

УДК 544.6.018.22

UDC 544.6.018.22

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СИЛЬНООСНОВНЫХ
АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В
УСЛОВИЯХ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

**ELECTROCHEMICAL STABILITY OF
STRONG BASIC ANION EXCHANGE
MEMBRANES IN CONDITIONS OF HIGH
INTENSIVE ELECTRODIALYSIS PROCESS**

Заболоцкий Виктор Иванович
д.х.н., профессор кафедры физической химии
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Zabolotsky Viktor Ivanovich
Dr.Sci.Chem., professor
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Шарафан Михаил Владимирович
к.х.н., доцент кафедры физической химии
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Sharafan Mikhail Vladimirovich
Cand.Chem.Sci., associate professor
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Чермит Руслан Хизирович
к.х.н.
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Chermit Ruslan Hizirovich
Cand.Chem.Sci.
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Васильева Вера Ивановна
д.х.н., профессор кафедры аналитической химии
*Воронежский государственный университет
Воронеж, Россия*

Vasilieva Vera Ivanovna
Dr.Sci.Chem., professor
Voronezh State University», Russia, Voronezh

Проведено исследование стабильности
сильноосновных анионообменных мембран
МА-41-2П (ОАО «Щекино-Азот», Россия) и АМХ
(Токуяма Сода, Япония) при интенсивных токовых
режимах. Детально изучен процесс диссоциации
молекул воды при плотностях тока выше
предельного в 0,01 М раствора хлорида натрия.
Методом лазерной интерферометрии измерена
протяженность области электроконвективной
нестабильности на границе мембрана/раствор при
токах, превышающих предельную диффузионную
величину

The stability of strongly basic anion-exchange
membranes MA-41-2P (JSC "Schekino-Nitrogen",
Russia) and AMX (Tokuyama Soda, Japan) under
intensive current regimes was investigated in the
current study. The process of water molecules
dissociation at current densities above the limiting one
in 0.01 M sodium chloride solution was studied in
detail. The length of the electroconvective instability
at the membrane / solution interface at currents
exceeding the limiting current was measured by laser
interferometry

Ключевые слова: АНИОНООБМЕННАЯ
МЕМБРАНА, ВОЛЬТАМПЕРНАЯ
ХАРАКТЕРИСТИКА, МОДИФИЦИРОВАНИЕ,
ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНАЯ
НЕСТАБИЛЬНОСТЬ, ВРАЩАЮЩИЙСЯ
МЕМБРАННЫЙ ДИСК, ЛАЗЕРНАЯ
ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ

Keywords: ANION EXCHANGE MEMBRANE,
CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC,
MODIFYING, ELECTROCONVECTIVE
INSTABILITY, ROTATING MEMBRANE DISC,
LASER INTERFEROMETRY

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, четвертичные амины не способны к протонированию и с точки зрения катализа реакции диссоциации молекул воды значение константы скорости диссоциации воды на них должно быть близким к соответствующему значению константы скорости в чистой воде и водных

растворах ($k_d = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$). В действительности экспериментально измеренная методом частотного спектра импеданса константа скорости диссоциации воды в мембранах с сильноосновными четвертичными аминогруппами на 4–5 порядков выше [1].

Simons R. одним из первых в своих работах [2] обратил внимание на возможность превращения четвертичных аммониевых оснований мембран в третичные амины при сверхпредельных токовых режимах. В работе [3] авторам удалось зафиксировать появление третичных аминов на сильноосновной гомогенной анионообменной мембране АМХ, проработавшей длительное время в условиях протекания высоких плотностей электрического тока методом ИК-спектроскопии. Применительно к анионообменному слою биполярной мембраны Neosepta ВР-1, трансформация четвертичных аммониевых оснований в поверхностном слое мембраны в третичные аминогруппы в результате частичной химической деструкции была продемонстрирована также в работе [4]. Явление щелочного гидролиза фиксированных сильноосновных аммониевых оснований при поляризации гетерогенных анионообменных мембран МА-41 и Ralex АМН доказано в [5]. Шапошником и сотр. [6] были проведены неэмпирические квантово-механические расчеты, показывающие возможность трансформации триметиламмония в третичную аминогруппу при реакции с гидроксил ионами. Авторы [7, 3] объяснили подобный эффект частичным переходом четвертичных аммониевых оснований в третичные амины в результате термогидролиза по реакции Гофмана. В этих работах было показано, что на границе мембрана-раствор при протекании электрического тока происходит локальный разогрев поверхности ионообменной мембраны и сдвиг рН в щелочную область, что приводит к деградации четвертичных аммониевых оснований и их трансформации в третичные амины в результате щелочного термогидролиза.

Таким образом, 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. Такой прирост гидроксил ионов приводит к еще более существенному гидролизу четвертичных аминогрупп. Поэтому особенно остро стоит проблема повышения устойчивости именно анионообменных мембран для использования в электродиализных аппаратах при токах многократно превышающих предельное значение.

Влияние ионов водорода и гидроксила, образующихся в результате реакции диссоциации воды, а также джоулева разогрева поверхностного слоя на свойства самих мембран и их структуру изучено недостаточно. Задача работы – исследование электрохимической стабильности гомогенных и гетерогенных сильноосновных анионообменных мембран в условиях протекания высоких плотностей электрического тока и поиск методов повышения их химической и электрохимической стабильности.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись промышленные гетерогенные анионообменные мембраны МА-41-2П (ОАО Щекиноазот, Россия), полученные на основе слабосшитого анионита АВ-17-2П с четвертичными аммониевыми основаниями, гомогенные сильноосновные мембраны АМХ (Токуяма Сода, Япония). Физико-химические характеристики исследуемых мембран приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых мембран

Мембрана	АМХ	МА-41-2П
Ионогенные группы	$-N^+(CH_3)_3$	$-N^+(CH_3)_3$; до 25% $\equiv N, =NH$
Инертное связующее	-	полиэтилен
ПОЕ, ммоль/г _{наб. мемб.}	$1,32 \pm 0,08$	$0,98 \pm 0,07$
Влагосодержание W, %	27 ± 3	36 ± 2
Толщина в набухшем состоянии, мкм	180 ± 10	540 ± 10
Плотность, г/см ³ _{наб. мемб.}	1,14	1,15

Методика прямого измерения толщин гидролизованных слоев анионообменных мембран и распределения слабоосновных аминогрупп в фазе мембраны.

Основой для разработки методики прямого контроля толщин гидролизованных слоев анионообменных мембран стала способность фиксированных слабоосновных аминогрупп, в отличие от сильноосновных, образовывать химически прочные комплексные соединения с ионами меди (II) [8]. Комплексообразование позволяет проводить количественное определение доли слабоосновных функциональных ионогенных групп и их распределения по толщине в сильноосновных анионообменных мембранах и определять толщины гидролизованных слоев мембран, подвергшихся деструкции в процессе высокоинтенсивного электролиза. Определение доли сильноосновных функциональных групп, подвергшихся гидролизу или термогидролизу с образованием вторичных и третичных аминогрупп проводилась следующим образом. Образцы исследуемой анионообменной мембраны выдерживались в 0,2 М растворе NaOH при температуре 70 °С, время выдержки мембран варьировалось от 1 до 60 минут. Затем отмытые от щелочи мембраны выдерживались в течении 48 часов в 1М растворе сульфата меди при pH равном 4. Фиксированные слабоосновные

аминогруппы, в отличие от сильноосновных, образуют химически прочные комплексные соединения с ионами Cu^{2+} , подобно аммиачным комплексам, где ион меди координируется с четырьмя донорными атомами азота аминогрупп, имеющими свободную неподеленную электронную пару. После указанных процедур исследуемые образцы отмывали деионизованной водой до постоянства химического состава промывочного раствора и высушивались. По продольной координате проводилась разбивка всей толщины изучаемой мембраны на отрезки равные 20 мкм, и в каждом тонком поперечном слое мембраны высчитывалось количество зафиксированных ионных кластеров меди, что позволило судить о толщинах гидролизированных слоев исследуемых мембран. Электронные микрофотографии исследуемых мембран были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 7500F с приставкой элементного анализа. Для расчета площади, занятой кластерами ионами меди, использовалось программное обеспечение Photoshop. Каждая из белых точек на полученных микрофотографиях соответствует сигналам обнаружения ионов меди в локальной области мембраны размером около 1 мкм. Площадь, занимаемая точками (S), нормировалась на площадь сканируемой полосы шириной 20 мкм (S_0), $\alpha = S/S_0 \cdot 100\%$ (отношение площадей в процентах). Количественной характеристикой количества слабоосновных фиксированных аминогрупп является доля поверхности среза, занятая ионами меди (α).

Изучение электротранспортных свойств мембран. Исследование массообменных и поляризационных свойств мембран проводилось на установке с вращающимся мембранным диском [9]. Методика эксперимента с ВМД подробно описана и апробирована в работе [10]. Исследования проводили в растворе хлорида натрия с концентрацией 0,01 М при температуре 25°C. Измерение вольтамперных характеристик мембранной системы проводилось в гальваностатическом режиме при

ступенчатом увеличении плотности тока. Синхронно с получением вольтамперных характеристик на установке измерялись числа переноса ионов через исследуемую мембрану. Определение эффективных чисел переноса мембран проводилось методом Гитторфа.

Визуализация гидродинамического состояния в растворе на границе с мембраной. Для прямых 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. Эксперименты были проведены в семисекционной электродиализной ячейке, исследуемая центральная секция которой была изготовлена из оптического стекла. Высота мембранного канала L составляла $4,2 \cdot 10^{-2}$ м, ширина $2,4 \cdot 10^{-2}$ м, межмембранное расстояние $h=2 \cdot 10^{-3}$ м. При горизонтальной ориентации электродиализатора в гравитационном поле в исследуемой секции ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх и обеднённый диффузионный слой находился под исследуемой мембраной, то есть гравитационные конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры (устойчивая концентрационно-температурная стратификация). Интерференционная картина регистрировалась на координате по направлению подачи раствора $y = 2,7 \cdot 10^{-2}$ м ($0,64L$) видеокамерой с частотой дискретизации 15 Гц и затем была представлена в цифровом виде. Визуализация интерференционной картины в растворе на межфазной границе позволяет 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. Толщина области конвективной неустойчивости d определяется как расстояние от

поверхности мембраны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса и, соответственно, концентрационный профиль имеет нестационарный, колебательный характер. Одновременно с визуализацией гидродинамического состояния в растворе на межфазной границе снималась ВАХ исследуемой мембраны с использованием двух хлоридсеребряных зондов, расположенных на расстоянии 0,8-1,0 мм от ее поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование стабильности сильноосновных анионообменных мембран в условиях высокоинтенсивного электролиза

Сравнение экспериментальных парциальных ВАХ мембран по ионам соли и гидроксила, полученных на установке с ВМД для сильноосновных гетерогенной мембраны МА-41-2П и гомогенной АМХ при высоких плотностях тока, представлено на рис. 1 и 2.

Из рис. 2 видно, что области допредельных токов ($i < i_{пр}$, $i_{пр} = 6,2$ мА/см²) при скачке потенциала $\Delta\varphi < 1$ В на исходной мембране МА-41П диссоциация воды практически не происходит. При скачке потенциала $\Delta\varphi = 2,7$ В диссоциация воды составляет порядка 20% от общего массопереноса. На мембране, проработавшей 10 ч, диссоциация воды начинается при достижении предельного тока ($\Delta\varphi \approx 1$ В), а при $\Delta\varphi = 2,7$ В доля тока, переносимая гидроксид ионами через мембрану, составила уже около 40%.

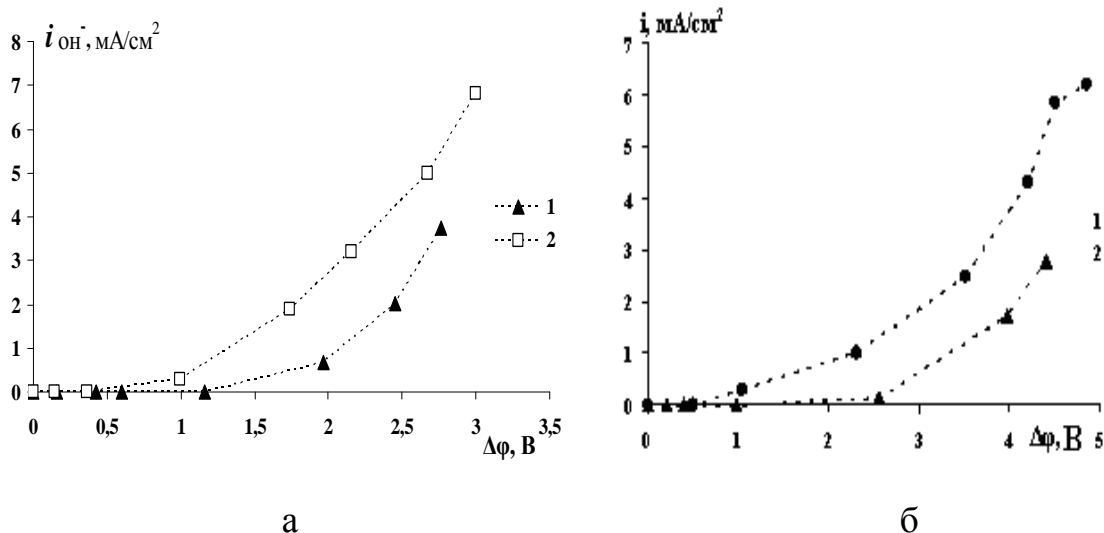


Рисунок 1. Парциальные ВАХ по ионам OH⁻ в ЭМС, содержащей мембрану МА-41-2П (а) и АМХ (б) в 0,01М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин: 1 – исходная мембрана, 2 – после 10 ч работы при плотности электрического тока 2,5 $i_{пр}$

При этом соответственно наблюдается снижение массопереноса по ионам соли (рис. 3а), что связано с увеличением содержания слабоосновных групп и со снижением электроконвекции.

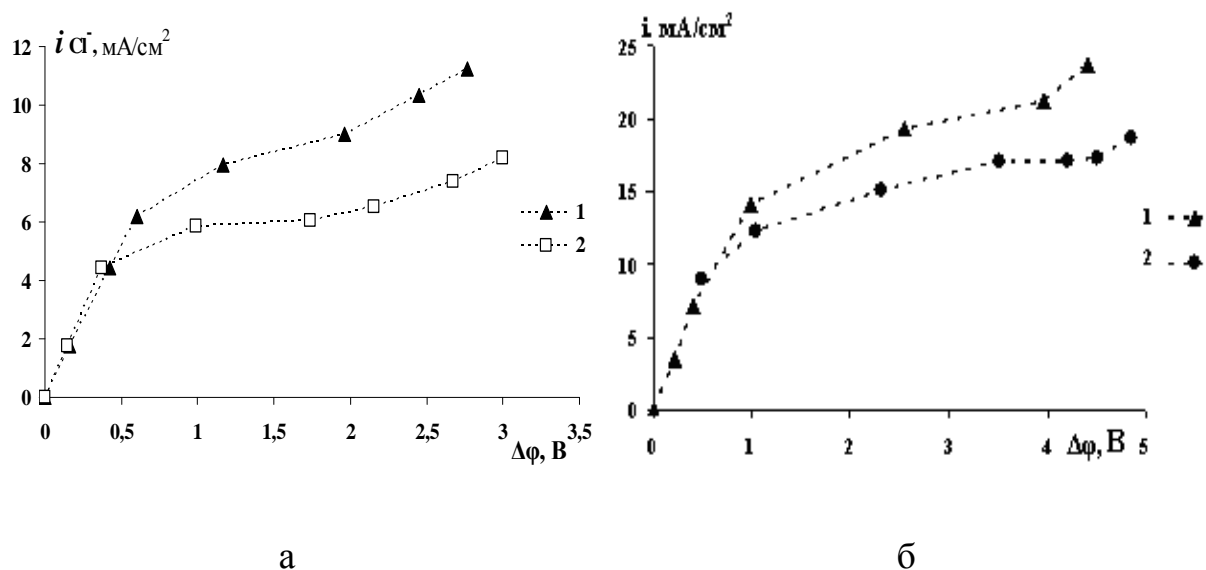


Рисунок 2. Парциальные ВАХ по ионам СГ в ЭМС, содержащей мембрану МА-41П (а) и АМХ (б) в 0,01 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин: 1 – исходная мембрана; 2 – после 10 ч работы при плотности электрического тока $2,5 i_{пр}$.

Из парциальных ВАХ на исходной мембране АМХ видно, что рост чисел переноса по гидроксил ионам наблюдается при значительно больших значениях скачка потенциала по сравнению с исходной мембраной МА-41П (рис. 2б). Числа переноса достигают значения $T_{ОН^-}=0,15$ при скачке потенциала $\Delta\phi =4,5В$. Для мембраны АМХ, отработавшей 10 часов в условиях протекания через нее электрического тока $i/i_{пр} = 2,5 i_{пр}$ ($i_{пр} = 10,3 \text{ mA/cm}^2$), начало процесса диссоциации воды установлено при скачке потенциала $\Delta\phi=1В$, а при $\Delta\phi=2,7В$ числа переноса достигают значения $T_{ОН^-}=0,22$. Для обеих мембран с увеличением доли тока, переносимого гидроксил-ионами, соответственно наблюдается значительное снижение массопереноса по ионам соли (рис. 3). Следует отметить, что диапазон напряжений, при которых на исходных анионообменных мембранах диссоциация воды не происходит, для гомогенной мембраны АМХ шире, чем для гетерогенной МА-41.

На рис. 3 показана зависимость толщины гидролизованного слоя от времени поляризации мембраны МА-41П в растворе 0,01М хлорида натрия в электродиализаторе. Плотность тока, при которой проводился процесс электродиализа, составила $i=3,0i_{пр}$.

В исходной мембране доля слабоосновных функциональных аминогрупп составляет $\alpha=4\%$ и не меняется по толщине мембраны. После 3 ч интенсивного электродиализа в приповерхностном слое мембраны α достигает значения 9% при толщине гидролизованного слоя 50 мкм. С увеличением времени работы мембраны в электродиализаторе наблюдается рост толщины гидролизованного слоя и доли слабоосновных аминогрупп: после 30 ч проработки при $i = 3,0i_{пр}$ толщина достигает 100 мкм, а значение α – 15% от емкости мембраны.

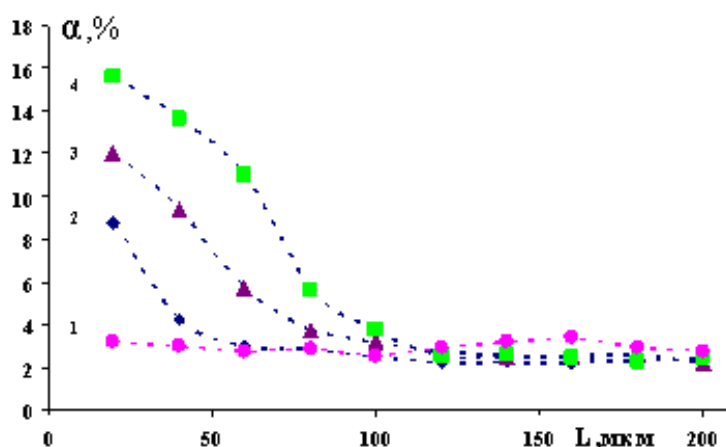


Рисунок 3. Зависимость областей локализации слабоосновных аминогрупп (координированных с ионами меди) от поперечной координаты (L) срезов мембран МА-41, проработавших различное время при $i/i_{пр}=3,0$; исходная мембрана (1), 3 ч (2), 10 ч (3), 30 ч (4); значения α являются усредненными для участков шириной 20 мкм в поперечном сечении мембраны.

Экспериментальные результаты измерения методом лазерной интерферометрии толщины области конвективной неустойчивости, характеризующей степень развития электроконвекции в

электроmemбранной системе, подтверждают факт менее развитого электроконвективного перемешивания раствора с увеличением содержания в мембране каталитически активных ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды. На рис. 4 показаны зависимости парциальных токов по ионам Cl^- и OH^- для анионообменной мембраны МА-41-2П, а также размера области конвективной неустойчивости от времени электродиализа. На рис. 4 толщина области конвективной неустойчивости d нормирована на межмембранное расстояние h .

С ростом времени протекания высоких плотностей электрического тока через мембрану происходит значительное увеличение парциальных токов по ионам гидроксила вследствие деструкции четвертичных аммониевых оснований в поверхностном слое мембраны (рис. 4).

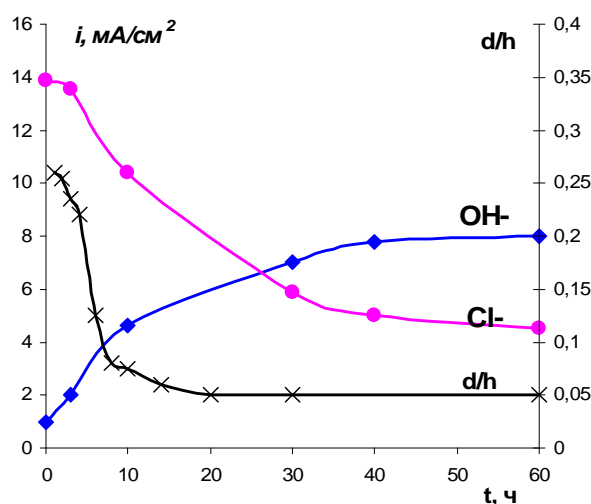


Рисунок 4. Зависимость парциальных плотностей тока по ионам Cl^- и OH^- и размера области электроконвективной неустойчивости d/h при скачке потенциала на мембране МА-41П $\Delta\varphi=3\text{В}$ от времени электродиализа (а) и доли слабоосновных аминогрупп в поверхностном слое (б); d – толщина области конвективной неустойчивости, h – межмембранное расстояние

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанной оригинальной методики, позволяющей определить долю слабоосновных аминогрупп в объеме анионообменной

мембраны показано, что после 3 ч интенсивного электродиализа доля слабоосновных ионогенных групп составляет 9%. При этом толщина гидролизованного слоя достигает 50 мкм. При увеличении времени работы мембраны в электродиализаторе толщина гидролизованного слоя растет и после 30 ч достигает 100 мкм, что составляет около пятой части толщины всей мембраны.

Показано, что увеличение доли слабоосновных аминогрупп вызывает интенсификацию процесса диссоциации воды на границе мембрана/раствор что приводит к уменьшению толщины ОПЗ, снижению интенсивности электроконвекции в примембранном слое раствора и, как следствие, уменьшению парциальных токов по ионам соли.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №13-08-96538 р_юг_а.

Список литературы

1. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // Успехи химии. 1988. Т.57. С. 1403-1413.
2. Simons R. // Electrochimica Acta. – 1984. – V. 29, №2. – P. 151–158.
3. J.-H. Choi, S.-H. Moon. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – V. 265. – P. 93–100.
4. U.-S. Hwang, J.-H. Choi. // Separation and Purification Technology. – 2006. – V. 48. – P. 16–23.
5. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарафан М.В., Чермит Р.Х. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 721-727.
6. Шапошник А.В., Кастючик А.С., Козадерова О.А. // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1155–1159.
7. Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusaki K. // Journal of Membrane Science. – 1996. – V. 112. – P. 161–170.
8. Заболоцкий В.И., Ганыч В.В., Шельдешов Н.В. // Электрохимия. 1991. Т.27. №10. С.1245-1249.
9. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. // Электрохимия. 2008. Т. 44, №.11.
10. Патент на полезную модель №78577 РФ. МПК G01N 27/40, 27/333 Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. №2008122083/22 от 02.06.2008. опубл. 27.11.2008. Бюл. №33.

References

1. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. // Uspehi himii. 1988. T.57. S. 1403-1413.

2. Simons R. // *Electrochimica Acta*. – 1984. – V. 29, №2. – P. 151–158.
3. J.-H. Choi, S.-H. Moon. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 265. – P. 93–100.
4. U.-S. Hwang, J.-H. Choi. // *Separation and Purification Technology*. – 2006. – V. 48. – P. 16–23.
5. Zabolockij V.I., Bugakov V.V., Sharafan M.V., Chermit R.H. // *Jelektrohimija*. 2012. T. 48. S. 721-727.
6. Shaposhnik A.V., Kastjuchik. A.S., Kozaderova O.A. // *Jelektrohimija*. – 2008. – T. 44, № 9. – S. 1155–1159.
7. Sata T., Tsujimoto M., Yamaguchi T., Matsusaki K. // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – V. 112. – P. 161–170.
8. Zabolockij V.I., Ganych V.V., Shel'deshov N.V. // *Jelektrohimija*. 1991. T.27. №10. S.1245-1249.
9. Zabolockij V.I., Sharafan M.V., Shel'deshov N.V. // *Jelektrohimija*. 2008. T. 44, №.11.
10. Patent na poleznuju model' №78577 RF. MPK G01N 27/40, 27/333 Sharafan M.V., Zabolockij V.I. №2008122083/22 ot 02.06.2008. opubl. 27.11.2008. Bjul. №33.