На правах рукописи

Печёнкина Екатерина Сергеевна

Электрохимическое поведение ионообменных мембран в растворах хлоридов переходных металлов

02.00.05 – электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар 2005

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств химического факультета Вятского государственного университете

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор
Шишкина Светлана Васильевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шельдешов Николай Викторович

кандидат химических наук, доцент
Новиков Василий Тимофеевич

Ведущая организация: Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)

Защита диссертации состоится «15» декабря 2005 года в 14[00] часов на заседании Диссертационного совета Д212.101.10 в аудитории 231 Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Кубанского государственного университета

Автореферат разослан «14» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент Киселева Н.В.

2007-4
2201
2356118

Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Преимущества мембранных методов перед традиционными дистилляционными и осадительными способами разделения и очистки состоят в сравнительно низкой энергоемкости. компактности оборудования и возможности автоматизации. Кроме того, мембранная переработка растворов позволяет получать легко утилизируемые концентраты и воду, пригодную для повторного применения, что делает их перспективными для создания замкнутых систем водопользования и безотходных технологий Так, использование электродиализа для локальной очистки промывных вод и регенерации соединений цветных металлов позволяет снизить материалоемкость и экологическую опасность гальванического и гидрометаллургического производств.

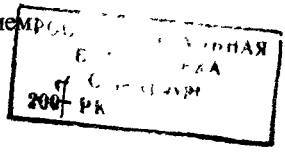
Однако широкое применение электродиализа сдерживается малоизученностью влияния на свойства ионообменных мембран многозарядных катионов, а также поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ) - блескообразователей, эмульгаторов, ингибиторов.

Целью данной работы является исследование влияния ионов меди(II), цинка, никеля и некоторых ПАОВ на электрохимические свойства ионообменных мембран и выяснение механизма этого влияния.

Диссертация выполнялась в рамках проблемы «Исследования физико-химических и биологических процессов, происходящих в аппаратах при комплексном обезвреживании и очистке стоков и выбросов в атмосферу», включенной в тематический план бюджетного финансирования фундаментальных научных исследований ВятГУ.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

- впервые проведено комплексное исследование таких практически важных свойств ионообменных мембран (МК-40, МФ-4СК, МА-40, МА-41), как электропроводность, влагоемкость и диффузионная проницаемость в растворах хлоридов меди(II), цинка и никеля, изучены концентрационные зависимости этих свойств, связь между электропроводностью и влагосодержанием



- впервые изучено поведение ионообменных мембран в условиях совместного присутствия в контактирующем растворе катионов переходных металлов и поверхностно-активных веществ;
- установлено, что катионы переходных металлов влияют на свойства как катионообменных, так и анионообменных мембран; показано, что механизм этого влияния связан с комплексообразованием как во внешнем растворе, так и в фазе мембраны;
- впервые проведена оценка вкладов хлоридных комплексов различного состава в процессы электромиграции и диффузии через ионообменные мембраны;
- с позиций микрогетерогенной модели и теории перколяции оценены структурные параметры и показано, что взаимодействие с ионами переходных металлов приводит к структурным изменениям в фазе мембран;
- сделана попытка учета несимметричности электролитов в уравнениях теории обобщенной проводимости и формулах для расчета транспортно-структурных параметров.

Практическая ценность

- полученные значения электропроводности и влагосодержания ионообменных мембран МК-40, МФ-4СК, МА-40 и МА-41, а также концентрационные зависимости этих свойств в растворах солей переходных металлов могут использоваться при выборе мембран и подборе условий их эксплуатации в процессах электродиализа и мембранного электролиза;
- уточнена методика и режимы определения диффузионной проницаемости ионообменных мембран в проточной водно-солевой ячейке;
- положения о влиянии многозарядных ионов переходных металлов на транспортные свойства ионообменных мембран вошли в лекционный спецкурс «Электрохимия ионитов», который читается на кафедре ТЭП.
- разработанная методика контролируемого обезвоживания мембран используется при изучении связи структура-свойство в исследованиях электрохимического поведения ионообменных мембран на кафедре технологии электрохимических производств ВятГУ.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты комплексного исследования транспортных свойств ионообменных мембран МК-40, МФ-4СК, МА-40 и МА-41 в условиях контакта с многозарядными катионами и поверхностно-активными веществами;
- анализ равновесий в растворах хлоридов переходных металлов и расчет концентраций комплексных частиц всех возможных составов с учетом неидеальности систем;
- механизм влияния координационных взаимодействий ионов переходных металлов с функциональными группами и анионами хлора на транспортные процессы в гелевой фазе и межгелевом растворе;
- расчет транспортно-структурных параметров исследованных мембран с учетом несимметричности солей в контактирующем растворе

Достоверность полученных результатов подтверждается статистическим анализом данных, согласованием численных значений экспериментальных данных с результатами других авторов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на XII и XII Всероссийских совещаниях «Совершенствование технологии гальванических покрытий» (г. Киров, 2000, 2003 гг.), на ежегодных конференциях по мембранной электрохимии «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (г. Краснодар, 2003-2005 гг.), VIII Международный Фрумкинский симпозиум (г. Москва, 2005).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Материалы диссертации изложены на 166 страницах. Содержит 45 рисунков и 17 таблиц Список цитируемой литературы включает 138 наименований.

Основное содержание работы

В главе 1 проведен обзор и анализ имеющейся информации о строении и свойствах синтетических ионообменных мембран с различными типами полимер-

ных матриц и функциональных групп; рассмотрены физико-химические свойства ионов переходных металлов, механизмы транспорта противоионов и коионов в ионообменных мембранах, основные характеристики микрогетерогенной модели строения набухших полимерных матриц и основные положения теории обобщенной проводимости структурно неоднородных систем. Установлено, что данные о транспортных свойствах ионообменных мембран с различным типом матрицы, уравновешенных с растворами, содержащими многозарядные ионы, немногочисленны и не систематизированы. В модельных представлениях чаще всего отсутствует учет взаимодействий в равновесном растворе и их влияния на механизм транспорта заряда и массы в фазе мембран. Предложенные в настоящее время решения уравнений теории обобщенной проводимости ограничиваются частным случаем 1-1-зарядного электролита.

На основании анализа литературных данных сформулированы задачи работы.

Глава 2 Методика эксперимента. Для исследований, направленных на изучение влияния многозарядных катионов на электрохимическое поведение ионообменных мембран, были выбраны такие их свойства, как электропроводность, диффузионная проницаемость и влагосодержание.

В качестве объектов исследования выбраны ионообменные мембраны отечественного производства МК-40, МФ-4СК, МА-40 и МА-41, что позволило проследить влияние природы полимерной матрицы и функциональных групп на взаимодействия в системе мембрана – раствор хлорида переходного металла.

В главе описаны методики определения электропроводности растворов (прямая кондуктометрия), мембран (ртутно-контактный метод), диффузионной проницаемости (диффузия в «чистую воду» в проточной двухкамерной ячейке), влагоемкости (гравиметрический метод); приведены схемы ячеек и методики подготовки мембран к работе. Для анализа рабочих растворов применялись аргентометрический и комплексонометрический методы, фотоэлектроколориметр КФК-2, хроматографы «Цвет-500» с пламенно-ионизационным детектором и «Милли-

хром-4» с УФ-детектором. ИК-спектры мембран снимались на ИК-фурье-спектрометре Nexus.

Глава 3 Обсуждение результатов.

Раздел 1 Равновесия в растворах хлоридов переходных металлов.

Ионы меди, цинка и никеля в хлоридных водных растворах склонны к образованию хлоридных ($MeCl_n^{z\,n}$) и гидроксокомплексов ($Me(OH)_n^{z\,n}$), где n =1, 2, 3, 4. В катионообменных мембранах, из которых анионы Cl^- доннановски исключаются, а концентрация ионов гидроксила при $pH = 4$ составляет 10^{-10} М, возможно образование гидроксокомплексов. Из условия равновесия

$$[Me(OH)_n] = K_{уст}^n\,[Me(OH)_{n-1}]\,[OH^-]$$

рассчитаны концентрации гидроксокомплексов всех возможных составов для мембраны МК -40 (табл. 1).

Таблица 1 – Концентрации гидроксокомплексов различного состава (М) в фазе мембраны МК-40

Катион	$Me(OH)^+$	$Me(OH)_2$	$Me(OH)_3^-$	$Me(OH)_4^{2-}$
Cu^{2+}	$1{,}54\cdot10^{-3}$	$7{,}40\cdot10^{-8}$	$0{,}48\cdot10^{-14}$	$4{,}80\cdot10^{-20}$
Ni^{2+}	$1{,}54\cdot10^{-6}$	$0{,}58\cdot10^{-8}$	$1{,}00\cdot10^{-17}$	-
Zn^{2+}	$3{,}85\cdot10^{-7}$	$3{,}08\cdot10^{-15}$	$3{,}85\cdot10^{-21}$	$0{,}58\cdot10^{-31}$

В разбавленных растворах хлорида меди концентрация однозарядных комплексных катионов $[Cu(OH)^+]$ соизмерима с аналитической концентрацией соли (0,01 М) и концентрацией ионов водорода (10^{-4} М). В остальных растворах концентрации комплексных частиц всех составов пренебрежимо малы.

Ионы меди и цинка, в отличие от ионов никеля, склонны к образованию хлоридных комплексов: $MeCl^+$, $MeCl_2$, $MeCl_3^-$, $MeCl_4^{2-}$. Очевидно, что доннановская и обменная сорбция комплексных ионов будет зависеть от их состава.

Для расчета концентраций комплексных частиц использовались уравнения равновесия:

$$[MeCl_n]^{2-n} = K_{уст}^n \cdot [Me^{2+}] \cdot [Cl^-], \qquad (1)$$

где n – число лигандов в комплексной частице и материального баланса по ионам металла:

$$[Me^{2+}]+[MeCl^{+}]+[MeCl_2]+[MeCl_3^{-}]+[MeCl_4^{2-}]=C \qquad (2)$$

и ионам хлора:

$$[Cl^{-}]+[MeCl^{+}]+2[MeCl_2]+3[MeCl_3^{-}]+4[MeCl_4^{2-}]=2C\ , \qquad (3)$$

где $K^{n}_{уст}$ – константы устойчивости соответствующих комплексов при n=1-4, C – аналитическая концентрация $MeCl_2$. Приближенные расчеты показали, что концентрациями комплексов всех составов, кроме $MeCl^{+}$, можно пренебречь. Поэтому уравнения материального баланса упрощаются:

$$[Me^{2+}]+[MeCl^{+}]=C \qquad (4)$$

$$[Cl^{-}]+[MeCl^{+}]=2C \qquad (5)$$

Решение этих уравнений совместно с уравнением (1) относительно $[Me^{2+}]$ и $[Cl^{-}]$ дает следующие выражения:

$$[Me^{2+}]=\frac{2C-[Cl^{-}]}{K^{1}_{уст}\cdot[Cl^{-}]} \qquad (6)$$

$$[Cl^{-}]=\frac{-(1-K^{1}_{уст,\gamma}\cdot C)+\sqrt{(1-K^{1}_{уст,\gamma}\cdot C)^2+8K^{1}_{уст,\gamma}\cdot C}}{2K^{1}_{уст\,\gamma}}\ , \qquad (7)$$

где $K^{1}_{уст,\gamma}=K^{1}_{уст}\cdot\gamma_{Me^{2+}}\cdot\gamma_{Cl^{-}}$ - истинная константа устойчивости комплекса. Коэффициенты активности ионов рассчитывались по уравнению Дэвиса·

$$-\lg\gamma=Az^2\frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}}-0{,}2J\ , \qquad (8)$$

где J – ионная сила раствора, $A=0{,}509$.

Расчеты (по специально разработанной программе) концентраций всех комплексных частиц, существование которых возможно в растворах $CuCl_2$ и $ZnCl_2$ в исследуемом диапазоне концентраций, показали, что в растворах хлоридов меди(II) и цинка при аналитической концентрации соли более 0,2н преобладают комплексные ионы $MeCl^{+}$.

Снижение электропроводности катионообменных мембран МК-40 и МФ-4СК при переходе к растворам хлоридов переходных металлов (рис.1) связано с тем, что двухзарядный противоион связан с двумя функциональными группами, что углубляет потенциальную яму, в которую он попадает при электростатическом взаимодействии Аномальный ход концентрационной зависимости электропроводности мембраны в растворе хлорида меди, по-видимому, связан с образованием при низких концентрациях более подвижных однозарядных катионов $Cu(OH)^+$.

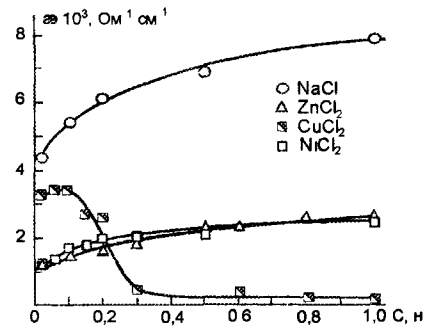


Рисунок – 1 Концентрационные зависимости электропроводности мембраны МК-40

Снижение содержания свободной воды с ростом концентрации раствора ведет к снижению гидратации ионных пар и образованию между ионами меди и сульфогруппами прочной связи с большой долей ковалентности, что снижает подвижность противоионов На это указывает наибольшее в этом случае расщепление полосы асимметричных колебаний сульфогруппы, обнаруженное в ИК-спектре мембраны МК-40

Концентрационные зависимости электропроводности анионообменных мембран в растворах солей переходных металлов также имеют сложный характер (рисунки 2 и 3). Электропроводность мембраны МА-40 в разбавленных растворах хлоридов переходных металлов выше, чем в растворах хлорида натрия.

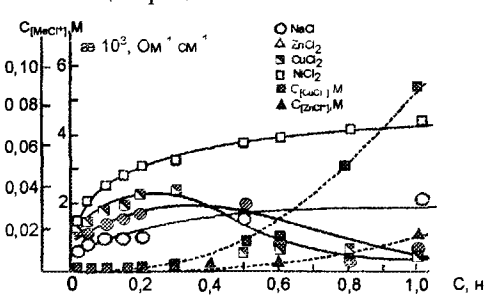


Рисунок – 2 Зависимости электропроводности мембраны МА-40 и содержания комплексов состава $MeCl^+$ от концентрации раствора

Вторичные и третичные аминогруппы смолы ЭДЭ-10п, обладают электронодонорными свойствами, что делает возможным их донорно-акцепторное взаимодействие с ионами переходных металлов, имеющими вакантные орбитали. Результатом такого взаимодействия является образование достаточно прочных комплексов с координацией ионов переходных металлов и четырех атомов азота аминогрупп. Полосы поглощения в ИК-спектрах этой мембраны в области 2300 – 2200 $см^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям третичных аминогрупп, в растворах хлоридов переходных металлов сдвинуты в сторону меньших волновых чисел, что соответствует образованию более прочных связей, чем в случае раствора *NaCl*.

Поглощение ионитом многозарядных катионов, по-видимому, увеличивает общий положительный заряд матрицы, что приводит к росту электропроводности.

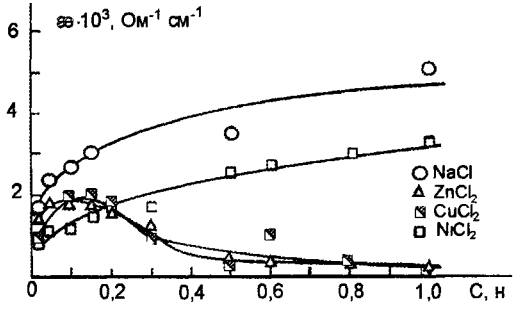


Рисунок -3 Концентрационные зависимости электропроводности мембраны МА-41

Четвертичные аммониевые основания, являющиеся функциональными группами мембраны МА-41, не склонны к образованию координационных связей с ионами переходных металлов ИК-спектры этой мембраны идентичны во всех исследованных растворах Находясь форме хлор-ионов, эта мембрана имеет близкие значения электропроводности в разбавленных растворах всех исследуемых солей

Увеличение концентрации ионов цинка и меди в фазе мембраны при увеличении концентрации внешнего раствора приводит к росту концентрации менее подвижных хлоридных комплексов (рис.2), повышению их роли в транспортных процессах и снижению электропроводности обеих анионообменных мембран

Раздел 3 Исследование зависимости электропроводности от влагосодержания

Обменное взаимодействие катионитовых мембран с многозарядными противоионами приводит к снижению набухания, т.е. уменьшению объемной доли каналов, размеры которых велики по сравнению с толщиной двойных слоев на их границах. Возникновение координационных центров при взаимодействии анионообменных мембран с катионами переходных металлов также может вызывать конфигурационное сжатие полимерной матрицы и уменьшение ее объема. Эти явления приводят к повышению роли субмикро- и микронеоднородностей (1 - 5 нм) в процессах транспорта ионов в мембранах. А такие неоднородности уже приближаются к размерам гидратированного ион-дипольного ассоциата, в котором в наибольшей степени должны проявляться особенности образующих его частиц (фиксированных групп, противоионов), а также состояние и особенности агрегирования молекул воды. Процесс постепенной дегидратации мембран позволяет получить информацию о влиянии катионов переходных металлов на структуру и транспортные свойства исследуемых мембран, а также оценить вклад неоднородностей различного масштаба в свойства мембран, содержащих эти катионы

Максимальное влагосодержание мембран зависит от природы матрицы и содержания функциональных групп Так гетерогенные мембраны МК-40, МА-40 и МА-41 имеют гораздо более высокое влагосодержание, чем перфторуглеродная гомогенная мембрана МФ-4СК.

Природа катиона, присутствующего в электролите, оказывает существенное влияние на влагосодержание как катионообменных, так и анионообменных мембран с углеводородной матрицей: при переходе к растворам, содержащим двухзарядные катионы, их влагосодержание снижается.

Концентрация внешнего раствора влияет на влагосодержание катионообменных мембран только в области разбавленных растворов (до 0,2 н). При более высоких концентрациях влагосодержание практически остается постоянным, несмотря на изменение природы противоиона и его содержания в растворе.

Мембрана МА-40 существенно снижает влагосодержание при переходе к растворам, содержащим катионы меди, никеля, цинка, хотя эти ионы для нее являются коионами. Если в растворах хлорида натрия влагосодержание этой мембраны практически не зависит от концентрации, то с ростом концентрации растворов хлоридов переходных металлов, особенно раствора хлорида цинка, оно достаточно сильно снижается (от 30 до 70%). При этом влагосодержание мембраны МА-41 одинаково в растворах NaCl, $CuCl_2$, $NiCl_2$ и не зависит от их концентрации. Наблюдаемое в случае раствора хлорида цинка наиболее низкое влагосодержание может быть связано с низкой гидратацией иона цинка, который в условиях ограниченного количества свободной воды образует устойчивые тетраэдрические гидратные комплексы в отличие от ионов меди и никеля, образующих октаэдрические группировки. В растворах с концентрацией выше 0,5н. значительную роль начинают играть комплексные ионы $MeCl^+$ и особенности гидратации ионов $ZnCl^+$.

Постепенное обезвоживание полимерных мембран, согласно микрогетерогенной модели, приближает их структуру к структуре гелевой фазы, т.к. осушение в первую очередь макропор исключает их из транспортных процессов.

На рисунке 4 представлены зависимости электропроводности от влагосодержания мембраны МК-40 (а) и МФ-4СК (б) в исследуемых растворах с концентраций 0,2 н. На всех кривых имеется некоторое критическое значение влагосодержания W_0, ниже которого электропроводность у образцов мембран практически отсутствует. При этом ход кривых для мембраны МК-40 зависит от природы противоиона.

Вид зависимости электропроводности от влагосодержания для перфторуглеродной мембраны МФ-4СК (4 (б)) существенно отличается от аналогичных кривых для гетерогенных углеводородных мембран Вследствие низкой степени гетерогенности мембраны МФ-4СК уже первые этапы сушки приводят, по-видимому, к удалению практически всей свободной воды и к дезинтеграции бесконечного гидратированного кластера, что приводит к снижению электропроводности.

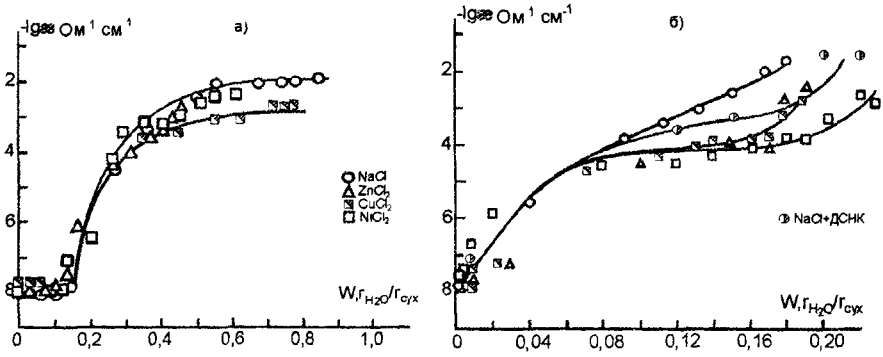


Рисунок – 4 Зависимости электропроводности от влагосодержания мембран МК-40 (а) и МФ-4СК (б) в процессе десорбции воды

При этом на кривых обезвоживания образцов в формах катионов переходных металлов появляется перегиб, отсутствующий на кривых для образцов в *Na*-форме. Дальнейшее удаление воды из отдельных кластеров уже в гораздо меньшей степени влияет на подвижность противоионов. И только когда дегидратация ион-дипольных ассоциатов приводит к образованию внутрисферных комплексов, наблюдается резкий спад электропроводности. Подтверждением этому служит появление перегиба при тех же значениях влагосодержания на кривой для образца в *Na*-форме, уравновешенного с раствором *NaCl*, содержащим поверхностно-активное вещество – дисульфонафталиновую кислоту (ДСНК). Как известно, адсорбция ПАОВ приводит в перфторуглеродных мембранах к разрыву гидрофильных путей переноса ионов и снижает тем самым проводимость мембран.

Обработка зависимостей в области средних влагосодержаний, проведена по уравнению перколяционной модели:

$$\overline{\chi} = \chi_0 (W - W_{кр})^t , \qquad (9)$$

где $\overline{\chi}$ – электропроводность мембраны, соответствующая влагосодержанию W Величина показателя степени t в уравнении определялась как гангенс угла наклона билогарифмической зависимости $\lg \overline{\chi} - \lg(W - W_{кр})$ Математическая обработка данных и построение линейных зависимостей выполнялись на компьютере с использованием стандартных программ Excel. Значения коэффициента кор-

реляции (не менее 0,98) свидетельствуют о корректности соответствия перколяционного уравнения экспериментальным данным.

Значения параметра t для исследуемых мембран изменяются в пределах от 1,58± 0,17 до 1,97±0,17, что находится в хорошем согласии с теоретическим - 1,6±04 Полученные значения W_0 для различных мембран различны от 0,08±0,001 до 0,15±0,02 Теоретическое значение этого параметра 0,15 характерно для систем, в которых частицы проводника и изолятора имеют форму сфер и упакованы на регулярной решетке Перколяционная система углеводородных гетерогенных мембран представляет собой хаотическую смесь из инертного полимера и армирующих нитей, в среде которых диспергированы проводящие элементы – частицы набухшей смолы и включения равновесного раствора. Для таких систем пороговое значение объемной доли воды, необходимое для возникновения проводимости, может снижаться до 0,05[1] Представляется, что общая повышенная дефектность таких систем делает возможным возникновение бесконечного проводящего кластера уже при достаточно низких влагосодержаниях.

Вид зависимостей $lg\,\chi$ - W для катионообменной мембраны МФ-4СК в присутствии аниона ДСНК не отличается от снятых в «чистых» растворах хлоридов переходных металлов. Для всех мембран с углеводородными матрицами наблюдается снижение максимального влагосодержания, причем независимо от природы противоиона это снижение составляет 35-40% Для катионообменной полистирольной мембраны МК-40 это может быть связано с необменным поглощением ДСНК вследствие сродства ароматической матрицы к ароматическому аниону.

Влагосодержание анионообменных мембран и их электропроводность в присутствии ДСНК существенно снижаются Наибольший эффект наблюдается для образцов, уравновешенных с растворами хлорида меди, что, по-видимому, связано со спецификой взаимодействия ионов меди с сульфогруппами молекулы ДСНК.

---

[1] McLachlan D S , Blaskievich M, Newnham R E // J Am Ceram Soc – 1990 73 [8] -P 2187-2203

Насыщение углеводородных мембран ДСНК приводит к увеличению значения параметра *t* перколяционной модели, выходящему за рамки допустимого теоретического интервала (2,9± 0,2). Мембранные системы с органическими ионами лишь частично подчиняются представлениям теории перколяции[2], т к. внедрение органических ионов подобно увеличению содержания инертного компонента, что изменяет топологию проводящих путей

Раздел 4 Диффузионная проницаемость мембран

Диффузионная проницаемость гомогенной перфторуглеродной мембраны МФ-4СК мало зависит от природы противоиона и концентрации равновесного раствора.

Однако значения диффузионной проницаемости в растворах хлоридов меди и цинка все-таки несколько выше, чем в растворах хлорида натрия, причем это различие существеннее в разбавленных растворах. Это связано, скорее всего, с тем, что в разбавленных растворах выше набухание и влагосодержание мембраны. В то же время двухзарядные противоионы в большей степени экранируют функциональные группы, вследствие чего повышается доннановское поглощение коионов, концентрацией и подвижностью которых определяется диффузионная проницаемость мембраны. Снижение набухания с ростом концентрации в присутствии двухзарядных противоионов, очевидно, существеннее, что приводит к сближению значений диффузионной проницаемости.

В случае гетерогенной углеводородной мембраны МК-40, где велика объемная доля межгелевых промежутков. влияние двухзарядных ионов на набухание и влагосодержание проявляется гораздо меньше. особенно в разбавленных растворах. Этим, очевидно, и объясняется близость концентрационных зависимостей диффузионной проницаемости в этой области во всех исследуемых растворах.

Диффузионная проницаемость обеих анионообменных мембран в растворах хлоридов меди и цинка практически не зависит от природы коиона В исследуемом интервале концентраций преобладают однозарядные комплексные катионы

---

[2] Гнусин Н П, Березина Н П, Кононенко Н А, Демина О А Журн физ химии - Т 73,№7 - С 1312-1315.

состава $MeCl^+$, т.е., как и в случае раствора $NaCl$, гелевая фаза мембраны доннановски поглощает однозарядные коионы, количество и подвижность которых, очевидно, примерно одинаковы. Когда мембраны уравновешены с раствором хлорида никеля, их диффузионная проницаемость существенно выше, чем в остальных растворах (при концентрации внешнего раствора 0,2н для мембраны МА-40 в 10 раз, МА-41 – в 2,5 раза) В мембране МА-40 ион никеля образует координационные связи с функциональными группами и это взаимодействие не ослабляется комплексообразованием с хлорид-ионами При этом наиболее координационно доступны функциональные группы, находящиеся на поверхности раздела фаз, т.е. процесс комплексообразования локализован главным образом на внутренних межфазных границах С ростом концентрации ионов никеля в фазе мембраны растет количество координационных центров и транспорт ионов никеля, возможно, облегчается их туннелированием между соседними центрами Тем более, что дальнейший рост концентрации ионов никеля приводит к снижению координационного насыщения комплексов и их прочности, а значит – росту подвижности ионов никеля в фазе мембраны.

В присутствии органической добавки ДСНК диффузионная проницаемость катионообменной мембраны МК-40 снижается. Это может быть связано с существенным необменным поглощением за счет гидрофобного взаимодействия ароматического углеводородного радикала ДСНК с ароматической матрицей мембраны. В состав аниона ДСНК входят две сульфогруппы, которые для мембраны МК-40 являются функциональными. Их появление в фазе мембраны увеличивает заряд матрицы и уменьшает сорбцию коионов, в результате чего диффузионная проницаемость мембраны снижается.

Анион ДСНК может поглощаться анионитовыми мембранами обменно. Это приводит к снижению проницаемости гелевой фазы как вследствие обезвоживания, так и вследствие блокирования проводящих путей крупными малоподвижными органическими противоионами.

Глава 4 Расчет и анализ транспортно-структурных параметров

Результаты исследования концентрационных зависимостей электропроводности, влагосодержания и диффузионной проницаемости мембран в растворах хлоридов переходных металлов использованы для расчета транспортно-структурных параметров (ТСП) микроструктурной модели строения набухшей мембраны. Согласно этой модели[2] для описания транспортных процессов в мембране необходимо определить следующие параметры:

- χ - электропроводность гелевой фазы, которая оценивалась как электропроводность мембраны в точке изоэлектропроводности,
- f – объемная доля гелевой фазы, которая определялась как тангенс угла наклона концентрационной зависимости электропроводности мембраны (χ_m) в билогарифмических координатах;
- α - параметр, характеризующий взаимное расположение фаз, рассчитывался по уравнению[2]:

$$\alpha = \frac{\ln[(1-f)(1-\beta_2)]}{\ln P^*/D} \quad , \qquad (10)$$

где P^*- дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости; β_2- наклон концентрационной зависимости P^* в билогарифмических координатах; D – коэффициент диффузии соли в растворе;

- G – параметр Гнусина[2], объединяющий константу необменной сорбции, коэффициент диффузии коиона в гелевой фазе и обменную емкость мембраны и характеризующий транспорт коионов в этой фазе; рассчитывался по формуле[2]:

$$G = \left(\frac{P^*}{C}\right)\cdot\left(\frac{\beta_2}{f}\right)^{1/\alpha} \qquad (11)$$

- $\chi_{изо}$ - параметр, характеризующий транспортные свойства противоионов в гелевой фазе, определялся из концентрационных зависимостей электропроводности мембран и растворов, а также рассчитывался по уравнению[2]

$$\chi_{изо} = \left(\frac{\chi_m}{\chi^{1-f}}\right)^{1/f} \qquad (12)$$

С учетом соотношения Доннана для несимметричного электролита:

$$\overline{C}_1^{\frac{1}{z_1}} \cdot \overline{C}_A^{\frac{1}{z_A}} = K_D C_1^{\frac{1}{z_1}} \cdot C_A^{\frac{1}{z_A}}, \qquad (13)$$

где z_A - заряд коиона,

в случае 2-1- зарядного электролита [$MeCl_2$], когда коионом является анион ($z_A = 1$):

$$\overline{Q}^{\frac{1}{2}} \cdot \overline{C}_A = K_D C^{\frac{1}{2}} \cdot C \qquad (14)$$

или катион ($z_A = 2$):

$$\overline{Q} \cdot \overline{C}_A^{\frac{1}{2}} = K_D \cdot C^{\frac{1}{2}} \cdot C \qquad (15)$$

для расчета параметра G нами получены выражения:

$$G^* = \left(\frac{P^*}{C^{\frac{1}{2}}}\right) \cdot \left(\frac{\beta_2}{f}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \qquad (16)$$

для катионообменных

и

$$G^* = \left(\frac{P^*}{C^2}\right) \left(\frac{\beta_2}{f}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \qquad (17)$$

для анионообменных мембран.

Таблица – 2 Транспортно-структурные параметры исследуемых мембран

	МК-40			
	$NaCl$	$CuCl_2$	$ZnCl_2$	$NiCl_2$
f_2	0,22±0,01	0,16±0,02	0,20±0,01	0,20±0,01
α	0,28	0,59	0,22	0,26
G	$6{,}20\cdot10^{-15}$	$1{,}09\cdot10^{-14}$	$6{,}75\cdot10^{-14}$	$2{,}57\cdot10^{-14}$
G^*	-	$15{,}5\cdot10^{-14}$	$9{,}50\cdot10^{-13}$	$36{,}4\cdot10^{-14}$
$\chi_{изо}$	$5{,}1\cdot10^{-3}$	$3{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$0{,}9\cdot10^{-3}$
$\chi_{изо}^{**}$	$5{,}2\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
	МА-40			
f_2	0,26±0,01	0,21±0,02	0,22±0,01	0,26±0,03
α	0,28	0,25	0,39	0,55
G	$4{,}38\cdot10^{-16}$	$37{,}8\cdot10^{-16}$	$18{,}7\cdot10^{-16}$	$3{,}98\cdot10^{-14}$
G^*	-	$1{,}89\cdot10^{-17}$	$0{,}93\cdot10^{-17}$	$1{,}99\cdot10^{-16}$
$\chi_{изо}$	$0{,}5\cdot10^{-3}$	$4{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$
$\chi_{изо}^*$	$0{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$0{,}8\cdot10^{-3}$	$2{,}8\cdot10^{-3}$
	МА-41			
f_2	0,25±0,01	0,23±0,03	0,19±0,01	0,18±0,01
α	0,34	0,27	0,41	0,76
G	$9{,}37\cdot10^{-16}$	$0{,}54\cdot10^{-16}$	$1{,}86\cdot10^{-16}$	$7{,}86\cdot10^{-13}$
G^*	-	$2{,}70\cdot10^{-19}$	$9{,}32\cdot10^{-19}$	$3{,}93\cdot10^{-15}$
$\chi_{изо}$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$0{,}9\cdot10^{-3}$
$\chi_{изо}^*$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-3}$

$G, G^*, \chi_{изо}^*$ - значения, рассчитанные по уравнениям (11, 16, 17, 12 соответственно)

Значения параметра α (табл. 2) в большинстве случаев совпадают с литературными (0,3). Увеличение параметра α при переходе к растворам, содержащим многозарядные катионы, указывает на возможность переориентации фаз по отношению к направлению потоков заряда и массы при переходе к растворам хлоридов переходных металлов. Переориентация происходит в направлении от хаотичного (α=0) к параллельному (α=1) включению фаз. Такая структура, очевидно, должна быть более диффузионно проницаема.

Для катионообменной мембраны МК-40 параметр G (как и G^*), характеризующий подвижность коионов в гелевой фазе, увеличивается, что свидетельствует о возрастании диффузионной проницаемости этой фазы и соответствует эксперименту. Близость значений G, рассчитанных по уравнению (11) для растворов хлоридов натрия, меди и цинка подтверждает предположение о том, что в транспортных процессах участвуют однозарядные ионы состава $MeCl^+$. В случае раствора хлорида никеля значения параметра G^* в большей степени соответствуют наблюдаемому росту диффузионной проницаемости, чем значения G. По-видимому, несклонный к комплексообразованию с хлорид-ионами ион никеля существует в гелевой фазе именно виде двухзарядного коиона.

Экспериментальные и расчетные значения параметра $\chi_{изо}$ хорошо коррелируют между собой, а их уменьшение при переходе к растворам хлоридов переходных металлов объясняется снижением подвижности противоионов: двухзарядных в катионообменных мембранах и комплексных – в анионообменных.

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование электропроводности, влагосодержания и диффузионной проницаемости синтетических ионообменных мембран МК-40, МФ-4СК, МА-40 и МА-41 в растворах хлоридов некоторых переходных металлов. Впервые при анализе концентрационных зависимостей этих параметров учтены явления комплексообразования в растворах и результаты расчета состава и концентрации преобладающих там комплексных частиц.
2. Установлено, что причиной повышения электропроводности анионообменных мембран в разбавленных растворах, содержащих ионы переходных металлов,

является образование комплексов с участием этих ионов и функциональных групп, возрастанием вследствие этого общего положительного заряда полимерной матрицы и обменного поглощения дополнительных противоионов хлора Снижение электропроводности мембран МА-40 и МА-41 в концентрированных растворах хлоридов меди и цинка связано с низкой подвижностью хлоридных комплексных анионов в фазе мембран Резкое снижение электропроводности обеих катионообменных мембран с ростом концентрации ионов меди обусловлено изменением строения гидратированного ион-дипольного ассоциата и возрастанием прочности связи ионов меди с сульфогруппами

3. С использованием подходов теории перколяции показано, что снижение влагосодержания, более заметное у анионообменных мембран, связано со структурными изменениями в фазе мембраны: перераспределением воды, изменением объемных долей пор различного радиуса вследствие снижения набухания полимерной матрицы и ее координационной деформациии.
4. Диффузионная проницаемость всех исследованных мембран в растворах хлоридов переходных металлов увеличивается. Наиболее заметный эффект наблюдается для анионообменной мембраны МА-40 в растворах хлорида никеля, что связано более высокой подвижностью этих коионов в гелевой фазе мембраны, обусловленной отсутствием комплексообразования с хлор-ионами
5 Крупные малогидратированные ароматические анионы ДСНК поглощаются как обменно (анионитовыми мембранами), так и за счет сродства с ароматической полимерной матрицей (МК-40 и МА-41) Это приводит к дегидратации мембран, изменению структуры порового пространства и к снижению всех изученных транспортных характеристик.
6. Впервые сделана попытка учета несимметричности 2-1-зарядных электролитов $MeCl_2$ в уравнениях теории обобщенной проводимости и в формулах для расчета транспортно-структурных параметров микрогетерогенной модели Результаты расчета параметра G, характеризующего подвижность коионов в гелевой фазе мембраны, по полученным уравнениям хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Шишкина С.В , Масленикова И.Ю., Печенкина Е.С, Никитина Н.В. Исследование диффузионной проницаемости ионообменных мембран в формах многовалентных катионов // Сборник материалов ежегодной региональной научно-технической конференции ВятГТУ «Наука-производство-технология-экология», Киров, - 2000. том 1. – С. 114- 115.

2. Шишкина С.В., Масленикова И.Ю., Печенкина Е С Исследование влияния ионов тяжелых металлов на электрохимические свойства анионообменных мембран // Наука Кубани. - 2000, №5, ч. 2. - С. 79 - 81.

3. Шишкина С В , Масленикова И Ю., Печенкина Е.С. Храмушина О.В., Бармина Л.Н. Влияние многовалентных катионов на транспортные характеристики мембранной пары МК-40 – МА-40 // Тезисы докладов XI Всероссийского совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий», Киров - 2000, - С. 34 - 35.

4. Шишкина С.В., Печенкина Е.С., Ушакова О. В., Пестриков П.А., Токарев А.А. Электрохимические свойства анионитовых мембран в растворах солей меди // Тезисы докладов XI Всероссийского совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий», Киров - 2000, - С.48.

5. Шишкина С.В., Печенкина Е.С., Валов О.С. Исследование изменения кислотности в процессе электродиализа // Сборник материалов ежегодной региональной научно-технической конференции ВятГТУ «Наука-производство-технология-экология». Киров. – 2001. – Т. 1, - С.118.

6. Шишкина С.В., Печенкина Е.С., Касаткина А.В. Влияние природы равновесного раствора на влагоемкость и электропроводность анионообменной мембраны МА-40. // Сборник материалов ежегодной региональной научно-технической конференции ВятГТУ «Наука-производство-технология-экология». Киров. - 2002. - Т. 1 - С. 1 - 2.

7. Шишкина С В., Ковязина Л.И., Масленикова И.Ю, Печенкина Е.С. Взаимодействие поверхностно-активных органических веществ с гетерогенными ионообменными мембранами // Электрохимия. - 2002, - Т. 38, №8, - С 998 - 1001.

8. Шишкина С.В., Печенкина Е.С, Рукавишникова Е.Ю., Горева Т.В. Влагоемкость катионитовых мембран в растворах хлоридов переходных металлов // Сборник материалов ежегодной Всероссийской научно-технической конференции ВятГУ «Наука-производство-технология-экология». Киров, - 2003. – Т. 1. -С. 7 - 8.

9. Шишкина С.В., Печенкина Е.С., Пестриков П.А., Борисова А.В Влияние природы коиона на влагоемкость и электропроводность анионообменных мембран // Сборник материалов ежегодной Всероссийской научно-технической конференции ВятГУ «Наука-производство-технология-экология». Киров. – 2003. – Т. 1. - С. 9 - 10.

10.Березина Н.П., Шишкина С.В., Печенкина Е.С., Медведчикова А.В. Перколяционные переходы в ионообменных мембранах в растворах, содержащих полизарядные катионы // Тезисы докладов XII Всероссийского совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров. ВятГУ. - 2003, - С. 79 -80.

11.Березина Н.П., Шишкина С В., Печенкина Е.С. Горева Т.В , Дерендяева Е.В. Взаимосвязь между структурой и свойствами катионитовых мембран // Тезисы докладов XII Всероссийского совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров. ВятГУ. - 2003, - С. 81 - 82.

12.Березина Н.П., Шишкина С.В., Печенкина Е.С , Горева Т В , Медведчикова А.В. Влияние ПАОВ на влагосодержание синтетических ионообменных мембран // Тезисы докладов XII Всероссийского совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». Киров. ВятГУ.- 2003, - С.83 - 84.

13 Шишкина С В , Печенкина Е С., Черемисинова Н А Влияние комплексообразования на электропроводность анионообменных мембран // Сборник материалов ежегодной Всероссийской научно-технической конференции «Наука-производство-технология-экология» Киров - 2004, - С 82 - 84

14.Шишкина С В , Печенкина Е С , Алцыбеева, В.И ,Сырчина О.В. Электропроводность анионообменных мембран в растворах, содержащих комплексные ионы // Мембранная электрохимия «Ионный перенос в органических и неорганических мембранных». Краснодар, - 2004. – С.32.

15 ШишкинаС.В., Печенкина Е.С., Дюков А.В. Электропроводность катионообменных мембран в растворах хлоридов переходных металлов // Сборник материалов ежегодной Всероссийской научно-технической конференции «Наука-производство-технология-экология», Киров. - 2005. – С. 28 – 30.

16.Шишкина С.В., Печенкина Е.С. Влияние природы катиона на электропроводность ионообменных мембран с различным влагосодержанием. . «Ионный перенос в органических и неорганических мембранных». Материалы Российской конференции. - Краснодар, - 2005. – С. 100 - 101.

17.Shishkina S.V , Pechenkina E.S., Dyukov A.V. Percolation phenomena in ion-exchange membranes. “Kinetics of electrode processes” VIII International Frumkin Symposium. Abstracts. Moscov, - 2005. - P. 187.

РНБ Русский фонд

2007-4

2201

29 ДЕК 2005