

УДК 66.087.97

СЕЛЕКТИВНОЕ ПРЕДЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОДНО- И ДВУХЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

© 2024 г. Н. О. Ковальчук^{1, 2, *}, А. А. Миненко¹, Н. А. Романюк¹, Н. В. Смирнова², С. А. Лоза¹, В. И. Заболоцкий¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, Новочеркасск, Россия

*e-mail: koval13@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.24

После доработки 25.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Изучено влияние анионообменного слоя сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата на электрохимические свойства гомогенной катионообменной мембраны на основе перфторсульфонолимера. Нанесение модифицирующего слоя толщиной 5 мкм на мембрану, толщиной 215 мкм приводит к снижению электропроводности не более чем на 35%, при этом диффузионная проницаемость снижается более чем в 5 раз и перестает зависеть от концентрации.

В ходе тестирования катионообменной и бислойной мембран в процессе предельного концентрирования раствора хлорида натрия достигаются сопоставимые степени концентрирования. Показана эффективность применения бислойной мембранны для селективного предельного электродиализного концентрирования. При концентрировании раствора, содержащего хлориды натрия и кальция в случае использования катионообменной мембранны коэффициент специфической селективной проницаемости $P(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ составил от 0.5 до 1.2. Использование бислойной мембранны приводит к существенному увеличению коэффициента специфической селективной проницаемости до 1.5–2.7 в зависимости от плотности тока, что позволяет эффективно разделять электролиты, содержащие одно- и двухзарядные катионы.

Ключевые слова: катионообменная мембрана, бислойная мембрана, предельное электродиализное концентрирование, разделение, селективность

DOI: 10.31857/S2218117224060063, **EDN:** MBCEAW

ВВЕДЕНИЕ

Электродиализ находит широкое применение для решения разнообразных технологических задач: обессоливания рассолов [1–7], разделения и концентрирования компонентов растворов [8–14], создания безотходных технологий переработки промышленных стоков [15–18], получения деионизованной воды [1, 19].

Для получения высококонцентрированных растворов применяется многостадийное электродиализное концентрирование. В этом случае электродиализные ячейки подключают последовательно друг к другу. При этом раствор из камеры концентрирования предыдущего аппарата является питательным раствором (то есть подается в камеру обессоливания) для последующего. Так, при двухступенчатом электродиализном концентрировании

авторам работы [20] удалось увеличить концентрацию NaCl с 3.5% до 17.9%, при трехступенчатом – с 3.5% до 20.6%. В работе [21] при использовании схемы электродиализного концентрирования с четырьмя аппаратами была достигнута концентрация ионов лития, равная 10 г/л, при его исходной концентрации 3.3 г/л. Однако применение многостадийной технологии сопряжено с увеличением количества мембран, электродов и другого вспомогательного оборудования, а также существенным ростом энергозатрат. Это неизбежно приводит к удорожанию процесса.

Применение так называемого предельного концентрирования, когда камеры концентрирования (КК) в электродиализаторе являются непроточными, позволяет достигать высоких концентраций целевых компонентов при использовании

одного аппарата [22, 23]. В этом случае в камерах концентрирования имеются только выходные каналы, а входные каналы отсутствуют. Заполнение камер концентрирования происходит за счет миграции ионов и сопутствующих процессов переноса воды.

Существенной проблемой является переработка многокомпонентных растворов, поскольку при электродиализе с использованием промышленных мембран изменяются концентрации всех электролитов. Это делает невозможным разделение раствора на отдельные компоненты. Для решения этой задачи используются различные подходы, например, предварительное разделение компонентов с помощью мембранный фильтрации [24, 25]; добавление в раствор комплексона, способного избирательно образовывать устойчивые соединения, транспорт которых через мембрану затруднен [26]. Однако, на наш взгляд, наиболее перспективным является использование мембран, обладающих специфической селективностью [27–38].

Известно несколько подходов для придания мембранам специфической селективности [39–42]. Одним из способов обеспечения селективности мембраны к моновалентным ионам является нанесение на ее поверхность слоя, несущего функциональные группы со знаком заряда, противоположным знаку заряда функциональных групп мембраны [43–48]. В качестве метода нанесения модификатора часто используется метод полива [49, 50], когда на поверхность мембраны наносят раствор модификатора, после чего растворитель удаляется в процессе сушки.

Перспективным материалом для модифицирования поверхности мембраны является сополимер N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) и этилметакрилата (ЭМА) [51, 52], структурная формула представлена на рис. 1.

Сополимер ДАДМАХ-ЭМА проявляет анионообменные свойства за счет наличия в структуре четвертичной аммониевой группы пирролидинового гетероцикла. Этот полимер использовался для получения гомогенных анионообменных мембран,

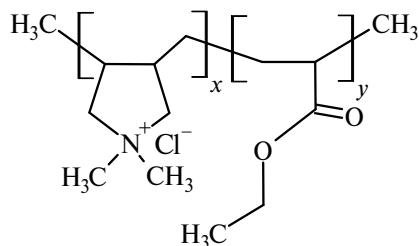


Рис. 1. Структурная формула сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата.

бислойных анионообменных мембран [51], асимметричных бислойных катионообменных мембран [50, 53], которые характеризуются высокими транспортными характеристиками и электрохимической стабильностью. Применение сополимера ДАДМАХ-ЭМА в качестве анионообменного слоя на поверхности катионообменной мембраны должно обеспечить ей моновалентную селективность к катионам за счет эффекта более сильного электростатического отталкивания многозарядных катионов от модифицирующего слоя по сравнению с однозарядными.

Целью данной работы являлось получение бислойной мембраны на основе гомогенной перфторированной катионообменной мембраны МФ-4СК и сополимера ДАДМАХ-ЭМА, изучение транспортных свойств исходной и бислойной мембран и оценка эффективности их применения для разделения одно- и двухзарядных катионов в процессе предельного электродиализного концентрирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мембранные материалы

В качестве исходной мемbrane использовали катионообменные мембранны, изготовленные из раствора ЛФ-4СК в диметилформамиде (ОАО “Пластполимер”, Санкт-Петербург, Россия) методом полива (МФ-4СКл). Бислойная мембрана была изготовлена на основе МФ-4СКл, на одну поверхность которой был нанесен слой сополимера ДАДМАХ-ЭМА толщиной 5 мкм (МФ-4СКл5). Толщина исходной и бислойной мембран составила 215 ± 2 и 220 ± 2 мкм соответственно.

В качестве анионообменной мембраны в экспериментах по электродиализному концентрированию использовали гетерогенную анионообменную мембрану МА-41, представляющая собой смесь полиэтилена и анионообменной смолы АВ-17 на основе полистирольной матрицы, спшитой дивинилбензолом, преимущественно с четвертичными аммониевыми ионообменными группами (ООО “Инновационное Предприятие Щекиноазот”, Тульская область, Россия).

Методики изучения диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембран

Методики определения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости и удельной электропроводности мембран подробно приведены в работах [44, 54]. Интегральный коэффициент диффузии проницаемости определяли в ходе диффузии раствора заданной концентрации через мембрану в воду. Концентрация электролита, перенесенного в камеру с водой в результате

диффузии, определялась кондуктометрическим методом. В случае бислойной мембранны модифицирующий слой был обращен к потоку электролита, то есть в камеру с раствором соли. Значение величины интегрального коэффициента диффузационной проницаемости (P_m) рассчитывали по уравнению:

$$P_m = \frac{IV}{SC} K \frac{d\left(\frac{1}{R_s}\right)}{d\tau}, \quad (1)$$

где I – толщина мембранны, м; V – объем камеры с дистиллированной водой, м³; S – площадь мембранны, м²; C – концентрация электролита, моль/м³; $1/R_s$ – проводимость раствора, См/М; τ – время, с; K – константа ячейки, моль/(См·м³).

Электропроводность (κ_m) мембран рассчитывали как активную часть электрического импеданса, измеренного на переменном токе с помощью ртутно-контактной ячейки по уравнению:

$$\kappa_m = \frac{I}{S \cdot R_m}, \quad (2)$$

где R_m – сопротивление мембранны, Ом.

Методика проведения электродиализного концентрирования

Эксперименты по электродиализному концентрированию проводили с использованием лабораторного электродиализатора-концентратора (лЭДК), включающего 3 непроточные камеры концентрирования и 3 камеры обессоливания, а также буферные и электродные камеры (рис. 2)

с 4 катионообменными и 5 анионообменными мембранными.

Размеры рабочей области каждой мембранны 2×2 см². К одной из катионообменных мембранны были подведены два капилляра для регистрации падения напряжения в процессе эксперимента. Капилляры были заполнены раствором, идентичным по составу раствору в КО, и присоединены к двум хлорид-серебряным электродам. Регистрация падения напряжения осуществлялась с помощью лабораторного иономера И-160.1МП. В качестве раствора для электродной камеры использовался 1 М раствор NaNO₃ для исключения образования хлора в результате электродной реакции на аноде. Также в процессе концентрирования были использованы титановые электроды, покрытые платиной.

Циркуляцию раствора обеспечивали с помощью перистальтического насоса Heidolph Pumpdrive 5001. Объемная скорость протока поддерживали равной 2 мл/с через каждую камеру обессоливания. Все эксперименты проводили в гальванистическом режиме. В качестве внешнего источника тока использовали программируемый источник постоянного тока АКТАКОМ APS-7316.

При проведении экспериментов по предельному электродиализному концентрированию в качестве рабочих растворов использовались водные растворы NaCl и CaCl₂ с концентрацией 0.4 моль-экв/л, а также их смесь с концентрацией каждого электролита по 0.2 моль-экв/л. Во всех экспериментах с бислойной мембранны модифицирующий слой был обращен в камеру обессоливания.

Для оценки массообменных характеристик были рассчитаны плотность потока электролита (j_i)

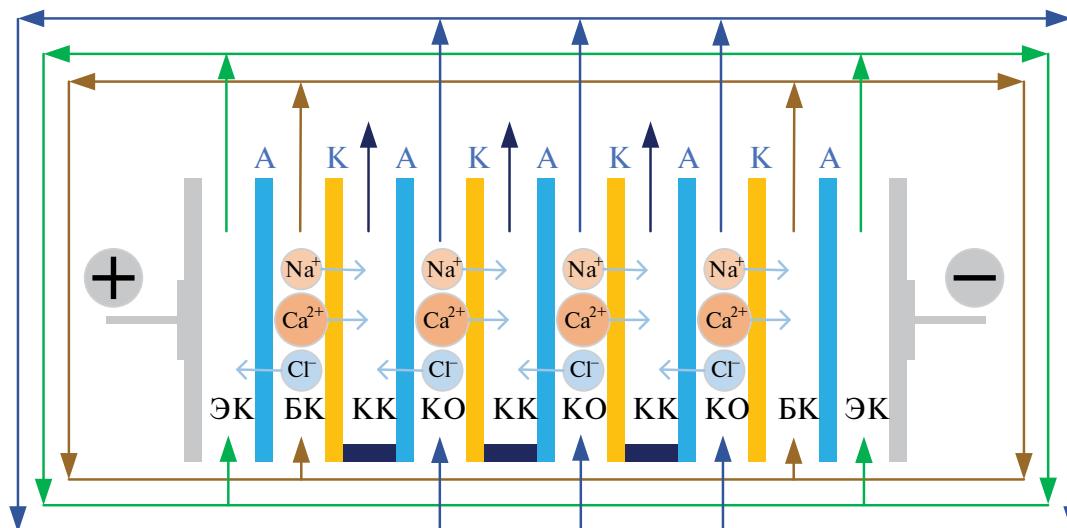


Рис. 2. Схема лЭДК с непроточными камерами концентрирования: А – анионообменная мембра; К – катионообменная мембра; ЭК – электродная камера; БК – буферная камера; КО – камера обессоливания; КК – камера концентрирования.

и плотность потока воды (j_{H_2O}) в камеру концентрирования по уравнениям:

$$j_i = \frac{n_i}{S_{PK} \cdot k_{PK} \cdot \tau}, \quad (3)$$

$$j_{H_2O} = \frac{V_{H_2O}}{S_{PK} \cdot k_{PK} \cdot \tau}, \quad (4)$$

где n_i – количество вещества растворенного электролита, моль; S_{PK} – рабочая площадь мембран, составляющих парную камеру, m^2 ; k_{PK} – количество парных камер, шт.; V_{H_2O} – объем растворителя (воды), вышедшей из камеры концентрирования, л.

Для оценки энергоэффективности процесса концентрирования были рассчитаны удельные энергозатраты на получение 1 моль вещества (W) по уравнению:

$$W = \frac{UI\tau}{n}, \quad (6)$$

где U – напряжение на электродиализаторе, В; I – сила тока, А; τ – время, ч; n – количество вещества, перенесенного в камеру концентрирования, моль.

Для оценки эффективности процесса селективного предельного концентрирования был рассчитан коэффициент специфической селективной проницаемости ($P(i/j)$)

$$P(i/j) = \frac{j_i \cdot C_j}{j_j \cdot C_i}, \quad (7)$$

где j_i – плотность потока компонента i , моль-экв/($m^2 \cdot \text{ч}$); j_j – плотность потока компонента j , моль-экв/($m^2 \cdot \text{ч}$); C_i – концентрация компонента i в камере обессоливания, моль-экв/л; C_j – концентрация компонента j в камере обессоливания, моль-экв/л.

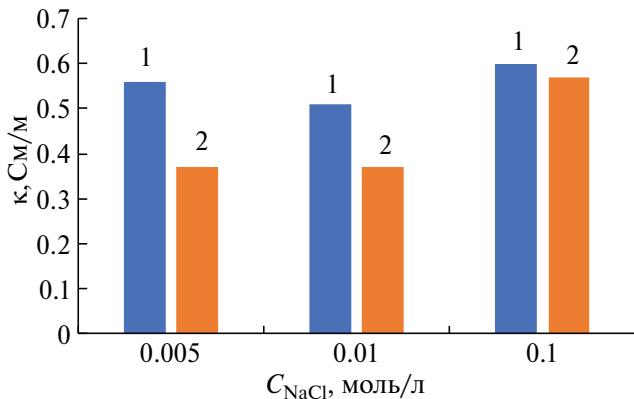


Рис. 3. Удельная электропроводность исходной (1) и бислойной (2) мембранны в растворах NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электропроводность и диффузионная проницаемость мембран

Нанесение слоя сополимера ДАДМАХ-ЭМА на поверхность МФ-4СКл приводит к снижению удельной электропроводности мембраны на 35% в разбавленных растворах (рис. 3). Эффект уменьшается с увеличением электропроводности раствора, и в 0.1 М растворе NaCl электропроводность исходной и бислойной мембран практически одинакова.

Изучение концентрационной зависимости диффузионной проницаемости мембран показало, что в случае мембраны МФ-4СКл зависимость имеет классический возрастающий характер (рис. 4, кр. 1). Нанесение слоя модификатора приводит к резкому снижению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (рис. 4, кр. 2) и этот эффект усиливается с ростом концентрации электролита. Так, при концентрации NaCl 0.1 М величина P_m модифицированной мембраны снижается в 5 раз по сравнению с исходной мембраной, а в растворе с концентрацией NaCl 1.5 М наблюдается снижение в 44 раза. При этом величина интегрального коэффициента диффузионной проницаемости перестает зависеть от концентрации (рис. 4, кр. 2).

Таким образом, показано, что для бислойной мембранны наблюдается существенное снижение диффузионной проницаемости при сохранении ее проводящих свойств, что косвенно указывает на ее возможную эффективность для применения в процессах электродиализа.

Предельное электродиализное концентрирование

Поскольку наиболее часто для тестирования мембран и мембранных процессов используется раствор хлорида натрия, как наиболее

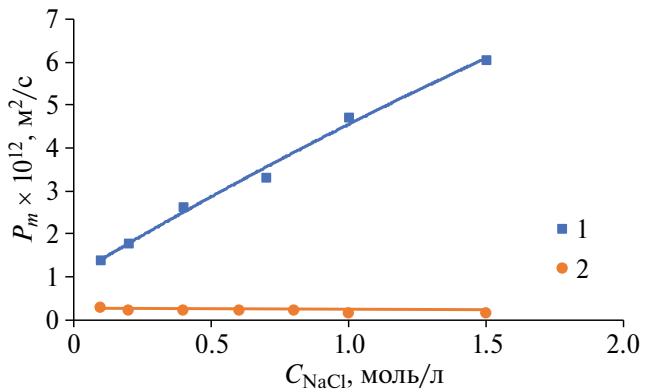


Рис. 4. Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в растворе NaCl для исходной (1) и бислойной (2) мембранны.

распространенная примесь в водах различного происхождения, было проведено предельное концентрирование модельного 0.4 М раствора NaCl с использованием мембранных пар МФ-4СКл/МА-41 и МФ4СКл5/МА-41. Использование обеих мембранных пар приводит к получению близких в пределах погрешности эксперимента значений концентраций хлорида натрия в концентрате, потоков соли и воды (табл. 1). Значения выходов по току для экспериментов с обеими мембранными парами находятся в диапазоне 0.8–0.9, что указывает на высокую эффективность процесса.

Таблица 1. Характеристики процесса предельного электродиализного концентрирования раствора хлорида натрия при использовании мембранных пар МФ-4СКл/МА-41 и МФ4СКл5/МА-41

$i, \text{ А/дм}^2$	$C_{\text{NaCl}} \text{ в КК, моль-ЭКВ/л}$	$j_{\text{NaCl}}, \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$j_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
МФ-4СКл/МА-41			
0.560	1.90	0.861	0.153
1.39	2.78	2.47	0.279
2.78	3.24	4.48	0.430
4.17	3.69	6.77	0.574
5.56	3.77	8.97	0.737
6.94	3.86	11.4	0.904
8.33	3.92	13.1	1.02
МФ4СКл5/МА-41			
0.0304	0.782	0.0437	0.0183
0.0584	0.908	0.0839	0.0302
0.112	1.14	0.162	0.0465
0.222	1.50	0.321	0.0694
0.451	1.96	0.684	0.112
0.893	2.55	1.41	0.168
1.78	3.01	2.81	0.294
3.56	3.61	5.98	0.513

Однако нанесение модификатора приводит к увеличению энергозатрат в 1.5 раза по сравнению с использованием исходной мембраны МФ-4СКл (рис. 5). Это коррелирует с обнаруженным повышением сопротивления модифицированной мембраны в растворах хлорида натрия (рис. 3), что в свою очередь приводит к повышению рабочего напряжения на лЭДК.

В процессе электродиализной переработки раствора хлорида натрия были измерены зависимости величины падения напряжения (ΔU) от плотности тока для исследуемых катионообменных

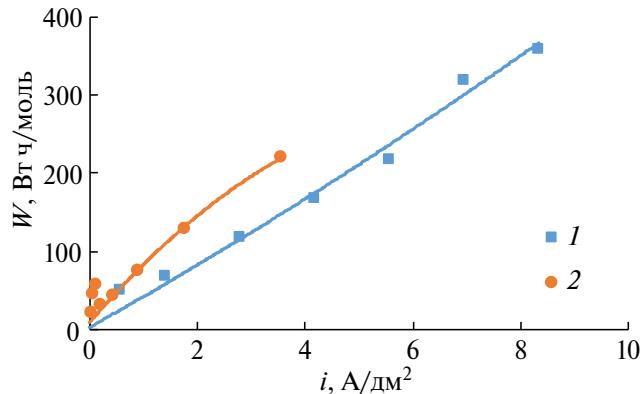


Рис. 5. Зависимость удельных энергозатрат от плотности тока с мембранными парами МФ4СКл/МА-41 (1) и МФ-4СКл5/МА-41 (2).

мембран (рис. 6). Для мембраны МФ-4СКл величина ΔU возрастает пропорционально увеличению плотности тока и не превышает 0.5 В. Для бислойной мембраны МФ4СКл5 наблюдаются существенно более высокие значения ΔU от плотности тока по сравнению с исходной мембраной. Это связано с тем, что бислойная катионообменная мембрана имеет более высокое сопротивление. Кроме того, наличие двух разнозаряженных слоев, один из которых является анионообменным, затрудняет перенос катионов Na^+ , которые являются коионами по отношению к слою модификатора.

Таким образом, нанесение анионообменного слоя толщиной 5 мкм на поверхность перфторированной мембраны МФ-4СКл не приводит к существенному снижению ее транспортных свойств, однако отражается на величине энергозатрат вследствие увеличения сопротивления мембраны. В целом, полученные характеристики предельного концентрирования раствора хлорида натрия с использованием исходной мембраны МФ4СКл согласуются с литературными данными для мембран

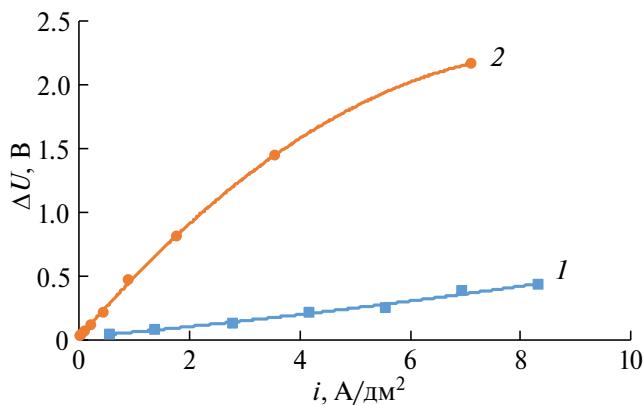


Рис. 6. Зависимость величины падения потенциала в растворе хлорида натрия на исходной (1) и бислойной (2) мемbrane от плотности тока.

МФ-4СК сопоставимой толщины [55], произведенных ОАО “Пластполимер” (Санкт-Петербург, Россия).

Селективное предельное электродиализное концентрирование

С использованием мембранных пар МФ-4СКЛ/МА-41 и МФ-4СКЛ5/МА-41 были проведены эксперименты по концентрированию смеси растворов NaCl и CaCl_2 с одинаковой концентрацией ионов Na^+ и Ca^{2+} , равной 0.2 моль-экв/л. Предельное концентрирование с модифицированной катионообменной мембраной МФ-4СКЛ5 проводилось при меньших плотностях тока (от 0.03 до 0.8 А/дм²), чем при использовании мембранны МФ-4СКЛ (от 0.8 до 8 А/дм²). Это связано с тем, что при использовании бислойной мембранны в смешанном растворе величина ΔU стремительно растет и уже при достижении плотности тока равной 0.8 А/дм² достигает значения 5.6 В (рис. 7). Дальнейшее увеличение плотности тока может привести к перевыводу лЭДК, вплоть до его полного выхода из строя.

На рис. 8 представлены концентрации ионов Na^+ и Ca^{2+} в растворе КК, а также плотности потоков ионов Na^+ и Ca^{2+} в процессе предельного концентрирования смеси хлоридов натрия и кальция с использованием исходных и бислойных мембранны.

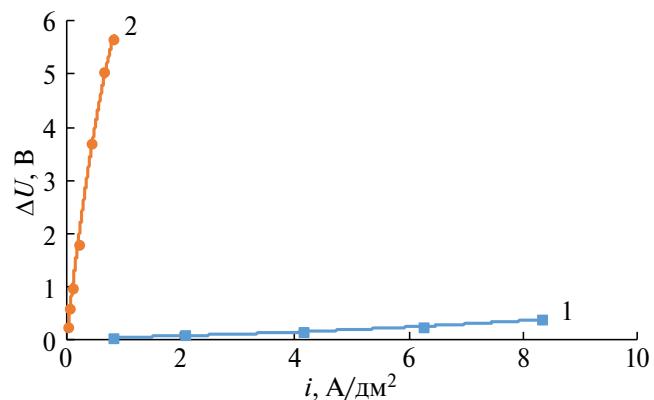


Рис. 7. Зависимость величины падения потенциала в растворе хлоридов натрия и кальция на исходной (1) и бислойной (2) мембранны.

При малой плотности тока система МФ4СКЛ/МА-41 более селективна к двухзарядным ионам Ca^{2+} , чем к однозарядным ионам Na^+ (рис. 8, а). При достижении плотности тока 7.5 А/дм² концентрации обоих компонентов в камере концентрирования становятся равными. Это свидетельствует о потере специфической селективности мембранны. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к некоторому снижению переноса ионов Ca^{2+} по

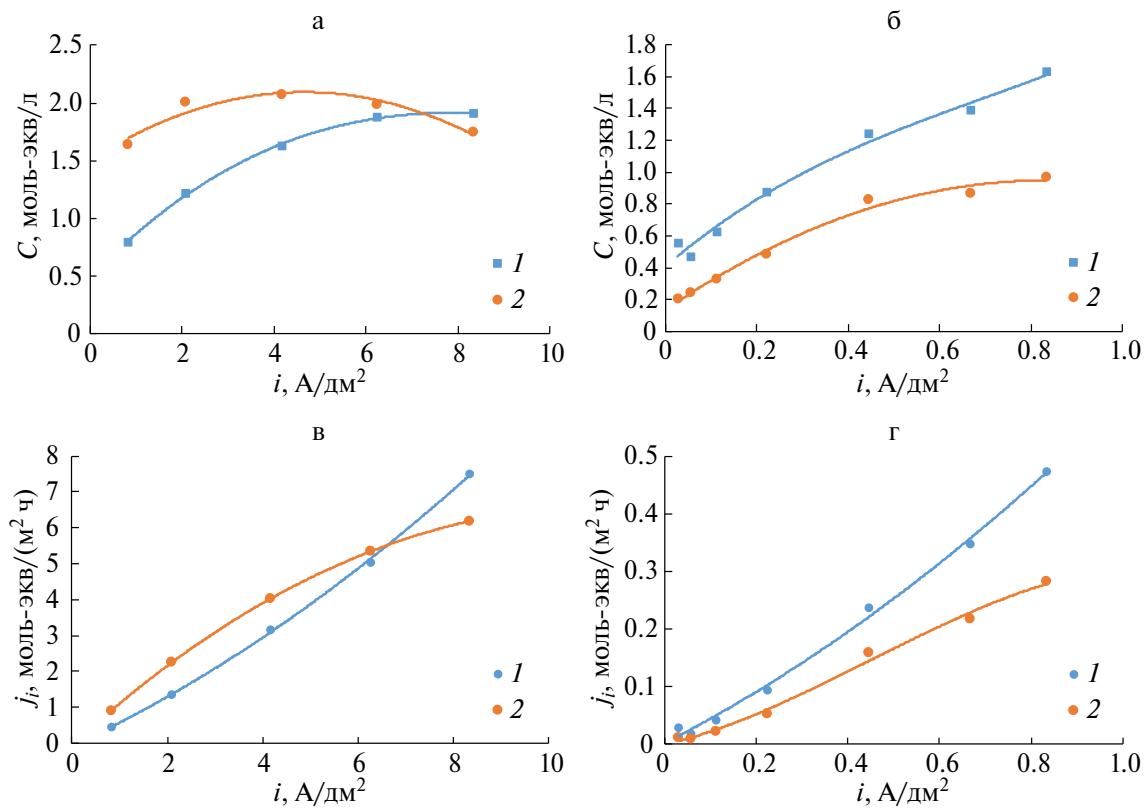


Рис. 8. Зависимость концентрации (а, б) и плотности потоков (в, г) ионов Na^+ (1) и Ca^{2+} (2) в КК от плотности тока при использовании мембранны пары МФ-4СКЛ/МА-41 (а, в) и МФ4СКЛ5/МА-41 (б, г).

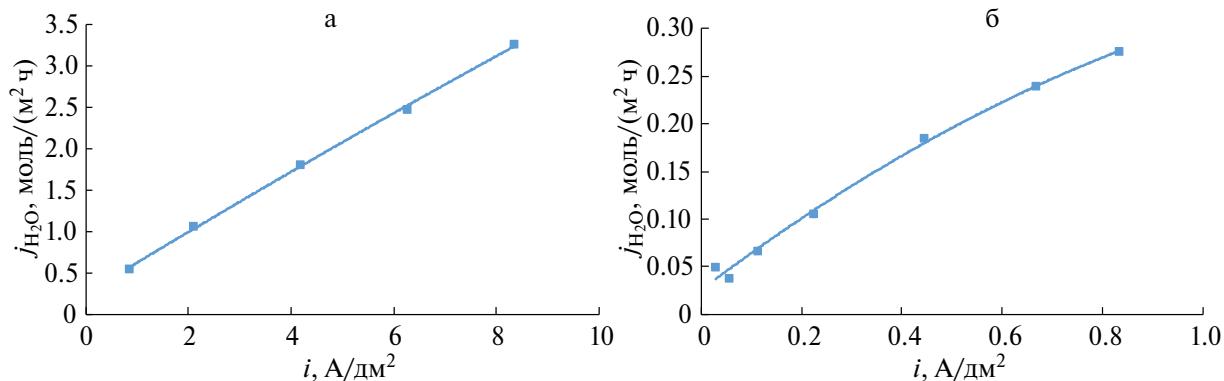


Рис. 9. Зависимость плотности потока растворителя (воды) в КК от плотности тока при использовании мембранных пар МФ-4СКл/МА-41 (а) и МФ-4СКл5/МА-41 (б).

сравнению с катионами Na^+ через исходную мембрану МФ-4СКл.

Анализ результатов, полученных в процессе предельного концентрирования с использованием бислойных мембран показал, что во всем диапазоне исследованных плотностей токов концентрация катионов Na^+ существенно превышает концентрацию катионов Ca^{2+} , также как и величина плотностей потоков соответствующих ионов в КК (рис. 8, б, г). Этот факт подтверждает появление специфической моновалентной селективности у бислойной мембраны. Вместе с тем наблюдается некоторое снижение плотности потока воды в КК в случае использования бислойной мембраны (рис. 9). Это может быть связано с более низкой электроосмотической проницаемостью бислойной мембраны по сравнению с исходной. Однако данное предположение требует дополнительных исследований.

Энергозатраты в случае использования мембраны МФ-4СКл5 оказались выше, чем при использовании мембраны МФ-4СКл (рис. 10), что обусловлено более высоким сопротивлением бислойной мембраны, что подтверждается большим падением потенциала на бислойной мемbrane по сравнению с исходной (рис. 7). Так, при

одинаковой плотности тока равной $0.83 \text{ А}/\text{дм}^2$ для исходной и бислойной мембран величина ΔU составила 0.052 В и 0.25 В соответственно.

Для оценки эффективности процесса разделения электролита с одно- и двухзарядными катионами были рассчитаны коэффициенты специфической селективной проницаемости $P(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ для исходной и бислойной мембран. Известно, что сравнение коэффициентов специфической селективной проницаемости будет корректным не при одинаковых плотностях тока, а при одинаковых отношениях плотности тока к плотности предельного тока (i/i_{lim}) [56, 57]. Это обусловлено тем, что специфическая селективность мембран проявляется только при плотностях тока ниже предельной. Для определения предельной плотности тока катионаобменной мембраны были измерены их вольт-амперные характеристики (рис. 11). Такой вид вольтамперной характеристики характерен для биполярных и бислойных мембран [58], в которых большая часть тока протекает за счет переноса продуктов реакции диссоциации воды. Нахождение плотности предельного тока осуществлялось путем обработки вольт-амперных характеристик методом касательных.

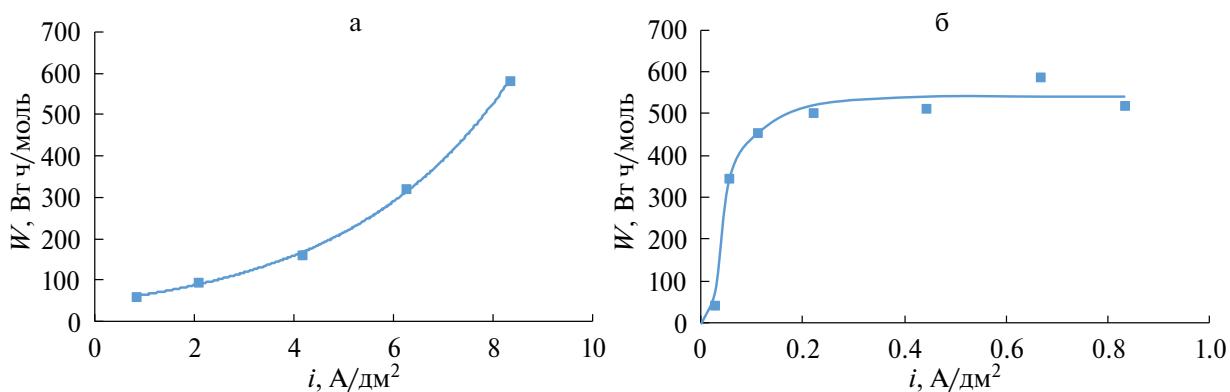


Рис. 10. Зависимость удельных энергозатрат от плотности тока при использовании мембранных пар МФ-4СКл/МА-41 (а) и МФ-4СКл5/МА-41 (б).

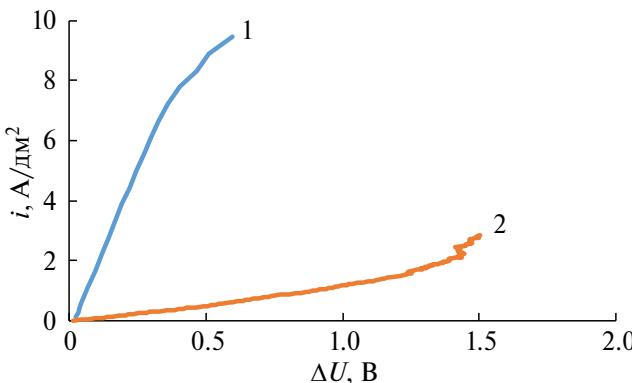


Рис. 11. Вольт-амперная характеристика катионообменной мембранны в растворе хлоридов кальция и натрия для исходной (1) и бислойной (2) мембранны.

В случае мембранны МФ-4СКл плотность предельного тока (i_{lim}) равна 8.2 А/дм², а в случае мембранны МФ-4СКл5 эту величину из вольт-амперной кривой определить не удалось. Для оценки плотности предельного тока были привлечены результаты независимого исследования бислойных мембранны, полученных на основе катионообменной мембранны МФ-4СК толщиной 210 мкм и сополимера ДАДМАХ-ЭМА методом вращающегося мембранный диска [53]. Поскольку толщины слоев сополимера ДАДМАХ-ЭМА сопоставимы, можно предположить, что отношения плотностей предельного тока исходной и бислойной мембранны также будут одинаковыми. Согласно данным работы [53], величина i_{lim} для бислойной мембранны в 26 раз ниже по сравнению с величиной i_{lim} для исходной мембранны. Исходя из этого, для дальнейшего обсуждения результатов данной работы приняли, что величина i_{lim} для мембранны МФ-4СКл5 составила 0.31 А/дм².

Величина коэффициента специфической селективной проницаемости для исходной мембранны МФ-4СКл увеличивается с увеличением

отношения i/i_{lim} (рис. 12, а) и при достижении величины $i/i_{lim} \geq 1$ значение коэффициента специфической селективной проницаемости становится близким к 1, что указывает на отсутствие специфической моновалентной селективности и согласуется с литературными данными. Для бислойной катионообменной мембранны коэффициент специфической селективной проницаемости имеет максимальное значение при минимальной плотности тока (рис. 12, б). Увеличение плотности тока приводит к уменьшению коэффициента специфической селективной проницаемости до 1.7 при $i/i_{lim} = 0.72$ и далее практически не изменяется.

Полученные результаты подтверждают формирование моновалентной селективности катионообменной мембранны в результате нанесения слоя анионообменника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом полива получена катионообменная мембрана на основе перфторсульфонолимера ЛФ-4СК и ее модификация со слоем сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата на одной из поверхностей. Исследование диффузионной проницаемости и электропроводности исходной и бислойной мембранны показало, что нанесение на поверхность катионообменной мембранны МФ-4СКл слоя анионообменного модификатора толщиной 5 мкм приводит к снижению ее электропроводности не более чем на 35%, в то время как интегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембранны уменьшается в 5–44 раза.

Тестирование исходных и бислойных мембранны в процессе предельного концентрирования раствора хлорида натрия показало, что при одинаковых плотностях тока полученные концентраты имеют сопоставимое содержание соли. Однако для бислойной мембранны наблюдается увеличение энергозатрат примерно в 1.5 раза, обусловленное уменьшением ее электропроводности.

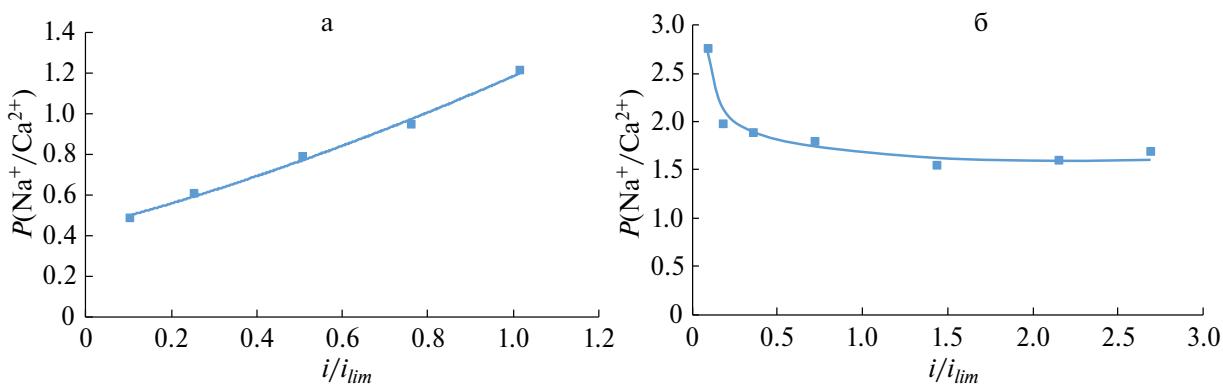


Рис. 12. Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости от i/i_{lim} при использовании мембранный пары МФ-4СКл/МА-41 (а) и МФ-4СКл5/МА-41 (б).

В процессе предельного концентрирования смеси растворов NaCl и CaCl_2 с одинаковой эквивалентной концентрацией солей в случае мембранный пары МФ4СКл/МА41 в допредельных токовых режимах система более селективна к двухзарядным ионам Ca^{2+} . Увеличение плотности тока до и выше предельной приводит к потере специфической моновалентной селективности и коэффициент селективной проницаемости приближается к 1. В случае применения бислойной мембраны в таком процессе в допредельных токовых режимах наблюдается преимущественный перенос однозарядных катионов Na^+ . При этом значение величины коэффициента специфической селективной проницаемости увеличивается в 2–4 раза по сравнению с исходной мембраной. Это указывает на появление специфической моновалентной селективности в результате нанесения слоя сополимера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида и этилметакрилата на поверхность катионообменной мембраны, что позволит применять такой материал для эффективного разделения одно- и поливалентных катионов в процессах электродиализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22–13–00439, <https://rscf.ru/project/22-13-00439/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают искреннюю благодарность кандидату химических наук Бондареву Д.А. за предоставленный сополимер ДАДМАХ-ЭМА и доценту, кандидату химических наук Лоза Н.В. за полезные советы при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 380. 122231.
2. *Kabir M.M., Sabur G.M., Akter M.M. et al.* // Desalination. 2024. V. 569. 117041.
3. *Shi J., Gong L., Zhang T., Sun S.* // Membranes. 2022. V. 12. 767.
4. *Mustafa J., Al-Marzouqi A.H., El-Naas M.H., Ghasem N.* // Desalination. 2021. V. 520. 115327.
5. *Turek M.* // Desalination. 2003. V. 153. 115327.
6. *AlMadani H.M.N.* // Renew. Energy. 2003. V. 28 (12). P. 1915–1924.
7. *Tado K., Sakai F., Sano Y., Nakayama A.* // Desalination. 2016. V. 378. P. 60–66.
8. *Yan J., Wang H., Fu R. et al.* // Desalination. 2022. V. 531. 115690.
9. *Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G.* // Membranes. 2020. V. 10. 146.
10. *Sun B., Zhang M., Huang S. et al.* // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 281. 119907.
11. *Li C., Ramasamy D.L., Sillanpää M., Repo E.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 254. 117442.
12. *Kabir M.M., Sabur G.Md., Akter Mst. et al.* // Desalination. 2024. V. 569. P. 117041.
13. *Cifuentes L., García I., Arriagada P., Casas J.M.* // Sep. Purif. Technol. 2009. V. 68 (1). P. 105–108.
14. *Cerrillo-Gonzalez M. del M., Villen-Guzman M., Rodriguez-Maroto J.M., Paz-Garcia J.M.* // Metals. 2024. V. 14. 134857.
15. *Juve J.-M.A., Christensen F.M.S., Wang Y., Wei Z.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 435. 134857.
16. *Havelka J., Fárová H., Jiříček T. et al.* // Water Sci. Technol. 2019. V. 79 (8). P. 1580–1586.
17. *Balcik-Canbolat C., Sengezer C., Sakar H. et al.* // Environ. Technol. 2020. V. 41 (4). P. 440–449.
18. *Moltedo J.J., Schwarz A., Gonzalez-Vogel A.* // J. Environ. Manage. 2022. V. 303. 114104.
19. *Patel S.K., Lee B., Westerhoff P., Elimelech M.* // Water. Res. 2024. V. 250. 121009.
20. *Sun B., Zhang M., Huang S. et al.* // Desalination. 2021. V. 498. 114793.
21. *Cho Y., Kim K., Ahn J., Lee J.* // Metals. 2020. V. 10. 851.
22. *Demin A.V., Zabolotskii V.I.* // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. P. 1058–1064.
23. *Лоза С.А., Романюк Н.А., Фалина И.В., Лоза Н.В.* // Мембранные технологии. 2023. Т. 13. С. 269–290.
24. *Ge L., Wu B., Li Q. et al.* // J. Memb. Sci. 2016. V. 498. P. 192–200.
25. *Hube S., Eskafi M., Hrafnkelsdóttir K.F.* // Sci. Total Environ. 2020. V. 710. 136375.
26. *Babilas D., Muszyński J., Milewski A. et al.* // Chem. Eng. J. 2021. V. 408. P. 127908.
27. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // J. Memb. Sci. 2018. V. 555. P. 429–454.
28. *Ge L., Wu B., Yu D. et al.* // Chinese J. Chem. Eng. 2017. V. 25. P. 1606–1615.
29. *Lysova A.A., Manin A.D., Golubenko D.V. et al.* // J. Memb. Sci. 2025. V. 716. 123518.
30. *Manin A.D., Golubenko D.V., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B.* // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 365–367.
31. *Golubenko D.V., Manin A.D., Wang Y. et al.* // Desalination. 2022. V. 531. 115719.
32. *Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S. et al.* // J. Memb. Sci. 2018. V. 563. P. 777–784.

33. Karavanova Y.A., Kas'kova Z.M., Veresov A.G., Yaroslavtsev A.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 479–483.
34. Li J., Zhou M.-li, Lin J.-yang et al. // J. Memb. Sci. 2015. V. 486. P. 89–96.
35. Rehman D., Ahdab Y.D., Lienhard J.H. // Water Res. 2021. V. 199. 117171.
36. Zhang W., Miao M., Pan J. et al. // Desalination. 2017. V. 411. P. 28–37.
37. Lambert J., Avila-Rodriguez M., Durand G., Rakib M. // J. Memb. Sci. 2006. V. 280 (1–2). P. 219–225.
38. Sata T. // J. Memb. Sci. 1994. V. 93 (2). P. 117–135.
39. Sata T., Sata T., Yang W. // J. Memb. Sci. 2002. V. 206. № 1–2. P. 31–60.
40. Hosseini S.M., Alibakhshi H., Jashni E. et al. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 381. 120884.
41. Zhao C., Xue J., Ran F., Sun S. // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58, № 1. P. 76–150.
42. Yurova, P.A.; Stenina, I.A.; Manin, A.D. et al. // Membr. Membr. Technol. 2024. V. 6. P. 55–62.
43. Zhong S., Cui X., Fu T., Na H. // J. Power Sources. 2008. V. 180. P. 23–28.
44. Falina I., Loza N., Loza S. et al. // Membranes. 2021. V. 11. 227.
45. Salehi E., Hosseini S.M., Ansari S., Hamidi A. // J. Solid State Electrochem. 2016. V. 20. P. 371–377.
46. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. 5517.
47. Pang X., Tao Y., Xu Y. et al. // J. Memb. Sci. 2020. V. 595. 117544.
48. Kumar P., Suhag S., Mandal J.R., Shahi V.K. // J. Memb. Sci. 2024. V. 711. 123168.
49. Karavanova Y.A., Fedina K.G., Yaroslavtsev A.B. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. P. 329–333.
50. Melnikov S., Bondarev D., Nosova E. // Membranes. 2020. V. 10. 346.
51. Bondarev D., Melnikov S., Zabolotskiy V. // J. Memb. Sci. 2023. V. 675. 121510.
52. Патент N 2807369 Российская Федерация, МПК B01D 71/40 (2006.01), B01D 71/06 (2006.01). Способ получения гомогенной анионообменной мембранные: 2023124254: заявл. 20.09.2023: опубл. 14.11.2023 / Бондарев Д. А., Ачох А. Р., Беспалов А. В., Заболоцкий В. И.
53. Achoh A., Bondarev D., Melnikov S., Zabolotsky V. // Electrochim. 2024. V. 5. P. 393–406.
54. Loza S., Loza N., Kutenko N., Smyshlyayev N. // Membranes. 2022. V. 12. 985.
55. Protasov K.V., Shkirskaya S.A., Berezina N.P., Zabolotskii V.I. // Russ. J. Electrochim. 2010. V. 46. P. 1131–1140.
56. Stenina I.A., P.A. Yurova, L. Novak et al. // Colloid Polym. Sci. 2021. V. 299. P. 719–728.
57. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. // J. Memb. Sci. 2020. V. 608. P. 118152.
58. Mareev, S.A.; Evdochenco, E.; Wessling, M. et al. // J. Memb. Sci. 2020. V. 603. 118010.

Selective Limiting Concentration of the Electrolyte Solutions with Singly and Doubly Charged Cations

N. O. Kovalchuk^{1, 2, *}, A. A. Minenko¹, N. A. Romanyuk¹, N. V. Smirnova², S. A. Loza¹, V. I. Zabolotsky¹

¹Kuban State University, Krasnodar, Russia

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

**e-mail: koval13@yandex.ru*

The effect of the anion exchange layer of the copolymer N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride and methyl methacrylate on the electrochemical properties of a homogeneous perfluorosulfopolymer-based cation exchange membrane has been studied. Applying a modifying layer with a thickness of 5 microns to a membrane with a thickness of 215 microns leads to a decrease in electrical conductivity by no more than 35%, while the diffusion permeability decreases by more than 5 times and ceases to depend on concentration.

During membrane testing, similar levels of concentration were achieved in the process of the limiting electrodialysis concentration of sodium chloride solution. The effectiveness of a bilayer membrane for selective electrodialysis concentration was demonstrated. During the concentration of sodium and calcium chlorides mixture, the permselectivity coefficient $P(\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+})$ ranged from 0.5 to 1.2 in the case of using the cation exchange membrane. Using a bilayer membrane led to a significant increase of the permselectivity coefficient, ranging from 1.5 to 2.7, depending on current density. This makes it possible to efficiently separate electrolytes with singly and doubly charged ions.

Keywords: cation-exchange membrane, bilayer membrane, limiting electrodialysis concentration, separation, selectivity