

УДК 66.087.97

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-19-29>

Научная статья

Research article



Спектроскопические исследования мембран МА-41П и МК-40 в процессе электромембранной очистки технологических растворов от ионов кобальта, меди и кадмия

О.В. Долгова, С.И. Лазарев, М.И. Михайлин**Тамбовский государственный технический университет
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106**

✉ Ольга Валерьевна Долгова (o.v.dolgova@mail.ru)

Аннотация: Получены ИК-спектры поверхностного слоя гетерогенных мембран: катионообменной МК-40 и анионообменной МА-41П, широко применяемых в электромембранных процессах. Спектры представлены для воздушно-сухого, статически и динамически водонасыщенного образцов мембран. Динамическое водонасыщение проводилось в процессе электродиализационной очистки раствора, содержащего ионы кобальта, меди и кадмия. Выявлено, что изменения в спектрах мембран, происходящие в результате водонасыщения, приводят к увеличению интенсивности и ширины полосы поглощения $\nu = 3000 \div 3700 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне валентных колебаний OH^- -групп. Появление дополнительного максимума при $\nu \sim 3287 \text{ см}^{-1}$ обусловлено образованием более прочных водородных связей в поровом пространстве мембран. Отсутствие смещения полос поглощения, определяющих соединения, составляющие матрицу мембран в воздушно-сухом, статически и динамически водонасыщенных состояниях, указывает на их химическую стабильность. Установлены изменения интенсивности и частоты поглощения пиков в диапазоне $\nu \sim 1220 \div 1000 \text{ см}^{-1}$, отвечающем за идентификацию функциональной группы анионита, для образца МА-41П после его использования в процессе электромембранной очистки. Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах мембран оценивались на основании расчета приведенных пиковых интенсивностей полос поглощения. Установлено, что в мембранах МК-40 и МА-41П в динамически водонасыщенном состоянии уменьшается количество слабосвязанной «жидкой воды» и образуются более прочные водородные связи. Представлены результаты расчета оптической плотности характеристических полос поглощения полиэтилена, входящего в состав матрицы мембран. Показано изменение оптической плотности при водонасыщении, указывающее на конформационную перестройку в волокнах полиэтилена. Установлено количество химически не связанных компонентов разделяемого раствора, задерживающихся в объеме мембран и не оказывающих влияние на их эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: мембрана МК-40, МА-41П, ИК-спектр, водонасыщение, ионы металлов.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEMU-2024-0011.

Для цитирования: Долгова О.В., Лазарев С.И., Михайлин М.И. Спектроскопические исследования мембран МА-41П и МК-40 в процессе электромембранной очистки технологических растворов от ионов кобальта, меди и кадмия. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2025;31(2):19–29. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-19-29>

Spectroscopic study of MA-41P and MK-40 membranes in electromembrane purification of process solutions containing cobalt, copper, and cadmium ions

O.V. Dolgova, S.I. Lazarev, M.I. Mihaylin**Tambov State Technical University
106 Sovetskaya Str., Tambov 392000, Russia**

✉ Olga V. Dolgova (o.v.dolgova@mail.ru)

Abstract: Infrared (IR) spectra were obtained for the surface layer of heterogeneous membranes — cation-exchange MK-40 and anion-exchange MA-41P — widely used in electromembrane processes. Spectra were recorded for air-dry, statically water-saturated, and operational

(dynamically water-saturated) membrane samples. Dynamic water saturation was achieved during the electrodeionization purification of a solution containing cobalt, copper, and cadmium ions. Water saturation was found to increase the intensity and bandwidth of the absorption band at $\nu = 3000\pm 3700\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the OH stretching vibration region. The appearance of an additional peak at $\nu \approx 3287\text{ cm}^{-1}$ was attributed to the formation of stronger hydrogen bonds in the membrane pore space. The absence of shifts in the absorption bands corresponding to the membrane matrix components under air-dry, statically, and dynamically saturated conditions indicates their chemical stability. In the MA-41P membrane, after use in electrodeionization, changes were observed in both the intensity and position of absorption peaks in the $\nu \approx 1220\pm 1000\text{ cm}^{-1}$ region, associated with the functional groups of the anion exchanger. The observed spectral changes were evaluated by calculating the normalized peak intensities of the absorption bands. It was shown that in the dynamically water-saturated state, both MK-40 and MA-41P membranes exhibit a reduction in the amount of weakly bound ("free") water and the formation of stronger hydrogen bonds. The results of optical density calculations for characteristic polyethylene absorption bands — the main component of the membrane matrix — are presented. Changes in optical density upon water saturation indicate conformational rearrangements of polyethylene macromolecules. The amounts of chemically unbound solute components retained within the membrane volume were quantified; these species do not affect the membranes' chemical stability or operational performance.

Keywords: MK-40 membrane, MA-41P membrane, IR spectrum, water saturation, metal ions.

Acknowledgments: This study was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. FEMU-2024-0011.

For citation: Dolgova O.V., Lazarev S.I., Mihaylin M.I. Spectroscopic study of MA-41P and MK-40 membranes in electromembrane purification of process solutions containing cobalt, copper, and cadmium ions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2025;31(2):19–29. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2025-2-19-29>

Введение

Электромембранные аппараты применяются для обессоливания растворов и очистки сточных вод от электропроводящих загрязнителей. Катионо- и анионообменные мембраны используются как проницаемые перегородки для катионов и анионов соответственно. По различиям микроструктур ионообменные мембраны можно разделить на два типа: гетерогенные и гомогенные [1]. Гетерогенные ионообменные мембраны получают путем комбинирования порошков ионообменной и полимерной смол (в основном инертного полимера), а затем подвергают горячему прессованию с образованием пленки [2; 3]. Они обладают повышенными механическими свойствами, химической стабильностью и низкой стоимостью по сравнению с гомогенными [4], которые, однако, имеют лучшие электрохимические характеристики [5].

Исследование структуры и свойств мембран является важным фактором, позволяющим определить оптимальные условия работы электродиализного аппарата, увеличить проницаемость и улучшить селективность мембран. Изучение свойств мембран, в том числе марок МК-40 и МА-41П, промышленно выпускаемых в Российской Федерации, особенно после прекращения зарубежных поставок, и зачастую не имеющих альтернативы, ведется с целью оптимизации технологических параметров работы электромембранных аппаратов.

В работе [6] представлены хронопотенциограмма и дифрактограмма мембраны МА-41П — чистой и после эксплуатации. Данными методами изучали осадкообразование на ее поверхности.

Авторы [7] провели модификацию поверхности МА-41П полиэлектролитами и сравнение образцов до и после преобразования с использованием сканирующего электронного микроскопа и приставки для рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментально получены вольтамперные характеристики мембран. Показано, что химическая модификация поверхности привела к росту концентрации четвертичных аммониевых оснований и снижению концентрации вторичных и третичных аминогрупп в поверхностном слое проводящих участков, что способствовало интенсификации электроконвекции и позволило существенно увеличить скорость переноса противоионов соли через мембрану.

В работе [8] исследовано влияние растворов нитрата аммония на структурно-кинетические параметры мембран МК-40 и МА-41. Контактным методом было измерено их электросопротивление. Авторами [9] при проведении разделения фенилаланина и хлорида натрия на мембранах МК-40, МА-40 и МА-41 было выявлено, что применение одновременно сильноокислых и сильноосновных мембран более эффективно при деминерализации по сравнению со среднеосновной мембраной. Эффективность разделения определялась с использованием спектрофотометрического метода.

Исследование мембран с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии позволяет получить данные о структуре и характеристиках их поверхностных слоев, а также конформационной пере-

стройке связей внутри полимеров, составляющих мембрану. Этот метод широко используется для идентификации органических загрязнений на поверхности мембран после проведения процесса электродионизации [10; 11] и оценки эффективности очистки мембран [12; 13]. При производстве новых катионо- и анионообменных мембран также применяется ИК-спектроскопия для подтверждения реакции сшивания между реагентами [14–16] или для модификации поверхности уже широко применяемых мембран [17; 18]. Также этот метод используется при определении структуры и характеристик поверхностных слоев мембран [19; 20].

Целью представленной работы являлось исследование структуры гетерогенных мембран МК-40 и МА-41П методом ИК-спектроскопии и определение количества химически не связанных ионов металлов в катионообменной мембране и сульфат-ионов в анионообменной мембране. Исследовались воздушно-сухие, водонасыщенные и рабочие (динамически водонасыщенные в ходе электродиализной очистки водных растворов сульфатов меди, кобальта и кадмия) образцы мембран.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись промышленные гетерогенные мембраны: сильноокислая катионообменная МК-40 и сильноосновная анионообменная МА-41П (ТУ 2255-001-95746392-2012) российского производства (ОАО «Щекиноазот»). Их характеристики приведены в табл. 1. Это монополярные слабосшитые гетерогенные мембраны, предназначенные для очистки воды. Композитные слои мембран состоят из полиэтилена и нейлона. Катионообменник в образце МК-40 — сильноокислая катионообменная смола КУ-2, получаемая сульфированием сополимера стирола с 8 % дивинилбензола. Анионообменник в МА-41П — сильноосновная анионообменная смола АВ-17-2, полу-

чаемая хлорметилированием сополимера стирола с 2 % дивинилбензола с последующим аминированием триметиламином. Обе мембраны схожи по составу и строению, отличаясь лишь по ионной группе и, соответственно, противоионам.

Для исследования были подготовлены образцы в трех состояниях: воздушно-сухом, статически водонасыщенном и рабочем (динамически водонасыщенном). Рабочие мембраны МК-40 и МА-41П использовали как комплектующие электродеионизационного модуля в лабораторной установке при разделении многокомпонентного раствора сульфатов меди (15 мг/дм^3), кобальта (20 мг/дм^3) и кадмия (20 мг/дм^3). Исследуемые в работе концентрации солей в растворе моделируют промышленные сточные воды гальванизации; значение pH раствора составляло 3,2.

Образцы для исследований вырезали из наиболее равномерных по толщине мест мембран. Водонасыщенный образец выдерживали в чистой воде в течение 2 ч, затем влагу с поверхности удаляли фильтровальной бумагой. Поверхность рабочей мембраны промывали чистой водой с последующей сушкой фильтровальной бумагой. Образцы хранили в эксикаторе при температуре 20°C . ИК-спектры регистрировали с применением Фурье-спектрометра Jasco FT/IR 6700 (JASCO International Co., Ltd., Япония) в области частот $\nu = 500\div 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} , количество сканов — 32.

Десорбцию ионов из мембран осуществляли следующим образом. Для эксперимента использовали рабочие образцы без повреждений, пятен, отложений. Для проведения десорбции выбирали наиболее равномерные по толщине рабочие образцы ионообменных мембран. В емкость объемом 500 см^3 , заполненную дистиллированной водой, помещали образец отработанной мембраны после электродеионизационного разделения растворов сульфатов меди, кобальта и кадмия. Каждые 24 ч его перемещали в новую емкость с дистиллиро-

Таблица 1. Характеристики исследуемых мембран

Table. 1. Properties of the studied membranes

Показатель	МК-40	МА-41П
Ионная группа	$-\text{SO}_3\text{H}$ сульфогруппа	$-\text{N}+(\text{CH}_3)_3$ четвертичные аммониевые основания
Противоион	Na^+	Cl^-
Содержание влаги, не более %	40 ± 5	$31,2 \pm 1$
Обменная емкость, ммоль/см ³	$1,58 \pm 0,06$	$0,92 \pm 0,02$
Толщина, мкм	535 ± 10	535 ± 10

ванной водой. Десорбцию проводили в течение 4 сут — данного времени было достаточно для полного извлечения захваченного вещества из мембран. Концентрацию вещества, перешедшего в дистиллированную воду, определяли фотометрическим (катионы металлов) и титриметрическим (сульфаты) методами по истечении каждых суток в отработанном растворе. На основе полученных данных находили концентрации веществ, распределенных в мембране.

Обсуждение результатов исследований

Полученные результаты исследований, представленные на рис. 1 и 2, дают информацию о функциональных группах, входящих в состав данных мембран, и их структурных особенностях, что значимо для понимания процессов электромембранной очистки растворов, содержащих ионы цветных металлов.

На рис. 1 показаны ИК-спектры образцов анионообменных мембран МА-41П — воздушно-сухой, статического водонасыщения и рабочей (динамического водонасыщения). Все они содержат отчетливые характеристические полосы поглощения, соответствующие функциональным группам соединений, составляющих мембраны С—Н, О—Н, C_6H_6 , N—C [21–23].

Входящий в состав мембран полиэтилен определяется асимметричными при $\nu \sim 2914\text{ см}^{-1}$ и симметричными при $\nu \sim 2846\text{ см}^{-1}$ типами валентных колебаний углерод—водород. Дуплет $\nu \sim 1472$ и 1470 см^{-1} соответствует асимметричным и симметричным ножничным деформационным ко-

лебаниям углерод—водород. Асимметричные и симметричные маятниковые деформационные колебания кристалла полиэтилена проявляются при $\nu \sim 717$ и 714 см^{-1} .

На спектрограмме для всех образцов можно наблюдать незначительные валентные колебания в пределах $\nu = 3900\div 3600\text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием примесей воды. Широкая полоса $\nu = 3600\div 3100\text{ см}^{-1}$ характеризует поглощение ассоциатов воды с различной энергией водородной связи. Минимум при $\nu \sim 1646\text{ см}^{-1}$ указывает на деформационные колебания —ОН гидратной воды.

Полоса при $\nu \sim 1541\text{ см}^{-1}$ характеризует колебания атомов сопряженных связей С=С бензольного кольца. При $\nu \sim 900, 830$ и 770 см^{-1} наблюдаются плоскостные деформационные колебания С—Н, С—С-групп дизамещенного бензольного кольца. Возрастание интенсивности данных полос в водонасыщенном образце объясняется увеличением содержания воды.

Незначительные колебания в диапазоне $\nu = 1250\div 950\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1218, \sim 1114, \sim 1040$ и $\sim 975\text{ см}^{-1}$) соответствуют соединениям четвертичных триметиламмониевых групп, которые являются основной функциональной группой анионообменных смол, входящих в состав мембраны. Незначительные пики при $\nu \sim 890$ и 825 см^{-1} связаны с колебаниями С—N-группы при бензольном кольце.

Наблюдаемые в диапазоне $\nu \sim 2350\div 2255\text{ см}^{-1}$ для всех образцов мембран незначительные колебания связаны с поглощением атмосферного оксида углерода в процессе подготовки образцов.

По ИК-спектрограмме катионообменной мембраны (рис. 2) можно отметить, что ИК-спектр на

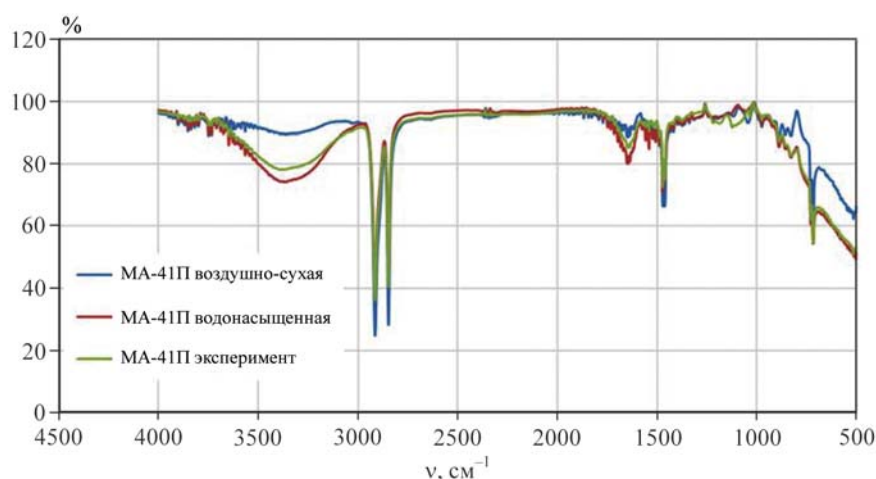


Рис. 1. ИК-спектрограмма образцов мембран МА-41П

Fig. 1. IR spectra of MA-41P membrane samples

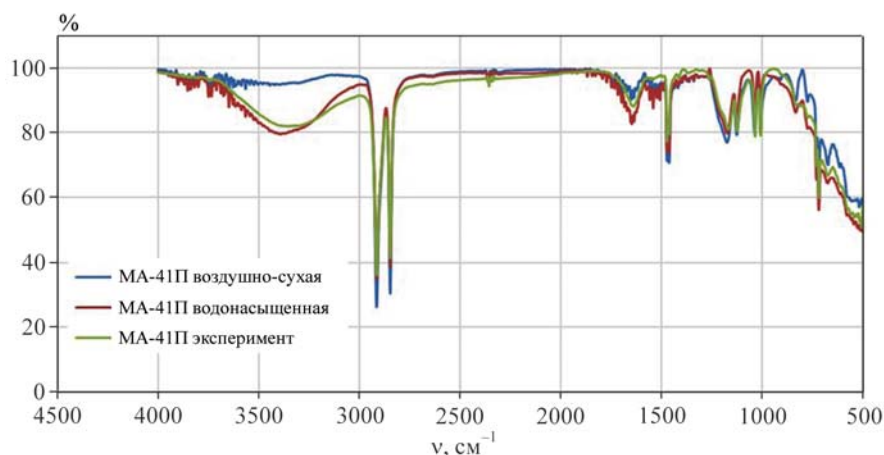


Рис. 2. ИК-спектрограмма образцов мембран МК-40

Fig. 2. IR spectra of MK-40 membrane samples

значительном участке совпадает с таковым для анионообменной мембраны МА-41П. Различия наблюдаются в диапазонах $\nu \sim 1300 \div 800$ и $700 \div 600 \text{ см}^{-1}$: пики в них соответствуют связям, характеризующим наличие сульфогрупп в составе мембраны.

Полосы при $\nu \sim 1171, 1122, 1036$ и 1006 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям атомов сульфогрупп. При $\nu \sim 671$ и 618 см^{-1} отмечаются деформационные колебания связи С—S, связанной с бензольным кольцом.

Сравнение ИК-спектров в области $\nu = 1500 \div 600 \text{ см}^{-1}$ исследуемых образцов дает характеристику химической стабильности макромолекул активного слоя мембран. Для МК-40 сравнение спектров указывает на полное совпадение частот полос поглощения структурных звеньев функциональных групп без смещений. Для МА-41П наблюдается смещение пиков в диапазоне $\nu \sim 1220 \div 1000 \text{ см}^{-1}$ для рабочей мембраны по сравнению с воздушно-сухой и статически водонасыщенной мембранами, изменяются как интенсивность, так и частота полос поглощения. Этот интервал отвечает за идентификацию четвертичных аммониевых оснований, являющихся ионной группой мембраны.

Изменения в спектре характеризуются смещением пиков, но при этом не происходит полного их исчезновения. Известно [23], что триметиламин с водой образует комплексы с симметричной вершиной, в которых вода свободно вращается вдоль оси симметрии триметиламина. Причины смещения и изменения интенсивности полос поглощения в данном интервале, вероятно, связаны со смеще-

нием оси симметрии триметиламина, вызванным перестройкой связей в результате динамического воздействия.

Сравнение ИК-спектров (см. рис. 1 и 2) в диапазоне валентных колебаний ОН-групп ($\nu \sim 3000 \div 3700 \text{ см}^{-1}$) водонасыщенных образцов и воздушно-сухих мембран свидетельствует о значительном увеличении полуширины полос поглощения при $\nu \sim 3392 \text{ см}^{-1}$ (табл. 2) и асимметричности их формы с явным проявлением дополнительного пика для водонасыщенных мембран при $\nu \sim 3287 \text{ см}^{-1}$. Кроме этого, увеличиваются интенсивность и полуширина полосы поглощения при $\nu \sim 1646 \text{ см}^{-1}$, которая соответствует деформационным Н—О—Н-колебаниям молекул воды. Сравнительный анализ частот колебаний ОН-групп для мембран МК-40 и МА-41П и расчетная энергия водородной связи представлены в табл. 2.

Для расчета энергии водородной связи использовали формулу [24]

$$E_{\text{ОН}} = \frac{1}{K} \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0},$$

где $\nu_0 = 3650 \text{ см}^{-1}$ — частота поглощения свободной гидроксильной группой; ν — наблюдаемая частота поглощения гидроксильной группой, включенной в водородную связь; $1/K = 2,625 \cdot 10^2 \text{ кДж/моль}$ — константа равновесия.

Полоса максимального поглощения для мембран наблюдается при частоте $\nu = 3392 \text{ см}^{-1}$ (полуширина (403) для МК-40 и (424) для МА-41П), что существенно ниже частоты $\nu_0 = 3650 \text{ см}^{-1}$. Схожие значения пиковых интенсивностей для всех мембран характеризуют стабильность их матрицы к действиям как статического, так и динамическо-

Таблица 2. Наблюдаемые частоты валентных колебаний ОН-групп мембран МК-40 и МА-41П при температуре 20 °С

Table. 2. Observed frequencies of OH stretching vibrations in МК-40 and МА-41P membranes at 20 °C

Показатель	МК-40			МА-41П		
	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.
ν_1 , см ⁻¹ (полуширина)	3392 (160)	3392 (403)	3392 (356)	3392 (170)	3392 (424)	3392 (360)
E_{OH} , кДж/моль	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97	19,97
ν_d , см ⁻¹	—	3285	3289	—	3288	3284
E_{OH} , кДж/моль	—	29,41	28,81	—	28,9	29,26
ν_2 , см ⁻¹ (полуширина)	1646 (48)	1646 (64)	1635 (58)	1646 (56)	1646 (73)	1646 (71)

Таблица 3. Относительная интенсивность полос поглощения мембран МК-40 и МА-41П при температуре 20 °С

Table. 3. Relative absorption band intensities of МК-40 and МА-41P membranes at 20 °C

Показатель	МК-40			МА-41П		
	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.
$I(1646)/I(1472)$	0,33	0,67	0,44	0,32	0,77	0,42
$I(2846)/I(1472)$	2,53	2,57	2,26	2,48	2,6	2,6
$I(3550)/I(1472)$	0,07	0,45	0,23	0,03	0,59	0,42

го водонасыщения. Появление дополнительного максимума в водонасыщенных мембранах, смещенного в низкочастотный диапазон, говорит об образовании более прочных водородных связей.

Несомненно, такие спектральные особенности указывают, что ОН⁻-группы воды в порах взаимодействуют со всеми компонентами полимерной системы мембран с образованием различных полиэнергетических водородных связей.

Для оценки наблюдаемых изменений в ИК-спектрах отслеживали приведенные пиковые интенсивности полос поглощения при $\nu = 1646$, 2846 и 3550 см⁻¹ (3550 см⁻¹ — характерная частота поглощения ОН⁻-групп слабосвязанной, или «жидкой» воды [25]) относительно пиковой интенсивности полосы колебаний С—Н при $\nu = 1472$ см⁻¹ ($I(X)/I(1472)$). Результаты приведены в табл. 3, данные которой показывают, что относительная интенсивность всех рассматриваемых полос поглощения в статическом водонасыщении по отношению к воздушно-сухим мембранам возрастает, а в динамически водонасыщенных мембранах (по отношению к статически водонасыщенным мембранам) она уменьшается. Основываясь на этих результатах, можно сделать вывод, что в поровом пространстве активного слоя

статически водонасыщенных мембран количество слабосвязанной «жидкой» воды увеличивается, а в динамически насыщенных мембранах происходят уменьшение слабосвязанной воды и образование более прочных водородных связей, что указывает на незначительные изменения в структуре их матрицы.

Основу матрицы мембран МК-40 и МА-41П составляет полиэтилен, при водонасыщении в его волокнах происходит конформационная перестройка, о которой можно судить по изменению оптической плотности полос поглощения. К характеристическим относятся полосы, описывающие всеерные колебания СН₂-групп на частотах 1472 см⁻¹ и маятниковые колебания СН₂-групп при $\nu = 717$ см⁻¹ [26].

Оптическую плотность рассчитывали по формуле

$$D = \lg(I_0/I),$$

где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего через образец излучений соответственно. Для их определения использовался метод базовой линии. В табл. 4 представлены полученные результаты для характеристических полос поглощения.

Таблица 4. Изменение оптической плотности мембран МК-40 и МА-41П при температуре 20 °С

Table. 4. Optical density variation in MK-40 and MA-41P membranes at 20 °C

Показатель	МК-40			МА-41П		
	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.	Возд.-сух.	Водонасыщ.	Раб.
$\nu_1, \text{см}^{-1}$	1472	1472	1471	1472	1472	1472
D	0,12	0,11	0,1	0,13	0,09	0,09
$\nu_2, \text{см}^{-1}$	717	717	717	717	717	717
D	0,091	0,087	0,077	0,11	0,08	0,08

Оптическая плотность мембран при водонасыщении уменьшилась и не изменилась при динамическом воздействии на мембрану. Эти данные иллюстрируют конформационные перестройки макромолекул полиэтилена при водонасыщении образцов вследствие перераспределения связей функциональных групп $-\text{CH}_2$ в макромолекуле полиэтилена в присутствии адсорбированной воды. Схожие значения рассчитанной оптической плотности водонасыщенного и рабочего образцов мембран указывают на то, что конформационная перестройка макромолекул полиэтилена происходит вследствие водонасыщения и не связана с действием на мембрану разности потенциалов и сульфатов металлов из разделяемого раствора.

Процесс электродеионизации сопровождается сорбированием на мембранах содержащихся в растворе соединений [27; 28]. Полученные результаты показывают, что загрязнение мембран извлекаемыми компонентами не влияет на их структуру и химическую стабильность.

Для оценки десорбции определяли количество химически не связанных с соединениями, входящими в состав мембраны, ионов меди, кобальта и кадмия, а также сульфат-ионов, задержанных в мембранах в процессе электродеионизации и не оказывающих влияния на их эксплуатационные характеристики (рис. 3 и 4).

Представленные данные по десорбции ионов металлов и сульфат-ионов на катионообменной мембране МК-40 и анионообменной — МА-41П закономерно показывают более интенсивное протекание процесса в первые сутки и постепенное снижение в последующие трое суток проведения эксперимента. Разность концентраций катионов меди, кадмия и кобальта обусловлена селективностью катионита — смолы КУ-2, входящей в состав мембраны МК-40. Количество химически не связанных металлов в ней составило 0,11 мг/г меди,

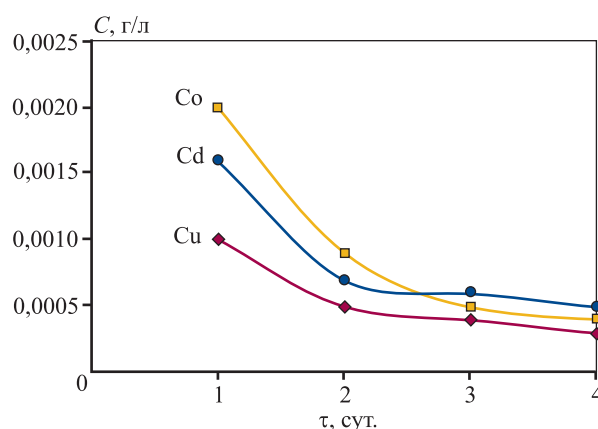


Рис. 3. Десорбция металлов из катионообменной мембраны МК-40 в дистиллированную воду при температуре 20 °С

Fig. 3. Desorption of metal ions from the MK-40 cation-exchange membrane into distilled water at 20 °C

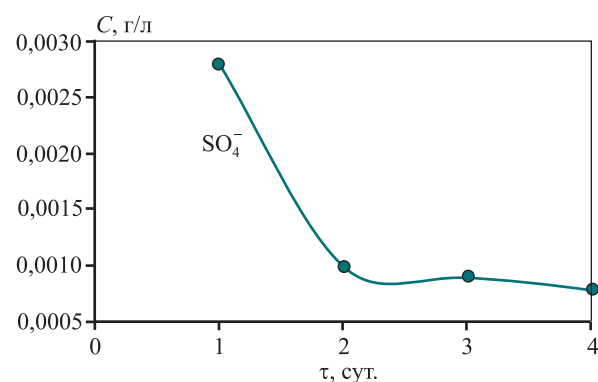


Рис. 4. Десорбция сульфат-ионов из анионообменной мембраны МА-41П в дистиллированную воду при температуре 20 °С

Fig. 4. Desorption of sulfate ions from the MA-41P anion-exchange membrane into distilled water at 20 °C

0,17 мг/г кадмия и 0,19 мг/г кобальта. Количество сульфатов, задержанных в мембране МА-41П, составило 0,26 мг/г от ее массы.

Выводы

1. Анализ ИК-спектров показал, что матрицы мембран МК-40 и МА-41П сохраняют химическую стабильность после проведения процесса электро-мембранной очистки технологических растворов от ионов кобальта, меди и кадмия и не подвергаются деструкции под действием разности потенциалов и компонентов разделяемого раствора.

2. Макромолекулы активного слоя мембраны МК-40 стабильны, а в активном слое образца МА-41П при динамическом водонасыщении происходит перестройка связей ионной группы (четвертичных аммониевых оснований). Эти изменения указывают на необходимость более частой замены анионообменных мембран по сравнению с катионообменными для сохранения технологических характеристик процесса электро-мембранного разделения растворов меди, кадмия и кобальта.

3. Статическое водонасыщение мембран приводит к увеличению в поровом пространстве активного слоя количества слабосвязанной воды, а динамическое — характеризуется уменьшением количества слабосвязанной воды и образованием более прочных водородных связей, что указывает на незначительные изменения в структуре матрицы мембран.

4. В полиэтилене, составляющем основу матриц исследуемых мембран МК-40 и МА-41П, при водонасыщении происходит перераспределение связей функциональных групп $-\text{CH}_2$ и, соответственно, конформационная перестройка макромолекул. Сходные значения рассчитанной оптической плотности водонасыщенного и рабочего образцов мембран указывают на то, что такая перестройка происходит вследствие водонасыщения и не связана с действием на мембрану разности потенциалов и сульфатов металлов из разделяемого раствора.

5. Количество химически не связанных металлов, сорбированных в объеме катионообменной мембраны МК-40, составило 0,11 мг/г меди, 0,17 мг/г кадмия и 0,19 г/г кобальта. Количество сульфатов, задержанных в мембране МА-41П, составило 0,26 мг/г от массы мембраны. Таким образом, переход компонентов загрязнителя из разделяемого раствора в объем мембран не влияет на их химическую стабильность.

Список литературы/References

1. Shaoxiang Leeabc, Wenqiao Mengabc, Yupeng Wangd, Dong Wang, Meng Zhang, Guohui Wang, Jiaji Cheng,

- Yue Zhou, Wenjuan Qu. Comparison of the property of homogeneous and heterogeneous ion exchange membranes during electrodialysis process. *Ain Shams Engineering Journal*. 2021;12(1):159—166.
<https://doi.org/10.1016/j.asej.2020.07.018>
2. Jaime-Ferrer J.S., Mosqueda-Quintero M., Suárez-Torriello V.A., Anderson S.M., González Vargas O.A., Villafañá-López L. Heterogeneous PVC cation-exchange membrane synthesis by electrospinning for reverse electrodialysis. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2020;18(7):20200020.
<https://doi.org/10.1515/ijcre-2020-0020>
3. Zhao X., Liu L., Zhang X., Cheng X., Sun J., Pan J. Preparation of high-performance semihomogeneous cation exchange membranes for electrodialysis via solvent-free polyethylene particle-confined monomer polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023;62(14):5945—5953.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c04475>
4. Kikhavani T., Ashrafizadeh S.N., Van der Bruggen B. Identification of optimum synthesis conditions for a novel anion exchange membrane by response surface methodology. *Journal Applied Polymer Science*. 2014;133(3):39888.
<https://doi.org/10.1002/app.39888>
5. Xu T. Ion exchange membranes: state of their development and perspective *Journal of Membrane Science*. 2005; 263(1-2):1—29.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.002>
6. Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Скударнова А.С., Шарафан М.В. Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электролизатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод. *Мембраны и мембранные технологии*. 2022;12(5):384—395.
<https://doi.org/10.31857/S2218117222050030>
- Butyl'skiy D.Yu., Troickiy V.A., Skudarnova A.S., Shara-fan M.V. Sedimentation on the surface of the anion exchange membrane MA-41P in the concentration chamber of the electrodialyzer during the processing of dilute imitates of reservoir waters. *Membrany i membrannye tekhnologii*. 2022;12(5):384—395. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S2218117222050030>
7. Письменская Н.Д., Мареева С.А., Похидня Е.В., Ларше К., Даммак Л., Никоненко В.В. Влияние модификации поверхности гетерогенной анионообменной мембраны на интенсивность электроконвекции у ее поверхности. *Электрохимия*. 2019;55(12):1471—1489.
<https://doi.org/10.1134/S0424857019120132>
- Pis'menskaya N.D., Mareeva S.A., Pohidnya E.V., Lar-she K., Dammak L., Nikonenko V.V. The effect of surface modification of a heterogeneous anion exchange membrane on the intensity of electroconvection

- at its surface. *Elektrokhimiya*. 2019;55(12):1471–1489. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1134/S0424857019120132>
8. Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Власов Ю.Н., Ким К.Б., Матчина К.С. Структурно-кинетические параметры ионообменных мембран МК-40 и МА-41 в растворах нитрата аммония. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015;15(5):708–713.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/324>
 Niftaliev S.I., Kozaderova O.A., Vlasov YU.N., Kim K.B., Matchina K.S. Structural and kinetic parameters of MK-40 and MA-41 ion exchange membranes in ammonium nitrate solutions. *Sorbcionnye i khromatograficheskie processy*. 2015;15(5):708–713. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/324>
 9. Сауд А.М., Васильева В.И., Голева Е.А., Акберова Э.М., Козлов А.Т. Выбор анионообменной мембраны при разделении фенилаланина и хлорида натрия нейтрализационным диализом. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020;20(6):749–759.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3143>
 Saud A.M., Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Akberova E.M., Kozlov A.T. The choice of an anion exchange membrane during the separation of phenylalanine and sodium chloride by neutralization dialysis. *Sorbcionnye i khromatograficheskie processy*. 2020;20(6):749–759. (In Russ.).
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/3143>
 10. Dammak L., Fouilloux J., Bdiri M., Larchet C., Renard E., Baklouti L., Pismenskaya N. A review on ion-exchange membrane fouling during the electrodialysis process in the food industry. Part 1: Types, effects, characterization methods, fouling mechanisms and interactions. *Separation and Purification Technology*. 2021;199:114–123. <https://doi.org/10.3390/membranes11100789>
 11. Bdiri M., Perreault V., Mikhaylin S., Larchet C., Hellal F., Bazinet L., Dammak L. Identification of phenolic compounds and their fouling mechanisms in ion-exchange membranes used at an industrial scale for wine tartaric stabilization by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*. 2020;233:115995.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115995>
 12. Bdiri M., Dammak L., Larchet C., Hellal F., Porozhnyy M., Nevakshenova E., Nikonenko V. Characterization and cleaning of anion-exchange membranes used in electrodialysis of polyphenol-containing food industry solutions; comparison with cation-exchange membranes. *Separation and Purification Technology*. 2019;210:636–650.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.044>
 13. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R. A three-stage chemical cleaning of ion-exchange membranes used in the treatment by electrodialysis of wastewaters generated in brass electroplating industries. *Desalination*. 2020;492:114628.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114628>
 14. Villafaña-López L., Reyes-Valadez D.M., González-Vargas O.A., Suárez-Toriello V.A., Jaime-Ferrer J.S. Custom-made ion exchange membranes at laboratory scale for reverse electrodialysis. *Membranes*. 2019;9(11):145.
<https://doi.org/10.3390/membranes9110145>
 15. Cseri L., Baugh J., Alabi A., AlHajaj A., Zou L., Dryfe R.A., Szekely G. Graphene oxide-polybenzimidazolium nanocomposite anion exchange membranes for electrodialysis. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018;6(48):24728–24739.
<https://doi.org/10.1039/C8TA09160A>
 16. Hosseini S.M., Sohrabnejad S., Nabiyouni G., Jashni E., Van der Bruggen B., Ahmadi A. Magnetic cation exchange membrane incorporated with cobalt ferrite nanoparticles for chromium ions removal via electrodialysis. *Journal of Membrane Science*. 2019;583:292–300.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.069>
 17. Bonizzoni S., Stucchi D., Caielli T., Sediva E., Mauri M., Mustarelli P. Morpholinium-modified, polyketone-based anion exchange membranes for water electrolysis. *ChemElectroChem*. 2023;10(6):202201077.
<https://doi.org/10.1002/celec.202201077>
 18. Xu X., Lin L., Ma G., Wang H., Jiang W., He Q., Xu P. Study of polyethyleneimine coating on membrane permselectivity and desalination performance during pilot-scale electrodialysis of reverse osmosis concentrate. *Separation and Purification Technology*. 2018;207:396–405. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.070>
 19. Коновалов Д.Н., Хорохорина И.В., Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Корнев А.Ю., Котенев С.И. Спектроскопические и кинетические исследования проницаемости поверхностных слоев мембран в процессе микрофльтрационного разделения водно-органических растворов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2023;3:98–104.
<https://doi.org/10.31857/S1028096023030056>
 Konovalov D.N., Horohorina I.V., Lazarev S.I., Nagorнов S.A., Kornev A.Yu., Kotenev S.I. Spectroscopic and kinetic studies of the permeability of the surface layers of membranes in the process of microfiltration separation of aqueous organic solutions. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniya*. 2023;3:98–104. (In Russ.).
<https://doi.org/10.31857/S1028096023030056>
 20. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Коновалов Д.Н., Яновская Э.Ю., Родионов Д.А. ИК-спектроскопические исследования адсорбированной воды и изменения структуры в гидрофобных и гидрофильных микро-

- фильтрационных мембранах. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2023;59(2):155–160. <https://doi.org/10.31857/S0044185623700183>
- Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Kononov D.N., Yanovskaya E.Yu., Rodionov D.A. IR spectroscopic studies of adsorbed water and structural changes in hydrophobic and hydrophilic microfiltration membranes. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov*. 2023;59(2):155–160. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044185623700183>
21. Smith B. The infrared spectra of polymers II: Polyethylene. *Spectroscopy*. 2021;36(9):24–29. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.xp7081p7>
22. Wen Y., Liang M., Wang Y., Ren W., Lü X. Perfectly green organocatalysis: quaternary ammonium base triggered cyanosilylation of aldehydes. *Chinese Journal of Chemistry*. 2012;30(9):2109–2114. <https://doi.org/10.1002/cjoc.201200598>
23. Tubergen M.J., Kuczkowski R.L. Microwave spectroscopic characterization of a strong hydrogen bond: trimethylamine-water. *Journal of the American Chemical Society*. 1993;115(20):9263–9266. <https://doi.org/10.1021/ja00073a048>
24. Лазарев С.И., Головин Ю.М., Хорохорина И.В., Хохлов П.А. Исследование структурной организации поверхностного слоя и состояния воды в ультрафильтрационных композиционных мембранах. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020;56(2):132–137. <https://doi.org/10.31857/S0044185620020151>
- Lazarev S.I., Golovin Yu.M., Horohorina I.V., Hohlov P.A. Investigation of the structural organization of the surface layer and the state of water in ultrafiltration composite membranes. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov*. 2020;56(2):132–137. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044185620020151>
25. Синица Л.Н., Емельянов Н.М., Луговской А.А., Шербаков А.П., Анненков В.В. Определение раз-
мера пор кремниевых материалов по ИК-спектрам адсорбированной воды. *Оптика атмосферы и океана*. 2021;34(07):483–487. <https://doi.org/10.15372/AOO20210701>
- Sinita L.N., Emel'yanov N.M., Lugovskoy A.A., Shcherbakov A.P., Annenkov V.V. Determination of the pore size of silicon materials from the IR spectra of adsorbed water. *Optika atmosfery i okeana*. 2021;34(07):483–487. (In Russ.). <https://doi.org/10.15372/AOO20210701>
26. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. 473с.
27. Коновалов Д.Н., Лазарев С.И., Луа П., Полян-ский К.К. Исследования кинетических и сорбционных характеристик мембран ОФМ-К и ОПМН-П в процессе электронанофильтрационного разделения водного раствора сульфата калия. *Вестник ВГУИТ*. 2023;1(85):24–32. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2023-1-24-32>
- Kononov D.N., Lazarev S.I., Lua P., Polyansky K.K. Studies of kinetic and sorption characteristics of OPAM-K and OPMN-P membranes in the process of electronanofiltration separation of an aqueous solution of potassium sulfate. *Vestnik VGUIT*. 2023;1(85):24–32. (In Russ.). <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2023-1-24-32>
28. Сарапулова В.В., Клевцова А.В., Письменская Н.Д. Электростатические взаимодействия ионообменных материалов с антоцианами в процессах их сорбционного и электродиализного извлечения из жидких сред. *Мембраны и мембранные технологии*. 2020;4(10):281–292. <https://doi.org/10.1134/S2218117220040100>
- Sarapulova V.V., Klevtsova A.V., Pishevskaya N.D. Electrostatic interactions of ion-exchange materials with anthocyanins in the processes of their sorption and electrodialysis extraction from liquid media. *Membrany i membrannye tekhnologii*. 2020;4(10):281–292. (In Russ.). <https://doi.org/10.1134/S2218117220040100>

Информация об авторах

Ольга Валерьевна Долгова — к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Природопользование и защита окружающей среды», Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ).

<https://orcid.org/0009-0000-9588-4897>

E-mail: o.v.dolgova@mail.ru

Сергей Иванович Лазарев — д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Механика и инженерная графика», ТГТУ.

<https://orcid.org/0000-0002-3429-1139>

E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

Максим Игоревич Михайлин — аспирант кафедры «Механика и инженерная графика», ТГТУ.

<https://orcid.org/0000-0001-7540-5924>

E-mail: ckiburs@yandex.ru

Information about the authors

Olga V. Dolgova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Department «Nature Management and Environmental Protection», Tambov State Technical University (TSTU).

<https://orcid.org/0009-0000-9588-4897>

E-mail: o.v.dolgova@mail.ru

Sergey I. Lazarev — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Department «Mechanics and Engineering Graphics», TSTU.

<https://orcid.org/0000-0002-3429-1139>

E-mail: sergey.lazarev.1962@mail.ru

Maxim I. Mikhaylin — Postgraduate of the Department «Mechanics and Engineering Graphics», TSTU.

<https://orcid.org/0000-0001-7540-5924>

E-mail: ckiburs@yandex.ru

Вклад авторов

О.В. Долгова — проведение экспериментов, участие в обсуждении результатов, написание текста статьи.

С.И. Лазарев — определение цели работы, участие в обсуждении результатов.

М.И. Михайлин — подготовка исходных образцов, проведение ИК-анализа, участие в обсуждении результатов.

Contribution of the authors

O.V. Dolgova — conducted the experiments, participated in the discussion of results, wrote the manuscript.

S.I. Lazarev — defined the research objective and participated in the discussion of results.

M.I. Mikhaylin — prepared the initial membrane samples, performed IR analysis, and contributed to the discussion of results.

Статья поступила в редакцию 11.09.2024, доработана 05.12.2024, подписана в печать 10.12.2024

The article was submitted 11.09.2024, revised 05.12.2024, accepted for publication 10.12.2024