мембране после термохимического воздействия, полученная на основе анализа

модельных параметров, подтверждена данными независимых исследований ее диффузионной проницаемости, а также морфологии поверхности и среза набухших образцов методом растровой электронной микроскопии.

4.3. Диагностика мембран после электродиализа

Изменение эксплуатационных свойств и электрохимической активности полимерных ионообменных мембран обычно происходит под воздействием токовых режимов и температуры, а также в результате контакта их поверхности с кислотами, щелочами и органическими компонентами при электродиализе [92, 202].

Важным ограничением, ухудшающим эффективность электродиализа при деминерализации природных вод, является осадкообразование. Осадкообразование – выпадение в осадок на поверхности мембраны кристаллических неорганических соединений, таких как карбонаты кальция и магния, сульфат кальция и карбонат магния в секции концентрирования со стороны катионообменной мембраны, в меньшей степени со стороны анионообменной мембраны [203].

Выпадение осадков в секциях концентрирования наблюдается при плотностях тока, превышающих предельные диффузионные. Причиной этого является преимущественная генерация гидроксильных ионов на межфазной границе анионообменных мембран и раствора при превышении предельной диффузионной плотности тока в сравнении с генерацией водородных ионов на границе катионообменных мембран и раствора. В связи с этим в раствор секции концентрирования попадает большой по величине поток гидроксильных ионов, который вызывает повышение pH в растворе секций и превышение произведения растворимости карбонатов и гидроксидов кальция и магния [204].

В результате переноса электролита у поверхности мембраны со стороны секций концентрирования может создаваться довольно высокая концентрация ионов. При наличии в обрабатываемой воде ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- у поверхности мембран может произойти

превышение произведения растворимости таких соединений, как CaCO_3 , BaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, вследствие чего на мембранах образуются достаточно плотные слои труднорастворимых соединений [205, 206]. Изучение кинетики образования сульфата и карбоната кальция [205, 207], а также влияние осадкообразования на физико-химические свойства мембран [208] позволили судить о пассивирующей способности этих отложений, выражающейся в значительном повышении омического сопротивления системы (из-за затруднения миграции ионов от поверхности мембраны вглубь раствора) и необратимом изменении некоторых характеристики ионообменных мембран.

4.3.1. Физико-химические свойства и транспортные характеристики гетерогенных ионообменных мембран после эксплуатации в электродиализных аппаратах

Для оценки физико-химических, транспортных, селективных и структурных свойств были исследованы образцы мембран, проработавших в электродиализных аппаратах при обессоливании и концентрировании природных вод. Мембраны МК-40 и МА-40 из приэлектродных секций реверсивного электродиализатора проработали около 1000 часов при обессоливании подземных вод Аральского региона. В составе очищаемых вод содержится большое количество хлоридов и сульфатов (табл. 4.4).

Продолжительность эксплуатации мембран МК-40 и МА-40 из аппарата концентратора составила около 500 часов при плотности тока $2,5 \text{ А/дм}^2$. Электродиализатор-концентратор [209] разрабатывался для получения рассола ($c \approx 180 \text{ г/дм}^3$) из подземной воды следующего состава: $\text{NaCl} - 14,4 \text{ г/дм}^3$, $\text{NaHCO}_3 - 0,26 \text{ г/дм}^3$, $\text{MgCl}_2 - 1,5 \text{ г/дм}^3$, $\text{CaCl}_2 - 1,13 \text{ г/дм}^3$. Этот аппарат с непроточными рассольными камерами испытывался в Тюменской области.

Мембрана МК-40 из приэлектродной секции аппарата-опреснителя эксплуатировалась 2 месяца. Электродиализатор-опреснитель [210] разрабатывался для обессоливания растворов электролитов с высокой концентрацией солей. Особенностью этой конструкции является то, что подводящие и отводящие коллектора (каналы) вынесены за габариты

мембран и, следовательно, «паразитные» утечки тока сведены к минимуму. Режим работы этого электродиализатора – реверсивный. Общая минерализация обрабатываемой подземной воды составляла порядка 15 г/дм³, общая жесткость – свыше 50 ммоль/дм³.

Таблица 4.4. Химический состав природных вод Аральского региона [202].

Компонент	Содержание, мг/дм ³
Натрий	3911
Калий	23
Кальций	313
Магний	400
Гидрокарбонаты	183
Сульфаты	1368
Хлориды	6671
Общее солесодержание	12870
Жесткость, мг-экв/л	49
рН	7.5

Известно, что мембраны, расположенные в катодной и анодной электродных областях, работают в наиболее жестких условиях, поскольку в этом случае мембрана непосредственно соприкасается с продуктами, образующимися при электролизе минерализованной воды и растворов электролита [211].

Основные физико-химические характеристики мембран после эксплуатации представлены в табл. 4.5. Сравнительный анализ физико-химических свойств исследуемых мембран показал, что наибольшими изменениями полной обменной емкости, влагосодержания, плотности и толщины характеризовалась мембрана МК-40 из приэлектродной секции аппарата-опреснителя. Несмотря на то, что мембраны МК-40 и МА-40 из реверсивного электродиализа характеризовались неизменным значением их

плотности по сравнению с исходными образцами, влагосодержание мембран уменьшилось на 4 и 8%, соответственно.

Таблица 4.5. Физико-химические характеристик набухших образцов ионообменных мембран после эксплуатации.

Показа-тель	МК-40 из реверсивного электродиализатора	МА-40 из реверсивного электродиализатора	МК-40 из электродиализатора-концентра-тора	МА-40 из электродиализатора-концентра-тора	МК-40 из электродиализатора-опреснителя
ПОЕ, ммоль/г	1,29±0,06	2,20±0,08	1,38±0,06	2,47±0,09	1.21±0,06
Влагосодержание W, %	31±1	35±1	38±1	43±2	40±3
Толщина мкм	560±5	505±5	530±10	580±10	565±5
Плотность, г/мл	1,19	1,20	1,11	1,10	1,07

Из сравнения значений полной обменной емкости отработанных и исходных мембран следует, что катионообменные мембраны проявили большую стабильность, чем анионообменные. Кроме того, величина ПОЕ мембран из приэлектродных секций реверсного электродиализатора и электродиализатора-опреснителя, покрытых слоем осадка, изменились в большей степени, нежели для мембраны из аппарата-концентрактора.

Изучение электротранспортных характеристик мембран после реального электродиализа показало, что длительная эксплуатация привела к росту удельной электропроводности катионообменной и анионообменной мембран из электродиализатора-концентрактора в 1,4 раза по сравнению с соответствующими кондиционированными образцами (рис. 4.15). Сравнение удельной электропроводности мембран, покрытых слоем осадка, показало, что для мембраны МК-40, проработавшей при обессоливании растворов электролитов с высокой концентрацией солей, установлен рост электропроводности в 1,6 раз. В то время как для мембран МК-40 и МА-40 из

реверсного электродиализатора наблюдалось снижение электротранспортных свойств по сравнению с исходными образцами в 1,3 и 2,0 раза, соответственно.

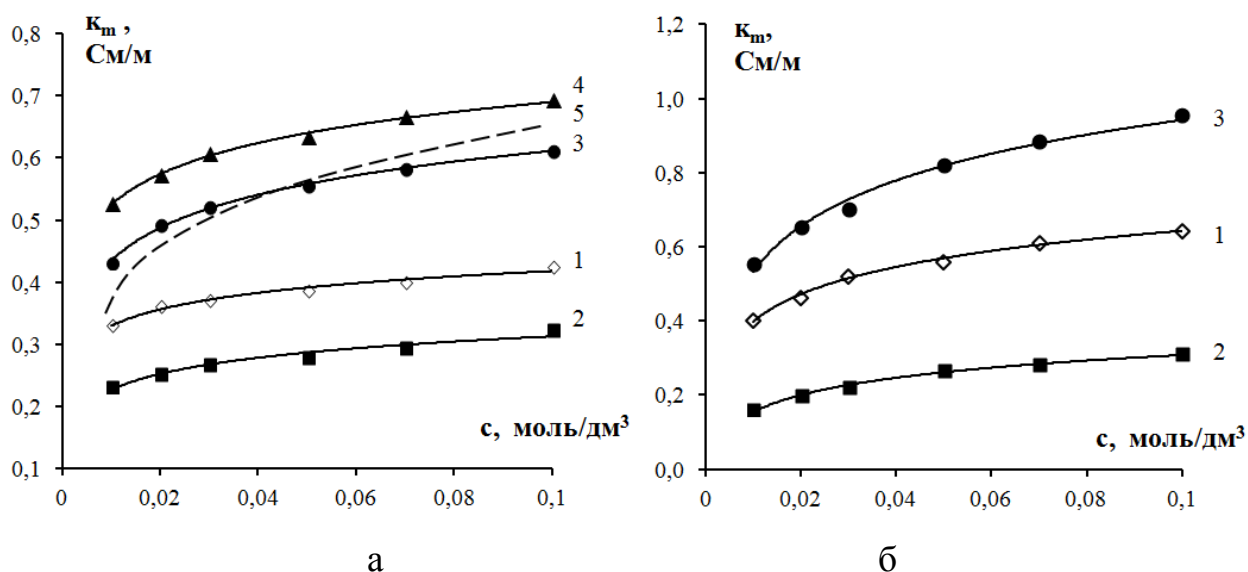


Рис. 4.15. Концентрационная зависимость удельной электропроводности мембран МК-40 (а) и МА-40 (б): кондиционированный образец (1); образцы из приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата (2), из аппарата-концентратора (3), из приэлектродной секции аппарата-опреснителя (4), 5 – после термообработки в воде при 100°С в течение 50 ч.

Кондуктометрические измерения были дополнены исследованиями концентрационных зависимостей диффузионного переноса электролита через образцы мембран после эксплуатации в электродиализных установках в растворе NaCl (рис. 4.16). Максимальное увеличение диффузионной проницаемости характерно для образца мембраны МК-40 из аппарата – опреснителя. Для приэлектродных образцов мембран МК-40 из аппарата-опреснителя установлено, что проницаемость увеличилась более чем в полтора раза, а для образца после реверсивного электродиализа – на 16%. При этом зависимости диффузионной проницаемости отработанных анионообменных мембран демонстрируют противоположный характер – воздействие тока и повышенных температур привело к снижению диффузионного переноса хлорида натрия на 20-50%.

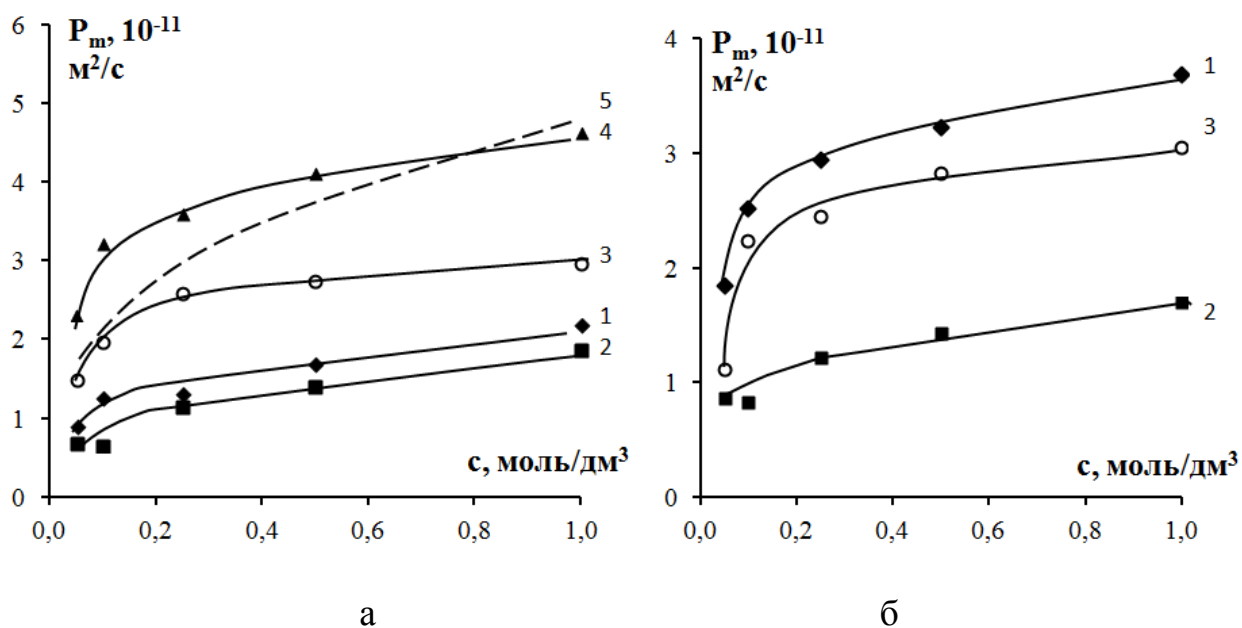


Рис. 4.16. Диффузионная проницаемость мембран МК-40 (а) и МА-40 (б): кондиционированный образец (1); образцы из приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата (2), из аппарата концентратора (3), из приэлектродной секции аппарата опреснителя (4), 5 – после термообработки в воде при 100°С в течение 50 ч.

Выполненные на основе экспериментально полученных концентрационных зависимостей электропроводности мембран в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости расчеты структурных параметров, характеризующих объемные доли проводящих фаз и их взаимную ориентацию по отношению к протекающему электрическому току (табл. 4.6). Длительная эксплуатация мембран при обессоливании природных вод приводит к незначительным изменениям параметров трехпроводной модели. В случае образования минеральных осадков, локализованных не только на поверхности, но и в объеме мембран, объемная доля электронейтрального раствора в их структуре практически не изменяется по сравнению с кондиционированными образцами. Формирование в структуре полимера сквозного канала c , заполненного равновесным раствором, по сравнению с исходной мембраной, и одновременное уменьшение вклада гелевых участков установлено для мембраны МА-40 после работы в электродиализаторе-концентраторе.

Таблица 4.6. Значения модельных параметров, отражающих каналы проводимости различного типа (a , b , c , d , e), объемную долю межгелевой фазы (f_2), ориентацию фаз (α) по отношению к направлению тока в мембранах до и после эксплуатации.

Мембрана	a	b	c	d	e	f_2	α
МК-40 после кондиционирования	0,262	0,738	$4 \cdot 10^{-5}$	0,342	0,658	0.09	0.31
МА-40 после кондиционирования	0,465	0,529	$6 \cdot 10^{-3}$	0,394	0,606	0.19	0.33
МК-40 из реверсивного электродиализатора	0,288	0,706	$6 \cdot 10^{-3}$	0,430	0,570	0.13	0.40
МК-40 из электродиализатора-концентратора	0,355	0,644	$1 \cdot 10^{-3}$	0,336	0,664	0.12	0.29
МА-40 из электродиализатора-концентратора	0,564	0,218	0,218	0,500	0,500	0.22	0.31

Таким образом, исследование транспортных характеристик после реальных процессов электродиализа выявило увеличение удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, снижение значений потенциометрических чисел переноса в некоторых случаях сопоставимое с термообработкой мембран при 100°C в воде. Данный факт подтверждается увеличением среднего размера пор, а также ростом поверхностной пористости. Однако реальные процессы могут привести не только к повышению, но и снижению транспортных характеристик исследуемых мембран.

4.3.2. Структурные изменения поверхности и объема мембран после электродиализа природных вод

Результаты исследования проводящих свойств мембран после эксплуатации в электродиализных установках в настоящей работе были дополнены исследованиями морфологии их поверхности и срезов. На рис. 4.17 приведены электронно-микроскопические снимки поверхности мембран,

проработавших более 1000 часов при опреснении подземных вод Аральского региона, полученные методом растровой электронной микроскопии. Как видно из рисунка, поверхность отработанных мембран отличается от исходных наличием непрерывного слоя минеральных отложений.

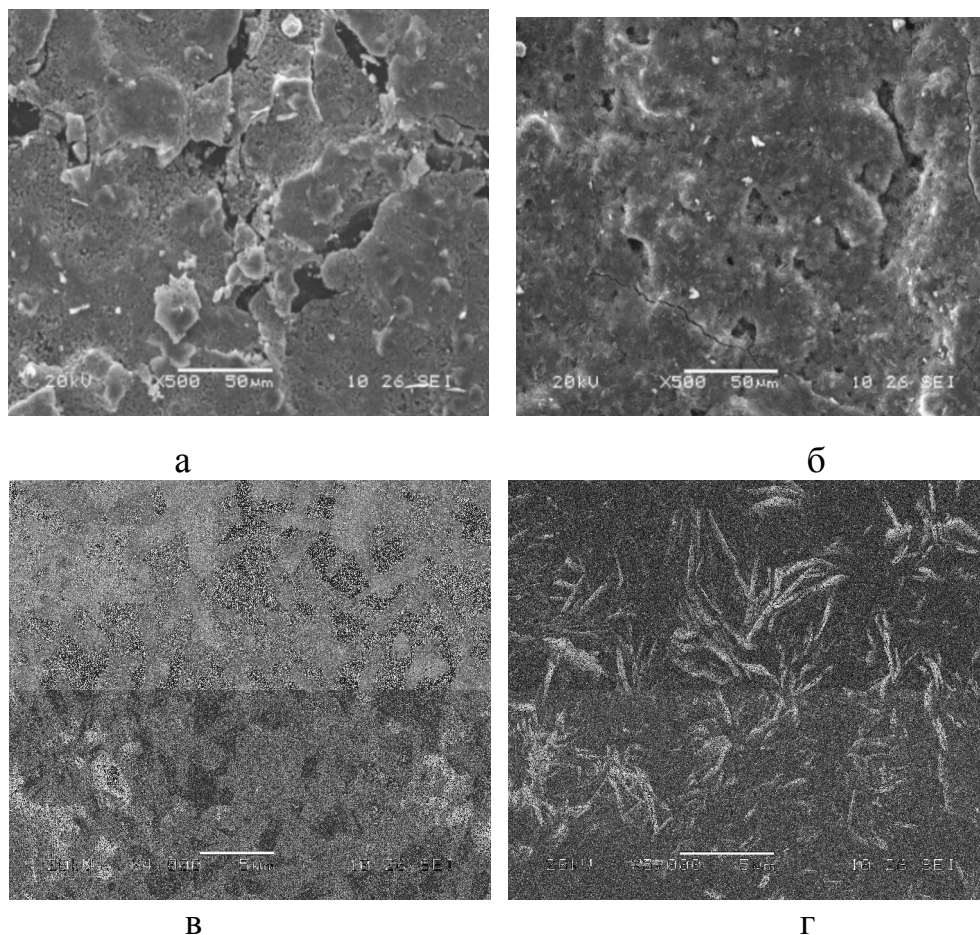


Рис. 4.17. РЭМ-изображения поверхности сухих образцов мембран МК-40 (а, в) и МА-40 (б, г) из приэлектродных секций реверсивного электродиализного аппарата; увеличение 500 (а, б), 4000 (в) и 5000 (г).

На АСМ-изображениях поверхности образца анионообменной мембраны МА-40 из приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата наблюдались крупномасштабные неровности поверхности, отдельные локальные неоднородности рельефа достигали 0,8-1,2 мкм, в то время как на поверхности кондиционированного образца разброс неоднородностей по высоте составлял 0,5-0,8 мкм (рис. 4.18).

Гистограмма плотности распределения высот поверхности (рис. 4.19) анионообменной мембраны МА-40, проработавшей в электродной секции

реверсивного электродиализного аппарата при обессоливании природных вод, характеризовалась слабо выраженным размытым максимумом, соответствующим области макроскопически развитой поверхности, что демонстрировало морфологически неоднородную поверхность с незначительной долей микрошероховатости по сравнению с поверхностью образца после кондиционирования.

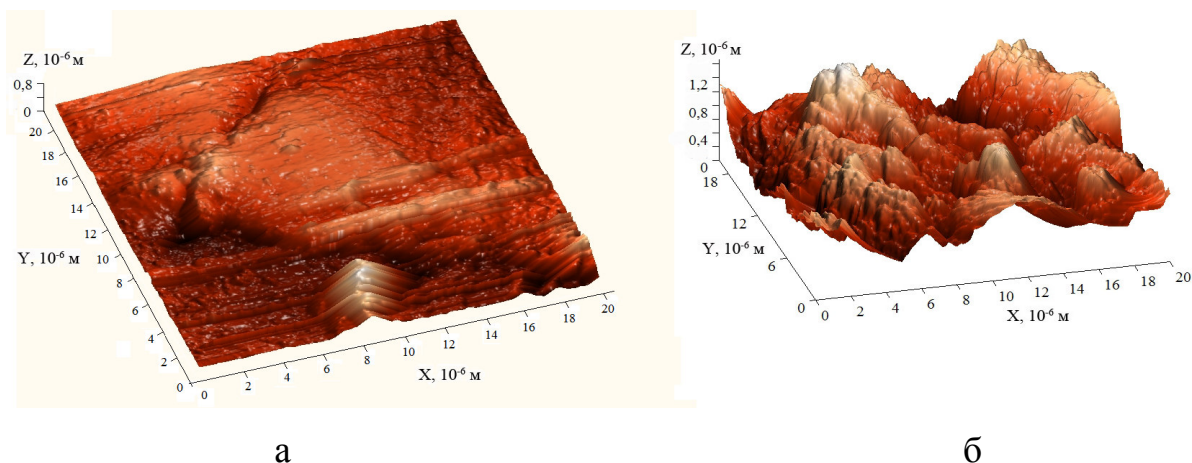


Рис. 4.18. Трехмерное АСМ-изображение поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 кондиционированной (а) и проработавшей в приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата (б) при площади сканирования $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ (1).

Максимум распределения высот сдвигался от 400-800 нм для кондиционированных образцов до 1,3-1,8 мкм. Средняя арифметическая шероховатость поверхности имела величину 240 нм, средняя квадратичная шероховатость R_q 300 нм, асимметрия составляла $R_{sk} = -0,1$ нм, максимальный перепад высот $R_y = 1574$ нм, что в три раза больше соответствующих параметров для мембраны после кондиционирования. У кондиционированных образцов мембраны максимальная плотность распределения составляла 160. Асимметрия распределения профиля имела положительное значение 0,2 нм, а величина эксцесса 0,07 нм свидетельствовала о незначительной протяженности распределения.

Пористость мембраны МА-40, определенная пороговым методом на основе анализа АСМ-изображений при площади сканирования $20 \times 20 \text{ мкм}^2$, достигла 32% при среднем значении эквивалентного радиуса пор 374 нм

после работы в приэлектродной секции реверсивного электродиализатора, а для концентрированного образца эти параметры составили 23% и 177 нм соответственно.

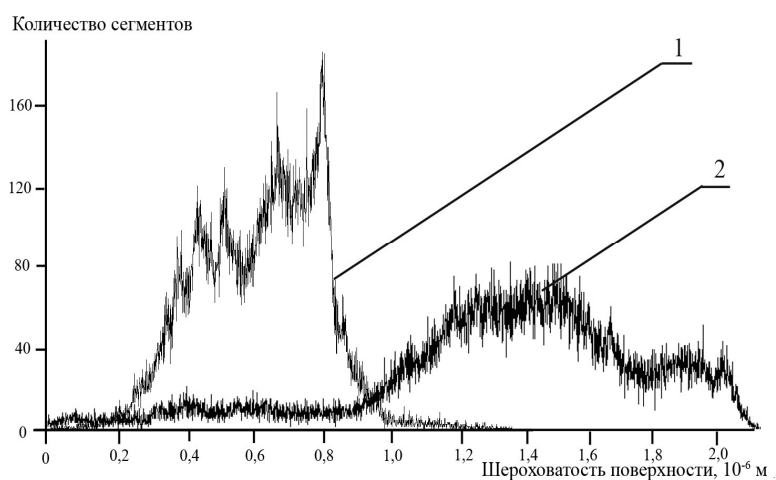


Рис. 4.19. Гистограммы плотности распределения значений высот поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 после кондиционирования (1) и проработавшей в электродиализном аппарате (2). Площадь сканирования (20×20) мкм².

Установленное увеличение проницаемости и электропроводности мембраны МК-40 из приэлектродной секции аппарата-опреснителя объясняется сдвигом максимума на порограмме (рис. 4.20) в область пор с большим радиусом и увеличением среднего размера пор на 20%(табл. 4.7), а также ростом поверхностной пористости в 1,7 раза по сравнению с кондиционированным образцом.

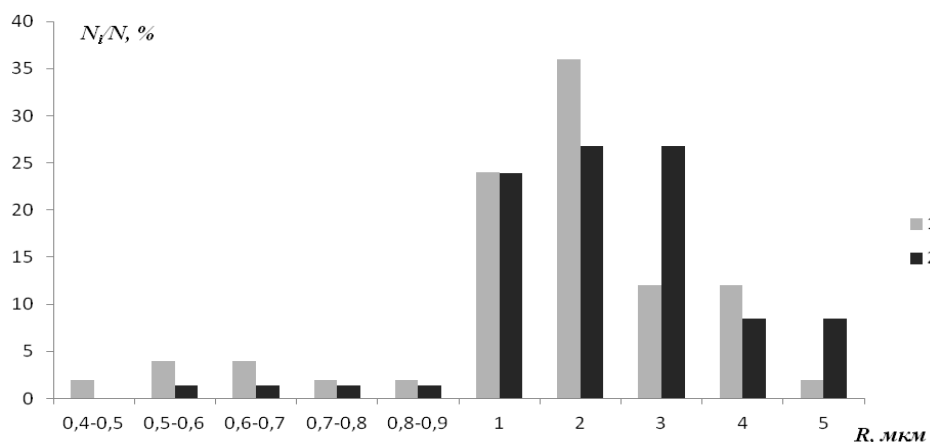


Рис. 4.20. Диаграммы распределения пор по радиусам мембраны МК-40: после кондиционирования (1), и работы в аппарате-опреснителе (2).

Таблица 4.7. Доля и средневзвешенный радиус макропор поверхности набухших образцов ионообменных мембран после эксплуатации.

Мембрана	Доля, %	Средневзвешенный радиус, мкм
МК-40 из реверсивного электродиализатора	2,0	2,16
МА-40 из реверсивного электродиализатора	2,4	2,41
МК-40 из электродиализатора-концентратора	2,2	1,80
МА-40 из электродиализатора-концентратора	2,8	2,90
МК-40 из электродиализатора-опреснителя	3,3	2,14

Обычно считается, что наиболее значительные изменения свойств характерны для мембран, проработавших в электродных секциях. Однако установленный факт того, что для образцов, находившихся в приэлектродных секциях реверсного, характерны низкие значения коэффициента проницаемости обусловлен тем, что в процессе длительной эксплуатации мембран произошли значительные изменения морфологии их поверхности, связанные с образованием минеральных отложений. На РЭМ-изображениях поверхности мембран, проработавших более тысячи часов в электродной секции электродиализного аппарата, наблюдалось образование осадка, локализованного на ионопроводящих участках поверхности, который по результатам рентгеноспектрального микроанализа составили элементы Са, Mg и Fe в зависимости от состава очищаемых вод (рис. 4.21). Данные элементы отсутствовали на поверхности кондиционированных образцов.

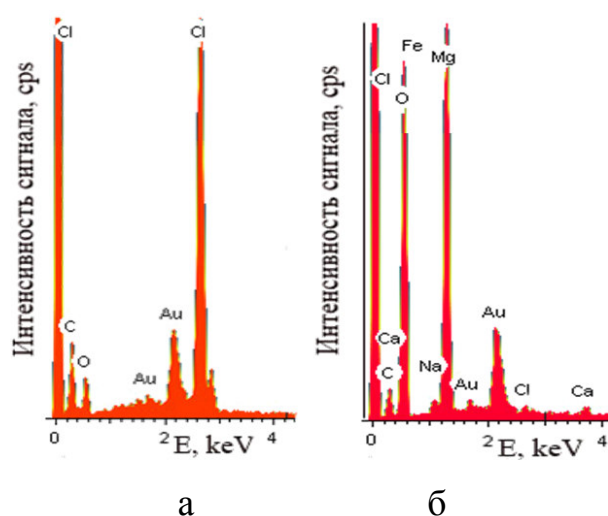


Рис. 4.21. Спектры характеристического излучения поверхности гетерогенной анионообменной мембраны МА-40, после кондиционирования (а) и

проработавшей в электродиализном аппарате (б), полученные методом электронной микроскопии при увеличении 500.

Результаты картирования поверхности с целью определения распределения элементного состава осадка представлены на рис. 4.22. Состав осадка может меняться в значительных пределах и зависит от состава природных вод. Для вод Аральского региона наиболее вероятно образование осадка CaSO_4 , CaCO_3 , MgSO_4 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, что согласуется с результатами картирования и составом очищаемой воды.

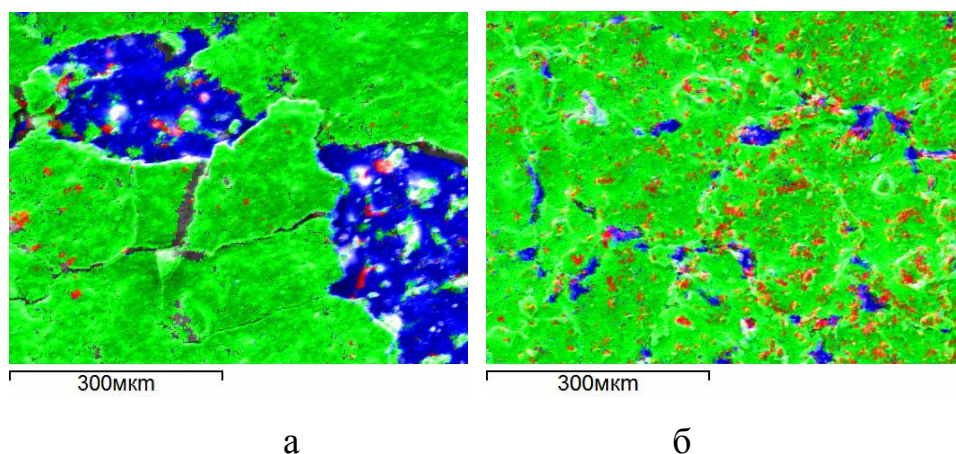


Рис. 4.22. Композитная рентгеновская карта (увеличение 200) поверхности мембраны МА-40 (а) и МК-40 (б) из приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата: Са – красный (а), зеленый (б) цвет, Mg – зеленый (а), красный (б) цвет, С – синий цвет (а, б).

Низкие значения коэффициента проницаемости и снижение удельной электропроводности мембран после эксплуатации в приэлектродных секциях реверсивного электродиализатора, видимо, связано с тем, что карбонат кальция и гидроксид магния в значительной мере осложняют процессы переноса, пассивируя ионообменные мембраны. В то время как осадок сульфата кальция, образование которого на поверхности мембраны МК-40 из аппарата-опреснителя согласно рентгеноспектральному анализу является наиболее вероятным, не влияет на электротранспортные свойства мембран и без труда удаляется с ее поверхности протоком раствора. Различное влияние осаждения карбонатов и сульфатов на электрохимические характеристик

мембран авторами [207] объясняется слабой адгезией сульфата кальция к поверхности ионообменной мембраны.

В сечении мембраны МК-40 визуализируются крупинки, иммобилизованного в фазе мембраны осадка (рис. 4.23). Полученные рентгеновские карты распределения элементов Са, Mg и Fe по сечению мембраны подтверждают, что осадкообразование затрагивает не только поверхность, но и объем мембраны. Снижение полной обменной емкости мембран после длительных ресурсных испытаний при обессоливании природных вод можно объяснить не только трансформацией функционального состава ионообменников, но и внедрением осадка в фазу мембраны. В результате образования осадка, способного проникать в толщу мембраны, часть ионогенных групп переходит в связанное состояние и в дальнейшем не принимает участие в ионном обмене [208].

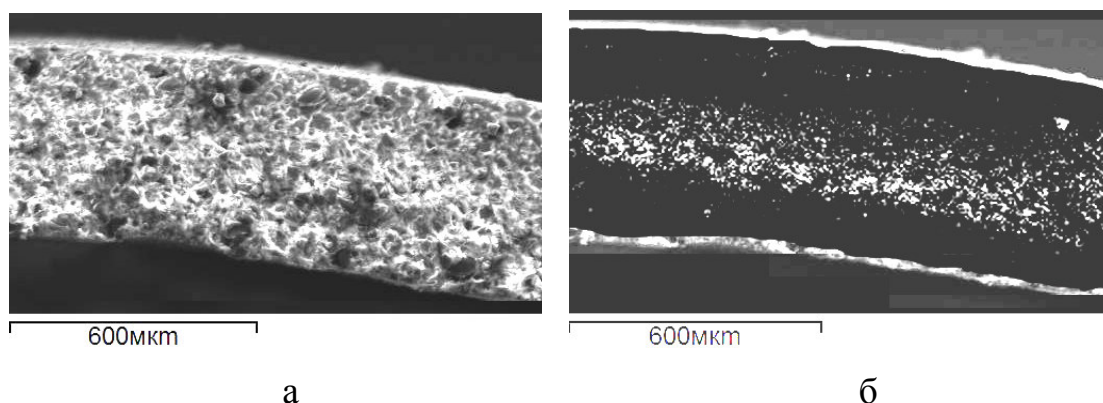


Рис. 4.23. Микрофотография (а) и карта распределения Mg (б) по сечению катионообменной мембраны МК-40 из приэлектродной секции реверсивного электродиализного аппарата (увеличение 100).

Таким образом, длительное воздействие тока и температуры при реальном электродиализе приводит к изменению транспортных свойств мембран в результате структурных изменений. Одной из причин ухудшения электротранспортных свойств мембран является осадкообразование, затрагивающее не только поверхность, но и объем мембраны. Образование малорастворимых соединений затрудняют диффузионные процессы и блокируют функциональные группы мембран. Другая причина – увеличение порового пространства вследствие длительного воздействия тока и температуры.

ГЛАВА 5. СОПРЯЖЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ ПОСЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

5.1. Влияние температуры раствора на параметры вольтамперной кривой сульфокатионообменной мембраны МК-40

На рис. 5.1 вольтамперные кривые мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при температурах 20°C и 50°C. ВАХ имеют характерную форму с участками разного наклона к оси потенциала.

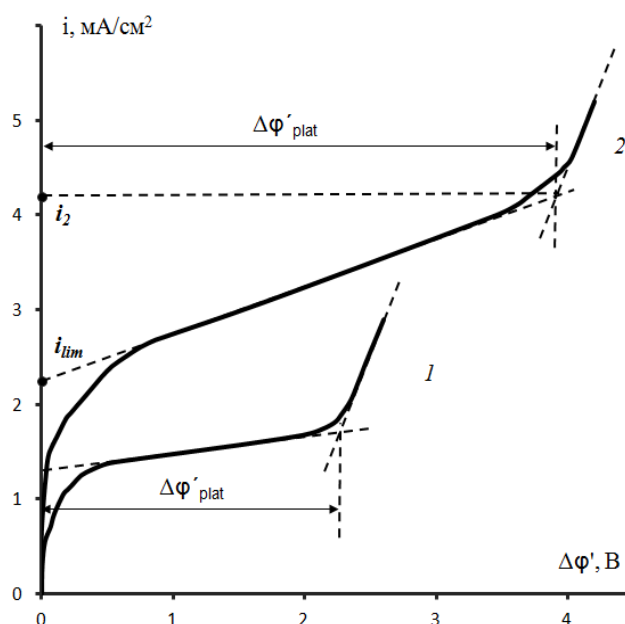


Рис. 5.1. ВАХ катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия при температуре раствора 20°C (1) и 50°C (2); $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h=1 \cdot 10^{-3}$ м.

Специфическую особенность ВАХ электромембранных систем – наличие области вторичного подъема тока связывают с появлением в растворе дополнительных переносчиков тока – ионов H^+ и OH^- вследствие гетеролитической реакции диссоциации молекул воды и с появлением на межфазной границе нестабильного электроконвективного перемешивания, возникающего в результате воздействия электрического поля

на пространственный электрический заряд в приповерхностном обедненном слое раствора.

Сравнительный анализ параметров вольтамперных кривых мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия (табл. 5.1) выявил, что характеристики ВАХ определяются температурой раствора.

Таблица 5.1. Характеристики ВАХ мембраны МК-40 при различных температурах раствора 0.01 М хлорида натрия.

Температура, °С	i_{lim} , мА/см ²	$\Delta\phi'_{plat}$, В	R_2 , Ом·см ²	R_3 , Ом·см ²
20	1.29	2.25	5050	290
50	2.25	3.90	1980	180

С ростом температуры установлено увеличение предельной диффузионной плотности тока и длины плато ВАХ, но значительное падение сопротивления мембранной системы в области плато предельного диффузионного тока (R_2) и третьего участка ВАХ.

Зависимость предельного диффузионного тока от температуры.

Температурная зависимость предельного тока на ионообменных мембранах исследована сравнительно мало, к тому же эти сведения противоречивы. Некоторые авторы нашли, что предельный ток практически не меняется с температурой [212], результаты исследований других свидетельствуют о значительном влиянии температуры на предельный ток, причем эта зависимость выражается прямой в координатах $\lg i_{lim} - 1/T$. В настоящей работе установлено, что предельный диффузионный ток i_{lim} мембраны МК-40 (табл. 5.1) линейно возрастает примерно в 1,3 раза при увеличении температуры от 20°С до 40°С, т.е. температурный коэффициент

$$k = \frac{1}{i_{lim}^{20^\circ C}} \cdot \frac{i_{lim}^{40^\circ C} - i_{lim}^{20^\circ C}}{40^\circ C - 20^\circ C} \cdot 100\% = 2\%. \text{ Эксперименты, проведенные М.В. Певницкой и}$$

А.Г. Белобаба [4, 5] выявили, что в разбавленных растворах при изменении

температуры на 1°С предельный диффузионный ток увеличивается на 2-3%. По данным В.А. Шапошника [9, с.143; 10] влияние температуры на предельный ток возрастает с увеличением концентрации раствора. Поэтому с ростом концентрации раствора температурная интенсификация электролиза становится более действенной, чем гидродинамическая [6].

При температуре выше 40°С температурный коэффициент возрастал до 3%. В широком диапазоне температур экспериментальная зависимость предельной диффузионной плотности тока (рис. 5.2) подтверждает, что экспоненциальная кривая, рассчитанная по (1.4), как и в работе [10] более точно соответствует экспериментальным данным, чем линейная.

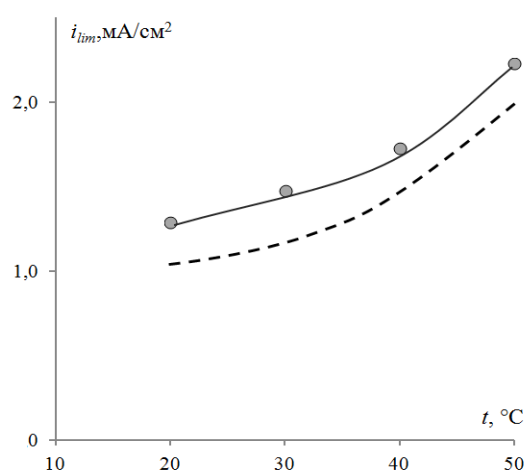


Рис. 5.2. Температурная зависимость предельной диффузионной плотности тока катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия. Пунктирная линия – расчет по (1.4).

Влияние температуры на предельную диффузионную плотность тока оценивали также с помощью энергии активации предельного состояния. Полученные зависимости i_{lim} от температуры в виде $\ln i_{lim} - f(1/T)$ позволили из наклона прямой определить значение энергии активации предельного состояния катионообменной мембраны МК-40, составившее 15 ± 2 кДж/моль.

Полученные данные свидетельствуют о том, что наступление предельного состояния на мембране контролируется диффузией в растворе. Однако следует отметить, что при измерениях i_{lim} энергия активации

обусловлена рядом процессов, сопровождающих прохождение тока через систему мембрана-раствор. Основными переносчиками тока являются противоионы, движущиеся со своими сольватными оболочками; какое-то количество электричества приходится на долю коионов, влияющих на подвижность противоионов. Параллельно с этими процессами осуществляется электроосмотический перенос воды. Следует отметить еще тот факт, что $i \geq i_{\text{lim}}$ через катионообменную мембрану переносятся H^+ -ионы, образующиеся при диссоциации воды, которые для некоторых мембран могут переносить значительное количество электричества. Известно, что с разбавлением раствора при $i \geq i_{\text{lim}}$ доля тока, переносимого H^+ -ионами, резко возрастает [213], электроосмотический перенос растворителя также растет с разбавлением раствора и нейтрализацией активных групп в мембране. Величина, характеризующаяся как "энергия активации" переноса через мембрану, будет зависеть от всех вышеперечисленных факторов. Доля, вносимая каждым процессом в значение E_a , будет определяться как природой мембран, так и природой и концентрацией раствора.

Результаты по определению энергии активации предельного состояния согласуются с экспериментальными данными Н.Я. Пивоварова и др. [214, 215], определивших на основании зависимостей предельных токов от температуры с учетом неоднородности поверхности мембран энергию активации предельного состояния на катионообменной мембране МК-40 в растворах хлороводородной кислоты и хлорида натрия – 18 ± 3 и 19 ± 3 кДж/моль, соответственно.

Влияние температуры на характеристики ВАХ. Согласно представлениям, описанным в работах Rubinstein I. [216, 217], Wessling M. [218], Moon S.H. [219], Письменской Н.Д. [176], Васильевой В.И. и др. [220], длина плато $\Delta\varphi_{\text{plat}}$ ВАХ характеризует способность электромембранной системы к развитию электроконвекции и интерпретируется как область перехода от диффузионного механизма транспорта ионов к электроконвективному. Сокращение длины плато свидетельствует о том,

что нестабильный режим электроконвекции (режим Рубинштейна-Зальцмана), сопровождаемый появлением нестационарных вихрей, начинается при меньшем значении скачка потенциала. Возрастание наклона плато по отношению к оси потенциалов, соответствующее уменьшению сопротивления мембранной системы R_2 , отвечает более интенсивному протеканию электроконвекции в стабильном режиме, аналогичному режиму Духина-Мищук [221].

Основной причиной уменьшения сопротивления электромембранной системы в области плато предельного тока в диапазоне температур от 20°C до 50°C является увеличение электропроводности раствора и мембраны. В соответствии с температурным коэффициентом электропроводности растворов электролитов электропроводность раствора хлорида натрия в диапазоне концентраций $(2-5) \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ увеличивается на 2-3% на 1°C, а электропроводность мембран – до 10% на 1°C [7]. Таким образом, повышение температуры раствора, окружающего ионообменную мембрану, приводит к снижению электрического сопротивления всей системы, по крайней мере, на 2.0-2.5% на 1°C [7, 24].

Следует отметить, что увеличение температуры раствора заметно увеличивает область токов (потенциалов), где регистрируется электроконвекция в стабильном режиме (рис. 5.1). Уменьшение вязкости раствора электролита, вызванное повышением температуры, ослабляет силу трения воды на границе с гидрофобной поверхностью мембраны МК-40 и усиливает электроосмотическое проскальзывание раствора (электроосмос второго рода).

Однако, вместе с тем, увеличение температуры приводит к увеличению длины плато предельного диффузионного тока ВАХ и, соответственно, степени поляризации электромембранной системы i_2/i_{lim} , при которой наступает нестабильный режим электроконвекции (рис. 5.4б). Энергия активации нестабильного режима электроконвекции, определенная из зависимости $\ln i_2 - f(1/T)$, составила 23 ± 3 кДж/моль.

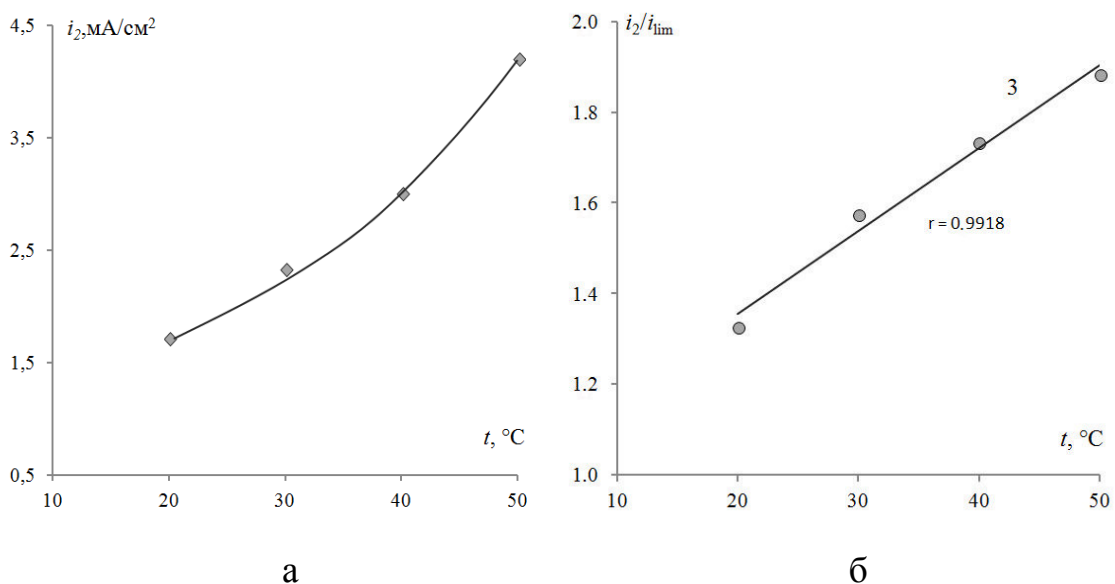


Рис. 5.3. Температурные зависимости тока (а) и степени поляризации электромембранной системы (б) возникновения нестабильного режима электроконвекции для мембраны МК-40 в растворе NaCl. r – коэффициент корреляции.

Одной из причин негативного влияния роста температуры на развитие нестабильного режима электроконвекции в растворе на границе с мембраной МК-40 является увеличение константы диссоциации воды с увеличением температуры. В интервале температур от 20°C до 50°C константа диссоциации воды увеличивается в 20 раз [222].

Таким образом, установлено влияние температуры раствора на параметры вольтамперных характеристик и развитие электроконвективной нестабильности у поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40. Увеличение температуры приводит к росту длины плато ВАХ и, соответственно, переходу от диффузионного транспорта ионов к нестабильному электроконвективному при большей степени поляризации электромембранной системы.

5.2. Электроконвективная неустойчивость в растворе на границе с гетерогенными ионообменными мембранами после термообработки при интенсивных токовых режимах

Температурное воздействие приводит к значительному изменению формы и параметров ВАХ мембраны МК-40 с низкой каталитической активностью фиксированных сульфогрупп (рис. 5.4).

Рост величины i_{lim} в этом случае можно объяснить одновременным действием нескольких факторов, главным среди которых является возрастание влагосодержания вследствие увеличения доли межгелевого раствора в фазе мембраны f_2 . На поверхности образцов, подвергшихся термохимическому воздействию, выявлено увеличение общей пористости в 2-3 раза, а в объеме мембран максимальное увеличение доли макропор составило 40%.

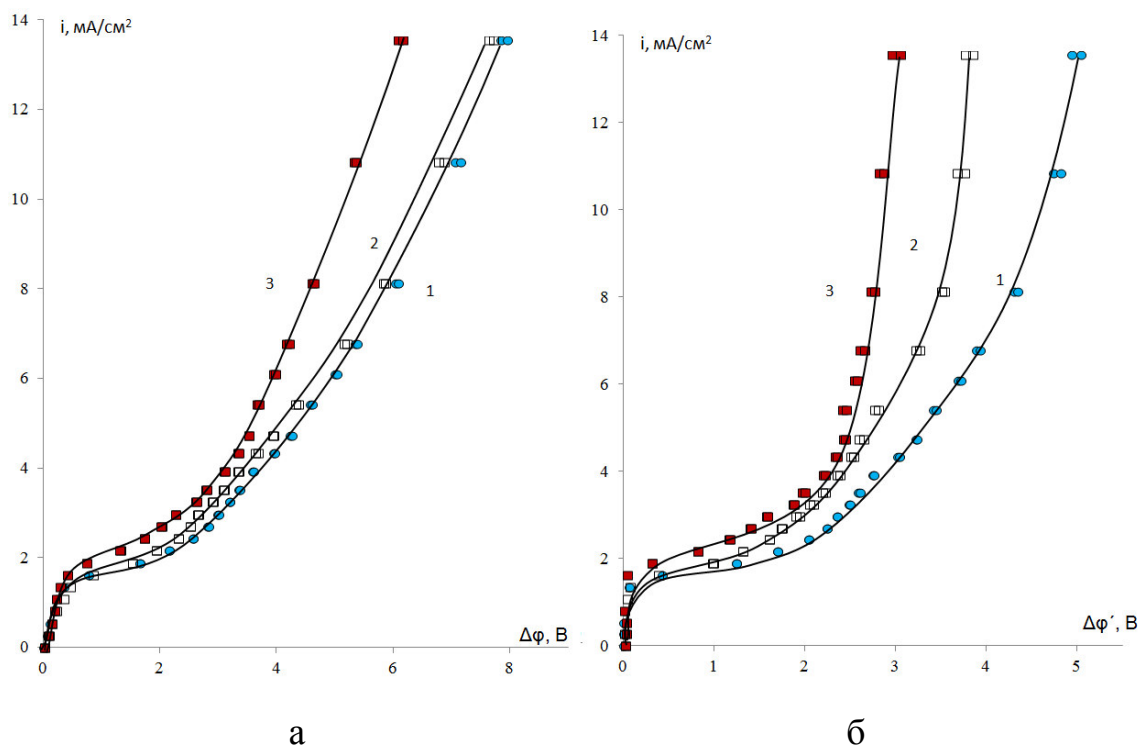


Рис. 5.4. ВАХ катионообменной мембраны МК-40 в растворе хлорида натрия: $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h=2 \cdot 10^{-3}$ м. Образцы мембраны: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 60° (2) и 100°С (3) в течение 50ч. Величина приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ (б) рассчитана по формуле (2.26).

Установлено увеличение предельной диффузионной плотности тока, уменьшение потенциала φ_2 и тока i_2 наступления сверхпредельного состояния, длины плато предельного тока, значительное падение сопротивления мембранной системы в области плато (R_2) и третьего участка (R_3) ВАХ (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Характеристики ВАХ и структурные параметры мембраны МК-40 после термообработки.

Образцы мембран	i_{lim} , мА/см ²	i_2 , мА/см ²	$\Delta\varphi_{plat}$, В	R_1 , Ом·см ²	R_2 , Ом·см ²	R_3 , Ом·см ²	S_c , %	f_2
кондиционированный	1,47	2,10	2,05	214	3286	682	14,8	0,09
после термообработки в воде при 60°C	1,50	2,28	1,88	286	2143	636	17,0	0,22
после термообработки в воде при 100°C	1,70	2,95	2,25	231	1857	375	20,8	0,28
после термообработки в растворе H ₂ SO ₄ при 100°C	1,73	2,58	2,00	250	2429	615	25,5	0,42

Вследствие этого рост обратной диффузии электролита из секции концентрирования может вызвать возрастание предельной плотности тока в соответствии с уравнением 5.1 [126], отражающим роль диффузии через мембрану, что открывает путь для учета влияния диффузионных свойств мембран на массообменные характеристики в условиях поляризации

$$i_{lim} = \frac{DC_0F}{(t - \bar{t})\delta} + \frac{P^*FC_0}{l(t - \bar{t})}, \quad (5.1)$$

где C_0 – концентрация электролита; D – коэффициент диффузии электролита в растворе; t и \bar{t} – число переноса ионов в растворе и в фазе мембраны соответственно; δ – толщина диффузионного слоя; P^* – диффузионная проницаемость мембраны; l – толщина мембраны.

Структурные изменения после термохимического воздействия мембраны со стабильными фиксированными группами являются причиной усиления электроконвективного перемешивания раствора на межфазной границе. Визуализация интерференционной картины в растворе на

межфазных границах позволила установить место локализации и определить характерный размер области электроконвективной неустойчивости, возникающей при токах, превышающих предельную диффузионную величину (рис. 5.5-5.8).

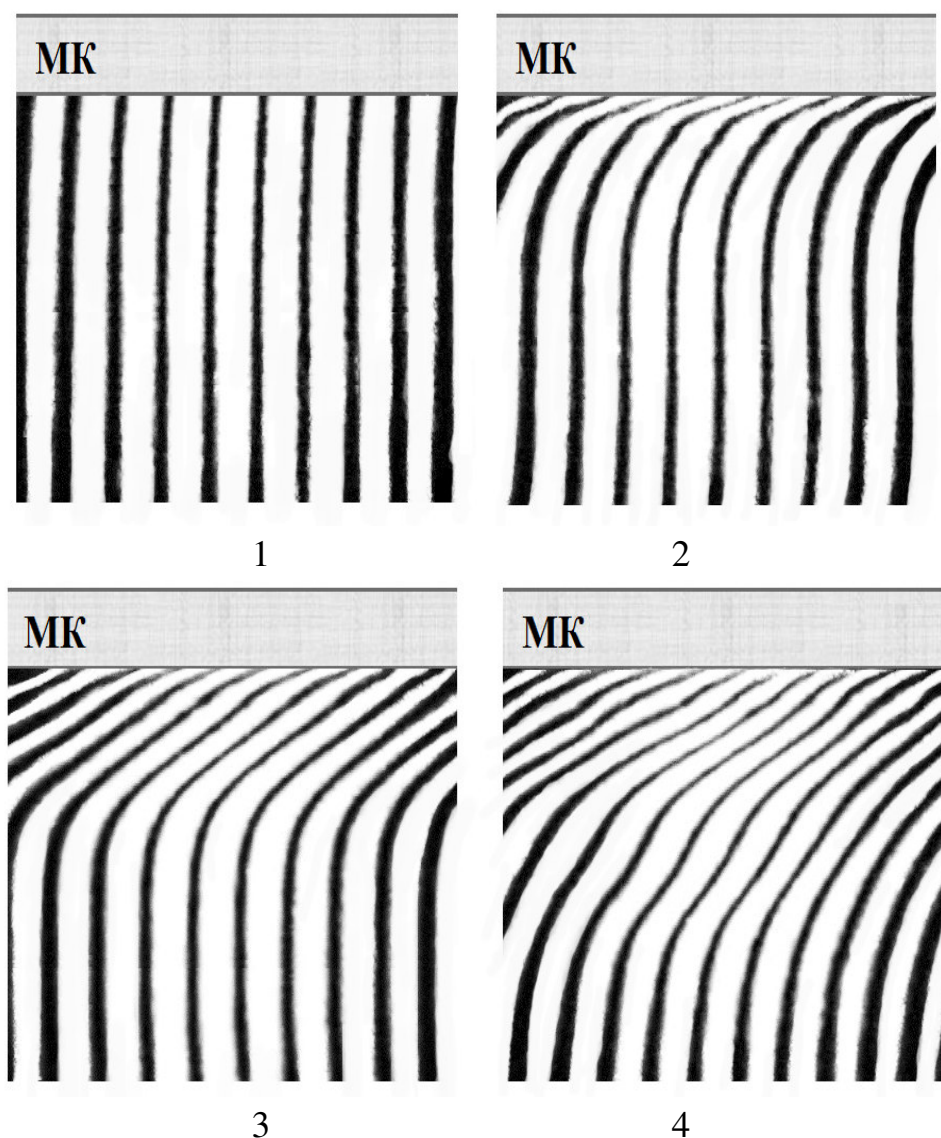


Рис. 5.5. Интерферограммы в растворе на границе с кондиционированной мембраной МК-40 при устойчивой стратификации системы и кратности превышения предельной диффузионной плотности тока i/i_{lim} : 0 (1), 1,0 (2), 3,0 (3), 5,0 (4); $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re = 2,6$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y = 2,6 \cdot 10^{-2}$ м ($0,64L$).

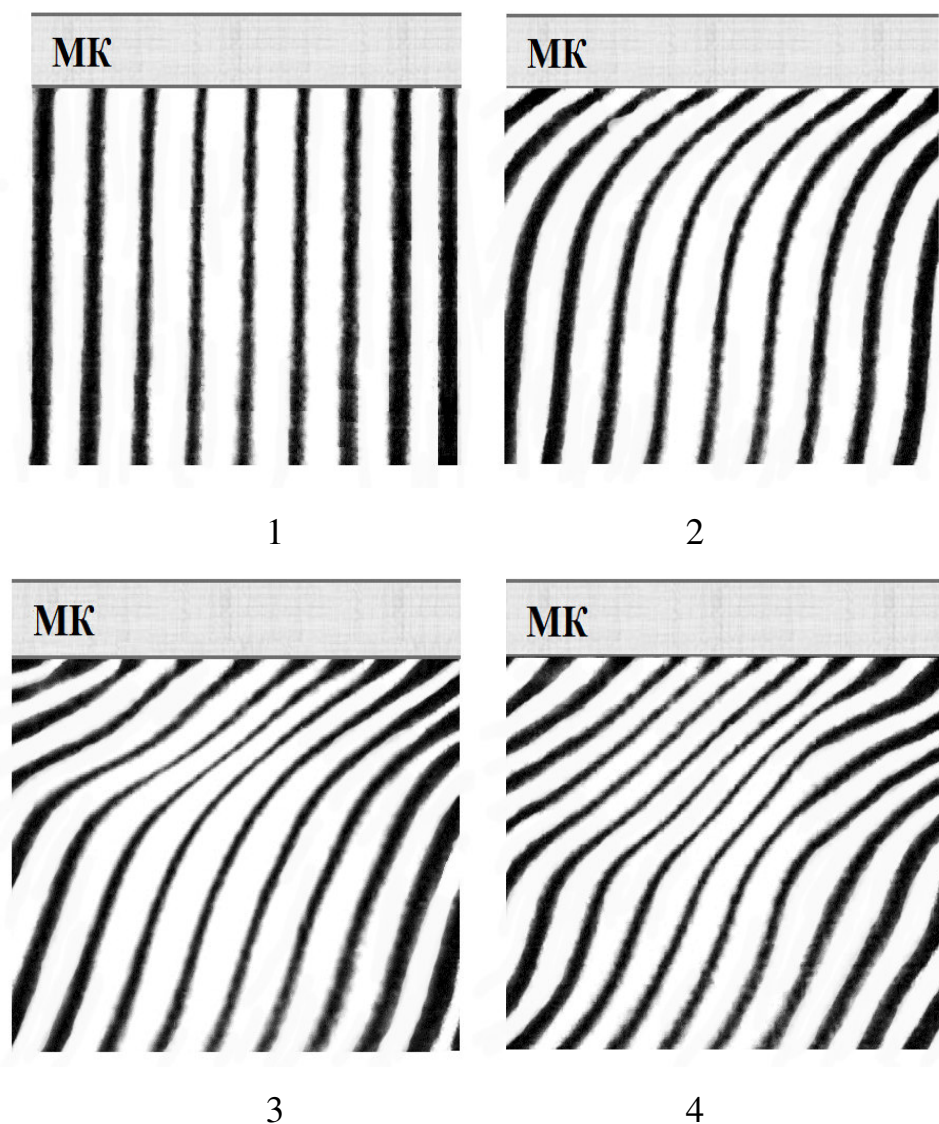


Рис. 5.6. Интерферограммы в растворе на границе с мембраной МК-40 после термообработки в воде при 100°C при устойчивой стратификации системы и кратности превышения предельной диффузионной плотности тока i/i_{lim} : 0 (1), 1,0 (2), 3,0 (3), 5,0 (4); $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re = 2,6$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y = 2,6 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L).

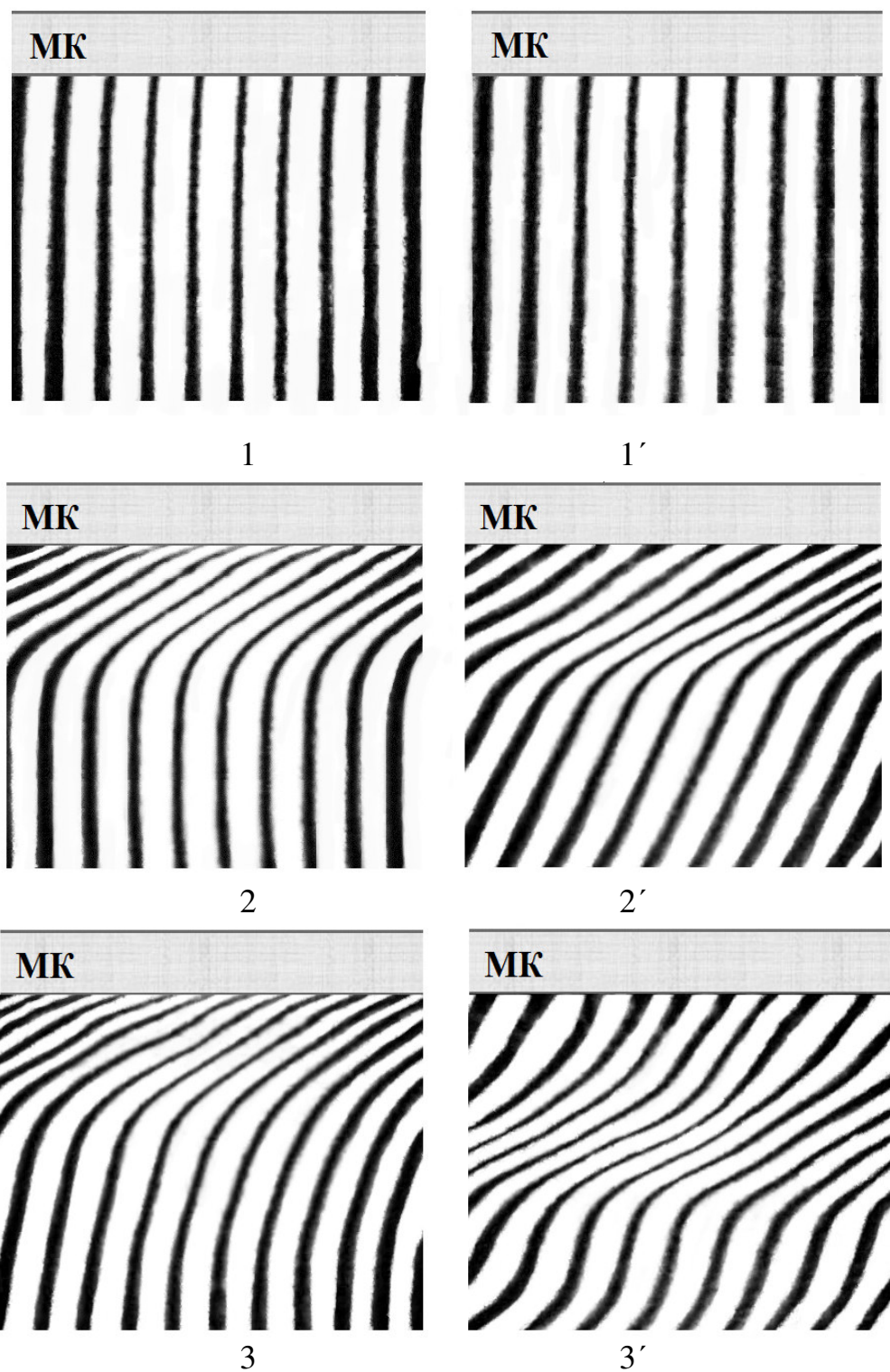


Рис. 5.7. Интерферограммы в растворе на границе с мембраной МК-40 после кондиционирования (1-3) и термообработки (1'-3') в воде при 100°С при устойчивой стратификации системы и скачке потенциала: 0В (1, 1'), 3,9В (2, 2'), 5,3В (3, 3'); $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V = 1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с ($Re = 2,6$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3}$ м, $y = 2,6 \cdot 10^{-2}$ м (0,64L).

Видеоизображение интерферограмм демонстрирует возникновение колебательного процесса при превышении предельной диффузионной плотности тока. Представленные на рис. 5.8 интерференционные картины соответствуют разным моментам времени процесса при приведенном скачке потенциала $\Delta\varphi' = 2,8\text{В}$. Динамика изменения интерференционных полос свидетельствовала о возникновении перегибов с образованием зоны обратного течения и существенном размытии концентрационного поля.

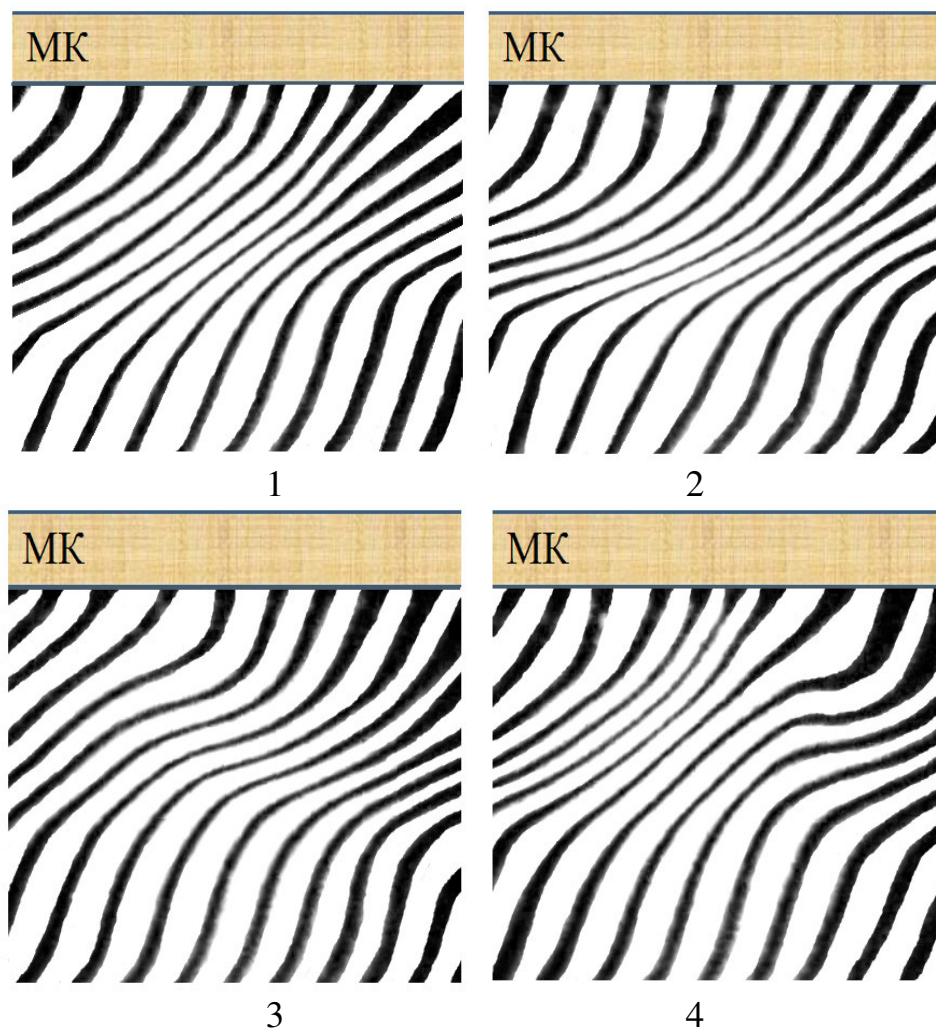


Рис. 5.8. Изменение во времени интерферограмм в растворе на границе с мембраной МК-40 после термообработки в воде при 100°C при устойчивой стратификации системы и приведенном скачке потенциала $\Delta\varphi' = 2,8\text{В}$; $C_0(\text{NaCl}) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($Re = 2,6$), $h = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ($0,64L$). Время процесса, с: 0 (1); 10 (2); 30 (3); 40 (4).

Возникновение конвективной неустойчивости для образцов мембраны МК-40 после термообработки зарегистрировано при меньших потенциалах/

токах, чем у кондиционированного образца. Сравнение размеров области конвективной неустойчивости для образцов мембраны МК-40 после термической обработки в воде при разной температуре в течение 50ч показало, что максимальный размер характерен для мембраны после кипячения (рис. 5.9а).

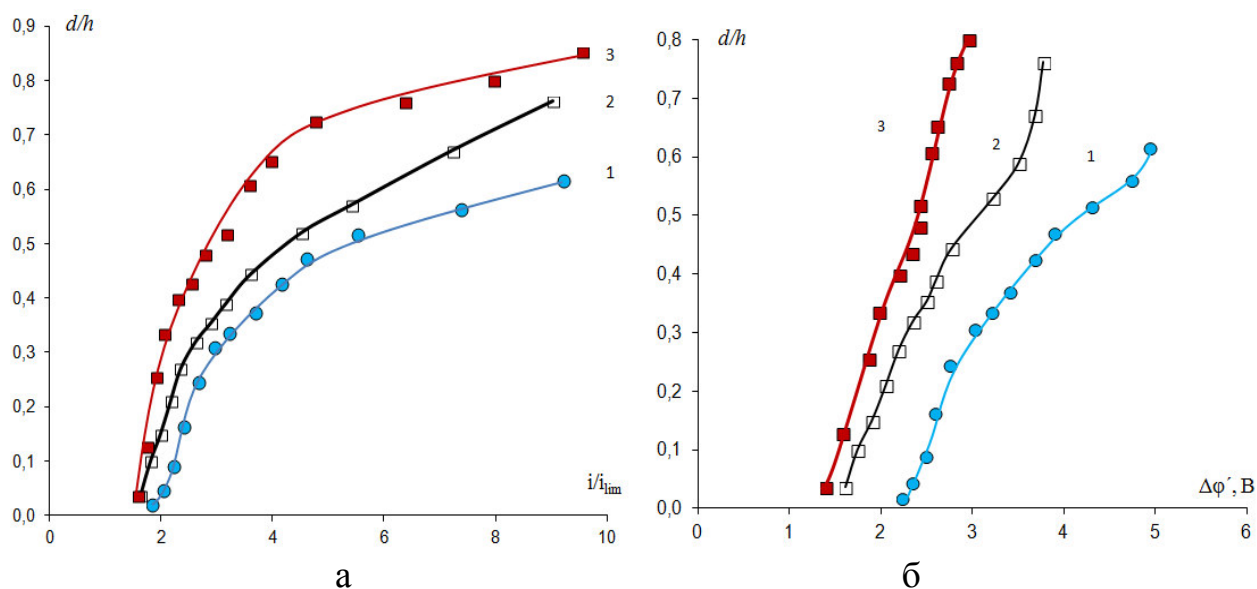


Рис. 5.9. Зависимость размеров области конвективной неустойчивости от степени поляризации (а) и приведенного скачка потенциала (б) в растворе на границе с мембраной МК-40: $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h=2 \cdot 10^{-3}$ м, $u=2,6 \cdot 10^{-2}$. Образцы мембраны: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 60°C (2) и 100°C (3) в течение 50ч.

Факт более интенсивного развития электроконвекции на межфазной границе с мембраной МК-40, подвергшейся кипячению в воде, по сравнению с мембраной после кондиционирования подтверждает меньший разогрев раствора на межфазной границе (рис. 5.10а) и меньшее закисление раствора, вытекающего из смежной секции (рис. 5.10б).

Структурные изменения в фазе мембраны после термохимического воздействия являются причиной интенсификации массопереноса противоионов вследствие усиления электроконвективного перемешивания раствора на межфазной границе. Установлено, что потоки ионов натрия через мембрану МК-40 после термохимического воздействия больше потоков Na^+ через кондиционированную мембрану (рис. 5.11).

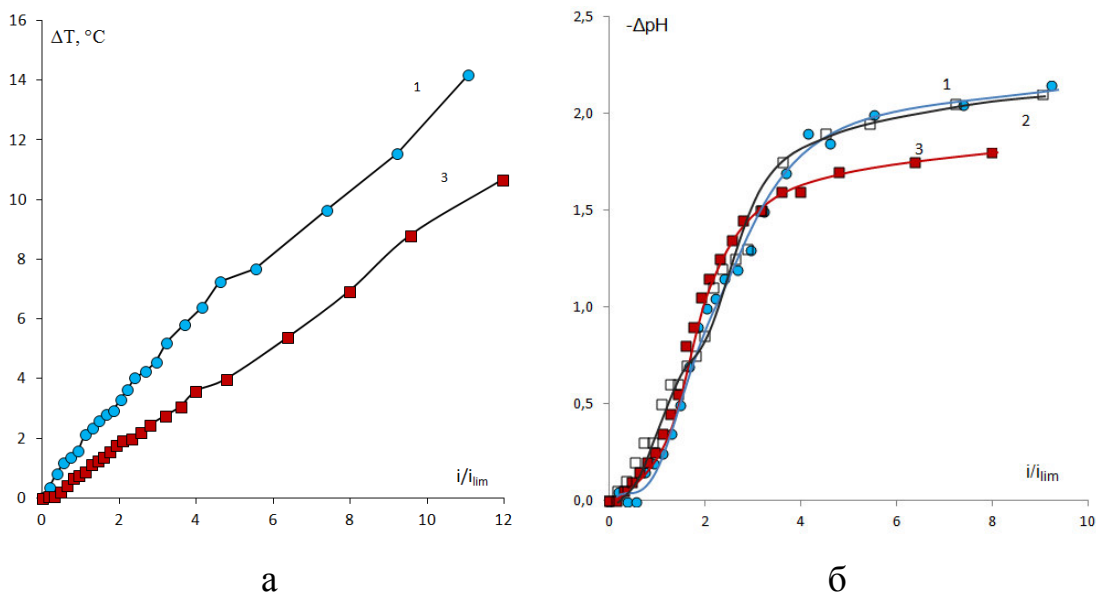


Рис. 5.10. Изменение локальной температуры в растворе на границе с мембраной (а) и разность рН раствора на выходе и входе в смежную с исследуемой секции концентрирования (б): $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Образцы мембраны: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 60°C (2) и 100°C (3).

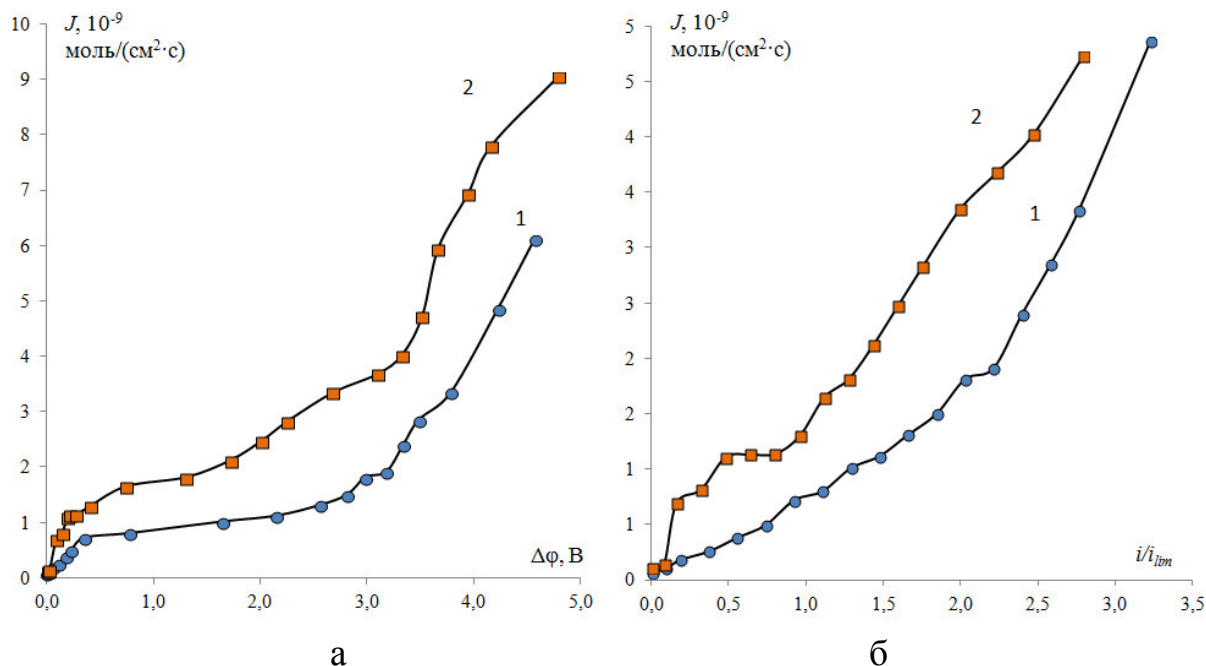


Рис. 5.11. Зависимость потоков ионов натрия через катионообменную мембрану МК-40 при электродиализе раствора хлорида натрия от скачка потенциала (а) и степени поляризации (б): $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Образцы мембран: после кондиционирования (1), после термообработки в воде при 100°C в течение 50 ч (2).

Увеличение доли межгелевой фазы, заполненной равновесным раствором, а также доли проводящей поверхности приводит к росту размеров области конвективной нестабильности на межфазной границе (рис. 5.12).

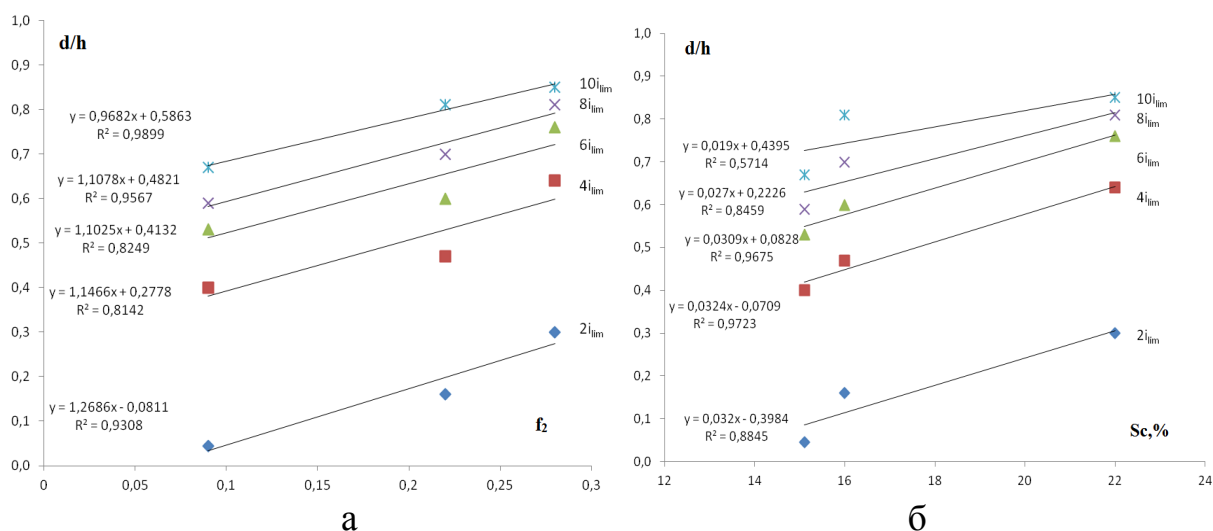


Рис. 5.12. Зависимость размеров области конвективной нестабильности в растворе на границе с мембраной МК-40 от параметра f_2 (а) и доли проводящей поверхности S_c (б): $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2}$ М, $V=1,3 \cdot 10^{-3}$ м/с, $h=2 \cdot 10^{-3}$ м, $y=2,6 \cdot 10^{-2}$ м.

Согласно представлениям, изложенным в работах [223-226], вихрь формируется на границе раздела непроводящей и проводящей зон (рис. 5.13). Размер вихря пропорционален величине проводящей поверхности. Увеличение доли проводящей фазы на поверхности приводит к росту электроконвективных вихрей в растворе на границе с мембраной после температурного воздействия (рис. 5.13б).

С целью изучения влияния морфологии поверхности анионообменных мембран и трансформации сильноосновных функциональных групп в результате их термообработки на развитие электроконвекции на межфазной границе были изучены вольтамперные характеристики, оценены величины толщин области конвективной нестабильности и рН раствора в смежной с исследуемой секции концентрирования.

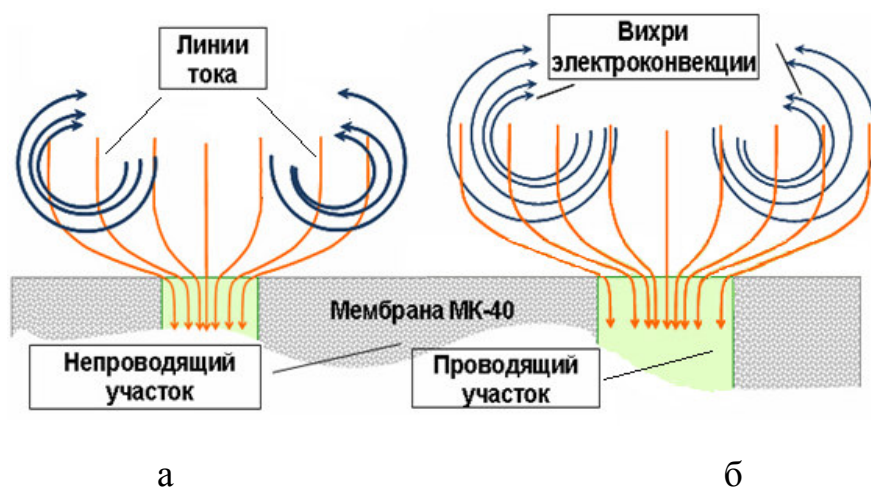


Рис. 5.13. Распределение линий тока вблизи гетерогенной поверхности мембраны МК-40 до (а) и после температурного воздействия (б). Адаптировано из [227].

Сравнительный анализ характеристик вольтамперных кривых сильноосновных анионообменных мембран (рис. 5.14) показывает, что длина плато предельного тока и электрическое сопротивление участков ВАХ определяются каталитической активностью фиксированных групп поверхности мембран по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды и долей проводящей поверхности. Среди исследуемых анионообменных мембран длина участка плато мембраны МА-41 достаточно большая, а наклон его мал, что свидетельствует о значительных диффузионных ограничениях росту массопереноса на этом участке (рис. 5.14). Минимальными величинами длины плато и соответствующего ему электрического сопротивления R_2 , а также потенциала наступления сверхпредельного состояния характеризуются модифицированная мембрана со слабым каталитическим эффектом – МА-41М.

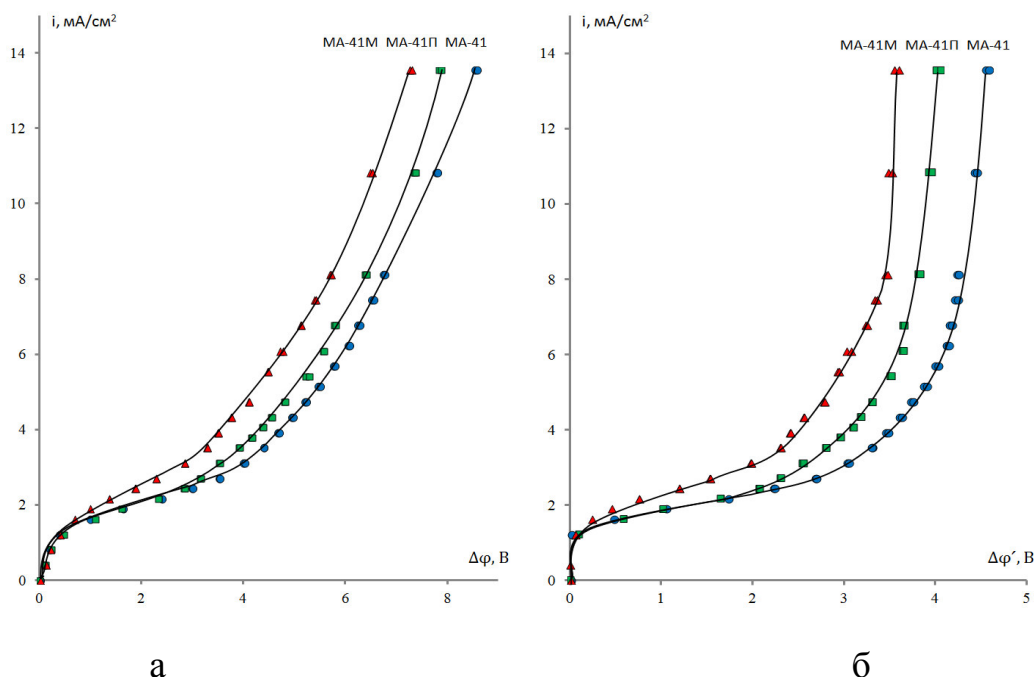
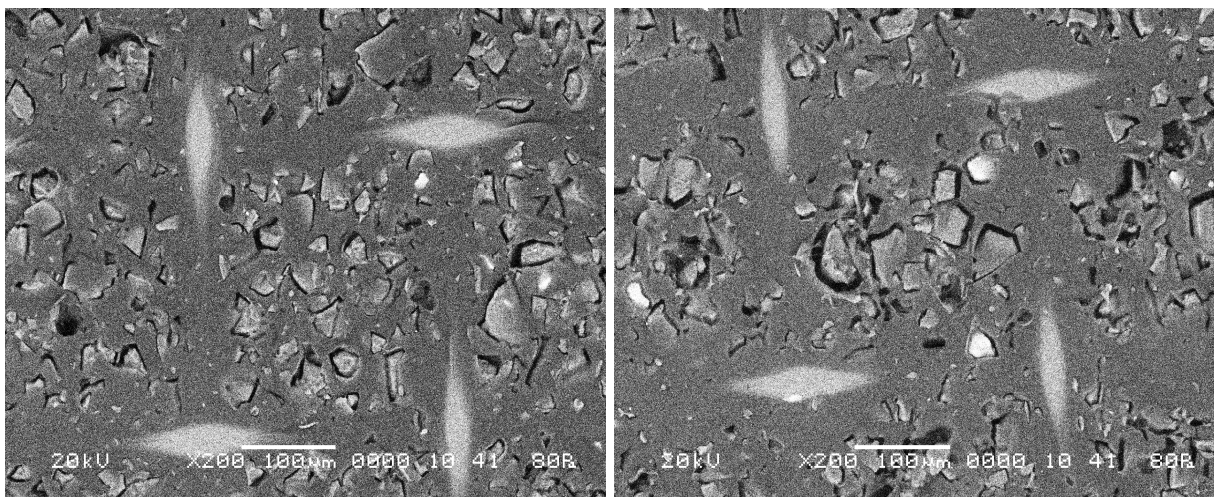


Рис. 5.14. Вольтамперные характеристики анионообменных мембран при устойчивой стратификации системы в гравитационном поле; $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{м/с}$, $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{м}$, $y=2,6 \cdot 10^{-2} \text{м}$. Величина приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ (б) определена по формуле (2.28).

Из анализа электронных микрофотографий (рис. 5.15) установлено, что доля проводящей поверхности сильноосновной мембраны МА-41П на основе слабосшитого анионообменника в 1,7 раза больше, чем у образца мембраны МА-41 на основе сильноосшитого ионообменника (табл. 5.3).

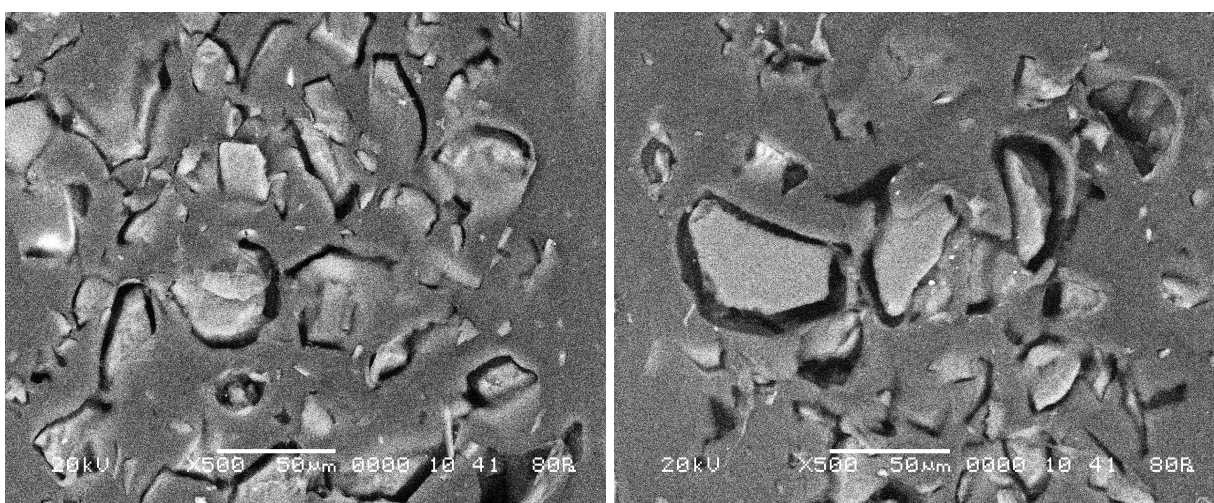
Таблица 5.3. Доля проводящей поверхности S_c , полная обменная емкость Q и обменная емкость по группам слабой основности $Q_{\text{НОГ}}$ сильноосновных анионообменных мембран. Образцы мембран: 1 – после кондиционирования, 2 – после нагревания в воде при 100°C в течение 50ч.

Мембрана	$S_c, \%$		$Q, \text{ммоль}/\Gamma_{\text{наб. мемб.}}$		$Q_{\text{НОГ}}, \text{ммоль}/\Gamma_{\text{наб. мемб.}}$	
	1	2	1	2	1	2
МА-41	14,8	20,8	1,180	0,720	0,204	0,289
МА-41П	27,6	29,9	0,980	0,753	0,101	0,130
МА-41М	15,0	17,2	1,063	0,880	0,153	0,175



1

2



3

4

Рис. 5.15. РЭМ-изображения поверхности анионообменной мембраны МА-41П в набухшем состоянии после кондиционирования (1, 3) и нагрева в воде при 100°С в течение 50 ч (2, 4). Кратность увеличения: 200 (1, 2), 500 (3, 4).

Радиус участков выхода ионообменных зёрен на поверхность имеет значительный размах варьирования: для сильноосновных анионообменных мембран он составляет 1-14 мкм (МА-41) и 1-21 мкм (МА-41П). После нагрева в воде при 100°С в течение 50 ч доля макропор и ионообменных участков на поверхности мембраны МА-41П увеличивается на 17% и 4% соответственно, а средневзвешенный радиус пор и ионообменников – на 25% и 18% соответственно.

Возникновение конвективной неустойчивости в растворе на границе с мембраной МА-41П зарегистрировано при токе $1,7i_{lim}$, а у мембраны МА-41 – при токах, превышающих значение i_{lim} в 2,5 раз (рис. 5.16).

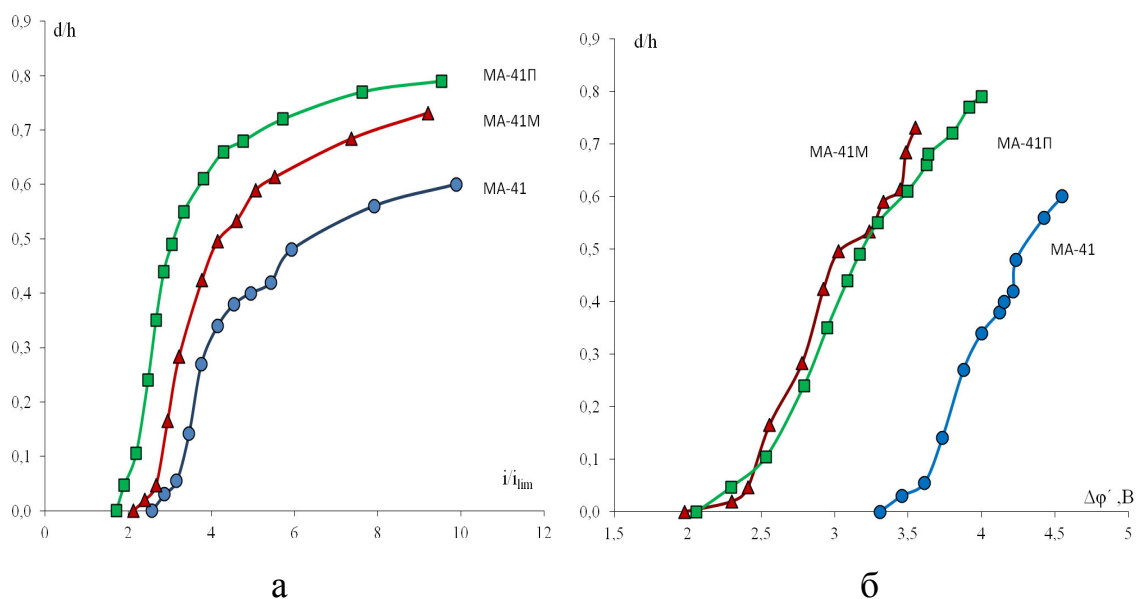


Рис. 5.16. Зависимость размеров области конвективной неустойчивости в растворе на границе с сильноосновной анионообменной мембраной от степени поляризации (а) и приведенного скачка потенциала (б); $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{м/с}$, $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{м}$, $y=2,6 \cdot 10^{-2} \text{м}$.

Замена нестабильных четвертичных аммониевых оснований в поверхностном слое мембраны МА-41 на четвертичные амины, бидентатно связанные с матрицей мембраны, обеспечивает низкую скорость диссоциации на ее поверхности так, что наступление конвективного перемешивания на границе с мембраной МА-41М происходит при $2,1i_{lim}$.

Письменская Н.Д. и соавт. [115] предполагают, что отличие в поведении исследуемых анионообменных мембран с разной долей проводящей поверхности, но с одинаковой природой ионогенных групп обусловлены различным распределением линий тока вблизи межфазной границы. Возле мембраны МА-41П с большей долей проводящей поверхности линии тока распределены равномернее, и большая их часть направлена перпендикулярно поверхности. У проводящих участков мембраны МА-41 с меньшей долей проводящей поверхности 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. При наложении постоянного тока скачок потенциала на мембране с меньшей долей проводящей поверхности растет быстрее со временем и достигает более высоких стационарных значений, чем на мембране с более высокой долей проводящей поверхности. Снижение концентрационной поляризации на поверхности мембраны МА-41П должно уменьшить напряжённость электрического поля, а ее ослабление – привести к снижению скорости генерации H^+ , OH^- ионов.

Подтверждением уменьшения генерации H^+ и OH^- ионов у поверхности мембраны МА-41П являются результаты определения разности рН раствора на выходе и входе в секции смежной с исследуемой в секцию концентрирования (рис. 5.17), что согласуется с результатами независимых исследований, приведенных в работе [120], установивших подавленную функцию диссоциации воды для мембраны МА-41П.

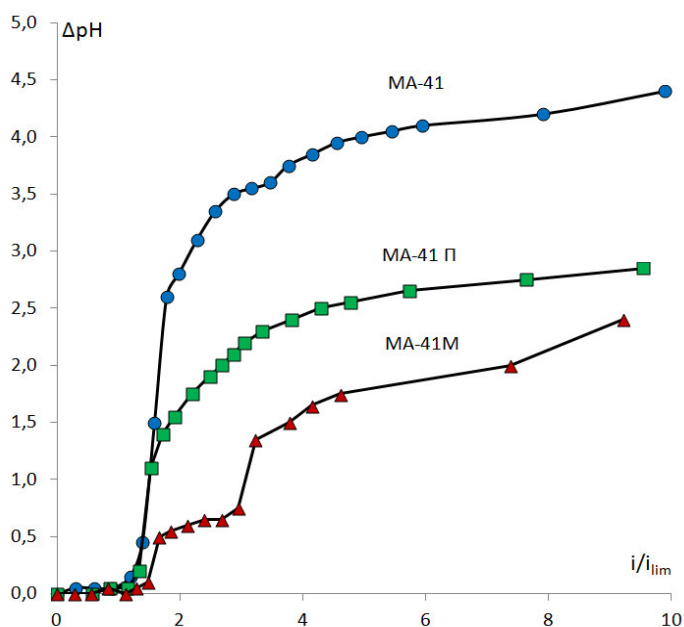


Рис. 5.17. Разность рН раствора на выходе и входе смежной с исследуемой в секцию концентрирования; $C_0(NaCl)=2,0 \cdot 10^{-2} M$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} m/c$, $h=2,0 \cdot 10^{-3} m$.

Причиной большего защелачивания раствора в секции концентрирования, смежной с анионообменной мембраной МА-41 с меньшей долей проводящей поверхности по сравнению с МА-41П, является более интенсивная генерация H^+ и OH^- ионов у поверхности мембраны МА-41 и перенос гидроксидных ионов через нее в данную секцию. Высокая локальная концентрация продуктов диссоциации воды у поверхности мембран может препятствовать развитию электроконвекции по механизму осмоса второго рода вследствие вытеснения этими ионами противоионов соли из области пространственного заряда [167].

В ряду каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды [228], каталитическая активность групп триметилбензиламмония меньше, чем вторичных и третичных аминов, образованных в результате реакции деградации при термообработке сильноосновных анионообменных мембран в воде (см. пункт 3.1). Результаты по определению полной обменной емкости и обменной емкости по слабо- и сильноосновным группам исследуемых анионообменных мембран после температурного воздействия свидетельствуют об уменьшении количества фиксированных групп на 17-39% и росте количества вторичных и третичных групп на 7-40% (табл. 3.3). Несмотря на существенный рост (40%) доли проводящей поверхности мембраны МА-41 после термообработки результаты определения рН раствора в секции концентрирования, смежной с исследуемой, показали сравнимое с ростом щелочности в секции с кондиционированной мембраной увеличение рН (рис. 5.18). Появление слабоосновных групп у слабосшитой мембраны МА-41П после температурного воздействия, сопровождаемое ростом доли проводящей поверхности на 8%, привели к значительному усилению генерации H^+ и OH^- ионов на межфазной границе: при 2В рН раствора в смежной с мембраной секции концентрирования после термообработки в 2,5 раза больше, чем до воздействия.

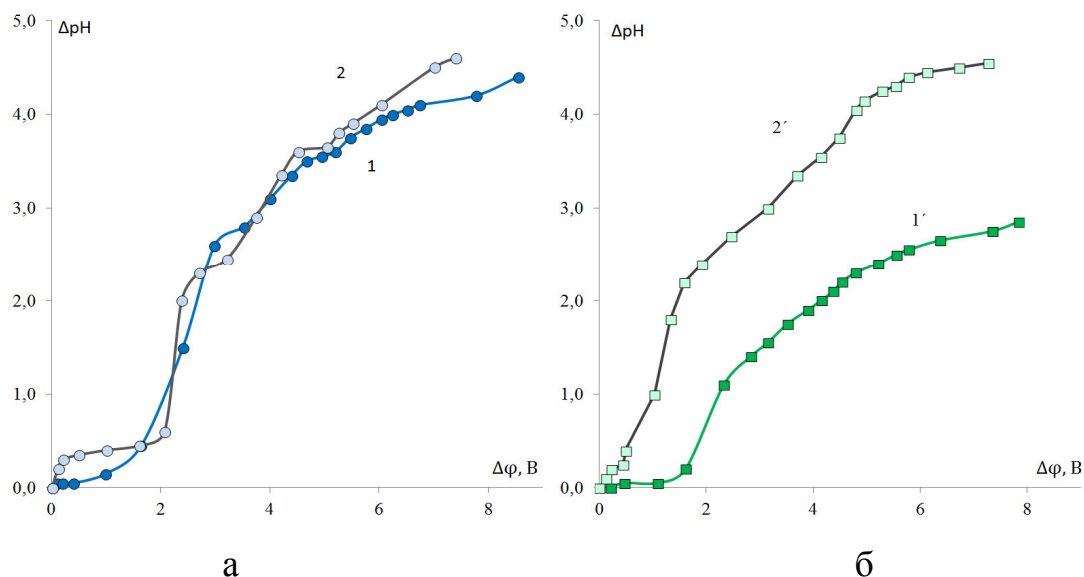


Рис. 5.18. Разность pH раствора на выходе и входе в смежную с исследуемой секции концентрирования; $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Образцы мембран МА-41(а) и МА-41П (б): после кондиционирования (1, 1'), после термического воздействия в воде при 100°C в течение 50ч (2, 2').

Экспериментальные результаты измерения толщины области конвективной неустойчивости, характеризующей степень развития электроконвекции в электромембранной системе, подтверждают факт менее развитого конвективного перемешивания раствора с увеличением содержания в анионообменных мембранах МА-41 и МА-41П после температурного воздействия каталитически активных по отношению к реакции диссоциации воды ионогенных групп (рис. 5.19, 5.20). При четырехкратном превышении предельной плотности тока толщина области конвективной неустойчивости уменьшается в 1,6 раза для мембраны МА-41П после нагревания в воде при 100°C , чем для кондиционированного образца.

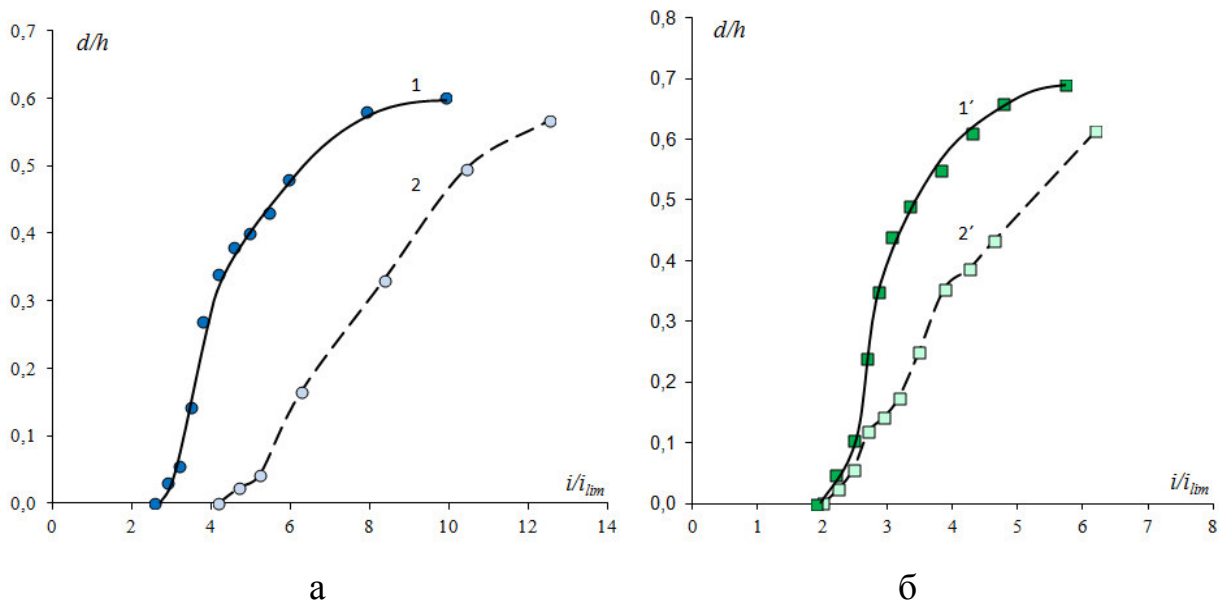


Рис. 5.19. Зависимость размеров области конвективной неустойчивости в растворе на границе с мембранами МА-41 (а) и МА-41П (б) от степени поляризации; $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Образцы мембран: после кондиционирования (1, 1'), после термического воздействия в воде при 100°C в течение 50ч (2, 2').

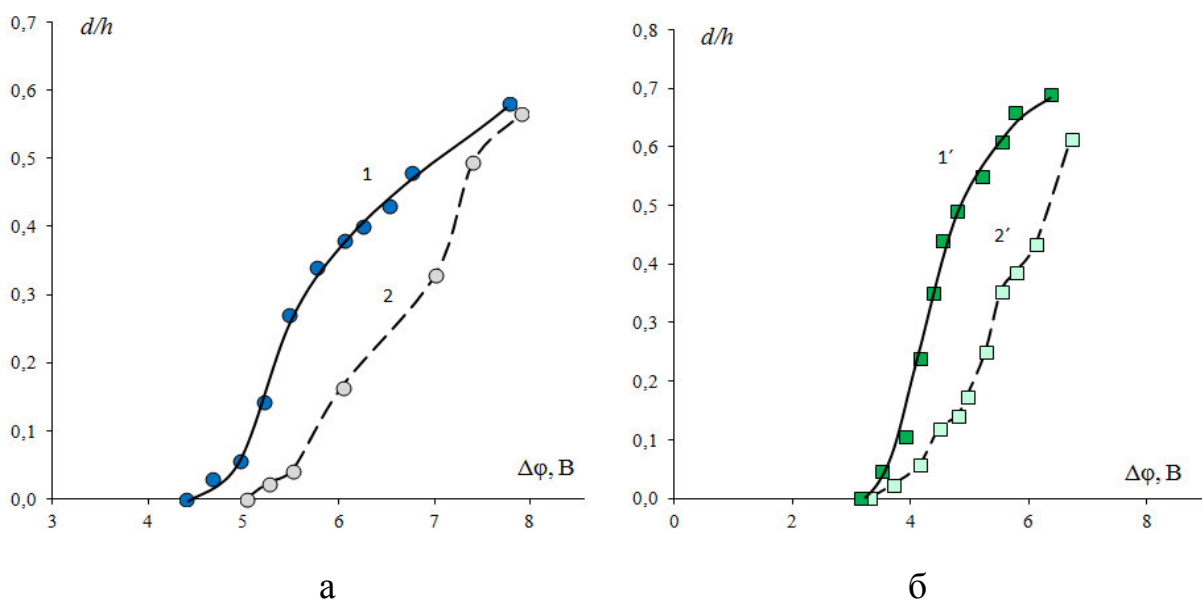


Рис. 5.20. Зависимость размеров области конвективной неустойчивости в растворе на границе с мембранами МА-41 (а) и МА-41П (б) от скачка потенциала; $C_0(\text{NaCl})=2,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $V=1,3 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Образцы мембран: после кондиционирования (1, 1'), после термического воздействия в воде при 100°C в течение 50ч (2, 2').

Появление на межфазной границе мембрана-раствор дополнительных переносчиков тока H^+ и OH^- ионов снижает электрическое сопротивление системы, что проявляется в уменьшении сопротивления третьего участка ВАХ (табл. 5.4). Однако в то же время уменьшается плотность пространственного заряда и интенсивность электроконвекции, облегчающей доставку ионов к поверхности мембраны, что подтверждается результатами измерения толщины области конвективного перемешивания.

Таблица 5.4. Характеристики ВАХ анионообменных мембран в растворе 0.02 М хлорида натрия.

Мембрана	после кондиционирования				после термообработки в воде при 100°C (50ч)			
	i_{lim} , мА/см ²	$\Delta\phi_{plat}$, В	R_2 , Ом·см ²	R_3 , Ом·см ²	i_{lim} , мА/см ²	$\Delta\phi_{plat}$, В	R_2 , Ом·см ²	R_3 , Ом·см ²
МА-41	1,37	4,63	2105	350	1,30	3,92	1818	400
МА-41П	1,42	3,96	2173	342	1,75	3,66	1454	454
МА-41М	1,47	3,04	1514	370	1,05	4,15	750	357

Таким образом, выявлено, что структурные изменения в фазе мембраны МК-40 с низкой каталитической активностью фиксированных групп после термохимического воздействия являются причиной уменьшения потенциалов, соответствующих наступления сверхпредельного состояния, и росту размеров области конвективной неустойчивости. В процессе термообработки сильноосновных анионообменных мембран, несмотря на рост доли проводящей поверхности, трансформация четвертичных аминогрупп в каталитически активные третичные аминогруппы приводит к падению толщины области конвективной неустойчивости в результате усиления генерации H^+ и OH^- ионов в ходе гетеролитической диссоциации воды.

ВЫВОДЫ

1. Изменения физико-химических и транспортных характеристик гетерогенных ионообменных мембран в результате длительного воздействия повышенных температур вызваны изменениями их микроструктуры вследствие частичной деструкции ионопроводящих и инертных (полиэтилен, капрон) полимеров. Наиболее существенным структурным эффектом является увеличение макропористости и доли проводящей фазы на поверхности мембран. Выявленные изменения микроструктуры объясняют причины увеличения электропроводности и влагосодержания мембран на фоне частичной потери ими обменной емкости.

2. Сравнительным анализом комплекса физико-химических, транспортных и структурных свойств сильноосновных мембран после термохимического модифицирования установлено, что понижение полной обменной емкости и относительный вклад реакции дегградации в потери емкости по сильноосновным группам падают с уменьшением степени сшивки полимерной матрицы и увеличением влагоемкости мембран. Усиление связи фиксированных групп с матрицей ионообменника мембраны МА-41 путем поверхностного модифицирования позволяет значительно понизить как потери емкости по сильноосновным группам, так и долю образования слабоосновных аминогрупп в условиях длительного температурного воздействия.

3. На основании расчетов в рамках расширенной трехпроводной модели проводимости транспортно-структурных параметров мембран до и после термохимической обработки установлено, что преобразование структуры транспортных каналов приводит к перераспределению долей электрического тока, в результате которого уменьшение вклада гелевых участков переноса сопровождается значительным ростом доли тока, переносимого только по раствору. Информация о реорганизации путей прохождения тока согласуется с данными независимых исследований

диффузионной проницаемости и морфологии поверхности и среза мембран методом растровой электронной микроскопии.

4. Изменения структуры (морфологии и шероховатости) и химического состава поверхности мембран после температурного воздействия определяют условия возникновения и характерные размеры области электроконвективной неустойчивости, возникающей на границе мембрана – раствор при интенсивных токовых режимах. Установлено уменьшение токов/потенциалов возникновения и рост толщины области электроконвективной неустойчивости с увеличением микрорельефа и доли проводящей поверхности гетерогенных ионообменных мембран разных типов, а также с уменьшением образования каталитически активных в реакции диссоциации молекул воды фиксированных слабоосновных аминогрупп при термодеструкции сильноосновных анионообменных мембран.

5. Результаты изучения электрохимической активности мембран при длительной эксплуатации в процессе обессоливания природных вод выявили увеличение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, снижение значений потенциометрических чисел переноса и изменение модельных параметров проводимости, сопоставимые в некоторых случаях с термообработкой мембран в воде при 100 °С. При образовании минеральных осадков, локализованных не только на поверхности, но и в объеме мембран, объемная доля электронейтрального раствора в их структуре практически не изменяется по сравнению кондиционированными образцами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котова Д.Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев. – Москва: Наука, 2002. – 156 с.
2. Kusavsky A.M. Heat regime of ion-exchange membranes' performance / A.M. Kusavsky, V.P. Shulika // *Desalination*. – 1983. – V.46. – P. 203-210.
3. Гребень В.П. Влияние внутреннего тепловыделения на вольт-амперную характеристику биполярной мембраны / В.П. Гребень, Н.Я. Коварский // *Журнал физической химии*. – 1978. – Т. 52, № 9. – С. 2304-2307.
4. Певницкая М.В. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов / М.В. Певницкая // *Электрохимия*. – 1992. – Т.28, № 11. – С.1708-1715.
5. Певницкая М.В. Электромембранные процессы в замкнутых системах переработки промывных вод гальванических производств / М.В. Певницкая, А.Г. Белобаба, К.А. Матасова // *Химия и технология воды*. – 1992. – Т.14, № 5. – С.604-610.
6. Optimization of electro dialysis process at elevated temperatures / V.U. Smagin [et al.] // *Desalination*. – 1983. – Vol.46. – P.253-262.
7. Смагин В.Н. Влияние температуры на электропроводность ионообменных мембран МА-40 и МК-40 / В.Н. Смагин // *Ионоселективные полимерные мембраны и их применение в технологии : тез. докл. Всесоюз. конф. Батуми, 15-17 апреля 1980. – Черкассы, 1980. – С.27-28.*
8. Шапошник В.А. Внутренние источники теплоты при электродиализе / В.А. Шапошник, А.К. Решетникова, В.В. Ключников // *Электрохимия*. – 1985. – Т.21, № 12. – С.1683-1685.
9. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа / В.А. Шапошник. – Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1989. – 175 с.
10. Шапошник В.А. Температурная зависимость предельной плотности тока на ионитовой мембране / В.А. Шапошник, Р.И. Золотарева // *Электрохимия*. – 1979. – Т.15, №10. – С. 1545-1546.
11. Шапошник В.А. Внутренние источники теплоты при электродиализе /

- В.А. Шапошник, А.К. Решетникова, В.В. Ключников // Электрохимия. – 1985. – Т.21, № 12. – С.1683-1685.
12. Гнусин Н.П. Тепловые процессы при электродиализе / Н.П. Гнусин, В.А. Шапошник, Н.В. Шельдешов // Журнал прикладной химии. – 1975. - №12. – С. 2641-2643.
13. Поляков В.П. Исследование диффузионного слоя в высокотемпературной электрохимии методом голографической интерферометрии / В.П. Поляков, Л.А. Исаева, В.С. Анохина // Доклады АН СССР. – 1976. – Т.227, №2. – С.397-399.
14. Исследование процессов переноса в электрохимии расплавленных солей методом голографической интерферометрии с увеличением голограмм / Л.А. Исаева [и др.] // Электрохимия. – 1978. – Т.14, № 10. – С.1089-1092.
15. Температурная зависимость толщины диффузионного пограничного слоя при электролизе расплавленных солей / Л.А. Исаева [и др.] // Электрохимия. – 1980. – Т.16, №11. – С.1705-1709.
16. Диффузионный слой у жидкого и твердого металлических электродов в расплавленных солях / Л.А. Исаева [и др.] // Электрохимия. – 1982. – Т.18, № 12. – С.1697-1699.
17. Коробов В.Б. Взаимосвязанный теплообмен в многоступенчатых электромембранных устройствах для разделения жидких систем / В.Б. Коробов, В.И. Коновалов // Инженерно-физический завод. – 1993. –Т. 65, №3. – С. 356-373.
18. Манкевич В.Н. Диффузионный поток на вращающийся электрод в существенно неизотермических условиях / В.Н. Манкевич // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, Вып. 8. – С. 971-975.
19. Electrodialysis treatment of refinery wastewater / M. De Barros Machado, V. M. J. Santiago // Electrodialysis and Water Reuse. Novel Approaches. - Springer Berlin Heidelberg, 2014 – P. 86 DOI 10.1007/978-3-642-40249-4.

20. Алексеева Н.В. Массо-, тепло- и электроперенос при электродиализном разделении гальваностокков в запредельном режиме: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 / Н.В Алексеева. – Тамбов, 2002. – 243 с.
21. Давыдов А. Д. Методы интенсификации некоторых электрохимических процессов / А.Д. Давыдов, Г.Р. Энгельгард // Электрохимия. 1988. – Т. 24, № 1. – С. 3-17.
22. Урусов К.Х. Исследование зависимости электропроводности ионитовых мембран МК-40 и МА-40 от температуры / К.Х. Урусов, Н.А. Федотов, В.И. Астафьева // Ионообменные мембраны в электродиализе. - Ленинград, 1970. - С.75-78.
23. Bejerano T. Further developments in the high temperature electro dialysis / T. Bejerano, Ch. Forgacs, J. Rabinowitz // Desalination. – 1967. – Vol.3. – P. 129-134.
24. Смагин В.Н. Обработка воды методом электродиализа / В.Н. Смагин. – Москва : Стройиздат, 1986. – 172 с.
25. Kneifel K. Properties and long-term behavior of ion exchange membranes / K. Kneifel, K. Hati'enbach // Desalination. – 1980. – Vol. 34. – P. 77-95.
26. Recent developments in electro dialysis at elevated temperatures / W.A. McRae [et al.] // Desalination– 1968. – Vol. 4, Iss. 2. – P. 236-247.
27. Electro-electro dialysis of hydriodic acid in the presence of iodine at elevated temperature / K. Onuki [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2001. –Vol. 192. – P. 193–199.
28. Шеретова Г.М. Определение чисел переноса в мембранных парах при электродиализе разбавленных растворов хлорида кальция / Г.М. Шеретова, С.П. Давиденко, Н.П. Березина. – Краснодар, 1988. – Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 774-хп88.
29. Числа переноса коионов через ионообменные мембраны в смешанных системах / Н.В. Шельдешов [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 4. – С. 892-895.

30. Wodzki R. Permselectivity of vion excheng membranes from sorption data and its relation to nonuliformity of membranes / R. Wodzki, A. Narebska, J. Ceynowa // Die Angewantde Makromolekular Chemie. Basel. – 1982. – Vol. 106, No 1885. – P. 23-25.
31. Гребенюк В.Д. Осмотическая и диффузионная проницаемость гомогенных ионообменных мембран / В.Д. Гребенюк, Т.Д. Гудрит. – 1987. – Т. 49. № 2. – С. 336-339.
32. Комплексная переработка минерализованных вод / Под ред. А.Т. Пилипенко. – Киев: Наукова думка, 1984. – 283 с.
33. Leitz F.B. High temperature electro dialysis / F.B. Leitz, M.A. Accomazzo, W.A. Mcrae // Desalination. 1974. – Vol. 14. – P. 33-41.
34. Нефедова Г.З. Состояние и перспективы развития исследований в области ионообменных мембран / Г.З. Нефедова // Ионоселективные мембраны и электромембранные процессы: сб. науч. тр. – Москва, 1986. – 111 с.
35. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы / И. Дьярмати. – М.: Мир. 1974. – 303 с.
36. Григорчук О.В. Температурное поле в электромембранной системе при естественной конвекции / О.В. Григорчук, Е.Н. Коржов, В.А. Шапошник // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, №12. – С.1676-1679.
37. Шапошник В.А. Концентрационные и температурные поля в растворах при электродиализе с биполярными и монополярными ионообменными мембранами / В.А. Шапошник, А.В. Малыгин, В.И. Васильева // Электрохимия. – 1997. – Т. 33, № 4. – С. 439-443.
38. Шапошник В.А. Интерферометрическое исследование концентрационной поляризации ионообменных мембран при электродиализе / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, Е.В. Решетникова // Электрохимия. – 2000. – Т. 36, № 7. – С. 872-877.
39. Васильева В.И. Концентрационные поля и явления переноса в электромембранных системах : диссертация . д-ра хим. наук : 02.00.05 / В.И.

Васильева ; Воронеж. гос. ун-т; науч. консультант В.А. Шапошник .—
Защищена 03.07.08 .— Воронеж, 2008 .— 475 с.

40. Shaposhnik V.A. The interferometric investigations of electromembrane processes / V.A. Shaposhnik, V. I. Vasil'eva, O.V. Grigorchuk // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – P. 74-82.

41. Химическая энциклопедия / Под ред. Н.С. Зефирова. – Т. 4. – Москва: Научное издательство "Большая российская энциклопедия", 1995. – 641 с.

42. Коршак В.В. Термостойкие полимеры / В.В. Коршак. – Москва: Наука, 1969. – 381 с.

43. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. - Москва: Изд-во иностранной литературы, 1962. - 492 с.

44. Ионообменные материалы, их синтез и свойства / Е.И. Казанцев [и др.]. – Свердловск: УПИ, 1969. – 149 с.

45. Зубакова Л.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. - Москва: Химия, 1978. – 184 с.

46. Тулупов П.Е. Стойкость ионообменных материалов / П.Е. Тулупов. - Москва: Химия, 1984. – 232 с.

47. Полянский Н.Г. Термическая устойчивость катионообменных смол / Н.Г. Полянский, П.Е. Тулупов // *Успехи химии*. – 1971. – Т. 11, Вып. 12. – С. 2250-2279.

48. Полянский Н.Г. Сравнительное изучение термической устойчивости сульфокатионитов при их нагревании в воде / Н.Г. Полянский // *Журнал прикладной химии*. – 1959. – Т. 32, № 4. – С. 735-742.

49. Изучение термохимической устойчивости ионитов / М.А. Потапова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 1969. – Т. 42, № 1. – С. 113-115.

50. Тулупов П.Е. Термическая устойчивость анионообменных смол / П.Е. Тулупов, Н.Г. Полянский // *Успехи химии*. – Т. 42, Вып.9. – С. 1650-1680.

51. Рогинская Б.С. Термическая и радиационная устойчивость анионита АВ-17 в воде / Б.С. Рогинская, А.И. Касперович, Н.В. Бычков // *Синтез и свойства ионообменных материалов*. - Москва: Наука, 1968. – С. 140-145.

- 52.Петрова Н.И. Термостойкость анионитов / Н.И. Петрова, М.А. Потапова // Журнал прикладной химии. – 1969. – Т. 42, №1. – С. 120-125.
- 53.Бутенко Т.Ю. Термическая устойчивость анионита АВ-17 в солевых формах / Т.Ю. Бутенко, П.Е. Тулупов // Теория и практика сорбционных процессов. – Вып.15. – Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1982. – С. 46-53.
- 54.Гнусин Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк. - Киев: Наукова думка, 1972. - 178 с.
- 55.Урусов К.Х.. Исследование стойкости ионитовых мембран в агрессивных средах / К.Х. Урусов, А.Б. Пашков // Ионообменные мембраны в электродиализе. - Ленинград, 1970. – С. 48-58.
- 56.Исследование химической и термической устойчивости катионитов в растворах некоторых окислителей / Е.И. Казанцев [и др.] // Синтез и свойства ионообменных материалов. – Москва, 1968. – С. 102-108.
- 57.Полянский Н.Г. О некоторых возможных химических и структурных изменениях водородных форм сульфокатионов КУ-1 и КУ-2 при их использовании в качестве катализатора / Н.Г. Полянский // Труды I Межвузовского совещания по катализу "Катализ в высшей школе". – Вып. 1, часть 2. – Москва, 1962. – С. 242-246.
- 58.Dammak L. Ageing of ion-exchange membranes in oxidant solutions / L. Dammak, Ch. Larchet, D. Grande // Separation and purification technology. – 2009. – Vol. 69. – P. 43-47.
- 59.Полянский Н.Г. О термической устойчивости сильноокислых сульфокатионитов / Н.Г. Полянский // Химия и химическая технология. – 1958. – №1. – С. 164-169.
- 60.Базикова Г.Д. Изучение химической стойкости мембран гетерогенного типа / Г.Д. Базикова, З.В. Климова, К.М. Салдадзе // Химические активные полимеры. – Ленинград, 1969. – С. 200-205.
- 61.Исследование методом инфракрасной спектроскопии изменения химической структуры при термическом разложении анионита АВ-17 / Е.Д.

Киселева [и др.] // Журнал физической химии . – 1971. – Т. 45, №9. – С. 2302-2305.

62.Изучение структурных изменений в катионите КУ-2 в процессе нагревания / В.П. Мелешко [и др.]. - В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. - Вып. 13. - Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1980. – С. 39-45.

63.Курцхалия Ц.С. Термическая устойчивость сильноосновного анионита типа АВ-17 / Ц.С. Курцхалия, К.М. Салдадзе // Химические активные полимеры. – Ленинград, 1969. – С.208-211.

64.Селеменев В. Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит-вода-аминокислота : диссертация д-ра хим. наук : 02.00.04 / В.Ф. Селеменев ; Воронеж. гос. ун-т им. Ленинского комсомола. – Защищена 22.06.93 . – Воронеж, 1993. – 712 с.

65.Henry J.L. Thermal oxidation of polyethylene in aqueous environments / J.L. Henry, A. Garton // American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry. – 1989. – Vol. 30, No 1. – P. 183-184.

66.Amato L. Degradation studies of crosslinked polyethylene. II Aged in water / L. Amato, M. Gilbert, A. Caswell // Plastics, Rubber and Composites. – 2005. – Vol. 34, No 4. – P. 179-187.

67.Henry J.L. Oxidation of polyethylene in water and aqueous salts / Henry J.L., A. Garton // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1990. – Vol. 28, Issue 4. – P. 945-948.

68.Ageing of ion-exchange membranes in electro dialysis: A structural and physicochemical investigation / R. Ghalloussi [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 436. – P. 68-78.

69.Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on over limiting mass transfer / N.D. Pismenskaya [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – Vol. 116. – P. 2145–2161.

70.Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран / В.И.

Васильева [и др.] // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 8. – С.1114-1120.

71.Тютюнник В.М.Устойчивость солевых форм катионита КУ-2 с противоионами щелочных металлов к нагреванию на воздухе / В.М. Тютюнник // Известия вузов. – 1975. – Т. 18. – С. 1758-1761.

72.Тютюнник В.М. О влиянии степени поперечной связанности на устойчивость сульфополистирольного катионита КУ-2 к нагреванию на воздухе / В.М. Тютюнник //: Иониты и ионный обмен: сб. статей. – Ленинград, 1975. – С. 22-27.

73.Полянский Н.Г. Термическая устойчивость и каталитическая активность ионообменных смол: автореф. дис. ... докт. хим. наук : 073 – физическая химия / Н.Г. Полянский. – Ленинград, 1969. – 35 с.

74.Полянский Н.Г. Катализ ионитами / Н.Г. Полянский. – Москва: Химия, 1973. – 216 с.

75.Карпов О.Н. Термогравиметрическое исследование сульфокатионитов на основе стирола и дивинилбензола / О.Н. Карпов, П.Е. Тулупов, В.И. Волков // Журнал физической химии. – 1971. – Т. 55, №7. – С. 1759-1763.

76.Казанцев Е.И. Влияние некоторых окислителей на свойства сульфокатионита КУ-2 / Е.И. Казанцев, В.М. Виноградов // Известия вузов. – 1970. – Т. 13. – С. 54-59.

77.Полянский Н.Г. Изменения емкости гидроксильной формы сильноосновного ионита АВ-17 при нагревании в воде и водно-метаноловых растворах / Н.Г. Полянский, М.А. Шабуров // Журнал прикладной химии. – 1965. – Т. 38, №1. – С. 115-120.

78.Bauer B. Anion-exchange membranes with improved alkaline stability / B. Bauer, H. Strathmann, F. Effenberger // Desalination. – 1990. – Vol. 79. – P. 125-144.

79.Hwang U.-S. Changes in the electrochemical characteristics of a bipolar membrane immersed in high concentration of alkaline solutions / U.-S.Hwang, J.-H.Choi // Separation and Purification Technology. - 2006. - Vol. 48. - P. 16-23.

80. Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature / T. Sata [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – Vol. 112. – P. 161-170.
81. Harland C. E. *Ion Exchange: Theory and Practice* / C. E. Harland. – Royal Society of Chemistry, 1994. – 285 p.
82. Merle G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 377. – P. 1-35.
83. Рогинская Б.С. Термическая стойкость анионита АВ-17 в смешанном слое / Б.С. Рогинская, Н.В. Бычков, А.И. Касперович // *Ионный обмен и иониты*. – Ленинград, 1970. – С. 71-75.
84. Неницеску К.Д. *Органическая химия* / К.Д. Неницеску. – Т. 1. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 863 с.
85. Дженкинс Г. *Химия органических лекарственных препаратов* / Г. Дженкинс, У. Хартунг. – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 741 с.
86. Шабаров Ю.С. *Органическая химия. Ч.1. Нециклические соединения* / Ю.С. Шабаров. – М.: Химия, 1996. – 496 с.
87. Тулупов П.Е. О химических превращениях функциональных групп анионита АВ-17 в СI-форме при нагревании / П.Е. Тулупов, В.П. Гребень // *Ионный обмен и иониты*. – Ленинград, 1970. – С. 83-89.
88. Исследование термостойкости комплексных форм ионитов / Копылова В.Д. [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 1979. – Т.52, №3. – С. 533-537.
89. Berezina N.P. Effect of conditioning techniques of perfluorinated sulphocationic membranes on their hydrophylic and electrotransport properties / N.P. Berezina, S.V. Timofeev, N.A. Kononenko // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 209. – P.509-518.
90. Stability of composite anion exchange membranes with various functional groups and their performance for energy conversion / S. Maurya [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 443. – P. 28-35.

91. Угрянская В.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов / В.А. Угрянская [и др.]. – Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1989. – 208 с.
92. Surowiec J. Studies on the thermal stability of the perfluorinated cation-exchange membrane Nafion-417 / J. Surowiec, R. Bogoczec // J. Therm. Anal. – 1988. – Vol. 33, No4. – P. 1097–1102.
93. Iwai. Y. Thermal stability of ion-exchange Nafion N117CS membranes / Y. Iwai, T. Yamanishi. // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94. – P. 679.
94. Almeida S.H. Thermal behavior of Nafion membranes / S.H. Almeida, Y. Kawano // J. Therm. Anal. Calorim. – 1999. – Vol. 58, No 3. – P. 569–577.
95. Choi J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 265. – P. 93–100.
96. Chen Ch. The effect of humidity on the degradation of Nafion membrane / Ch. Chen, T. F. Fuller // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94, No 9. – P. 1436–1447.
97. Влияние топологии поверхности на электрохимические характеристики мембраны СМХ при интенсивных токовых режимах / Н.А. Мельник [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12, № 3. – С. 233-242.
98. Салдадзе Г.К. Пористая структура гетерогенных ионитовых мембран / Г.К. Салдадзе // Ионселективные мембраны и электромембранные процессы: сб. науч. тр. – Москва, 1986. – С. 18-24.
99. Березина Н.П. Диагностика ионообменных мембран после реального электролиза / Н.П. Березина, О.П. Ивина, Д.В. Рубинина. - Краснодар: Кубан.гос.ун-т, 1990. 11 с. – Деп. в ОНИИТЭХим г. Черкассы 20.02.90, №166-хп 90.

100. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1984. – V. 29, №2. – P. 151–158.
101. Шапошник В.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе / В.А. Шапошник, А.С. Кастючик, О.А. Козадерова // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1155-1159.
102. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах / В.И. Заболоцкий [и др.] // *Электрохимия*. - 2012. - Т. 48, № 6. - С. 721-731.
103. Харнед Г. Физическая химия растворов электролитов / Д. Харнед, Б. Оуэн. – М.: Издательство иностранной литературы, 1952. – 630 с.
104. Умнов В.В. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны / В.В. Умнов, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // *Электрохимия*. - 1999. - Т.35, № 8. - С.871-878.
105. Мельников С.С. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран / С.С. Мельников, В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т. 12, №12. – С. 143-148.
106. Шельдешов Н.В. Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране / Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, В.В. Ганыч // *Электрохимия*. – 1994. – Т.30, №12. – С.1458-1461.
107. Влияние структуры и природы монополярных слоев на электрохимические характеристики гетерогенных биполярных мембран / Шельдешов Н.В. [и др.] // *Электрохимия*. – 2002. – Т.38, № 8. – С. 991-995.
108. Сайт ООО Торговый дом "Щекиноазот" [Электронный ресурс] URL:<http://n-azot.ru/>

109. Многослойная композитная полимерная сильноосновная мембрана и способ ее получения: заявка на изобретение № 293133028 РФ / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Р.Х. Чермит. – 16.07.2013.
110. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки : каталог / Г. З. Нефедова, З. Г. Климова, Г. С. Сапожникова; под редакцией А. Б. Пашкова. – Москва : НИИТЭХим, 1977. – 31 с.
111. Физико-химические свойства ионообменных материалов / Н.П. Березина [и др.]. – Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 1999. – 82 с.
112. Чермит Р. Х. Стабильность сильноосновных анионообменных мембран в условиях высокоинтенсивного электродиализа : диссертация . канд. хим. наук : 02.00.05 / Р.Х. Чермит ; Воронеж. гос. ун-т ; науч. рук. В.И. Заболоцкий. — Защищена 05.12.13 .— Воронеж, 2013 .— 166 с.
113. Сайт АО МЕГА [Электронный ресурс] [URL:http://www.mega.cz](http://www.mega.cz)
114. Глазкова И.Н. Методы исследования физико-химических свойств ионитовых мембран / И.Н. Глазкова, Л.И. Глухова. – Москва: ЦНИИАтоминформ, 1981. – 96с.
115. Влияние модифицирования мембраны МА-41 на ее электрохимические характеристики / Е.В. Княгиничева [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 3. – С. 282-287.
116. Мембраны ионообменные. Метод определения содержания влаги. ГОСТ 17554-72-1972. – Введ. 1973-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1972. – 8 с.
117. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. ГОСТ 17552-72-1972. – Введ. 1973-02-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1972. – 10 с.
118. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов. ГОСТ 4919.1-77. – Введ. 1978-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1977. – 23 с.
119. Полянский Н.Г. Быстрые методы титриметрического определения емкости анионитов / Н.Г. Полянский, М.А. Шабуров // Журнал аналитической химии. – 1963. – Т. 18, № 3. – 304-309.

120. Патент № 124786, МПК (8) G01B11/26 (2006.01) G01N13/00 (2006.01). Устройство для измерения углов смачивания поверхностей / Небавская К.А., Небавский А.В., Никоненко В.В., Белова Е.И. (Краснодар, РФ); заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «КубГУ», RU; заявл. 20.09.2012.
121. Рост скорости массопереноса через мембраны СМХ в процессе ее старения при эксплуатации в интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1, № 3. – С. 201-212.
122. Шапошник В.А. Контактно-разностный метод измерения электропроводности мембран / В.А. Шапошник, Д.Е. Емельянов, И.В. Дробышева // Коллоидный журнал. – 1984. – Т. 46, № 4. – С. 820-822.
123. Badessa T.S. The dependence of electrical conductivity of ion-exchange membranes on the charge of counter ions / T.S. Badessa, V. A. Shaposhnik // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 2. – С. 129-133.
124. Электропроводность ионообменных мембран, измеренная на переменном и постоянном токах / Н.П. Гнусин [и др.] // Электрохимия. – 1985. – Т. 21, № 11. – С. 1525-1529.
125. Исаев Н.И. К методике определения электропроводности ионитовых мембран / Н.И. Исаев, В.А. Шапошник // Заводская лаборатория. – 1965. – Т. 31, № 10. – С. 1213-1215.
126. Заболоцкий В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – Москва: Наука, 1996. – 392 с.
127. Березина Н.П. Электрохимия мембранных систем: учеб. пособие / Н.П. Березина. - Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2009. – 137 с.
128. Гнусин Н.П. Электромембранные методы разделения и очистки растворов / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина. – Краснодар, - 1986. – 37 с.
129. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N.P. Berezina [et al.] // Adv. Colloid Interface Sci. – 2008. – V. 139, Iss. 1–2. – P. 3-28.

130. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – Москва: Химия, 1980. – 323 с.
131. Диффузия электролита через ионообменные мембраны / Н.П. Гнусин [и др.] // Журнал физической химии. – 1994. – Т.68. – С. 565-570.
132. Массоперенос в ионообменных мембранах / Н.П. Гнусин [и др.]. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 1997. – 120 с.
133. Заболоцкий В.И. Электромассоперенос через неоднородные ионообменные мембраны. Стационарная диффузия электролита / В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, А.А. Шудренко // Электрохимия. – 1989. - Т.25, №7. – С. 913-919.
134. Гоулдстейн Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1 / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др. – Москва: Мир, 1984. – 303 с.
135. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / Дж.Б. Рид. – Москва: Техносфера, 2008. – 232 с.
136. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях твердого сплава в результате воздействия сильноточными электронными пучками / В.В. Углов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. - №4. – С. 50-58.
137. Оценка поверхностной и объемной неоднородности гетерогенных ионообменных мембран по электронно-микроскопическим снимкам : свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ / Е.А. Сирота, В.И. Васильева, Э.М. Акберова ; ФГБОУ ВПО ВГУ .— № 2012617310 29.08.2012; зарегистр. 26.10.2012 .— 2 с.
138. Расчет пористости ионообменных материалов при обработке РЭМ-изображений : свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ / Е.А. Сирота, В.И. Васильева, Э.М. Акберова ; ФГБОУ ВПО ВГУ .— № 2012617311 29.08.2012; зарегистр. 26.10.2012 .— 2 с.
139. Письменная Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной

поляризации в электродиализе разбавленных растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.05 : защищена 26.10.04 / Н.Д. Письменская. – Краснодар, 2004. – 405с.

140. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina [et al.] // J. Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 285, I. 1. – P. 247–258.

141. Бугаков В.В. Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя / В.В. Бугаков, В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, Вып. 6. – С. 870–879.

142. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран / В.И. Васильева [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. – 2007. – № 2. – С. 7-16.

143. РЭМ-диагностика поверхности гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в набухшем состоянии после температурного воздействия / В. И. Васильева [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013. - № 9. – С. 27-34.

144. Разработка и экспериментальная апробация программного комплекса для определения доли ионопроводящей поверхности гетерогенных мембран по данным растровой электронной микроскопии / Е.А. Сирота [и др.] // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. – 2011. – №2. – С. 53-59.

145. Основные термины в области метрологии: Словарь-справочник / М.Ф. Юдин [и др.] - М.: Изд-во стандартов, 1989. – 113 с.

146. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий [и др.] // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 7. – С. 766-777.

147. Water electrotransport in membrane systems: Experimental and model description / N.P. Berezina [et al.] // J. Membr. Sci. – 1994. – V. 86. – P. 207-229.

- 148.Березина Н.П. Гидрофильные свойства гетерогенных ионитовых мембран / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, Ю.М. Вольфович // Электрохимия. – 1994. – Т.30, №3. – С.366-373.
- 149.Рыков С.А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур / С.А. Рыков; под ред.В.И. Ильина, А.Я. Шика. – Санкт-Петербург: Наука, 2001. – 53с.
- 150.Сканирующая зондовая микроскопия биополимеров / под ред. И.В. Яминского. – Москва: Научный мир, 1997. – 88 с.
- 151.Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. ГОСТ 2789-73. – Введ. 1973-04-23. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 6 с.
- 152.Трасатти С. Измерения истинной площади поверхности в электрохимии / С. Трасатти, О.А. Петрий // Электрохимия. -1993. -Т. 29, №4. – С. 557-575.
- 153.Иониты. Методика определения стойкости ионообменных мембран к действию химических сред. ГОСТ 10899-75. – Введ. 1977-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1978. – 3с.
- 154.Структурный анализ катионообменников: монография / Л.С. Нечаева [и др.]. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2012. – 164 с.
- 155.Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. - Москва: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 440 с.
- 156.Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.
- 157.Sadtler handbook of infrared spectra. [Электронный ресурс] URL: http://knowitall.informatics.bio-rad.com/handbook/ir/amine_salts/amine_salts.html
- 158.Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами ; пер. с англ. В. М. Акимова, Ю. А. Пентина, Э. Г. Тетерина ; под ред. Д. Н. Шигорина. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1957. – 444 с.
- 159.База данных IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH [Электронный ресурс] URL:<http://www.ansyco.de/IR-Spektren/>

160. Реактивы. Пламенно-фотометрический метод определения примесей натрия, калия, кальция и стронция. ГОСТ 26726-85. – Введ. 1987-01-01. – Москва: Изд-во стандартов, 1972. – 13 с.
161. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, Вып.3. – С. 359-379.
162. Хауф В. Оптические методы в теплопередаче / В. Хауф, У. Григуль. – Москва: Мир, 1972. – 210 с.
163. Hariharan P. Basics of interferometry / P. Hariharan. – New-York: Elsevier, 2007. – 227 p.
164. Шапошник В.А. Явление переноса в ионообменных процессах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – Москва: МФТИ, 2001. – 200 с.
165. Шаталов А.Я. Практикум по физической химии / А.Я. Шаталов, И.К. Маршаков. – Москва : Высш. шк., 1975. – 288с.
166. Maletzki F. Ion transport across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current noise power spectra under different conditions of free convection / F. Maletzki, H.-W. Rosler, E.J. Staude // Journal of Membrane Science. – 1992. – V.71. – P.105-115.
167. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т 43, №3. – С. 325-345.
168. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current / J. Balster [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – P. 2152-2165.
169. The effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E.I. Belova [et al.] // Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – P. 13458-13469.
170. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – Москва: Изд-во АН СССР, 1961. – 370 с.

- 171.Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии : учебное пособие для студ. хим. спец. ун-тов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – Москва : Изд-во Московского ун-та, 1979 . – 236 с.
- 172.Тулупов П.Е. Кинетика дезаминирования и деградации С1-формы анионита АВ-17 с различным содержанием воды при нагревании / П.Е. Тулупов // Журнал физической химии. – 1971. – Т. 45, №3. – С. 665-669.
- 173.Тулупов П.Е. Кинетика гидролиза солевых форм ионообменных материалов. I Теория вопроса / П.Е. Тулупов // Журнал физической химии. – 1980. – Т. 54, №7. – С. 1734-1737.
- 174.Кинетика гидролиза солевых форм ионообменных материалов. II Экспериментальная проверка уравнений / П.Е. Тулупов [и др.] // Журнал физической химии. – 1981. – Т. 55, №1. – С. 104-108.
- 175.Шабуров М.А. Влияние степени поперечной связанности анионитов на их термическую устойчивость / М.А. Шабуров, Л.Г. Мясникова, Ю.И. Белоногова // Пластические массы. – 1965. – № 5. – С. 54-55.
- 176.Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская [и др.] // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 677-697.
- 177.Enhancing ion transfer in overlimiting electro dialysis of dilute solutions by modifying the surface of heterogeneous ion-exchange membranes / N. Pismenskaya [et al.] // International Journal of Chemical Engineering. – 2012. – V. 2012. – Article ID 528290, 11 pages. doi:10.1155/2012/528290
- 178.Voronov R.S. Review of fluid slip over superhydrophobic surfaces and its dependence on the contact angle / R.S. Voronov, D.V. Papavassiliou, L.L. Lee // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – Vol. 47. – P. 2455-2477.
- 179.Quere D. Rough ideas on wetting / D. Quere // Physica A. – 2002. – Vol. 313. P. 32.

180. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ / В.И. Васильева [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 2. – С. 51-61.
181. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии / Н.А. Зайченко [и др.] // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. – 2009. – № 1. – С.5-14.
182. Kang M.-N. Characterization of anion-exchange membranes containing pyridinium groups / M.-N. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon // Materials, interfaces, and electrochemical phenomena. – 2003. – Vol. 49, No 12. – P. 3213-3220.
183. Сравнение транспортно-структурных параметров анионообменных мембран отечественного и зарубежного производства / О.А. Демина [и др.] // Электрохимия. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 1002-1008.
184. Невакшенова Е. Е. Физико-химические аспекты использования анионообменных мембран в процессах очистки амфолитсодержащих (NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) сточных вод : дисс. ... канд. хим. наук : 03.02.08, 02.00.05 / Е. Е. Невакшенова. – Краснодар, 2013. – 156 с.
185. Концентрационная зависимость электропроводности ионообменных мембран / Н.П. Гнусин [и др.] // Электрохимия. – 1988. – Т. 24, Вып. 23. – С. 364-368.
186. Березина Н.П. Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАН/МФ-4СК в растворах серной кислоты / Н.П. Березина, А.А.-Р. Кубайси // Электрохимия. – 2006. – Т.42, №1. – С.91-99.
187. Transport properties of ion-exchange membrane systems in LysHCl solutions / N. Pismenskaya [et al.] // Desalination. – 2006. – Vol. 200. – P. 149-151.
188. Физико-химические принципы тестирования ионообменных мембран / Н.П. Гнусин [и др.] // Электрохимия. – 1996. – Т.32, № 2. – С.173-182.
189. Применение модельного подхода для описания физико-химических свойств ионообменных мембран / Н.П. Березина [и др.] // Высокомолекулярные соединения, Серия А. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1071-1081.

190. Электропроводность катионо- и анионообменных мембран в растворах амфолитов / Н.Д. Письменская [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1381-1387.
191. Невакшенова Е.Е. Электропроводность анионообменных мембран в растворах солей угольной, фосфорной и винной кислот / Е.Е. Невакшенова, Е.С. Коржова, Н.Д. Письменская // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, Вып. 6. – С. 893-900.
192. Новые проблемы современной электрохимии / Под ред. Дж. Бокриса. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 462 с.
193. Влияние природы противоионов на диффузионные и электропроводящие характеристики сульфокатионитовых мембран / Н.П. Гнусин // "Фагран-2012": сборник материалов конференции. – Воронеж, 2012. – С. 414-415.
194. Гнусин Н.П. Диффузия хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 / Н.П. Гнусин // Журн. физ. химии. 1991. – Т. 65, № 9. – С. 2461-2468.
195. Гнусин Н.П. Электродиффузионный перенос в ионообменных мембранах в рамках теории обобщенной проводимости / Н.П. Гнусин // Журн. физ. химии. – 1999. – Т. 73. № 7. – С. 1312-1315.
196. Анализ модельных представлений для расчётов электропроводности ионообменных колонок и мембран / Гнусин Н.П. [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. – Т.7, вып. 5. – С. 746-747.
197. Гнусин Н.П. Метод расчета модельных параметров ионообменных смол / Н.П. Гнусин, О.А. Демина, Л.А. Анникова // Электрохимия. – 2009. – Т.45. № 4. – С. 522-528.
198. Lichtenecker K. Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Stromung / K. Lichtenecker, K. Rother // Physik. Zeitschr. – 1931. – Bd 32. – S. 255-260.
199. Гнусин Н.П. Особенности электропроводности ионообменных материалов / Н.П. Гнусин, Н.П. Березина // Журн. физ. химии. – 1995. – Т.69,

№ 12. – С.2130-2133.

200.Гнусин Н.П. Анализ некоторых методов расчета электропроводности ионообменных колонок / Н.П. Гнусин, А.И. Мешечков // Электрохимия. - 1980. – Т. 16, вып.4. - С.552-555.

201.Демина О.А. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров / Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В. // Мембраны и мембр. технол. – 2014. – Т. 4. – № 2. – С. 83-94.

202.Application of electromembrane technology for providing drinking water for the population of the Aral region / С. Larchet [et al.] // Desalination. – 2002. – No 149. – P. 383-387.

203.Korngold E. Fouling of anion selective membranes in electro dialysis / E.Korngold // Desalination. – 1970. – Vol. 8. – P. 195-220.

204.Кастючик А.С., Деионизация воды электродиализом с ионообменными мембранами, гранулами и сетками / А.С. Кастючик, В.А. Шапошник // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, Вып. 1. – С. 51-57.

205.Ивакина Е.И. Поляризация ионообменных мембран в условиях образования осадка на их поверхности / Е.И. Ивакина, А.Я. Шаталов, Н.И. Исаев // Ионообменные мембраны в электродиализе. – Ленинград, 1970. – С. 78-84.

206.Бобрешова О.В. Пассивация ионитовых мембран и роль растворимости осадков, образующихся на их поверхности / О.В. Бобрешова, А.Я. Шаталов // Теория и практика сорбционных процессов. – №11.– Воронеж, 1976. – С. 68-71.

207.Бобрешова О.В. Образование осадков на поверхности мембраны МА-40 в процессе электродиализа растворов, содержащих ионы Ca^{2+} , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} / О.В. Бобрешова, Т.Е. Лапшина, А.Я. Шаталов // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53, №3. – С. 665-667.

208. Бобрешова О.В. Влияние образования осадков на физико-химические свойства ионитовых мембран / О.В. Бобрешова, А.Я. Шаталов // Журнал физической химии. – 1977. – Т. 51, № 1. – С. 203-204.
209. Пат. 422 Республика Казахстан, В01D61/42. Электродиализатор / А.А. Цхай, Е.Е. Ергожин, В.С. Шерстобитов; заявитель и патентообладатель Институт химических наук им. А.Б. Бектурова НАН РК (SU). — №1681433 ; заявл. 30.03.89 ; опубл. 15.03.94, Бюл. № 1. — 5 с.
210. Пат. 423 Республика Казахстан, В01D61/42. Электродиализатор / А.А. Цхай, Е.Е. Ергожин, В.С. Шерстобитов; заявитель и патентообладатель Институт химических наук им. А.Б. Бектурова НАН РК (SU). — №1681433 ; заявл. 30.03.89 ; опубл. 15.03.94, Бюл. № 1. — 5 с.
211. О свойствах гетерогенных ионообменных мембран после их эксплуатации / К.М. Салдадзе [и др.] // Ионообменные мембраны в электродиализе. – Ленинград, 1970. – С. 65-75.
212. Варенцов В. К. Зависимость предельного тока на ионообменных мембран от температуры / В. К. Варенцов, А. Г. Белобаба // Иониты и ионный обмен : сб. ст. – Ленинград, 1975. – С. 128–130.
213. Варенцов В. К. Перенос ионов через ионообменные мембраны при электродиализе / В. К. Варенцов, М. В. Певницкая // Известия СО АН СССР. Сер. химических наук. – 1973. – Вып. 4, №9. – С. 134–138.
214. Пивоваров Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах / Н.Я. Пивоваров. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 112 с.
215. Пивоваров Н.Я. Влияние гетерогенности ионообменных мембран на предельный ток и вид вольтамперных характеристик / Н.Я. Пивоваров [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т.37, № 8. – С.941-952.
216. Rubinstein I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, V. Zaltzman // Phys. Rev. E. – 2000. - Vol. 62, № 2. - P.2238-2251.

217. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования “запредельного” тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн [и др.] // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38, № 8. – С. 956 – 967.
218. Ibanes R. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes / R. Ibanes, D. F. Stamatialis, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 239. – P. 119 – 128.
219. Choi Y. H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane / Y. H. Choi, H. Y. Lee, S. H. Moon // *Colloid Interface Science*. – 2001. – Vol. 238, № 1. – P. 188 – 195.
220. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева [и др.] // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 52, № 2. – С. 134-143.
221. Мищук Н. А. Электроосмотический механизм возникновения запредельного тока / Н. А. Мищук, С. С. Духин // *Химия и технология воды*. – 1991. – Т. 13, № 11. – С. 963 – 971.
222. Справочник химика. Т. 3: Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов, электронные процессы / [редкол.: Б.П. Никольский (гл. ред.) и др.]. – Москва; Ленинград: Химия. 1965. – 1006 с.
223. Zaltzman B. Electroosmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // *J. Fluid Mech*. – 2007. – Vol. 579. – P.173-226.
224. Nikonenko V.V. Ion transfer in and through charged membranes: structure, properties, and theory / V.V. Nikonenko, A.B. Yaroslavtsev, G. Pourcelly // *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules* / Ed. by A. Ciferri, A. Perico – Wiley, 2012. – P. 267-335.
225. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V.V. Nikonenko [et al.] // *Adv. Colloid and Interface Sci*. – 2010. – Vol. 160. – P.101-123.
226. Уртенев М.Х. Математические модели электромембранных систем

очистки воды / М.Х. Уртенев, Р.Р. Сеидов. – Краснодар: Изд-во КубГУ, 2000. – 140 с.

227. Мельник Н. А. Влияние гидрофобности и микроструктуры поверхности ионообменных мембран на массопереноса ионов соли в сверхпределных токовых режимах: дис. ... канд. хим. наук / Н. А. Мельник. – Краснодар, 2011. – 180 с.

228. Заболоцкий В. И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, Н. В. Шельдешов, Н. П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, № 6. – С. 1403 – 1414.