

УДК 544.6.076.342544.726

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ОБЪЕМНЫМ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

© 2022 г. Е. В. Назырова^а, Н. А. Кононенко^а, С. А. Шкирская^{а, *}, О. А. Демина^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кубанский государственный университет”, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: shkirskaia@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 05.02.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Разработана методика определения чисел переноса воды в ионообменной мембране гравиметрическим методом. На основании сравнительного исследования этой характеристики объемным и гравиметрическим методами найдены условия проведения эксперимента (плотность тока, продолжительность опыта и диапазон концентраций раствора электролита), при которых числа переноса воды различаются не более чем на 5%. Изучена электроосмотическая проницаемость, влагосодержание и удельная электропроводность гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в широком интервале концентраций растворов хлорида и сульфата натрия. Оценено влияние природы коиона на равновесные и динамические гидратные характеристики гетерогенной мембраны. С использованием представления мембраны как двухфазной системы количественно охарактеризована структура гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион, рассчитаны числа гидратации сульфогруппы и противоиона натрия, а также число гидратации сульфат-иона в растворе.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, электроосмотическая проницаемость, число переноса воды, влагосодержание, электропроводность, число гидратации иона

DOI: 10.31857/S2218117222030063

ВВЕДЕНИЕ

Электроосмотическая проницаемость является наиболее важной транспортной характеристикой ионообменных мембран, от которой зависит эффективность электродиализного концентрирования растворов электролитов [1–9]. Поскольку уже в первых работах по характеристике транспортных свойств мембран была отмечена важность учета электротранспорта воды вместе с ионами, многими исследователями были предприняты попытки теоретического описания электроосмотических свойств ионообменных мембран [10–14]. В последние годы практически нет работ, посвященных экспериментальному определению электроосмотической проницаемости индивидуальных ионообменных мембран, в связи с этим актуальной задачей является разработка надежных методов ее экспериментального определения. Наиболее распространенным методом оценки электроосмотической проницаемости мембран является объемный метод с использованием хлоридсеребряных электродов [6, 14–18]. Преимуществом этого метода является возможность повторения эксперимента неограниченное количество раз путем изменения по-

лярности поляризующих электродов. Однако ограничением объемного метода является возможность определения чисел переноса воды только в растворах хлоридов различных металлов и в соляной кислоте. В то же время расширение областей применения электрообменных технологий и использования их для переработки многокомпонентных растворов требует исследования электроосмотической проницаемости ионообменных мембран в растворах электролитов различной природы. Реализовать такую возможность позволяет гравиметрический метод оценки электроосмотической проницаемости ионообменных мембран [19–21]. Как и объемный метод, он основан на измерении количества перенесенной воды через мембрану при прохождении определенного количества электричества. Однако, его применение сопряжено с необходимостью и других электрообменных процессов постоянного учета протекающих на электродах химических реакций. Кроме того, если методика определения чисел переноса воды объемным методом достаточно подробно описана в различных статьях, то для гравиметрического метода такая информация в

Таблица 1. Физико-химические свойства гетерогенной мембраны МК-40 в 0.1 М растворе NaCl

l , см	Q , ммоль/г _{наб}	ρ , г/см ³	W , г _{H₂O} /г _{наб}	n_m , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻
0.054	1.41	1.20	0.36	14.2

современной литературе отсутствует. В связи с этим целью данной работы является разработка методики определения электроосмотической проницаемости ионообменных мембран гравиметрическим методом. В задачу работы входило найти условия проведения эксперимента (его продолжительность, плотность тока и диапазон концентраций раствора электролита), позволяющие получить числа переноса воды, совпадающие с полученными объемным методом в растворах хлорида натрия, а также изучить электроосмотическую проницаемость, влагосодержание и удельную электропроводность гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в широком интервале концентраций раствора сульфата натрия и установить влияние природы коиона на равновесные и динамические гидратные характеристики мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась гетерогенная ионообменная мембрана МК-40. Химическое кондиционирование мембраны осуществлялось по стандартной методике [23]. Массовая доля воды в набухшей мембране (W , г_{H₂O}/г_{наб}) определялась гравиметрическим методом. Для этого образцы мембраны МК-40, приведенные в равновесие с растворами заданной концентрации, высушивались при температуре 105°C. С учетом обменной емкости мембраны (Q , ммоль/г_{наб}), измеренной по стандартной методике [23], рассчитывалась ее

удельная влагоемкость (n_m , моль H₂O/моль SO₃⁻). Толщина мембраны (l , см) измерялась микрометром МК-25 0.01. Плотность мембраны (ρ , г/см³) определялась ареометрическим методом [22]. Физико-химические характеристики мембраны МК-40 в 0.1 М растворе хлорида натрия, представлены в табл. 1.

Сравнительное исследование электроосмотической проницаемости мембраны МК-40 проводилось в широкой области концентраций растворов хлорида натрия двумя методами. В случае объемного метода использовалась двухкамерная ячейка с горизонтально расположенными измерительными капиллярами с ценой деления 0.0002 мл (рис. 1а). Объем каждой камеры 100 мл, рабочая площадь мембраны 1.78 см², плотность тока примерно 17 мА/см². Герметичность установки обеспечивалась тонкими резиновыми прокладками. Для устранения концентрационной поляризации растворы в ячейке перемешивались с помощью магнитных мешалок. В качестве поляризующих электродов применялись электроды, изготовленные из серебряной пластины, свернутой в спираль, покрытые слоем хлорида серебра [16, 19]. Для того, чтобы на электродах кроме основных процессов осаждения и растворения серебра не протекали побочные реакции с образованием газообразных продуктов, которые могут привести к искажению измеряемых объемов, через каждые 30 мин эксперимента проводилась переполусовка электродов. При появлении в камерах газообразных продуктов из-за частичной потери обратимости хлоридсеребряных электродов, проводилась их регенерация путем последовательного осаждения и растворения слоя хлорида серебра на поверхности электродов по стандартной методике [23]. Для расчета электроосмотической проницаемости использовались значения скорости объемного потока после установления стационарного

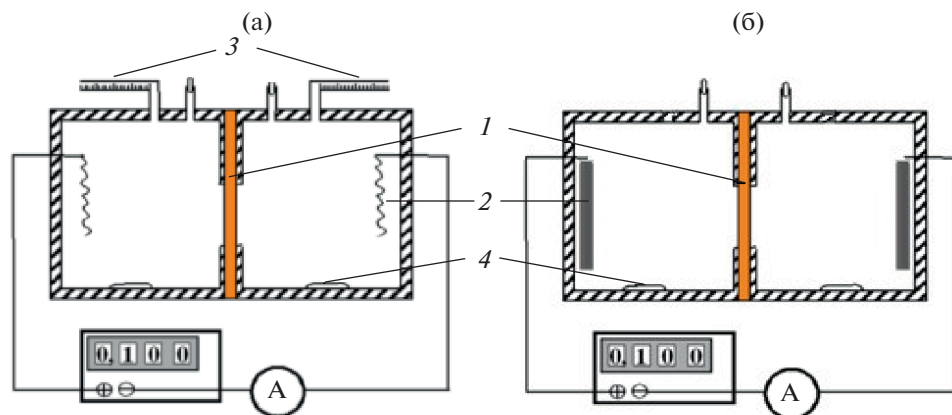


Рис. 1. Ячейки для измерения электроосмотической проницаемости мембран объемным (а) и гравиметрическим (б) методами: 1 – мембрана; 2 – поляризующие электроды; 3 – измерительные капилляры; 4 – магнитные мешалки.

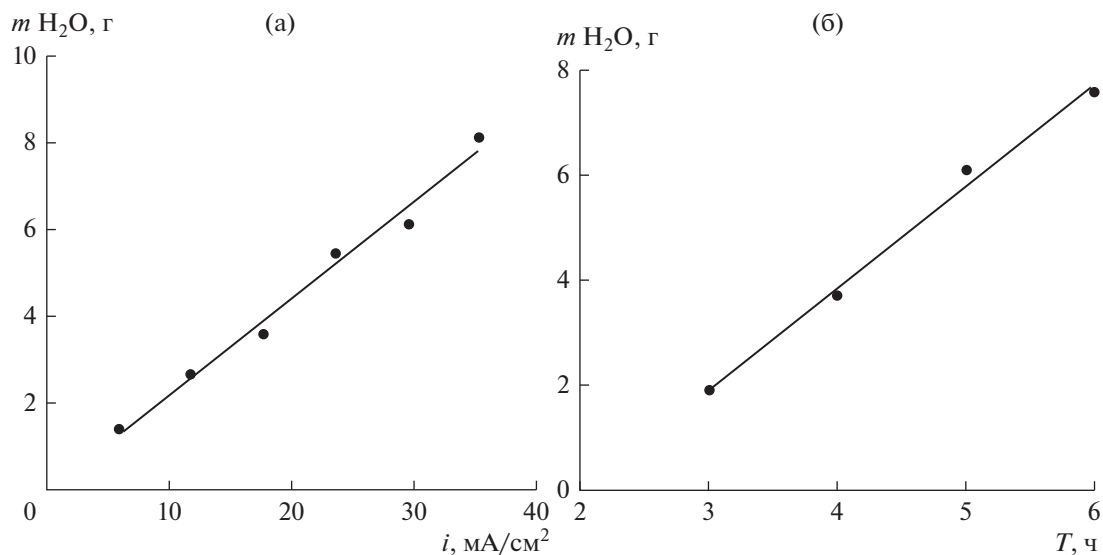


Рис. 2. Зависимость массы перенесенной воды через мембрану МК-40 в 0.5 М растворе NaCl от плотности тока (а) и времени электролиза (б).

состояния. Изменения объемов в камерах ячейки из-за протекающих электродных реакций не учитывались, поскольку они составляли менее 1% от объема перенесенной воды.

При измерении электроосмотической проницаемости мембраны гравиметрическим методом использовалась двухкамерная ячейка из органического стекла с платиновыми поляризующими электродами (рис. 16). Объем каждой камеры составлял 220 мл, рабочая площадь мембраны 8.5 cm^2 . Перемешивание растворов в камерах ячейки осуществлялось с помощью магнитных мешалок. Все измерения объемным и гравиметрическим методами проводили в изотермических условиях при температуре $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$.

Для количественной характеристики потока растворителя использовалось число переноса воды (t_w , моль $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$), представляющее количество моль воды (v), переносимое при прохождении 1 F электричества:

$$t_w = v \frac{F}{I\tau} \quad (1)$$

В случае объемного метода величина v рассчитывалась как отношение объема перенесенной воды к ее мольному объему, а в случае гравиметрического метода — как отношение массы перенесенной воды к ее молярной массе. Масса перенесенной воды определялась взвешиванием после дегазации растворов путем перемешивания в течение 30 мин. При этом учитывались изменения массы раствора из-за протекающих электродных реакций.

Погрешность определения всех физико-химических и электротранспортных характеристик не

превышала 5%. Все измерения были выполнены на мембране МК-40 одной партии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе была разработана методика определения электроосмотической проницаемости мембран гравиметрическим методом. Для этого было необходимо подобрать условия проведения эксперимента, позволяющие получить числа переноса воды, совпадающие с данными объемного метода. Изучение влияния плотности тока и времени электролиза на перенос растворителя через мембрану было проведено в 0.5 М растворе хлорида натрия. Плотность тока изменялась в диапазоне от 5 до $35 \text{ mA}/\text{cm}^2$, время электролиза варьировалось от 3 до 6 ч. На рис. 2 представлена зависимость массы перенесенной воды ($m \text{ H}_2\text{O}$) от плотности тока (i , mA/cm^2) при продолжительности эксперимента 5 ч (рис. 2а) и от времени электролиза при плотности тока $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (рис. 2б). Полученные зависимости имеют линейный характер, однако при концентрации раствора NaCl менее 0.5 М линейность нарушается. Это делает необходимым ограничить область применения гравиметрического метода измерения электроосмотической проницаемости мембран диапазоном концентраций растворов электролитов от 0.5 до 3 М.

На основании полученных результатов были выбраны оптимальные условия для оценки чисел переноса воды гравиметрическим методом: проведение процесса электролиза в течение 5 ч при плотности тока $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Полученные в этих условиях числа переноса воды для мембраны МК-40 в растворах хлорида натрия представлены

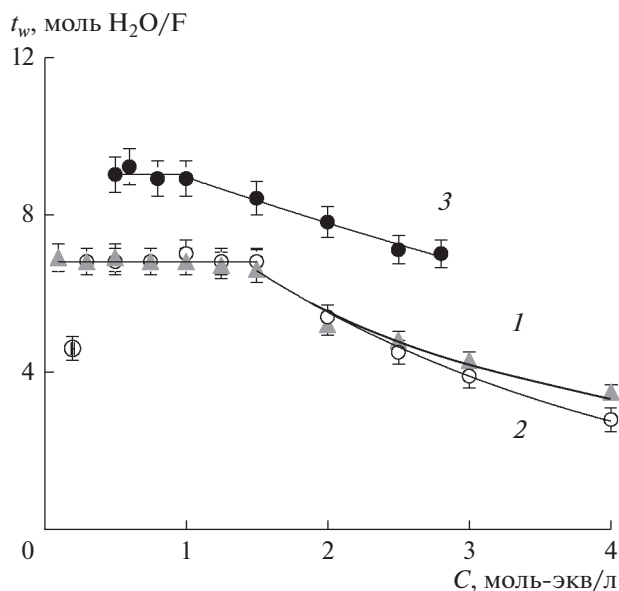


Рис. 3. Концентрационные зависимости чисел переноса воды в мембране МК-40 в растворах хлорида натрия (1, 2), полученные объемным (1) и гравиметрическим (2) методами и растворах сульфата натрия (3), полученные гравиметрическим методом.

на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке приведены концентрационные зависимости числа переноса воды для этой же мембраны, измеренные объемным методом. Как видно из рисунка, в интервале концентраций растворов NaCl от 0.5 до 3 М различия в числах переноса, найденных двумя методами, отличаются не более чем на 5%.

Разработанная методика определения электроосмотической проницаемости мембраны гравиметрическим методом позволяет измерять числа переноса воды в мембране не только в растворах хлоридов, но также в электролитах другой природы. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости чисел переноса воды в мембране МК-40 в растворах сульфата натрия, что позволяет выявить влияние природы коиона на электроосмотическую проницаемость мембраны. Как видно из рис. 3, числа переноса воды в мембране МК-40 существенно выше в растворах Na₂SO₄, чем в растворах NaCl. Несмотря на то, что основное количество воды переносится через ионообменную мембрану в составе гидратных оболочек противоионов [15, 16, 24–26], в электрическом поле из-за с неидеальной селективности гетерогенной мембраны также имеет место обратный перенос воды вместе с коионами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в растворах сульфата натрия обратный поток воды меньше. В условиях одинакового количества переносимых моль эквивалентов NaCl и Na₂SO₄ это означает, что с сульфат-ионами воды переносится меньше, чем с хлорид-ионами. Таким образом, на электроосмотическую проницаемость мембран оказывает существенное влияние природа не только противоиона, но и коиона.

Количество воды, сопровождающее миграцию ионов под действием внешнего электрического поля, связано с содержанием воды в мембране и числом гидратации этих ионов [15, 27]. Поэтому исследование чисел переноса воды в мембране МК-40 было дополнено определением ее равно-

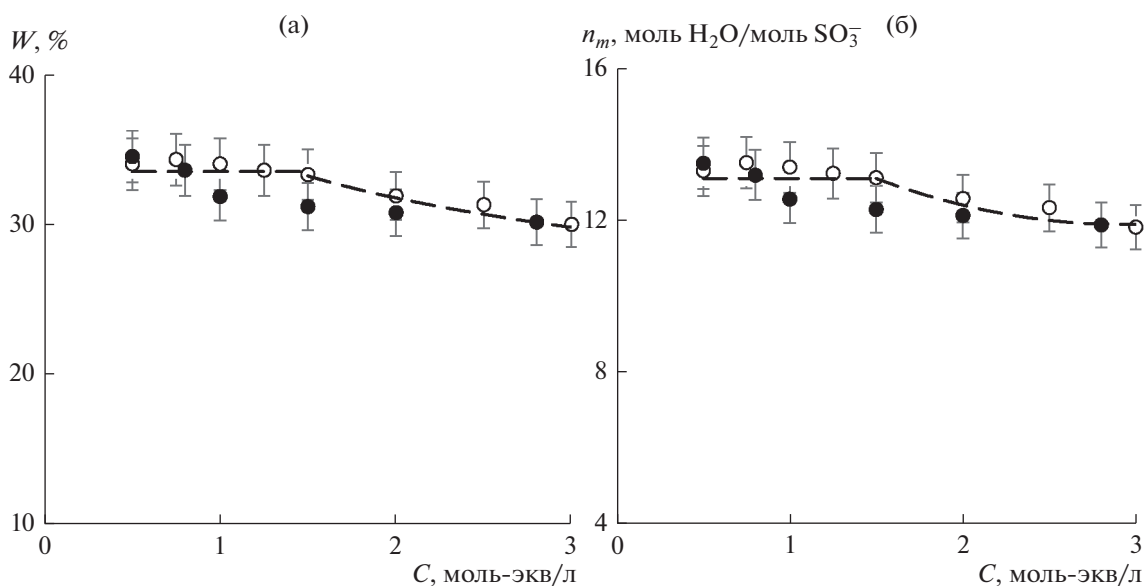


Рис. 4. Концентрационные зависимости влагосодержания (а) и удельной влагоемкости (б) мембраны МК-40 в растворах NaCl (белые маркеры) и Na₂SO₄ (черные маркеры).

весных гидратных характеристик в растворах различной природы и концентрации. На рис. 4а, 4б представлены концентрационные зависимости влагосодержания и удельной влагоемкости мембраны МК-40 в растворах сульфата и хлорида натрия. Как видно из рисунков, на равновесные гидратные характеристики природа коиона практически не влияет.

На основании сравнения равновесных и динамических гидратных характеристик мембраны МК-40 в растворах хлорида и сульфата натрия был рассчитан коэффициент Шпиглера (t_w/n_m), который характеризует долю воды, перенесенной в электрическом поле, от общего ее содержания. Из рис. 5 видно, что, как и числа переноса воды, доля переносимой воды выше в растворах Na_2SO_4 .

Распределение воды в структуре ионообменной мембраны вблизи фиксированной группы и противоиона всегда привлекало внимание исследователей [15, 28–34]. В данной работе также представляло интерес изучить влияние природы коиона на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион. Для этого был использован модельный подход для описания электроосмотических свойств ионообменных мембран на основе представления мембраны как двухфазной системы [16], а также экспериментальные данные, полученные из разработанного нами гравиметрического метода определения чисел переноса воды. Разделение структурных элементов набухшей мембраны на две псевдофазы: фазу геля объемной долей f и межгелевого раствора объемной долей $(1 - f)$ проводится по механизму проводимости и позволяет в первом приближении допустить, что общий поток воды через мембрану аддитивно складывается из потоков воды, переносимых через составляющие ее фазы. В случае простого бинарного электролита уравнение для расчета числа переноса воды имеет вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1 - A)} \left[\frac{W - (1 - f)\rho_w}{\rho_m} \right] + (1 - \gamma)(t_+ - Bt_-)h_+, \quad (2)$$

где $A = \frac{\bar{h}_-}{h_+}$ – параметр, равный отношению числа гидратации фиксированного иона \bar{h}_- к противоиону h_+ в гелевой фазе сульфокатионитовой мембраны; $B = \frac{\bar{h}_-}{h_+}$ – параметр, равный отношению числа гидратации аниона h_- к числу гидратации катиона h_+ в растворе электролита, контактирующем с мембраной; t_+, t_- – числа переноса ионов в растворе; γ и $(1 - \gamma)$ – доли тока, протекающего через фазы геля и межгелевый раствор соответ-

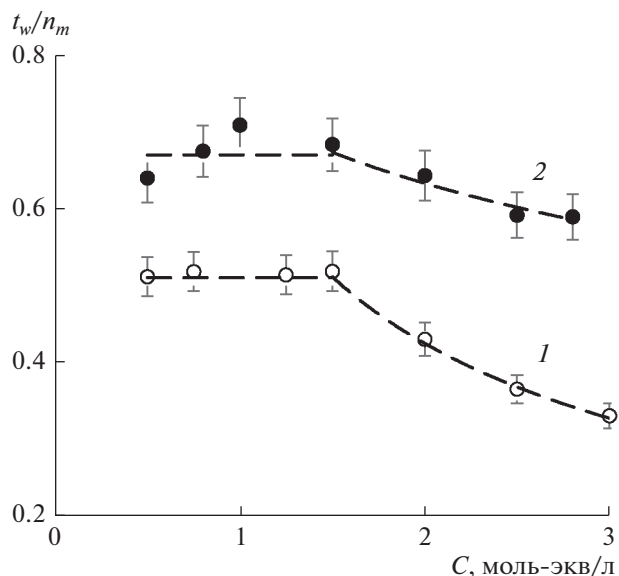


Рис. 5. Концентрационные зависимости доли воды, переносимой при наложении внешнего электрического поля от ее равновесного содержания в мембране МК-40 в растворах хлорида (1) и сульфата (2) натрия.

ственно; ρ_m и ρ_w – плотность мембраны и воды соответственно.

В первое слагаемое уравнения (2), характеризующее перенос воды через фазу геля, входят физико-химические характеристики мембраны, которые можно объединить в параметр \bar{n} , имеющий смысл гидратной емкости гелевой фазы:

$$\bar{n} = \frac{W - (1 - f)\rho_w}{\rho_m QM_w}. \quad (3)$$

С учетом этого уравнение (2) примет вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{(1 - A)} \bar{n} + (1 - \gamma)(t_+ - Bt_-)h_+. \quad (4)$$

Величины параметра \bar{n} были рассчитаны для мембраны МК-40 в широкой области концентраций растворов NaCl и Na_2SO_4 с использованием определенных экспериментально величин обменной емкости и плотности, представленных в табл. 1, а также концентрационных зависимостей общего влагосодержания и удельной влагоемкости (рис. 4а, 4б). Значения объемных долей проводящих фаз f и $(1 - f)$, равные 0.82 и 0.18 соответственно, были взяты из литературы [35]. Рассчитанные значения параметра \bar{n} для мембраны МК-40 в широкой области концентраций растворов NaCl и Na_2SO_4 представлены на рис. 6а. Как и следовало ожидать, природа коиона практически не вли-

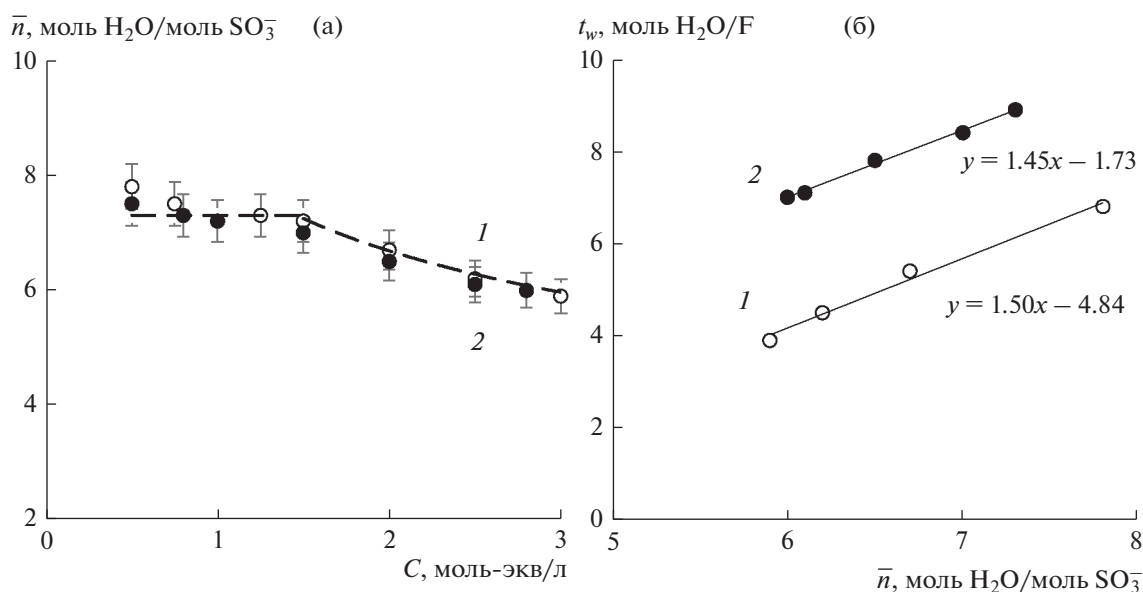


Рис. 6. Концентрационные зависимости гидратной емкости гелевой фазы мембраны МК-40 (а) и зависимость чисел переноса воды от гидратной емкости гелевой фазы (б) в растворах NaCl (1) и Na₂SO₄ (2).

яет на гидратную емкость гелевой фазы гетерогенной мембраны.

Наибольшую трудность вызывает определение долей тока, протекающего через фазу геля и межгелевый раствор (параметры γ и $(1 - \gamma)$ соответственно). Эти параметры, а также параметр A , могут быть найдены из уравнения (4) при условии, что числа гидратации проивоиона и коиона известны. Такие расчеты были выполнены авторами [15] для сульфокатионитовых мембран разных структурных типов в растворе NaCl. Число гидратации ионов Na⁺ принималось равным 70 моль H₂O/моль, так как эта величина получена с помощью кинетических методов измерения чисел гидратации [36, 37]. Параметр B при расчете принимался равным 1, а числа переноса ионов были взяты из справочника [39]. Для мембраны МК-40 в растворе NaCl найденное значение параметра γ составило 0.75, а параметр $A = 1/2$. Исходя из физического смысла параметра A , характеризующего структуру гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион, объем воды, приходящейся на 1 моль фиксированных групп, в 2 раза меньше объема воды, связанной с 1 моль противоионов Na⁺.

Представляло интерес использовать данный подход для оценки числа гидратации сульфат-иона в растворе и его влияния на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион. Для катионообменной мембраны в случае несимметричного электролита уравнение (2) принимает вид:

$$t_w = \frac{\gamma}{z_+ \left(1 - \frac{z_{\text{fix}}}{z_+} A\right)} + (1 - \gamma) \left(t_+ \frac{h_+}{z_+} - t_- \frac{h_-}{|z_-|} \right), \quad (5)$$

где z_{fix} , z_+ и z_- – заряды фиксированного иона, противоиона и коиона соответственно.

При этом предполагалось, что при замене раствора NaCl на раствор Na₂SO₄ объемные доли проводящих фаз в мембране МК-40, а, следовательно, и доли тока, протекающего через фазу геля и межгелевый раствор существенно не меняются. Проведенный расчет показал, что и в растворе Na₂SO₄ параметр $A \approx 1/2$. Это свидетельствует о том, что природа коиона практически не влияет на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион.

Если предположить, что в растворе Na₂SO₄ число гидратации катиона остается таким же, как и в растворе NaCl, можно рассчитать величину параметра B и таким образом оценить число гидратации сульфат-иона в растворе. Полученное значение составило 100 моль H₂O/моль. В электрическом поле при пропускании 1 F переносится 1 моль эквивалентов и поэтому вместе с ним 50 моль H₂O.

В литературе имеется много информации о числах гидратации различных ионов в водных растворах электролитов, значения которых сильно отличаются в зависимости от способа их определения [36–38]. В настоящее время интерес многих исследователей привлекает определение чисел гидратации ионов непосредственно в структуре ионообменной мембраны. В данной

работе оценка эффективных чисел гидратации противоиона \overline{h}_+ и фиксированного иона $\overline{h}_{\text{SO}_3^-}$ в мембране МК-40 проведена на основании сопоставления величины параметра A с гидратной емкостью гелевой фазы, которая отражает долю связанной воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион-противоион. Поскольку сумма чисел гидратации сульфогруппы и иона натрия не может быть больше гидратной емкости гелевой фазы в концентрированных растворах ($\overline{n} = 6$ моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$), то при $A = 1/2$ их отношение должно быть 2 : 4. Это согласуется с данными ЯМР и ИК-спектроскопии, согласно которым число гидратации сульфогруппы в ионо-

обменной мембране составляет $1-3 \frac{\text{моль}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{моль}_{\text{SO}_3^-}}$ [39,

40]. Для иона Na^+ эта величина лежит в диапазоне 4–6 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ [41–43]. Таким образом, полученные в данной работе числа гидратации фиксированного иона и противоиона Na^+ в мембране МК-40 хорошо согласуются с литературными данными. Это подтверждает правильность полученных значений чисел переноса воды гравиметрическим методом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика определения электроосмотической проницаемости ионообменных мембран гравиметрическим методом, позволяющая определять числа переноса воды в электролитах любой природы. Найдены оптимальные условия эксперимента: проведение процесса электролиза в течение 5 ч при плотности тока 30 $\text{мА}/\text{см}^2$. Показано, что найденные в этих условиях числа переноса воды для мембраны МК-40 в интервале концентраций растворов NaCl от 0.5 до 3 М совпадают с числами переноса воды для этой же мембраны, полученными объемным методом.

Выполнено сравнительное исследование равновесных и динамических гидратных характеристик мембраны МК-40 в растворах хлорида и сульфата натрия. Установлено, что природа коиона оказывает влияние только на динамические гидратные характеристики мембраны МК-40: число переноса воды и коэффициент Шпиглера, характеризующий долю воды, перенесенную в электрическом поле, от равновесного ее содержания, и практически не влияет на равновесное влагосодержание и удельную влагоемкость.

С использованием представления мембраны как двухфазной системы количественно охарактеризована структура гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион и рассчитаны числа гидратации сульфогруппы и противоиона натрия в мембране, равные 2 и 4 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль}$ соответственно. Показано, что природа коиона не

влияет на распределение воды в составе гидратированного комплекса фиксированный ион–противоион и эффективные числа гидратации фиксированного иона и противоиона. Впервые из экспериментальных данных по электроосмотической проницаемости гетерогенной мембраны МК-40, полученных гравиметрическим методом, рассчитано динамическое число гидратации сульфат-ионов в растворе, равное 50 моль $\text{H}_2\text{O}/\text{моль-экв}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00925А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galama A.H., Saakes M., Bruning H., Rijnaarts H.H.M., Post J.W. // Desalination. 2013. V. 342. P. 61.
2. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes. Paris: Elsevier, 2004. 348 с.
3. Porada S., Egmond W.J., Post J.W., Saakes M., Hamelers H.V.M. // J. Membrane Science. 2018. V. 552. P. 22.
4. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 9. С. 1044. (англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Protasov K.V., Sharafan M.V. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 9. P. 979.)
5. Заболоцкий В.И., Демин А.В., Демина О.А. // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 3. С. 349. (англоязычная версия: Zabolotskii V.I., Demin A.V., Demina O.A. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. № 3. P. 327.)
6. Протасов К.В., Шкирская С.А., Березина Н.П., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 10. С. 1209. (англоязычная версия: Protasov K.V., Shkirskaya S.A., Berezina N.P., Zabolotskii V.I. // Russ. J. Electrochem. 2010. V. 46. № 10. P. 1131.)
7. Melnikov S.S., Mugtamo O.A., Zabolotsky V.I. // Separation and Purification Technology. 2020. V. 235. Article 116198.
8. Zlotorowicz A.R., Strand V., Burheim O.S., Wilhelmsen O., Kjelstrup S. // J. Membrane Science. 2017. V. 523. P. 402.
9. Kujawski W., Yaroshchuk A., Zholkovskiy E., Koter I., Koter S. // Int. J. Molecular Sciences. 2020. V. 21. P. 6325.
10. Филиппов А.Н. // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 6. С. 758. (англоязычная версия: Filippov A.N. // Colloid J. 2018. T. 80. № 6. C. 728.)
11. Фалина И.В., Демина О.А., Заболоцкий В.И. // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 6. С. 792. (англоязычная версия: Falina I.V., Demina O.A., Zabolotskii V.I. // Colloid J. 2017. T. 79. № 6. C. 829.)
12. Kumar P., Rubinstein S.M., Rubinstein I., Zaltzman B. // Physical Review Research. 2020. V. 2. № 3. Article 033365.
13. Yaroshchuk A., Bondarenko M.P. // Small. 2018. V. 14. № 18. Article 1703723.
14. Mackay D., Meares P. // Transactions of the Faraday Society. 1959. V. 55. P. 1221.

15. *Berezina N.P., Gnusin N.P., Dyomina O.A., Timofeyev S.V.* // J. Membrane Science. 1994. V. 86. P. 207.
16. *Kiyono R., Asai Ya., Yamada Yu., Kishihara A., Tasaka M.* // FIBER. 2000. V. 56. № 6. P. 298.
17. *Barragan V.M., Ruiz-Bauza C., Villaluenga J.P.G., Seoane B.* // J. Membrane Science. 2004. V. 236. P. 109.
18. *Березина Н.П., Шкирская С.А., Сычева А.А.-Р., Криштопа М.В.* // Коллоидный журн. 2008. Т. 70. № 4. С. 437. (англоязычная версия: *Berezina N.P., Shkirskaya S.A., Sycheva A.A.-R., Krishtopa M.V.* // Colloid J. 2008. V. 70. № 4. P. 397.)
19. *Arnold B.R., Swift D.A.* // Australian J. Chemistry. 1967. V. 20. P. 2575.
20. *Oda Y., Yawataya T.* // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1956. V. 29. P. 673.
21. *Yeager H.I., O'Dell B., Twardowski Z.* // J. The Electrochemical Society. 1982. V. 129. № 1. P. 85.
22. *Кононенко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Фалина И.В., Шкирская С.А.* Мембранная электрохимия: учебное пособие. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. 290 с.
23. ГОСТ 17552-72. Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости. Введ. 16.02.72. М.: Изд-во стандартов, 1972. 8 с.
24. *Фалина И.В., Демина О.А., Заболоцкий В.И.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 2. С. 101. (англоязычная версия: *Falina I.V., Demina O.A., Zabolotsky V.I.* // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 2. P. 81.)
25. *Lakshminarayanaiah N.* // J. The Electrochemical Society. 1969. V. 116. P. 338.
26. *Barragan V.M., Ruiz-Bauza C.* // J. Colloid and Interface Science. 2001. V. 240. P. 182.
27. *Purcell G., Oikonomou A., Gavach C., Hurwitz H.D.* // J. Electroanalytical Chemistry. 1990. V. 287. P. 43.
28. *Shaposhnik V.A., Butyrskaya E.V.* // Russian J. Electrochemistry. 2004. V. 40. № 7. P. 767.
29. *Karpenko-Jereb L.V., Kelterer A.M., Berezina N.P., Pimenov A.V.* // J. Membrane Science. 2013. V. 444. P. 127.
30. *Saito M., Naoko A., Kikuko H., Okada T.* // J. Physical Chemistry B. 2004. V. 108. P. 16064.
31. *Kreuer K.D., Paddison S.J., Spohr E., Schuster M.* // Chemical Reviews. 2004. V. 104. № 10. P. 4637.
32. *Hofmann D.W.M., Kuleshova L., D'Aguzzo B., Di Noto V., Negro E., Conti F., Vittadello M.* // J. Physical Chemistry B. 2009. V. 113. № 3. P. 632.
33. *Karpenko-Jereb L., Rynkowska E., Kujawski W., Lunghammer S., Kujawa J., Marais S., Fatyeyeva K., Chappey C., Kelterer A.* // Ionics. 2015. V. 22. № 3. P. 357.
34. *Yaroslavtsev A.B., Safronova E.Y., Lysova A.A., Novikova S.A., Stenina I.A., Volkov V.I.* // Desalination and Water Treatment. 2011. V. 35. P. 202.
35. *Демина О.А., Кононенко Н.А., Фалина И.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2014. Т. 4. № 2. С. 83. (англоязычная версия: *Demina O.A., Kononenko N.A., Falina I.V.* // Petroleum Chemistry. 2014. V. 54. № 7. P. 515.)
36. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
37. *Хорн Р.* Морская химия. М.: МИР, 1972. 400 с.
38. *Сухотин А.М.* Справочник по электрохимии. Л.: Химия, 1981. 488 с.
39. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии. М.: Мир, 1972. 404 с.
40. *Chernyak A.V., Vasiliev S.G., Avilova I.A., Volkov V.I.* // Applied Magnetic Resonance. 2019. V. 50. P. 677.
41. *Skaarup S., Jafeen M.J.M., Careem M.A.* // Solid State Ionics. 2010. V. 181. P. 1245.
42. *Fuoco A., Galier S., Roux-de Balmann H., Luca G.* // Computation. 2018. V. 6. P. 42.
43. *Han L., Galier S., Roux-de Balmann H.* // Desalination. 2015. V. 373. P. 38.

Comparative Study of Electroosmotic Permeability of Ion-Exchange Membranes by Volumetric and Gravimetric Methods

E. V. Nazyrova¹, N. A. Kononenko¹, S. A. Shkirskaya¹*, and O. A. Demina¹

¹Kuban State University, 149, Stavropolskaya St., Krasnodar, Russia

*e-mail: shkirskaya@mail.ru

A gravimetric method has been developed for determining water transport numbers in an ion-exchange membrane. Based on a comparative study of this parameter by the volumetric and gravimetric methods, the experimental conditions (current density, duration of the experiment, and the range of concentrations of the electrolyte solution) were found, under which the water transport numbers differ by no more than 5%. The electroosmotic permeability, water content, and specific conductivity of a heterogeneous cation-exchange membrane MK-40 have been studied in a wide range of concentrations of sodium chloride and sodium sulfate solutions. The influence of the nature of the co-ion on the equilibrium and dynamic hydration characteristics of the heterogeneous membrane has been estimated. Using the model approach for the membrane as a two-phase system, the structure of the hydrated fixed ion-counter-ion complex has been quantitatively characterized, the hydration numbers of the sulfo-group and sodium counter-ion, as well as the hydration number of the sulfate ion in the solution have been calculated.

Keywords: ion-exchange membrane, electroosmotic permeability, water transport numbers, water content, conductivity, ion hydration numbers