

На правах рукописи



Ф а л и н а И р и н а В л а д и м и р о в н а

**СИСТЕМА ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ИОНООБМЕННЫХ
МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЬНЫХ
ПОДХОДОВ**

02.00.05 – электрохимия

автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Краснодар - 2020

Работа выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Кононенко Наталья Анатольевна

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
Ярославцев Андрей Борисович
заведующий лабораторией ионики функциональных материалов ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

доктор химических наук, доцент
Васильева Вера Ивановна
профессор ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

доктор химических наук
Золотухина Екатерина Викторовна
главный научный сотрудник Центра компетенций НТИ ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Ведущая организация: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г Москва

Защита состоится «22» октября 2020 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 на базе Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «_____» августа 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Эффективность использования электромембранных технологий во многом определяется правильным выбором ионообменных мембран с оптимальными эксплуатационными свойствами. Решение этой проблемы возможно только при обоснованной характеристике мембранных материалов, которая предполагает определение круга параметров мембраны, необходимых как для описания потоков, протекающих в электромембранной системе, так и прогнозирования эффективности применения данного материала в конкретном процессе. Важнейшей задачей при этом является обоснование и выбор наиболее значимых для конкретного электромембранного процесса свойств мембран. Так для применения в электродиализном обессоливании ключевыми характеристиками являются высокая электропроводность и селективность, в то время как при электродиализном концентрировании необходимо также учитывать числа переноса воды с противоионом и коэффициенты диффузии коионов в мембране. Имеющихся в распоряжении исследователей данных по физико-химическим и транспортным характеристикам мембран во многих случаях недостаточно для полноценного описания свойств материала. Определение широкого круга характеристик мембран, анализ которых позволяет на более глубоком уровне прогнозировать применение материала в электромембранном процессе, как правило требует выполнения трудоемкого и, зачастую, сложного эксперимента. Решение этой проблемы возможно путем создания системы модельных подходов, позволяющих установить требуемую характеристику на основании ограниченного набора физико-химических свойств ионообменного материала, что позволит не только существенно упростить процесс их характеристики, но и на новом уровне раскрыть фундаментальную взаимосвязь «структура-свойства-применение», которая лежит в ее основе.

Представленные в работе результаты поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18-38-20069, 18-08-00771, 15-08-03285, 13-08-96537, 13-08-00544, 13-08-96540).

Степень разработанности темы исследования

Анализ литературных источников показал, что характеристика ионообменного материала на основе модельных параметров может представлять собой как единый подход, так и совокупность моделей, адаптированных под требования к ионообменному материалу для конкретного применения. Вопросам модельного описания свойств мембран посвящены

хорошо известные работы Гнусина Н.П., Заболоцкого В.И., Никоненко В.В., Ярославцева А.Б., Березиной Н.П., Филиппова А.Н., Auclair V., Pourcelly G., Narebska A., Xu T.W. и др. Все подходы к моделированию ионообменных материалов делятся на исследования методами неравновесной термодинамики и построение структурно-кинетических моделей. Первые рассматривают мембрану как черный ящик или сплошную проводящую среду. Получаемые при этом параметры включают только транспортные характеристики и не учитывают особенности структуры мембран. Структурно-кинетические модели выявляют взаимосвязь между структурными и транспортными свойствами мембраны. При моделировании структуры ионообменных мембран широко используется метод разделения объема мембраны на набухший полимер (гель) и внутренний равновесный раствор, свойства которого идентичны таковым за пределами мембраны. Взаимное расположение фаз может быть представлено изопористой или гетеропористой системой сквозных капилляров, статистической сеткой транспортных каналов или хаотической смесью проводящих и непроводящих фрагментов. Большое внимание уделяется моделированию проводящих свойств ионообменных мембран, так как удельная электропроводность является не только их паспортной характеристикой, но и информативным свойством, на основании которого можно оценить ряд равновесных, транспортных и структурных параметров ионообменного материала. Однако для этого требуется привлечение определённого модельного подхода. Для описания проводящих свойств материалов различной природы используют перколяционную модель, теорию обобщенной проводимости и другие, позволяющие рассчитать характеристики материала на основании свойств входящих в него индивидуальных фаз, однако применение данных моделей к новым объектам требует в каждом случае их развития и уточнения границ применимости. В настоящий момент теоретические исследования развиваются по пути усложнения модельных подходов с целью повышения точности рассчитываемой величины. Для этого авторы предлагают методы оценки коэффициентов активности противоионов в фазе мембраны для концентрированных растворов, влияния толщины двойного электрического слоя в поровом пространстве, что становится важным в разбавленных растворах, влияния химических реакций в фазе мембраны и изменения состава раствора, а также различных модификаторов путем введения дополнительных модельных параметров. Следствием усложнения теоретических подходов является то, что верификация большинства моделей выполнена в разбавленных растворах хлорида натрия, в то время как использование практического

электродиализа делает актуальным прогнозирование транспортных свойств в концентрированных растворах, содержащих электролиты различной природы. Эффективным методом преодоления данного ограничения может стать разработка набора достаточно простых модельных подходов, позволяющих рассчитывать физико-химические характеристики мембран в растворах различных электролитов без существенного снижения точности определяемой величины. В связи с этим были определены цель и задачи диссертационного исследования.

Цель работы: обоснование и разработка системы характеристики ионообменных мембран на основе комплексных подходов к оценке их равновесных, селективных, диффузионных и электроосмотических свойств в растворах электролитов различной природы с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований.

Задачи исследования:

Использование возможностей кондуктометрических исследований ионообменных мембран для установления равновесных, транспортных и структурных свойств ионообменных мембран с привлечением различных модельных подходов; определение возможностей и границ их применимости.

Верификация расширенной трехпроводной модели к характеристике ионообменных мембран, включающей определение их структурных параметров, путей протекания тока, а также числа переноса противоионов в мембране. Изучение влияния структурной организации мембран на механизм переноса тока на основании теоретического анализа параметров расширенной трехпроводной модели.

Проверка границ применимости уравнений обобщенной проводимости для теоретической оценки электропроводности, диффузионной проницаемости ионообменных мембран и нахождения константы Доннана в рамках двухфазной микрогетерогенной модели в растворах электролитов различной природы.

Развитие капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя в ионообменных мембранах на основе экспериментальных данных по их удельной электропроводности в растворах хлоридов щелочных металлов, обменной емкости и распределению пор по эффективным радиусам.

Исследование ионообменного равновесия и расчет констант Никольского в системе мембрана – раствор электролита, содержащий крупные органические и полизарядные ионы, с использованием кондуктометрических исследований ионообменных мембран.

Развитие модельного подхода к описанию диффузионного потока через бислойные мембраны для установления концентрации виртуального раствора на границе между слоями мембраны и определения толщины каждого слоя.

Изучение эффектов электрической перколяции в процессе набухания композиционных антикоррозионных покрытий при различном содержании в них ионообменного материала.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Теоретической и методологической основой диссертационного исследования являются работы отечественных и зарубежных ученых по тематике характеристики ионообменных мембранных материалов, включающие экспериментальное изучение их электротранспортных и равновесных свойств и теоретические исследования. Информационную базу составляют статьи в изданиях, индексируемых в международных базах научного цитирования, монографические работы, материалы международных и всероссийских конференций по исследуемой проблеме.

Использованные в работе методы направлены на верификацию различных моделей путем их сопоставления с независимыми экспериментальными результатами изучения равновесных и транспортных характеристик ионообменных мембран. В качестве экспериментальных методов использованы мембранная кондуктометрия, измерение электроосмотической проницаемости объемным методом, диффузионной проницаемости при диффузии электролита через мембрану в воду и селективности мембран потенциометрическим методом, дополненные изучением физико-химических характеристик мембран. В качестве объектов исследования использовались промышленно производимые и экспериментальные лабораторные образцы ионообменных мембран различных структурных типов (гомогенные, гетерогенные), образцы перфорированных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином, и антикоррозионные композиционные материалы на основе катионообменной и эпоксидной смол и полианилина.

Научная новизна

В настоящей работе:

- разработана система характеристики, позволяющая на основании ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований мембран оценить их селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики;

- показана возможность оценки структурных параметров и механизма переноса тока в мембранах и чисел переноса ионов на основании концентрационной зависимости удельной электропроводности в рамках расширенной трехпроводной модели в разбавленных и умеренно концентрированных растворах;

- на основании теории Штерна для двойного электрического слоя с привлечением уравнения Гельмгольца-Смолуховского рассчитаны концентрационные зависимости числа переноса воды для широкого круга ионообменных мембран. Выявлено влияние степени гетерогенности и влагоемкости мембран на долю сквозных мезопор в материале;

- показана применимость теории обобщенной проводимости для описания проводящих, диффузионных и сорбционных свойств ионообменных мембран в разбавленных и умеренно концентрированных растворах широкого круга электролитов различной природы;

- экспериментально подтверждена возможность расчета константы ионообменного равновесия в системах, содержащих крупные органические и двухзарядные противоионы, с использованием данных по удельной электропроводности мембран в области точки изоэлектропроводности;

- развит подход к оценке диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран, позволяющий на основании диффузионных характеристик индивидуальных слоев оценить их толщины.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы обусловлена расширением возможностей использования результатов изучения мембран кондуктометрическим методом применительно к оценке ряда важных эксплуатационных свойств ионообменных мембран, таких как число переноса противоионов, электроосмотическая проницаемость в концентрированных растворах. Результатом этого является снижение трудоемкости процесса характеристики материала.

Разработан подход для определения электроосмотического переноса воды, позволяющий прогнозировать максимальное содержание электролита при проведении процессов концентрирования в электродиализаторах с непроточными гидравлически замкнутыми камерами (в электродиализаторах-концентраторах). Подход к оценке константы ионообменного равновесия применяется при моделировании конкурентного переноса двух сортов противоионов при электродиализном обессоливании растворов сложных составов. Имеется акт об использовании этих результатов в ООО

«Инновационное предприятие «Мембранная технология»).

На основании анализа параметров расширенной трехпроводной модели предложены рекомендации для направленного синтеза перфторированных мембран (акт об использовании результатов в ОАО «Пластполимер»).

На основании анализа параметров перколяционной модели оптимизирован состав композиционных антикоррозионных покрытий на основе ионообменной смолы, модифицированной полианилином, и эпоксидной смолы (акт об использовании результатов в ООО «Интеллектуальные композиционные решения»).

Разработанные модельные подходы включены в учебное пособие «Мембранная электрохимия», допущенное Федеральным учебно-методическим объединением в системе высшего образования по укрупненной группе специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия (Акт об использовании результатов в учебном процессе факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»).

Положения, выносимые на защиту

1 Система характеристики ионообменных мембран, включающая применение блока моделей, позволяет на основании ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием результатов кондуктометрических исследований мембран установить их селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические характеристики.

2 Упрощенная характеристика мембранных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели на основе единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны, включающая расчет объемных долей проводящих фаз, их взаимное расположение, долей тока, протекающего через структурные фрагменты мембраны, и чисел переноса ионов и воды, возможна в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов.

3 Капиллярная модель электроосмотического переноса свободного растворителя позволяет оценить числа переноса воды через ионообменные мембраны различных структурных типов в растворах с концентрацией выше 1 М с использованием экспериментальных концентрационных зависимостей удельной электропроводности, значения обменной емкости и порометрических кривых с учетом параметра, характеризующего долю сквозных мезопор, их кривизну и стерическую доступность.

4 Теория обобщенной проводимости применима к описанию диффузионной проницаемости мембран в области разбавленных и умеренно

концентрированных растворов простых бинарных и несимметричных электролитов, а удельной электропроводности – в широком диапазоне в пределах ее увеличения с ростом концентрации раствора электролита.

5 На основании изучения концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих органические или двухзарядные противоионы, может быть количественно установлен ионный состав гелевой фазы мембраны и рассчитано значение константы ионообменного равновесия.

6 Подход к оценке величины диффузионной проницаемости бислойных мембран на основании концентрационной зависимости диффузионного потока и свойств отдельных слоев дает возможность определить их толщину и применим для мембран, модифицированных полианилином в различных условиях.

7 Эффективность композиционных антикоррозионных покрытий эпоксидная смола / полиэлектролит / полианилин обусловлена их низким влагосодержанием при сохранении комплекса адгезионных свойств и высоких значений объемной доли проводящей фазы благодаря модифицированию ионита полианилином, что позволяет создавать на их основе функциональные системы с электрохимическим откликом на воздействие коррозионной среды.

Личный вклад соискателя

Соискателем выполнена постановка цели и задач исследования, обоснование выбора методологии исследования, развитие методов оценки диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран и константы ионообменного равновесия для систем, содержащих двухзарядные катионы. Автором выполнены расчеты в рамках подходов двухфазной (микрорегетерогенной) модели проводимости, расширенной трехпроводной модели, капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя, модели бислойной мембраны, а также перколяционной модели, анализ и интерпретация научных результатов, формулировка выводов. Подготовка научных публикаций проводилась в соавторстве. Для верификации модельных подходов использованы экспериментальные результаты, как полученные лично, так и сотрудниками кафедры физической химии КубГУ канд. хим. наук Деминой О.А., канд. хим. наук Шкирской С.А. и канд. хим. наук Лозой С.А., а также сотрудником кафедры общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии КубГУ канд. хим. наук Петровым Н.Н.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на международных и всероссийских конференциях и симпозиумах «Ion transport in organic and inorganic membranes» (2007-2019), 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry (2015), Workshop on the Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM – 2015, 2019), Всероссийских конференций «Мембраны» (2016, 2019), «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (2014), Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014).

Публикации. Основное содержание диссертационного исследования отражено в 23 печатных работах в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, 1 пособии с грифом УМО, автором получены 5 патентов и 2 свидетельства о государственной регистрации результатов интеллектуальной деятельности.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 275 страницах машинописного текста, включает 95 рисунков, 30 таблиц, список литературы (315 наименований), акты об использовании результатов диссертационного исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дается обоснование целесообразности и актуальности данного исследования, его новизна, а также сформулированы цель и задачи работы.

Первая глава посвящена анализу представленных в литературе подходов к теоретическому описанию транспортных и структурных свойств ионообменных мембран и их характеристике. Приводится обзор модельных подходов к описанию структуры ионообменных материалов, содержится детальный анализ границ применимости моделей, основанных на представлении мембраны, как микрогетерогенной системы с разупорядоченной структурой.

Вторая глава «*Расширенная трехпроводная модель проводимости ионообменных мембран*» посвящена верификации расширенной трехпроводной модели проводимости ионообменных материалов, а также ее применению к диагностике структурных изменений в мембране на стадии получения. Расширенная трехпроводная модель основана на микрогетерогенном строении ионообменного материала и теории обобщенной проводимости структурно неоднородных сред. Согласно этой модели, все элементы материала группируются в две проводящие псевдофазы с разным типом проводимости:

гелевую фазу и фазу межгелевого раствора [1, 2]. В объединенной гелевой фазе, в состав которой условно включены все компоненты ионообменного материала, перенос тока осуществляется только противоионами. В межгелевых промежутках, заполненных раствором, свойства которого идентичны свойствам равновесного раствора, ток переносят как катионы, так и анионы. Результирующая электропроводность такой двухфазной системы в рамках теории обобщенной проводимости может быть описана степенным уравнением:

$$\kappa_m = [f_1 \kappa_{iso}^\alpha + f_2 \kappa_{sol}^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (1)$$

где f_1, f_2 – объемные доли геля и раствора, $f_1 + f_2 = 1$; α – структурный параметр, отражающий взаимное расположение проводящих фаз в мембране: $\alpha = 1$ соответствует параллельному расположению фаз относительно транспортной оси, а $\alpha = -1$ – последовательному; $\kappa_m, \kappa_{iso}, \kappa_{sol}$ – электропроводность мембраны, ее гелевых участков и межгелевых промежутков, соответственно.

Согласно трехпроводной модели, ток через ионообменный материал протекает по трем параллельным каналам: последовательно через ионит и раствор (1), только через ионит (2) и только через раствор (3) (рис. 1). Уравнения расширенной трехпроводной модели связывают структурные параметры двухфазной модели проводимости (f_1, α) и геометрические (a, b, c, d, e) параметры трехпроводной модели:

$$K_m = \frac{aK_d}{e + dK_d} + bK_d + c, \quad (2)$$

$$b = f_1^{1/\alpha}, \quad (3) \quad c = f_2^{1/\alpha}, \quad (4)$$

$$a = 1 - f_2^{1/\alpha} - f_1^{1/\alpha}, \quad (5) \quad d = 1 - (f_1 - b) / a, \quad (6)$$

$$e = (f_1 - b) / a, \quad (7)$$

где K_m и K_d – электропроводности мембраны и ее гелевой фазы, нормированные

на электропроводность раствора: $K_m = \frac{\kappa_m}{\kappa_{sol}}, K_d = \frac{\kappa_{iso}}{\kappa_{sol}}$. Это позволяет использовать

результаты изучения проводящих свойств не только для описания электропроводности ионообменных материалов, но и для понимания механизмов переноса тока в них. Независимыми и постоянными параметрами расширенной трехпроводной модели являются f_1, α и κ_{iso} , на основании которых рассчитывают геометрические параметры модели, характеризующие пути протекания тока через структурные фрагменты набухшей мембраны (параметры a, b, c, d, e). Однако вопрос о применимости данного подхода для характеристики мембран до сих пор оставался открытым.

¹ Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечков А.И. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 65. № 6. С. 1518.

² Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М: Наука, 1996. 392 с.

Выполнен анализ возможности определения параметров f_1 и α в рамках подхода расширенной трехпроводной модели и диапазона концентраций равновесного раствора, в котором возможен данный расчет. На рис. 2 в виде точек представлена экспериментальная концентрационная зависимость удельной электропроводности мембраны МФ-4СК, а в виде линий зависимости, рассчитанные по уравнениям (2)-(7) для различных значений параметра α при известных κ_{iso} и f_1 . Видно, что в области точки изоэлектропроводности ($0.9 \kappa_{\text{iso}} < \kappa_m < 1.1 \kappa_{\text{iso}}$) значения электропроводности мембраны, рассчитанные в рамках расширенной трехпроводной модели, примерно одинаковые при любых значениях α . Однако в более широком диапазоне концентраций экспериментальные и рассчитанные значения электропроводности мембраны совпадают лишь для одного значения параметра α , характерного для структуры данного образца. Это указывает на возможность определения единственно достоверного сочетания параметров f_1 и α , характеризующих структуру данного образца, из одной концентрационной зависимости электропроводности мембраны.

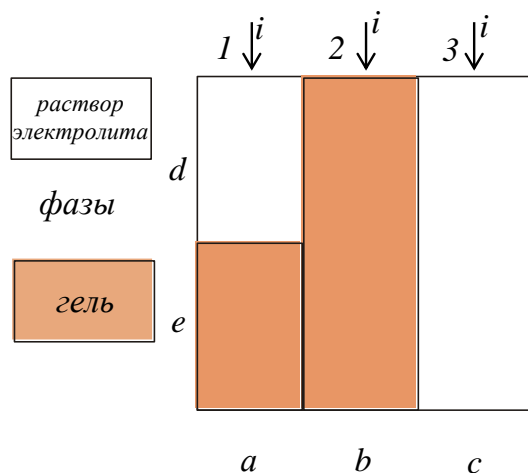


Рис. 1. Схематическое изображение путей протекания тока в трехпроводной модели ионообменного материала

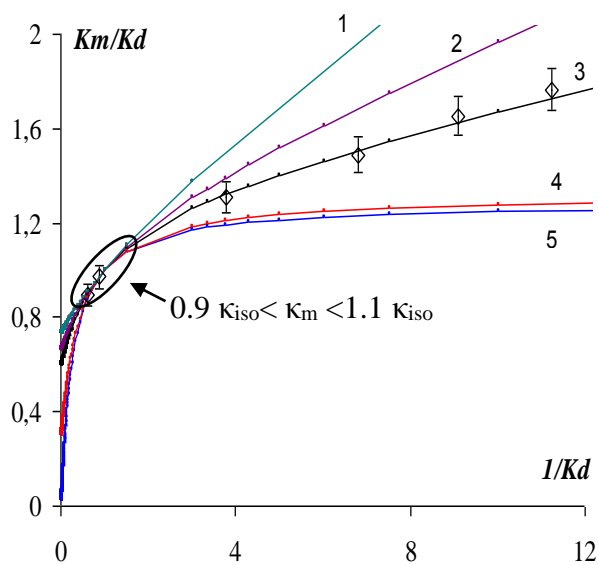


Рис. 2. Относительная электропроводность мембраны МФ-4СК при различных значениях параметра α : 1 - 0.999; 2 - 0.60; 3 - 0.48; 4 - 0.2; 5 - 0.0001. $\kappa_{\text{iso}} = 1.23 \text{ См/м}$, $f_1 = 0.78$ и $\alpha = 0.48$

Оценка диапазона концентраций равновесного раствора, в котором возможна адекватная оценка удельной электропроводности мембраны в рамках расширенной трёхпроводной модели, показала, что удовлетворительное совпадение между экспериментом (рис. 3, кривая 1) и результатами расчета (рис. 3, кривая 2) по уравнению (2) наблюдается в диапазоне концентраций $0.01 \leq C \leq 1.5 \text{ М}$, что для мембраны МК-40 соответствует $0.7 \kappa_{\text{iso}} < \kappa_m < 1.8 \kappa_{\text{iso}}$.

Отклонение расчётных значений от экспериментальных в очень разбавленных растворах, вероятно, обусловлено высоким сопротивлением раствора по сравнению с гелевой фазой, что приводит к существенному снижению переноса по раствору и согласуется с результатами оценки величины параметра c в разбавленных растворах. Отклонение в области концентрированных растворов обусловлено невыполнением допущения о постоянстве свойств гелевой фазы.

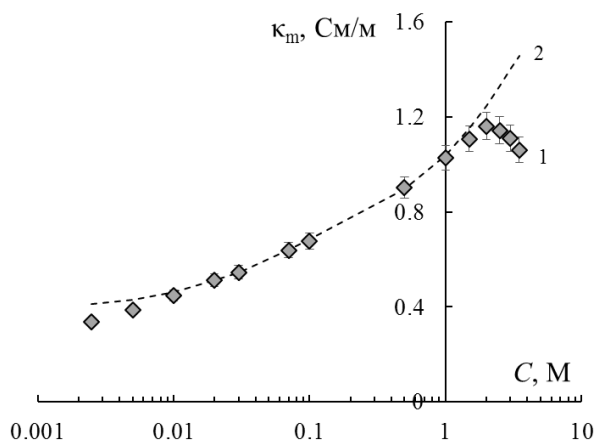


Рис. 3. Экспериментальная (1) и рассчитанная в рамках расширенной трехпроводной модели (2) концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны МК-40 в растворах NaCl

Верификация расширенной трехпроводной модели была выполнена путем сравнения значений структурных параметров (f_1 , f_2 и α), рассчитанных на основе концентрационной зависимости электропроводности мембраны с помощью данной модели, со значениями параметров, найденных независимым методом на основе известной двухфазной микрогетерогенной модели по двум концентрационным зависимостям: электропроводности и диффузионной проницаемости. Объектами исследования являлись 17 мембран различных структурных типов. Помимо коммерческих образцов гетерогенных мембран для электродиализа (МК-40, МА-40, МА-41, МА-41Л (Щекиноазот, Россия), изучены мембраны CR 67-HMR-412 и AR 204-SZRA-412 (Ionics, США) на основе виниловых мономеров и акрилового волокна и CL-25T (Neosepta, Япония) на основе полистирола и дивинилбензола, с армирующей поливинилхлоридной сеткой, а также перфторированные мембраны МФ-4СК и Нафион с различной удельной влагоемкостью. Электропроводность мембран определяли ртутно-контактным методом по активной части импеданса ячейки с мембраной.

Как видно из таблицы 1, величина параметра f_1 , которая определяется в рамках различных модельных подходов из одной и той же концентрационной зависимости электропроводности мембраны, практически не зависит от способа нахождения. В то же время, разброс значений параметра α , найденных различными методами, в некоторых случаях может достигать 30 % и обусловлен различиями в структуре образцов, которые использовали для

измерения удельной электропроводности и диффузионной проницаемости.

Таблица 1 – Структурные параметры мембран в Na⁺-форме, найденные на основе микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей

Мембрана	f_1		α	
	Расширенная трехпроводная модель	Микрогетерогенная модель	Расширенная трехпроводная модель	Микрогетерогенная модель
МК-40	0.82	0.86	0.40	0.39
МА-40	0.89	0.89	0.36	0.36
МА-41	0.89	0.89	0.52	0.49
Нафион-425 _{арм}	0.95	0.95	0.41	0.54
МФ-4СК, 5.08 мольH ₂ O/мольSO ₃ ⁻	0.90	0.89	0.32	0.25
МФ-4СК, 9.4 мольH ₂ O/моль SO ₃ ⁻	0.90	0.89	0.32	0.25
МФ-4СК, 10.1 мольH ₂ O/ моль SO ₃ ⁻	0.91	0.91	0.52	0.37
МФ-4СК, 11.0 мольH ₂ O/моль SO ₃ ⁻	0.91	0.87	0.09	0.06
МФ-4СК, 36.5 мольH ₂ O/ моль SO ₃ ⁻	0.76	0.78	0.45	0.40
МФ-4СК _{арм} , 7.8 мольH ₂ O/моль SO ₃ ⁻	0.98	0.98	0.43	0.53
МФ-4СК 101 _{арм} , 9.8 мольH ₂ O/ моль SO ₃ ⁻	0.99	0.99	0.91	0.89
МФ-4СК _{арм} , 11.1 мольH ₂ O/моль SO ₃ ⁻	0.94	0.92	0.31	0.25
AR 204-SZRA-412	0.86	0.90	0.53	0.44
CR 67-HMR-412	0.90	0.90	0.44	0.45
CL-25T	0.88	0.87	0.14	0.13
МА-41	0.82	0.82	0.32	0.31
МА-41Л	0.83	0.82	0.38	0.25

В следующем разделе показана возможность практического использования параметров данной модели.

Оценка чисел переноса ионов и воды в ионообменных мембранах в рамках расширенной трехпроводной модели

Расширенная трехпроводная модель открывает возможность на основании концентрационной зависимости удельной электропроводности рассчитать истинные числа переноса протонированных (\bar{t}_+) через мембрану, экспериментальное определение которых связано со значительными методическими трудностями и

невозможно в умеренно и высоко концентрированных растворах. В рамках данного подхода снижение селективности мембраны обусловлено главным образом переносом коионов по каналу раствора, и истинные числа переноса противоионов можно рассчитать по формуле:

$$\bar{t}_+ = 1 - t_- \frac{c}{K_m}, \quad (8)$$

где t_- – число переноса коиона в растворе; c – доля тока, протекающая по каналу раствора. Данное допущение справедливо для разбавленных и умеренно концентрированных растворов, где можно пренебречь доннановской сорбцией электролита.

Исследование возможности применения данного подхода для расчета истинных чисел переноса противоионов в мембране было проведено путем сопоставления чисел переноса ионов Na^+ , рассчитанных по уравнению (8) в диапазоне концентрации равновесных растворов NaCl 0.1 – 2 М, с числами переноса, найденными двумя известными из литературы независимыми методами: на основании феноменологических электродиффузионных коэффициентов при совместном использовании концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости, а также по уравнению Скачарда из концентрационных зависимостей потенциометрических чисел переноса противоионов и чисел переноса воды. Рассчитанные значения истинных чисел переноса противоионов (\bar{t}_+) в мембранах МК-40 и МФ-4СК представлены на рис. 4.

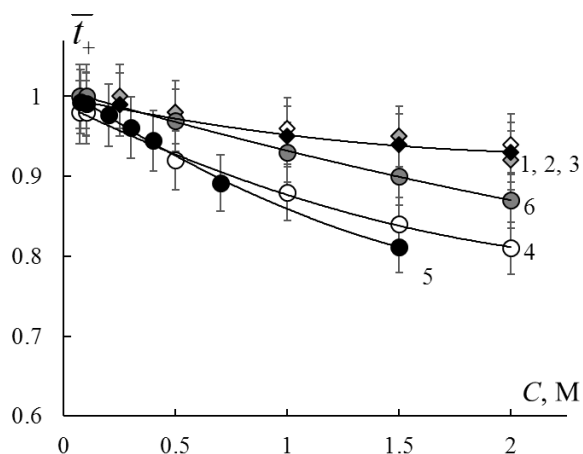


Рис. 4. Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов через мембраны МК-40 (кривые 1-3) и МФ-СК (кривые 4-6) в растворе NaCl . 1, 4 – подход расширенной трехпроводной модели, 2, 5 – с использованием электродиффузионных коэффициентов, 3, 6 – по уравнению Скачарда

Для сравнения была выбрана перфторированная мембрана МФ-4СК с высоким удельным влагосодержанием (36.5 моль H_2O /моль SO_3^-) и заведомо низкой селективностью. Удовлетворительное совпадение чисел переноса ионов натрия, найденных тремя различными методами, в пределах погрешности 5 %, в том числе для перфторированной мембраны с высокой удельной

влагоемкостью, подтверждает применимость расширенной трехпроводной модели для оценки селективности ионообменных мембран на основе концентрационной зависимости их электропроводности. На основании информации об истинных числах переноса противоионов можно теоретически оценить числа переноса воды (t_w) по уравнению Скачарда. Необходимые для вычисления t_w кажущиеся числа переноса противоионов (t_{+app}) могут быть определены экспериментально или взяты из каталогов ионообменных материалов. Рассчитанное предложенным методом число переноса воды для мембраны МК-40 составило 7.1 моль H_2O/F . Найденное в независимом эксперименте число переноса воды для этой мембраны в 0.1 М растворе NaCl равно 6.5 моль H_2O/F , что указывает на удовлетворительное совпадение расчетной и экспериментальной величин.

Таким образом, расширенную трехпроводную модель можно использовать в качестве метода упрощенной характеристики мембранных материалов, позволяющего из единственной экспериментальной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны получить набор параметров, необходимых для оценки ее структурной неоднородности и селективности в разбавленных и умеренно концентрированных растворах.

Влияние инертных компонентов на формирование транспортных каналов в ионообменных мембранах

Информация о транспортно-структурных параметрах мембран важна не только для их характеристики, прогнозирования свойств в различных процессах или после модифицирования, диагностики после эксплуатации или различных воздействий, но и для оптимизации условий их изготовления. Особый интерес представляет влияние различных компонентов, например, инертного связующего и армирующей сетки, на структурные и транспортные характеристики мембран, которое можно оценить на основании анализа модельных параметров. В данной работе исследовано влияние инертного связующего на параметры расширенной трехпроводной модели на примере гетерогенных мембран МК-40 с различным содержанием полиэтилена (рис. 5). Как видно из рисунка 5, для указанной серии мембран, изготовленных методами вальцевания и вальцевания с последующим прессованием, условия изготовления не влияют на значение модельных параметров. В то же время зависимость модельных параметров от объемной доли инертного компонента имеет ступенчатый характер, и при достижении значения «пороговой» объемной доли инертного компонента, равной 0.45, происходит резкое изменение структуры мембран, обусловленное значительным возрастанием

количества макропор. Это согласуется с результатами оценки истинных чисел переноса противоионов по формуле (8), представленными на рис. 6, согласно которым, возрастание доли инертного компонента в мембране приводит к существенному снижению их селективности. Промышленно производимые гетерогенные мембраны МК-40 содержат около 40% по массе полиэтилена в расчете на сухую мембрану, что соответствует 35% по объему в набухшем образце и оптимальному сочетанию селективных и проводящих свойств мембраны.

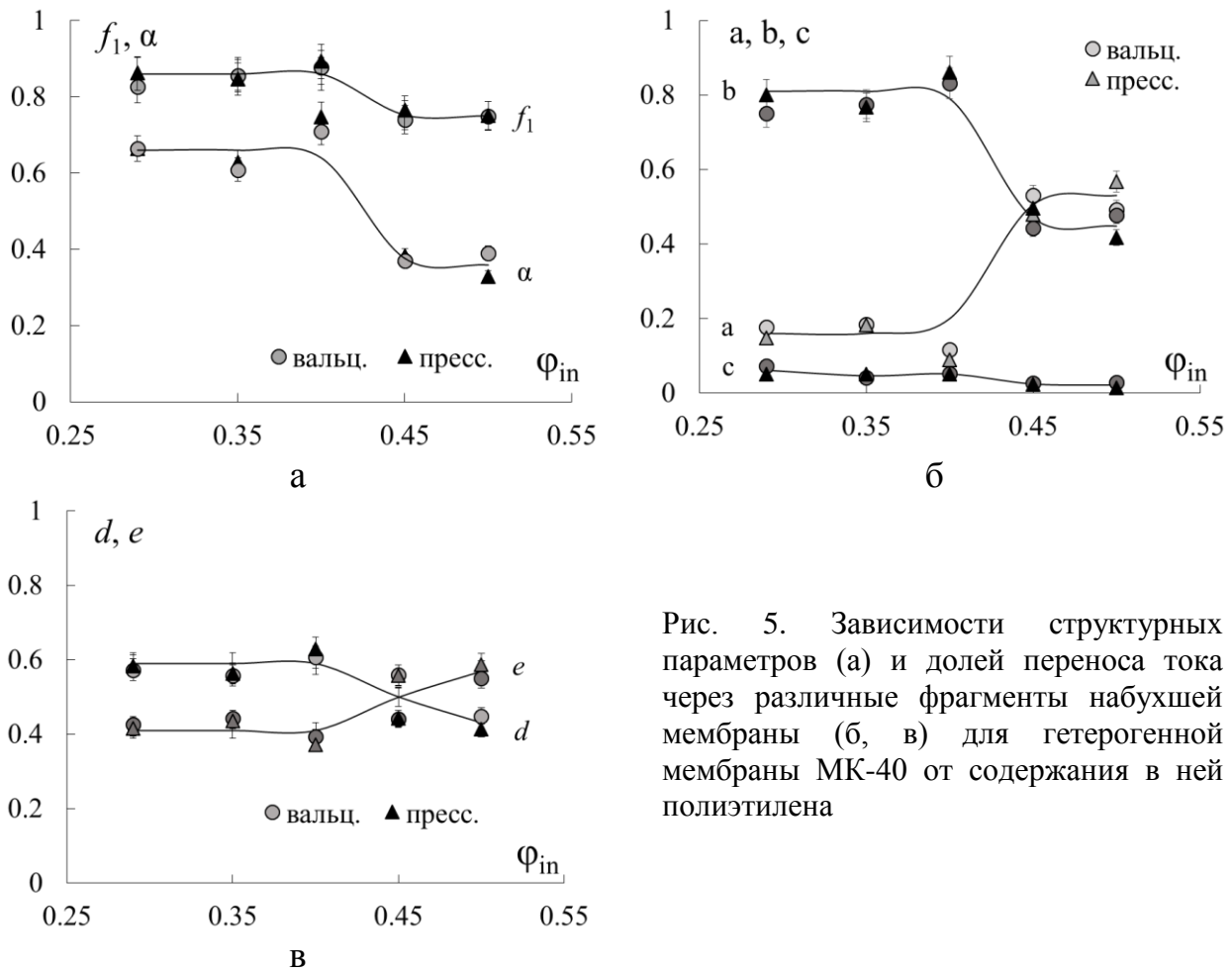


Рис. 5. Зависимости структурных параметров (а) и долей переноса тока через различные фрагменты набухшей мембраны (б, в) для гетерогенной мембраны МК-40 от содержания в ней полиэтилена

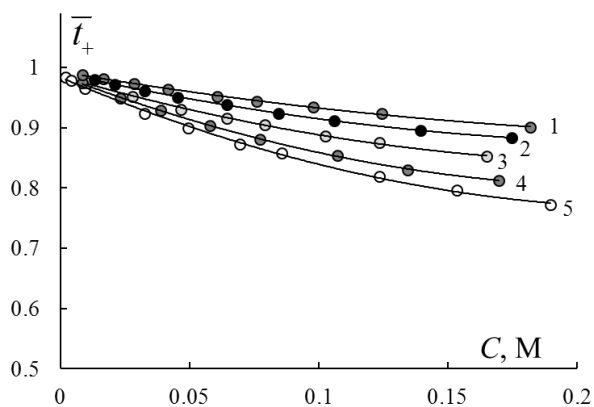


Рис. 6. Зависимости чисел переноса противоионов от концентрации раствора хлорида натрия в мембранах МК-40, полученных методом вальцевания, с различным содержанием полиэтилена: 0.40 (1), 0.35 (2), 0.50 (3), 0.45 (4), 0.55 (5)

Подобный анализ проведен для перфторированных мембран и показано, что введение инертных компонентов в виде армирующей ткани в перфторированные полимерные пленки приводит к перераспределению долей тока, в результате чего возрастает перенос противоионов по каналу чистого геля.

Полученная информация о влиянии инертного компонента на модельные параметры мембран на основе полистирольной и перфторированной матрицы может быть использована при синтезе полимерных мембран и нанокomпозитов на их основе, а также при описании электромассопереноса в мембранных системах. Контролируемыми характеристиками при изготовлении мембран обычно являются прочность на разрыв, поверхностное сопротивление и число переноса противоионов, в то время как анализ результатов модельного описания электропроводности указывает также на необходимость учета структурной организации мембран для оценки перспективности их применения в электромембранных процессах.

В третьей главе «Двухфазная микрогетерогенная модель проводимости ионообменных материалов» представлены результаты оценки границ применимости теории обобщенной проводимости к описанию транспортных и равновесных свойств ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы. Данная модель в настоящее время широко используется отечественными и зарубежными исследователями для оценки транспортно-структурных параметров ионообменных мембран в области точки изопроводимости, однако ее применимость в концентрированных растворах электролитов, а также в растворах, содержащих двухзарядные ионы, до сих пор была не вполне ясна.

В области точки изоэлектропроводности уравнение (1) теории обобщенной проводимости не чувствительно к значению параметра α . В приближении, что $\alpha \rightarrow 0$, на основании степенного уравнения (1), получается показательное выражение для электропроводности мембран на переменном токе

$$\kappa_m = \kappa_{iso}^{f_1} \kappa_{sol}^{f_2}. \quad (9)$$

Логарифмическая форма данного уравнения позволяет определить структурные (f_1 и f_2) и кинетический (κ_{iso}) параметры двухфазной модели проводимости. На основании значения κ_{iso} , рассчитанного по уравнению (9), можно рассчитать коэффициент диффузии противоиона в гелевой фазе мембраны (\bar{D}_+) по уравнению Нернста-Эйнштейна. Диффузионные свойства мембраны в рамках теории обобщенной проводимости можно оценить по уравнению:

$$P_m^* = [f_1(GC)^\alpha + f_2 D^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (10)$$

где P_m^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости; G – комплексный параметр, характеризующий диффузионную проницаемость гелевой фазы мембраны: $G = \frac{K_D \bar{D}_-}{|z_-| \bar{Q}^{|z_-|/z_+}}$; D , \bar{D}_- – коэффициенты диффузии

электролита в растворе и коиона в гелевой фазе; C , \bar{C}_- – концентрация диффундирующего электролита и коионов в геле; z_+ , z_- – заряды противо- и коиона; K_D – константа Доннана; \bar{Q} – обменная емкость гелевой фазы. Для учета необменной сорбции электролита гелевой фазой мембраны основные уравнения (9) и (10) двухфазной модели проводимости дополнены уравнением, описывающим сверхэквивалентную сорбцию электролита мембраной:

$$\frac{C^*}{C} = f_1 \frac{K_D^{|z_-|}}{\bar{Q}^{|z_-|/z_+}} C^{|z_-|/z_+} + f_2, \quad (11)$$

где C^* – концентрация необменно сорбированного электролита в мембране.

Двухфазная микрогетерогенная модель проводимости включает 6 основных параметров \bar{Q} , f_1 , α , \bar{D}_+ , \bar{D}_- , K_D , не зависящих от концентрации равновесного раствора, на основании которых можно рассчитать проводящие, диффузионные и сорбционные свойства мембраны, в том числе экстраполировать их на область концентраций, для которой отсутствуют экспериментальные данные. Однако до настоящего времени достоверность применения подхода двухфазной модели проводимости к описанию транспортных свойств мембран была экспериментально подтверждена в узком диапазоне концентраций растворов электролитов вблизи точки изоэлектропроводности, а полный набор модельных параметров двухфазной микрогетерогенной модели проводимости определен для ряда мембран отечественного и зарубежного производства в растворах NaCl. В данной работе исследована возможность использования уравнений теории обобщенной проводимости для оценки транспортно-структурных параметров ионообменных мембран в более широком диапазоне концентраций растворов электролитов различной природы, включающем умеренно концентрированные растворы.

Теоретическая оценка электропроводности ионообменных мембран с учетом пространственной ориентации проводящих фаз

В настоящее время многократно подтверждено, что показательное уравнение теории обобщенной проводимости (9), используемое для оценки удельной электропроводности мембран, является хорошим приближением

степенного уравнения (1) в области разбавленных растворов: $0.1 C_{\text{iso}} < C < 10 C_{\text{iso}}$ и при $\alpha \rightarrow 0$. Хорошо известно, что параметр α может существенно отличаться от 0, и для большинства мембран его значения находятся в пределах 0.2 – 0.6, в отдельных случаях могут достигать 0.9. В настоящей работе выполнено детальное исследование границ применимости степенного уравнения (1) теории обобщенной проводимости, путем теоретической оценки электропроводности ионообменных мембран при варьировании значения параметра α в диапазоне от -1 до 1 и сопоставления рассчитанных значений с экспериментальными. При вычислении использовали значения модельных параметров κ_{iso} и f_2 , найденные на основе экспериментальных данных из билогарифмической формы уравнения (9). На рис. 7 представлены указанные зависимости для мембраны МФ-4СК и Нафион-425, аналогичные расчеты были выполнены для мембраны МК-40. Область внутри кривых соответствует допустимым значениям параметра α для данного диапазона концентраций, в котором возможно адекватное описание электропроводности мембраны.

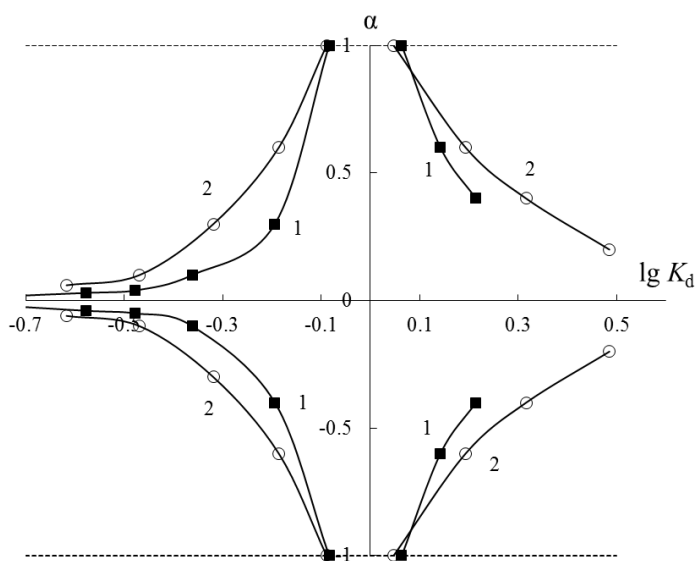


Рис. 7. Взаимосвязь параметра α с безразмерной электропроводностью гелевой фазы гомогенных мембран: 1 – МФ-4СК, $f_1 = 0.78$; 2 – Нафион-425, $f_1 = 0.95$

Видно, что в диапазоне $0.8 \kappa_{\text{iso}} < \kappa_m < 1.3 \kappa_{\text{iso}}$ уравнение (1) не чувствительно к значению параметра α , и чем ближе параметр α к 0, тем в более широком интервале концентраций возможен корректный расчет электропроводности с помощью степенного уравнения. Диапазон возможных значений α постепенно сужается по мере удаления в область как разбавленных, так и концентрированных растворов. Вблизи точки изоэлектропроводности параметр α может принимать любое значение от -1 до $+1$, за исключением $\alpha=0$, при котором степенное уравнение переходит в показательное.

Таким образом, для теоретической оценки электропроводности мембран в

широкой области концентраций растворов можно использовать как показательное, так и степенное уравнение, однако в последнем случае значение параметра α должно быть близко к 0.

Теоретическая оценка дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран

При решении краевых задач, описывающих электродиффузионный перенос в электромембранных системах, необходима информация не только об удельной электропроводности, но и о дифференциальных коэффициентах диффузионной проницаемости ионообменных мембран. В данной работе исследована возможность применения двухфазной модели проводимости для расчета дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости (P_m^*) с привлечением параметров, найденных из кондуктометрических измерений, в условиях постоянства свойств гелевой фазы мембраны. До сих пор подобные расчёты были проведены для ионообменных мембран только в растворах NaCl. Возможность использования данного подхода для оценки величины P_m^* в растворах электролитов различной природы до сих пор не была исследована.

В настоящей работе изучены закономерности диффузионного переноса ряда простых бинарных и несимметричных электролитов через сульфокатионитовые мембраны МК-40, МФ-4СК и Нафион-425, некоторые концентрационные зависимости диффузионной проницаемости представлены на рис. 8 и 9. Диффузионную проницаемость определяли в двухкамерной ячейке при диффузии электролита через мембрану в воду. Исследование влияния природы и заряда противоионов на влагоемкость и диффузионную проницаемость в 0.1 моль-экв/л растворах хлоридов лития, натрия, калия, аммония, цезия, магний, кальция и бария показало, что снижение радиуса иона в гидратированном состоянии в ряду $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Cs}^+$ и $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ приводит к закономерному снижению влагосодержания и росту диффузионной проницаемости как гомогенных, так и гетерогенных катионообменных мембран. Следует отметить, что уменьшение коэффициента диффузионной проницаемости мембран с ростом концентрации характерно для растворов, содержащих двухзарядные катионы, а также однозарядные анионы слабых кислот, таких как H_2PO_4^- , HCO_3^- , степень диссоциации которых в фазе мембраны существенно выше по сравнению с раствором, что определяет вид концентрационной зависимости.

Экспериментальные данные по диффузионной проницаемости различных мембран в широком диапазоне концентраций растворов NaCl (рис. 8) и мембраны МК-40 в растворах электролитов различной природы (рис. 9) были

использованы при оценке применимости теории обобщенной проводимости для описания диффузионной проницаемости мембран без учета его необменной сорбции. Данная возможность была показана путем сопоставления значений P_m^* , найденных по уравнению (10) с помощью параметров микрогетерогенной модели (рис. 8 и 9 сплошные линии), рассчитанных из концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, и напрямую на основе экспериментального изучения диффузионного потока через мембрану (рис. 8 и 9, точки, пунктирные линии). Как видно из рис. 8, в области разбавленных растворов наблюдается удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями, в то время как в концентрированных растворах при достижении пороговой концентрации электролита наблюдается расхождение между экспериментальными и расчетными значениями, обусловленное влиянием концентрации доннановски сорбированного электролита на величину коэффициента диффузии коионов в гелевой фазе мембраны. Из рис. 9 видно, что расчет P_m^* возможен для различных электролитов в случае возрастающей концентрационной зависимости коэффициента диффузионной проницаемости, в работе данный расчет выполнен для мембран МК-40 и Нафион-425 для широкого круга бинарных и несимметричных электролитов.

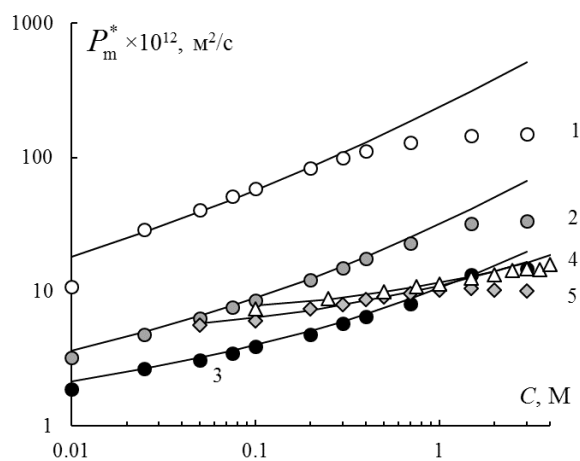


Рисунок 8. Экспериментальные (точки) и рассчитанные по уравнению 10 (сплошные линии) концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембран в растворах NaCl: 1 – МФ-4СК (36.5 мольH₂O/мольSO₃⁻), 2 – МФ-4СК (20.2 мольH₂O/мольSO₃⁻), 3 – МФ-4СК (11.3 мольH₂O/мольSO₃⁻), 4 – МА-41, 5 – МК-40

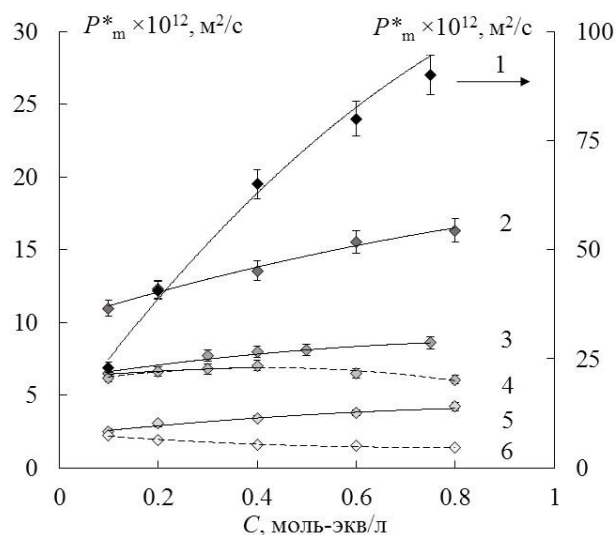


Рисунок 9. Концентрационные зависимости дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости мембраны МК-40 в растворах бинарных электролитов, рассчитанные по уравнению (10) (сплошные линии), и экспериментальные значения (точки, пунктирные линии): 1 – NaOH, 2 – NaCl, 3 – HCl, 4 – NaHCO₃, 5 – NaHSO₄, 6 – NaH₂PO₄

В случае, если диффузионная проницаемость с ростом концентрации убывает, расчет коэффициентов диффузионной проницаемости по уравн. (10) невозможен из-за невозможности определения величины параметра G по формуле:

$$G = \frac{P_m^*}{C_0} \left(\frac{\beta_j - 1}{f_1} \right)^{1/\alpha}, \quad (12)$$

где β_j – угловой наклон билигарифмической зависимости диффузионного потока от концентрации; C_0 – концентрация раствора в средней точке исследуемого интервала.

Таким образом, подтверждено, что теория обобщенной проводимости может быть использована для оценки дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран в тех случаях, когда можно пренебречь необменной сорбцией электролита и концентрационной зависимостью коэффициентов диффузии, что соответствует разбавленным и умеренно концентрированным растворам. Вопрос о возможности применения данной теории в случае убывающей концентрационной зависимости диффузионной проницаемости, в настоящее время остается открытым.

Исследование необменной сорбции электролитов различной природы

Изучение сорбции сильных электролитов ионообменными материалами является фундаментальной задачей химии ионного обмена, которая не утратила своей актуальности и в настоящее время. Это связано с развитием электромембранной технологии очистки природных вод и разделения многокомпонентных растворов, поскольку сорбция сильных электролитов оказывает существенное влияние на электротранспортные свойства ионообменных мембран, особенно на их селективность. Для количественной характеристики необменной сорбции электролита мембраной используют константу Доннана (K_D), однако информация о ее величине для ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы ограничена, поскольку экспериментальное определение этой характеристики связано с методическими трудностями. В то же время знание величины K_D необходимо для теоретической оценки не только сорбции ионов из водных растворов электролитов, но и транспортных свойств ионообменных мембран. В данной работе исследована необменная сорбция в растворах хлорида и гидроксида натрия, соляной кислоты и хлоридов магния, кальция и бария сульфокатионитовой мембраной МК-40 кондуктометрическим методом без разделения фаз раствора и мембраны. Обнаружено, что наиболее высокие значения концентрации сорбированного электролита наблюдаются в случае

раствора хлорида бария из-за специфического взаимодействия сульфогрупп мембраны с ионами бария (рис. 10).

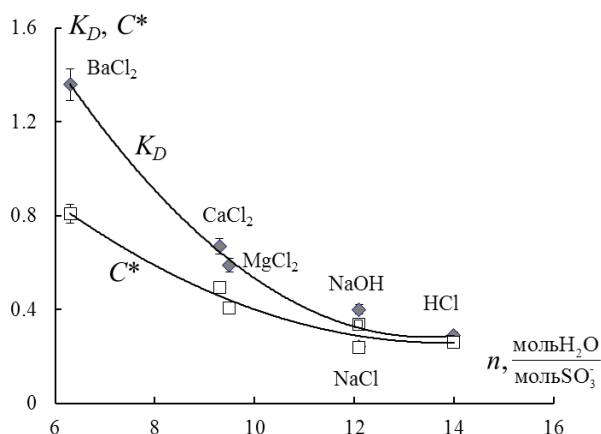


Рис. 10. Зависимость концентрации сорбированного электролита и константы Доннана от удельной влагоемкости исследованных ионных форм мембраны МК-40

Особый интерес представляет возможность упрощенного расчета K_D по уравнению (11), предложенному в монографии Заболоцкого В.И. и Никоненко В.В., на основании измерения концентрации сорбированного электролита только при одной концентрации равновесного раствора. Для этого необходима информация о величине параметра f_2 , которая может быть определена из концентрационной зависимости удельной электропроводности мембран. В данной работе такой расчет выполнен для широкого круга электролитов на основании экспериментальных данных по сорбции этих растворов мембраной только при концентрации электролита 1 моль-экв/л. В результате установлено, что для всех исследованных растворов электролитов, за исключением раствора хлорида бария, величина K_D для мембраны МК-40 меньше 1. Выявлены ограничения микрогетерогенной модели в возможности корректного определения объемных долей проводящих фаз и, как следствие, величины K_D , в растворах кислот, связанные с особым механизмом переноса протона.

В результате анализа зависимости K_D от удельной влагоемкости мембраны (n) в различных ионных формах (рис. 10), установлено, что в форме однозарядных противоионов величина K_D слабо зависит от влагоемкости мембраны, а в случае 2-зарядных противоионов величина K_D уменьшается с ростом влагосодержания.

Таким образом, в настоящей работе расширен круг электролитов, для которых выполнена оценка транспортно-структурных параметров в рамках двухфазной модели проводимости, и показана применимость данного подхода к расчету удельной электропроводности и диффузионной проницаемости в широком диапазоне концентраций растворов в пределах симбатного изменения свойства мембраны с концентрацией раствора электролита. Показано, что условие постоянства параметров гелевой фазы допустимо для описания

удельной электропроводности ионообменных мембран вплоть до 2 М раствора при условии возрастающей концентрационной зависимости, в то время как в случае диффузионной проницаемости данное условие выполняется только в разбавленных и умеренной концентрированных растворах.

В четвертой главе «Оценка константы равновесия в системе ионообменная мембрана-раствор электролита» описано применение данных по концентрационным зависимостям удельной электропроводности для оценки концентраций противоионов в мембране, находящейся в равновесии с раствором, содержащим два сорта противоионов и общий коион, информация о которых необходима для расчета константы ионообменного равновесия Никольского. Первичной информацией для подобного расчета являются концентрационные зависимости удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных эквимоллярных (в моль-эквивалентах) растворах двух электролитов, содержащих общий коион. Основными допущениями предлагаемого подхода являются: выполнение показательного уравнения (9) для смешанных растворов; независимость объемной доли гелевой фазы мембраны от ее ионной формы и зависимость ее электропроводности только от концентрации и подвижности каждого сорта противоионов, отсутствие коионов в гелевой фазе мембраны. Согласно данному подходу константу Никольского в системе, содержащей два бинарных 1:1-валентных электролита, можно рассчитать по формуле:

$$K_1^2 = \frac{1/\alpha_2 - 1}{1/\beta_2 - 1}, \quad (12)$$

где β_i , α_i – эквивалентные доли ионов сорта i в геле и растворе; $\beta_2 = \frac{\kappa_{\text{iso},1} - \kappa_{\text{iso},\Sigma}}{\kappa_{\text{iso},1} - \kappa_{\text{iso},2}}$;

$\kappa_{\text{iso},\Sigma}$, $\kappa_{\text{iso},1}$, $\kappa_{\text{iso},2}$ – электропроводность гелевой фазы ионита в смешанном и индивидуальных растворах противоионов сорта 1 и 2. Ограничением метода является возможность оценки константы Никольского только в области точек изоэлектропроводности, то есть в растворах с концентрацией до 0.1 М. В настоящей работе исследована возможность использования данного подхода для описания ионообменного равновесия в системах, содержащих крупные органические противоионы и двухзарядные катионы.

Сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран МФ-4СК в водных растворах, содержащих ионы фениламмония

Следствием высокой селективности ионообменных мембран к органическим противоионам является существенное снижение их

электропроводности. Это позволяет использовать метод кондуктометрии для исследования сорбционных явлений мембран в системах с органическими противоионами различного размера. В данной работе в качестве органических ионов были выбраны катион фениламмония (ФА^+), которым насыщается мембрана на первой стадии ее модифицирования полианилином, и ион ТБА⁺, присутствие которого в матрице мембраны вызывает ее максимальную дегидратацию. Данные по степени насыщения (θ), обменной емкости, удельной влагоемкости и удельной электропроводности мембран после контакта с растворами хлоридов H_3O^+ , Na^+ , NH_4^+ , ФА^+ , ТБА⁺ в течение суток представлены на рис. 11 в безразмерном виде относительно H^+ -формы в зависимости от радиуса сорбированного катиона.

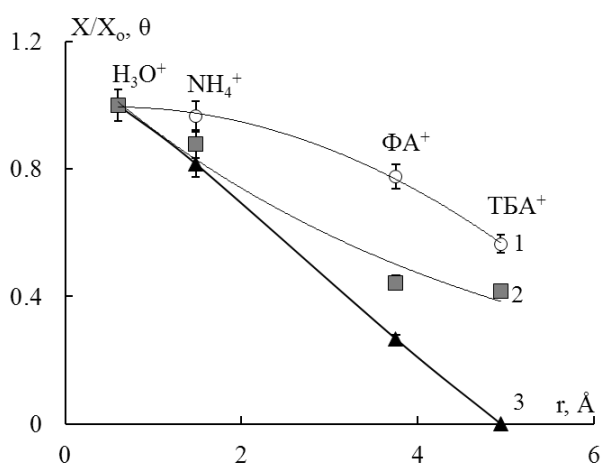


Рис. 11. Зависимости степени насыщения мембраны МФ-4СК данным ионом θ (2) и безразмерных значений влагосодержания $n_{\text{K}^+}/n_{\text{H}^+}$ (1), удельной электропроводности $K_{\text{m,K}^+}/K_{\text{m,H}^+}$ (3) от значений кристаллографических радиусов сорбированных катионов

Тот факт, что зависимость безразмерной электропроводности мембран от радиуса сорбированного иона имеет линейный характер для ряда катионов H_3O^+ , NH_4^+ , ТБА⁺, позволяет оценить радиус иона фениламмония в гидратированном состоянии, который составил $r_{\text{ФА}^+} \approx 3.8 \text{ Å}$ в предположении, что линейная зависимость сохраняется. Анализ зависимости удельного влагосодержания мембран в различных ионных формах от числа первичной гидратации катиона позволил оценить число гидратации иона ФА^+ , которое составило примерно 1 моль H_2O /моль ФА^+ .

Расчет константы равновесия в системе мембрана-раствор, содержащий катионы водорода и фениламмония

Насыщение мембраны мономером при модифицировании полианилином проводят из смешанного раствора, содержащего анилин и минеральную кислоту, выбор которой влияет на свойства композита, что обусловлено величиной константы ионообменного равновесия. Для нахождения константы равновесия в мембранной системе, содержащей ионы H^+ и ФА^+ , были исследовали проводящие свойства мембран МФ-4СК после установления равновесия с растворами HCl или H_2SO_4 . Полученные концентрационные

зависимости позволили рассчитать по уравнению (12) значения константы Никольского в системах H^+/FA^+ , которые составили 10.3 и 27.0 для растворов HCl и H_2SO_4 соответственно. Это позволяет обосновать выбор фоновой кислоты при синтезе полианилина в матрице перфторированной мембраны.

Равновесие в системе ионообменная мембрана – раствор, содержащий двухзарядные катионы

В связи с тем, что метод электродиализа все шире применяется для очистки и разделения многокомпонентных растворов актуальным является расчет константы ионообменного равновесия в смешанных растворах электролитов, содержащих многозарядные ионы. В настоящей работе подход к оценке константы Никольского из кондуктометрических измерений впервые применен для расчета константы ионообменного равновесия в смешанных растворах электролитов, содержащих одно- и двухзарядные противоионы, с использованием уравнения:

$$K_1^2 = \frac{(1/\sqrt{\alpha_2} - \sqrt{\alpha_2})C^{1/2}\gamma_1}{(1/\sqrt{\beta_2} - \sqrt{\beta_2})Q^{1/2}\rho^{1/2}\gamma_2^{1/2}}, \quad (13)$$

где γ_i – коэффициенты активности противоионов в растворе; C – общая концентрация катионов в растворе; Q , ρ – обменная емкость и плотность мембраны. На основании концентрационных зависимостей электропроводности катионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК в растворах хлоридов кальция и натрия, а также их эквимольных смесей была рассчитаны константы ионообменного равновесия, значения которых составили 2.33 и 1.53 для мембран МК-40 и МФ-4СК в смешанном растворе хлоридов натрия и кальция, что согласуется с литературными данными [3].

Таким образом, информацию о концентрационных зависимостях удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих два сорта противоионов и общий коион, можно использовать для оценки ионного состава гелевой фазы мембраны в растворах, содержащих органические и двухзарядные катионы.

Пятая глава «Электроосмотический перенос свободного растворителя через ионообменные мембраны в рамках капиллярной модели» посвящена развитию и экспериментальной проверке капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя на основе экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости, удельной электропроводности и распределению пор по эффективным радиусам для

³Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. // Journal of Membrane Science. 2020. Vol. 608. 118152.

ионообменных мембран в растворах хлоридов щелочных металлов.

Капиллярная модель переноса свободного растворителя через ионообменные мембраны

Электродиализное концентрирование электролитов является одним из приоритетных направлений мембранной электрохимии и технологии. Востребованность этого процесса особенно возросла в связи с разработкой технологий с нулевым сбросом жидких стоков (ZLD-technology), совместимых с принципами «зеленой химии». В отличие от процессов электродиализного обессоливания и деионизации, в процессах электродиализного концентрирования ключевую роль играет перенос воды или других растворителей через ионообменные мембраны. Эффективность процесса в электродиализаторах-концентраторах определяется как электромиграционным и диффузионным переносом ионов электролита, так и осмотическим и электроосмотическим переносом растворителя (воды). В связи с этим, важной фундаментальной задачей является модельное описание электроосмотического переноса воды через ионообменные мембраны.

Электроосмотический перенос свободного растворителя можно оценить в рамках капиллярной модели, согласно которой мембрана представлена в виде пучка тонких капилляров с равномерно распределенными фиксированными ионами (рис. 12). В связи с тем, что электроосмотический перенос растворителя через микропоры ограничен стерическими трудностями, а макропоры в основном являются тупиковыми дефектами структуры, основной электроосмотический поток растворителя переносится через мезопоры, которые представляют собой капилляры диаметром 1.5 – 100 нм.

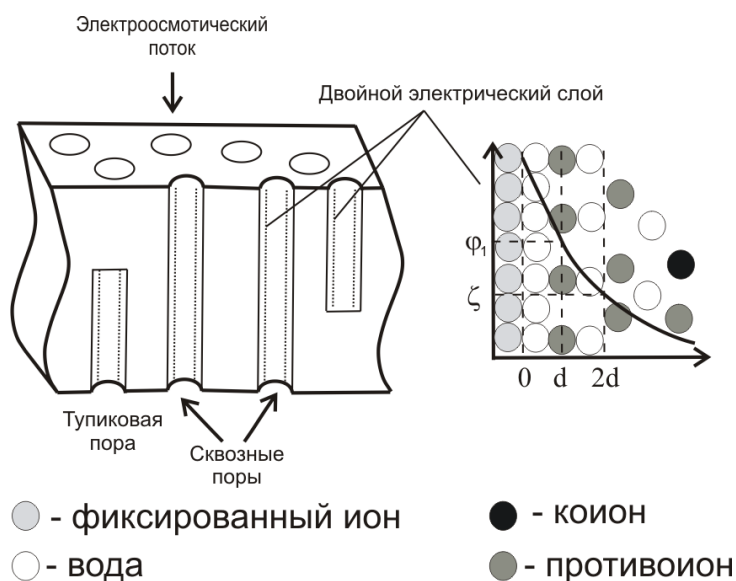


Рис. 12. Схематическое изображение мембраны как изопористой капиллярной системы и строения двойного электрического слоя

В мезопорах, заполненных концентрированным раствором ($C > 1 \text{ M}$), толщина двойного электрического слоя (ДЭС) существенно меньше радиуса кривизны поры, и для оценки величины электростатического потенциала в плоскости Гельмгольца можно использовать уравнение теории Штерна для плоского двойного электрического слоя без учета специфической адсорбции ионов.

Падение потенциала в диффузной части ДЭС описывается теорией Гуи-Чепмена, с учетом, что плоскость скольжения находится в диффузной части двойного электрического слоя и отстоит от плоскости Гельмгольца на расстояние, равное радиусу гидратированного противоиона. Используя уравнение Гельмгольца-Смолуховского для линейной электроосмотической скорости растворителя в капилляре, и предположение о том, что общий электроосмотический поток через мембрану складывается из потока воды, входящей в состав ближних гидратных оболочек ионов, и потока свободной воды, было получено уравнение для расчета электроосмотического переноса растворителя через ионообменные мембраны на основании ее физико-химических характеристик:

$$\beta_w = FC_w \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\eta} \frac{\theta \Delta V \rho S_m}{\rho_w \kappa_m} \zeta, \quad (14)$$

где $\beta_w = t_w - h$, t_w – число переноса воды; h – число первично гидратации противоиона; ζ – электрокинетический потенциал (потенциал в плоскости скольжения); θ – доля сквозных пор, направленных вдоль транспортной оси; ρ , ρ_w – истинная плотность мембраны и плотность воды; ΔV – объем воды, находящейся в мезопорах, S_m – площадь мембраны, равная 1 м^2 ; C_w – количество моль воды в 1 м^3 ; η – динамическая вязкость воды; ε , ε_0 – диэлектрическая проницаемость воды и вакуума; F – константа Фарадея.

В настоящей работе выполнена экспериментальная проверка применимости капиллярной модели для оценки чисел переноса свободной воды через ионообменные мембраны различных структурных типов.

Влияние природы полимерной матрицы на электроосмотический перенос свободного растворителя

Для расчетов использовались экспериментальные концентрационные зависимости удельной электропроводности, кривые распределения пор по эффективным радиусам, обменная емкость и удельная площадь поверхности. На рис. 13 приведены концентрационные зависимости чисел переноса свободного растворителя через мембраны МФ-4СК, отличающиеся удельным влагосодержанием, в растворе NaCl, рассчитанные в рамках капиллярной

модели по уравнению (14) (сплошные линии) и на основе экспериментальных данных и чисел первичной гидратации ионов (точки и пунктирные линии).

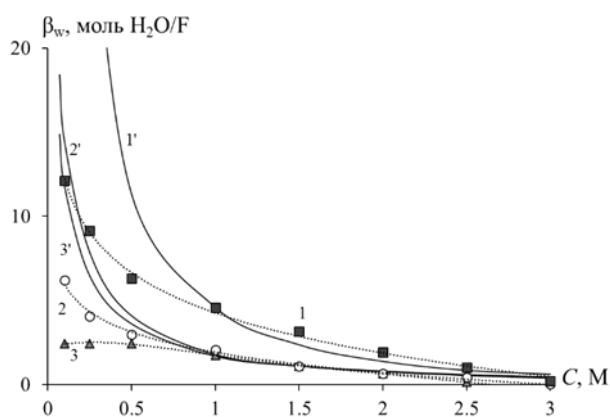


Рис. 13. Экспериментальные (точки, соединенные пунктирными кривыми 1-3) и рассчитанные в рамках капиллярной модели (сплошные линии 1'-3') концентрационные зависимости чисел переноса свободного растворителя через мембраны МФ-4СК с различной удельной влагоемкостью (n , моль H_2O /моль SO_3^-): 1 – 36.6; 2 – 20.2, 3 – 11.3

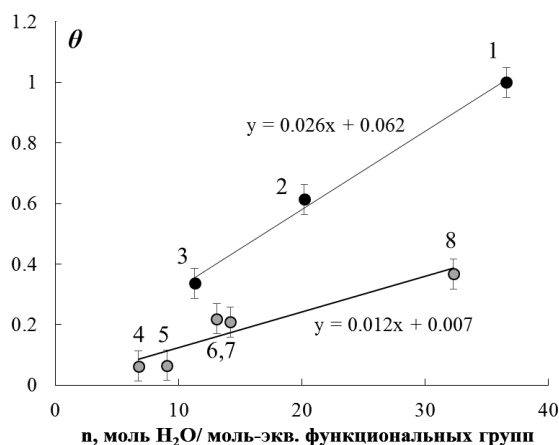


Рис. 14. Зависимости значений θ от удельного влагосодержания мембран: 1 - 3 – мембраны МФ-4СК с удельной влагоемкостью 36.5, 20.2 и 11.1 моль H_2O /моль SO_3^- , соответственно; 4 – МК-41; 5 – МК-41×4; 6 – МК-40; 7 – МА-41; 8 – МК-40×4

Видно, что в разбавленных растворах результаты расчета значительно превышают экспериментальные значения, в то же время в практически значимом для электродиализного концентрирования диапазоне концентраций растворов $NaCl$ ($C \geq 1$ М) наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и расчетными значениями.

Аналогичные расчеты были выполнены для ряда гетерогенных мембран. Исследование влияния удельного влагосодержания мембран на долю сквозных мезопор θ (рис. 14) показало, что значения θ образуют две группы точек, соответствующих гомогенным и гетерогенным мембранам. В пределах погрешности 10% эти зависимости описываются линейной зависимостью и не зависят от природы ионогенных групп в мембране. Как следовало ожидать, полученные результаты находятся в согласии с уровнем гетерогенности мембран и позволяют на основании известного влагосодержания оценивать число переноса воды через мембрану.

Влияние природы противоиона на электроосмотический перенос свободного растворителя через сульфокатионитовую мембрану МК-40

В данной работе проведено экспериментальное и теоретическое, в рамках капиллярной модели, исследование влияния природы противоиона на электроосмотический перенос свободного растворителя через катионообменную мембрану МК-40. На рис. 15 и 16 показано влияние природы

противоиона на электроосмотическую проницаемость и долю сквозных мезопор в мембране.

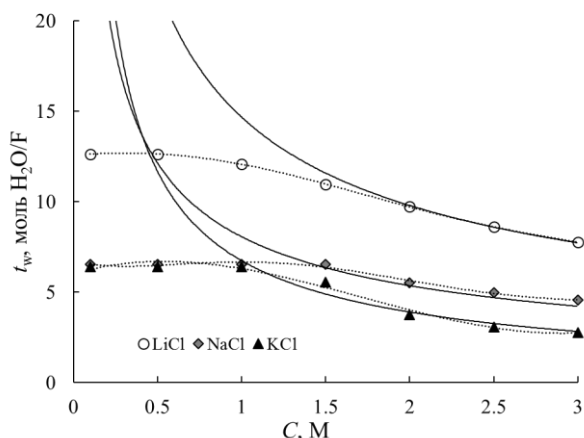


Рис. 15. Экспериментальные (точки и пунктирные линии) и расчетные (сплошные линии) концентрационные зависимости чисел переноса воды через мембрану МК-40 в растворах LiCl, NaCl и KCl

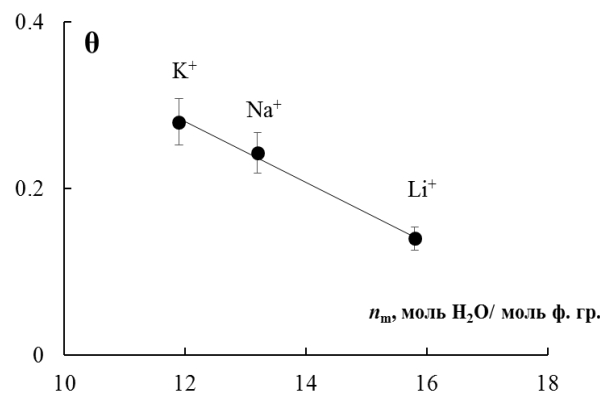


Рис. 16. Зависимость значения параметра θ от удельного влагосодержания мембраны МК-40

Показано, что доля сквозных мезопор увеличивается с ростом удельной влагоемкости мембраны и уменьшается в ряду ионов $K^+ - Na^+ - Li^+$, что согласуется с уменьшением в указанном ряду удельного количества свободной воды в мембране, равного разности между удельной влагоемкостью последней и числом первичной гидратации противоиона. Причиной уменьшения θ с ростом удельной влагоемкости мембраны из-за различной степени гидратации противоиона, по-видимому, является разная стерическая доступность мезопор для переноса гидратированных противоионов в результате увеличения их стоковского радиуса в ряду $K^+ - Na^+ - Li^+$. Таким образом, θ представляет собой комплексный параметр капиллярной модели, характеризующий не только долю мезопор и их извилистость, но и стерическую доступность.

Таким образом, показана возможность использования капиллярной модели электроосмотического переноса для оценки числа переноса растворителя через ионообменные мембраны различных структурных типов. Анализ взаимосвязи значений параметра θ капиллярной модели и доли тока, переносимого по каналу раствора (канал s), в рамках расширенной трехпроводной модели показал, что для гомогенных мембран зависимость величины канала s от удельного влагосодержания мембраны, как и параметра θ , имеет линейный вид. Для гетерогенных мембран зависимость величины s от n отсутствует, что соответствует хаотичному распределению транспортных каналов в них и обусловлено особенностями технологии изготовления.

Шестая глава «Асимметрия диффузионной проницаемости бислойных мембран» посвящена изучению диффузионной проницаемости модифицированных ионообменных мембран, а также подходу к описанию диффузионной проницаемости бислойных мембран с учетом толщин слоев. Изучение асимметрии транспортных свойств анизотропных мембран, в частности их диффузионной проницаемости, представляет интерес для предотвращения обратного транспорта компонентов из камеры концентрирования в камеру обессоливания при электродиализной переработке растворов.

В данной работе развит модельный подход, позволяющий на основе концентрационной зависимости диффузионной проницаемости отдельных слоев оценить величину плотности диффузионного потока через бислойную мембрану и определить толщину каждого слоя, имеющего постоянные диффузионные характеристики. В рамках данного подхода мембранная система состоит из бислойной мембраны (рис. 17), омываемой с двух сторон раствором электролита с концентрациями C_1 и C_2 ($C_1 > C_2$) (диффузионные слои не учитываются).

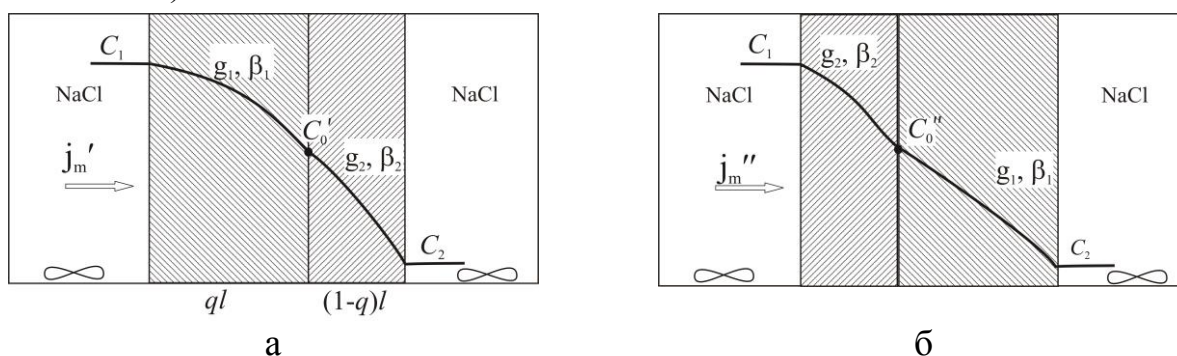


Рис. 17. Схематическое изображение системы бислойная мембрана-раствор хлорида натрия при различной ориентации мембраны к потоку электролита: а – мембрана ориентирована немодифицированной стороной к потоку электролита, б – обратная ориентация

В условиях непрерывности концентрации виртуального раствора (C_0' и C_0'') на границе между слоями и стационарности процесса переноса, плотности потока через отдельные слои равны. В области разбавленных и умеренно концентрированных растворов (до 1 М) плотность диффузионного потока можно определить в соответствии с уравнением

$$j_m = \frac{g'}{l} C^{\beta_j}, \quad (15)$$

где j_m – плотность диффузионного потока; C – безразмерная концентрация, равная отношению реальной концентрации раствора к вспомогательной концентрации 1 М; g' – эмпирический коэффициент, соответствующий плотности диффузионного потока через мембрану единичной толщины при

единичной концентрации и характеризует свойства материала; l – толщина мембраны. В случае, если мембрана состоит из двух слоев, имеющих разные свойства (параметры $d_{j,i}$ и $\beta_{j,i}$, где $i = 1$ или 2) и толщины l_1 и l_2 , плотность диффузионного потока через отдельные слои можно рассчитать по формулам:

$$j_m' = \frac{g_2'}{q_l l} (C_2^{\beta_2} - C_0^{\beta_2}); \quad (16) \quad j_m' = \frac{g_1'}{(1-q_l)l} (C_0^{\beta_1} - C_1^{\beta_1}); \quad (17)$$

$$j_m'' = \frac{g_1'}{(1-q_l)l} (C_2^{\beta_1} - C_0^{\beta_1}); \quad (18) \quad j_m'' = \frac{g_2'}{q_l l} (C_0^{\beta_2} - C_1^{\beta_2}). \quad (19)$$

где q_l – доля толщины модифицированного слоя. Для расчета использовались концентрационные зависимости диффузионной проницаемости через исходную мембрану МФ-4СК ($q = 0$) и объемно-модифицированную полианилином ($q = 1$). Проверка предложенного подхода была выполнена для мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином. На рис. 18 точками представлены экспериментальные концентрационные зависимости плотности диффузионного потока через модифицированную мембрану МФ-4СК в растворе NaCl, а кривыми – результаты расчета по уравнениям (16)-(19) с учетом разных толщин модифицированного и немодифицированного слоев. Можно видеть, что диффузионный поток существенно зависит от толщины модифицированного слоя. Наилучшее совпадение между экспериментальными результатами и расчетом отмечено при доле модифицированного слоя 0.45 от толщины мембраны, что согласуется с результатами изучения оптических изображений срезов композитных мембран.

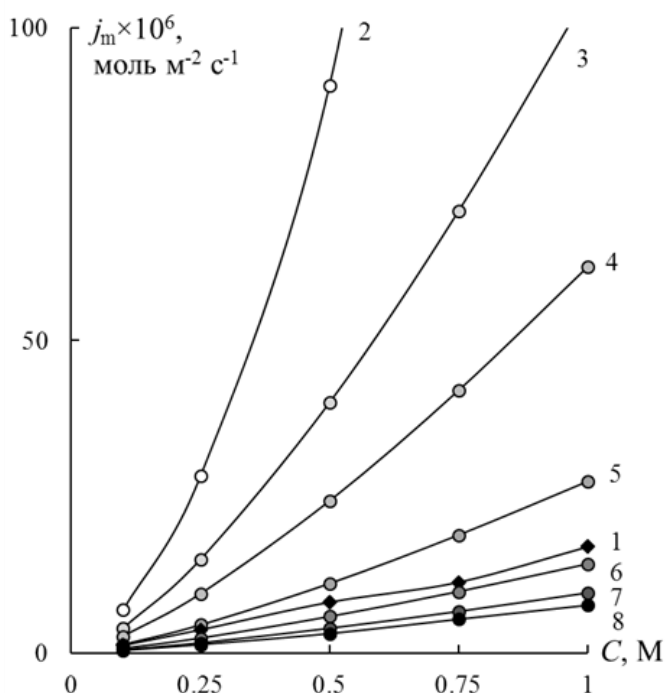


Рис. 18. Концентрационные зависимости плотности диффузионного потока хлорида натрия через мембрану МФ-4СК/полианилин, полученная экспериментально (кривая 1) и рассчитанные при различной доле модифицированного слоя от толщины мембраны (кривые 2-8): 0 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.25 (5), 0.5 (6), 0.75 (7), 1 (8)

Аналогичные исследования, проведенные для серии образцов, модифицированных полианилином в течение 1, 2 и 3 часов, показали удовлетворительное совпадение толщины модифицированного слоя, рассчитанной по модели и найденной из результатов изучения срезов мембран оптическим методом. Это указывает на адекватность применения данной модели для описания диффузионной проницаемости перфторированных мембран, модифицированных полианилином в различных условиях.

Седьмая глава «Применение перколяционной модели для описания проводимости ионообменных материалов» освещает вопросы применения перколяционной модели для описания свойств ионообменных материалов. Изучение взаимосвязи состав – проводимость имеет ключевое значение при разработке новых функциональных материалов различного целевого назначения. В данной работе перколяционную модель использовали для описания проводящих свойств мембран, модифицированных полианилином, и композиционных антикоррозионных покрытий.

Эффекты электрической перколяции в перфторированных мембранах, модифицированных полианилином

Согласно перколяционной модели проводящий материал состоит из хаотической смеси проводящих и непроводящих фрагментов структуры, соотношение объёмных долей которых определяет свойства материала, в том числе переход из непроводящего состояния в проводящее, называемый порогом перколяции. Электропроводность вблизи порога перколяции описывается уравнением:

$$\kappa = \kappa^0 (\varphi - \varphi_{cr})^\tau, \quad (20)$$

где κ - удельная электропроводность материала, κ^0 – множитель, по порядку величины равный удельной электропроводности проводящей фазы, φ , φ_{cr} – объёмная доля проводящих фрагментов и ее критическое значение, при котором формируется путь протекания тока, τ – параметр, который зависит от формы и взаимного расположения проводящих частиц.

В данной работе изучена электропроводность серии композитов на основе перфторированных мембран МФ-4СК и полианилина с различным его содержанием. Обработка экспериментальной зависимости электропроводности мембран в сухом состоянии от содержания модификатора в рамках перколяционной модели позволила оценить электропроводность полианилина, интеркалированного в структуру перфторированной мембраны. Полученная величина составила $(10 \pm 1) \times 10^2$ См/м, что хорошо согласуется с

представленными в литературе результатами изучения удельной электропроводности протонированного полианилилина.

Эффекты электрической перколяции в композиционных антикоррозионных материалах

При разработке полимерных материалов для защиты поверхности металла от коррозии перспективным является придание изолирующему покрытию различных функциональных свойств, например, электрохимической чувствительности к воздействию агрессивной среды. Такие покрытия как правило представляют собой двухслойные системы, состоящие из влагоизолирующего покрытия и внутреннего слоя, в состав которого входит ионообменный материал, способный переходить в набухшее состояние при нарушении сплошности внешнего покрытия. При набухании ионообменника происходит существенное уменьшение сопротивления покрытия, в результате чего в месте дефекта появляется селективная проницаемость для защитного тока при применении материала для катодно-поляризуемых конструкций. Введение в состав ионообменного материала ингибиторов коррозии, таких как полианилин, позволяет регулировать свойства антикоррозионного материала. В настоящей работе исследован ряд эпоксидно-полиэлектролитных покрытий, которые содержали исходный КУ-2 и модифицированный полианилином ионит в различных количествах. Зависимости влагопоглощения композитов от продолжительности их выдерживания в солевом растворе и зависимости электрического сопротивления изучаемых эпоксидно-полиэлектролитных композитов от их влагопоглощения имеют вид типичной электрической перколяции (рис. 19). Данные, представленные на рисунке 19, были обработаны в рамках теории перколяции.

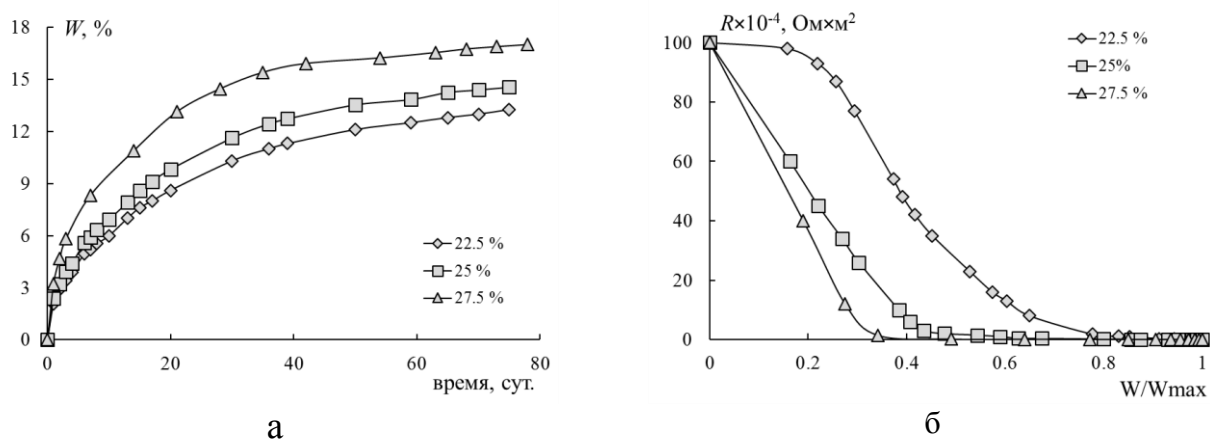


Рис. 19. Зависимости влагопоглощения покрытия от времени контакта с раствором NaCl (а) и сопротивления покрытия от его относительного влагосодержания (б)

В данной работе предложен метод расчёта объемной доли проводящей фазы, в качестве которой в многокомпонентной композиции выступают

гидратированные сульфогруппы. На основе анализа параметров перколяционной модели показано, что главным преимуществом модифицированного ионита перед исходным является существенное снижение влагосодержания ионообменника, что приводит к независимости времени достижения порога перколяции от содержания в нем ионита. Этот факт использован в дальнейшем для создания функциональных систем с электрохимическим откликом на изменение условий среды.

Система характеристики ионообменных материалов

Возможности применения результатов кондуктометрических исследований ионообменных материалов для оценки ряда характеристик обобщены на рисунке 20. Как видно из рисунка, предложенная новая система характеристики благодаря применению комплекса модельных подходов на основании изучения удельной электропроводности ионообменных материалов, дополненного результатами исследования других свойств, позволяет оценить селективные, равновесные и диффузионные характеристики ионообменных мембран в разбавленных и умеренно концентрированных, а также осмотические свойства в умеренно концентрированных и концентрированных растворах электролитов различной природы.

Для процесса электродиализного обессоливания разбавленных растворов достаточно информации о концентрационных зависимостях удельной электропроводности и диффузионной проницаемости с привлечением подходов расширенной трехпроводной и двухфазной микрогетерогенной моделей. В случае применения для этих целей анизотропных материалов требуется информация о толщинах слоев, которую можно оценить в рамках модели бислойной мембраны из данных по диффузионной проницаемости мембраны при ее различной ориентации по отношению к потоку электролита. Для электродиализного концентрирования умеренно концентрированных растворов необходимо помимо упомянутых характеристик учитывать электроосмотическую проницаемость мембран, для чего достаточно указанный комплект экспериментальных данных дополнить информацией об обменной емкости и распределении воды по эффективным радиусам пор с использованием капиллярной модели электроосмотического переноса. Для прогнозирования эффективности разделения смеси электролитов, содержащей два сорта противоионов и общий коион, дополнительно к информации о проводимости и диффузионной проницаемости мембраны в указанных электролитах необходима оценка константы ионного обмена, значение которой может быть получено также в рамках двухфазной микрогетерогенной модели с привлечением дополнительной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны в растворе, содержащем эквимольную смесь данных солей.

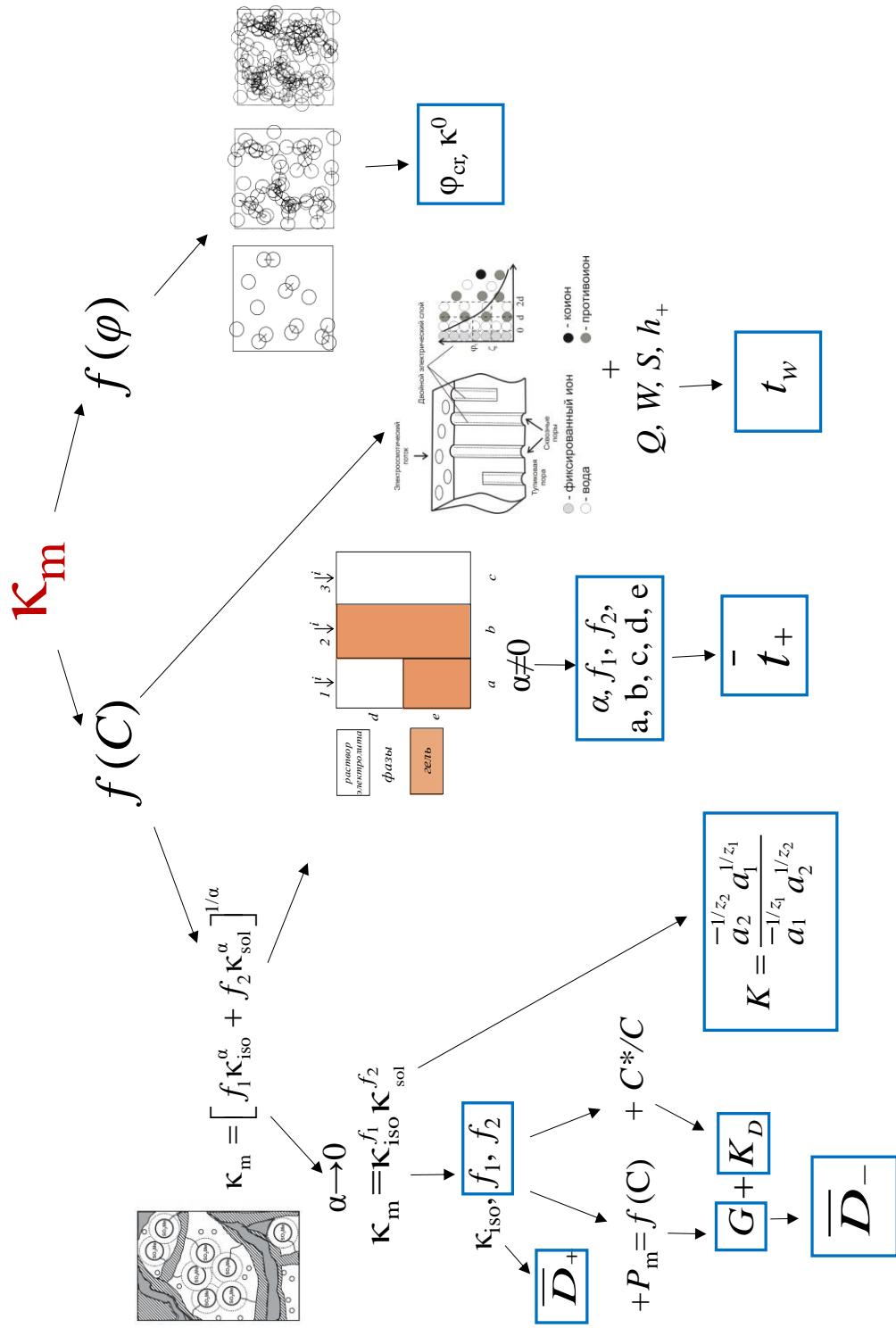


Рис. 20. Возможности применения результатов кондуктометрического исследования

Для диагностики эксплуатационных свойств антикоррозионных материалов требуется обработка информации о зависимости проводимости покрытия от его влагосодержания в рамках перколяционной модели. Таким образом, предложенная в настоящей работе система характеристики позволяет описать широкий круг электромембранных процессов с использованием ограниченного набора экспериментальных данных за счет применения комплекса модельных подходов.

ВЫВОДЫ

1. Разработана система характеристики ионообменных мембран, включающая расширенную трехпроводную, двухфазную микрогетерогенную, капиллярную, бислойную и перколяционную модели и отличающаяся от известных возможностью на основании ограниченного набора экспериментальных данных с преимущественным использованием результатов исследования электропроводности мембран оценить их селективные, диффузионные, равновесные и электроосмотические свойства.

2. Предложено использовать расширенную трехпроводную модель в качестве метода упрощенной характеристики мембранных материалов, позволяющего из единственной концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны получить набор параметров, необходимых для оценки механизма переноса тока через мембрану и ее структурной неоднородности и рассчитать числа переноса ионов и воды в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов. Применение данной модели к армированным гомогенным перфторированным мембранам и гетерогенным мембранам с различным количеством полиэтилена позволило оценить роль инертного компонента в реорганизации путей переноса тока и в изменении их селективности.

3. Решена проблема оценки электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в рамках капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя. С привлечением экспериментальных данных по удельной электропроводности, обменной емкости и распределению воды по радиусам пор выполнена оценка чисел переноса воды через ионообменные мембраны различных структурных типов в растворах хлоридов натрия, лития и калия в диапазоне концентраций растворов более 1 М. Установлено, что электроосмотический перенос не зависит от природы ионогенных групп, в то время как уровень гетерогенности мембраны и степень ее набухания оказывают ключевое влияние.

4. Установлены границы применимости теории обобщенной

проводимости для описания проводящих и диффузионных характеристик ионообменных мембран. Показано, что диффузионную проницаемость можно оценить в разбавленных и умеренно концентрированных растворах электролитов, в то время как расчет электропроводности возможен в широком диапазоне в пределах ее увеличения с ростом концентрации раствора. Расширен круг электролитов, включающий полизарядные ионы, для которых найдены транспортно-структурные параметры мембран в рамках двухфазной микрогетерогенной модели.

5. Предложен способ установления ионного состава гелевой фазы мембраны для систем ионообменная мембрана/раствор, содержащий органические или двухзарядные противоионы, на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах. Рассчитана константа равновесия Никольского для мембраны МФ-4СК в растворах анилина на фоне соляной или серной кислоты и мембраны МК-40 в растворах, содержащих хлорид кальция и хлорид натрия или соляную кислоту. Полученная информация позволяет прогнозировать коэффициенты избирательной проницаемости при конкурентном переносе двух сортов противоионов в процессе электродиализа растворов сложных составов.

6. Разработан подход к оценке диффузионной проницаемости бислойных мембран, позволяющий на основании свойств отдельных слоев определить их толщину. Показана применимость модели бислойной мембраны для оценки диффузионных характеристик и толщин слоев перфторированных мембран, модифицированных полианилином в различных условиях.

7. С привлечением параметров перколяционной модели предложены критерии прогнозирования электрохимического поведения композиционных антикоррозионных покрытий из эпоксидной смолы, полиэлектролита и полианилина, для создания функциональных систем с электрохимическим откликом на воздействие коррозионной среды, что позволило оптимизировать состав покрытия.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1 Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Заболоцкий В.И. Исследование необменной сорбции электролитов различной природы гетерогенной сульфокатионитовой мембраной // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82, №2. С. 148–154.
- 2 Loza N., Falina I., Kononenko N., Kudashova D. Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane // Synthetic Metals. 2020. Vol. 261. 116292.

- 3 Фалина И.В., Демина О.А., Кононенко Н.А., Мякинченко И.А. Модельное описание диффузионной проницаемости бислойных ионообменных мембран // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82, № 2. С. 244–251.
- 4 Филиппов А.Н., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Тицкая Е.В., Петрова Д.А. Электродиффузионные характеристики бислойных мембран, модифицированных галлуазитом // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82, №1. С. 106–118.
- 5 Фалина И.В., Демина О. А., Заболоцкий В.И. Влияние природы противоиона на электроосмотический перенос свободного растворителя через сульфокатионитовую мембрану МК-40 // Мембраны и мембранные технологии. 2019, Т. 9, № 2. С. 101–109.
- 6 Falina I.V., Zabolotsky V.I., Demina O.A., Sheldeshov N.V. Capillary model of free solvent electroosmotic transfer in ion-exchange membranes: verification and application // Journal of Membrane Science. 2019. Vol. 573. P. 520–527.
- 7 Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E., Lvov Y., Vinokurov V. Transport asymmetry of novel bi-layer hybrid perfluorinated membranes on the base of MF-4SC modified by halloysite nanotubes with platinum // Polymers. 2018. Vol. 10, Iss. 4. № 366.
- 8 Петров Н.Н., Фалина И.В., Коваль Т.В., Горохов Р.В., Шельдешов Н.В., Буков Н.Н. Эффекты электрической перколяции в композиционных материалах эпоксидная смола/ионообменная смола/полианилин для противокоррозионной защиты // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 4. С. 440–448.
- 9 Фалина И. В., Демина О. А., Заболоцкий В.И. Верификация капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя в ионообменных мембранах различной природы // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79, № 6. С. 792–801.
- 10 Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В., Демин А.В. Теоретическая оценка дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79, № 3. С. 259–269.
- 11 Falina I.V., Demina O.A., Kononenko N.A., Annikova L.A. Influence of inert components on the formation of conducting channels in ion-exchange membranes // Journal of Solid State Electrochemistry. 2017. Vol. 21. P. 767–775.
- 12 Демина О. А., Фалина И. В., Кононенко Н. А., Демин А. В. Влияние природы против- и коионов на транспортные и структурные параметры сульфокатионитовых мембран // Журнал физической химии. 2016. Т. 90, № 8. С. 1234–1239.
- 13 Демина О. А., Фалина И.В., Кононенко Н. А. Теоретическая оценка электропроводности ионообменных мембран с учетом пространственной ориентации проводящих фаз // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 4. С. 347–355.
- 14 Демина О. А., Фалина И. В., Кононенко Н. А. Модельное описание электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций раствора электролита // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 6. С. 641–645.

- 15 Kononenko N.A., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Falina I.V., Khanukaeva D.Yu. Influence of conditions of polyaniline synthesis in perfluorinated membrane on electrotransport properties and surface morphology of composites // Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. Vol. 19. P. 2623–2631.
- 16 Petrov N.N., Koval T.V., Falina I.V., Gorokhov R.V., Sheldeshov N.V., Bukov N.N. Epoxy-Polyelectrolite Composites as a Basis of Intellectual Coating for Protection from Underfilm Corrosion on Cathodically Polarizable Structures // Solid State Phenomena. 2015. Vol. 227. P. 123–126.
- 17 Демина О. А., Кононенко Н. А., Фалина И. В. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4, № 2. С. 83–94.
- 18 Falina I.V., Berezina N.P., Sytcheva A.A.-R., Pisarenko E.V. Effects of mixed conductivity of nanocomposite membranes MF-4SC/PAni // Journal of Solid State Electrochemistry. 2012. Vol. 16, №5. P. 1983–1991.
- 19 Berezina N., Falina I., Sytcheva A., Shkirskaya S., Timofeyev S. New generation of nanocomposite materials based on perfluorinated membranes and polyaniline: Intercalation phenomena, morphology and transport properties // Desalination and Water Treatment. 2010. Vol. 14. P. 247–251.
- 20 Фалина И.В., Березина Н.П. Диффузия растворов в процессе матричного синтеза композитных мембран МФ-4СК–Полианилин и транспортные свойства полученных материалов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. Т. 52, № 4. С. 715–724.
- 21 Филиппов А.Н., Иксанов Р.Х., Кононенко Н.А., Березина Н.П., Фалина И.В. Теоретическое и экспериментальное исследование асимметрии диффузионной проницаемости композитных мембран // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72, № 2. С. 238–250.
- 22 Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.-Р. Электротранспортные свойства и морфология мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных полианилином // Электрохимия. 2010. Т. 46, № 5. С. 515–524
- 23 Сычева А.А.-Р., Фалина И.В., Березина Н.П. Сорбционные и проводящие свойства перфторированных мембран МФ-4СК в водных растворах, содержащих ионы фениламмония // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 1. С. 114–121.

Патенты и свидетельства о государственной регистрации результатов интеллектуальной деятельности:

- 1 Демина О.А., Фалина И.В. Расчет модельных параметров ионообменных материалов в рамках расширенной трехпроводной модели. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014662877. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 10.12.2014г.
- 2 Демина О.А., Фалина И.В. Расчет транспортно-структурных параметров ионообменных мембран в рамках микрогетерогенной модели. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2015611611. Дата

государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 02.02.2015г.

- 3 Кононенко Н.А., Березина Н.П., Долгополов С.В., Половинко Т.П., Фалина И.В. Способ получения композиционной катионообменной мембраны. Патент РФ 2 487 145. Оpubл. 10.07.2013 Бюл. №19.
- 4 Петров Н. Н., Фалина И.В., Горохов Р.В., Буков Н.Н., Шельдешов Н.В. Способ защиты катодно-поляризуемых металлических конструкций и сооружений, покрытие для защиты металлических конструкций и сооружений, электрохимически активный композиционный и гидроизоляционный низкоомный материалы для защиты металлических конструкций. Патент РФ 2 541 085. Оpubл. 10.02.2015 Бюл. №4.
- 5 Петров Н. Н., Коваль Т.В., Фалина И.В., Горохов Р.В., Буков Н.Н., Шельдешов Н.В. Способ диагностирования скрытого коррозионного дефекта под покрытием. Патент РФ 2 578 243. Оpubл. 27.03.2016 Бюл. №9.
- 6 Долгополов С.В., Лоза Н.В., Кононенко Н.А., Лоза С.А., Андреева М.А., Фалина И.В. Способ получения композитной анизотропной катионообменной мембраны Патент РФ 2574453, Оpubл. 10.02.2016.
- 7 Шкирская С.А., Кононенко Н.А., Лоза Н.В., Фалина И.В. Патент на изобретение № 2612269 Способ получения композитной анионообменной мембраны. Приоритет от 24.11.2015. Оpubл. 03.03.2017 Бюл. № 7.

Учебное пособие с грифом УМО: Мембранная электрохимия: учебное пособие // Н.А. Кононенко, О.А. Демина, Н.В. Лоза, И.В. Фалина, С.А. Шкирская. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т., 2017. – 290 с.: ил. – 500 экз. ISBN 978-5-8209-1144-6.

Автор выражает глубокую благодарность канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Деминой О.А. за постоянное внимание к настоящей работе и помощь в обсуждении результатов.