

**Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Кубанский государственный университет»**

**На правах рукописи**

**ШАРАФАН МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ**



**УПРАВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ  
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПУТЕМ НАПРАВЛЕННОЙ  
ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ**

**1.4.6. Электрохимия**

**ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

**Научный консультант  
д-р хим. наук, профессор  
Никоненко В.В.**

**Краснодар**

**2023**

## СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений и обозначений .....	7
Введение.....	16
1 Явления переноса в системах с ионообменными мембранами. Обзор литературы.....	31
1.1 Концентрационная поляризация и основные сопряженные явления в процессах электродиализа.....	32
1.2 Подходы к теоретическому описанию концентрационной поляризации .....	34
1.3 Математические модели концентрационной поляризации в электромембранных системах .....	38
1.3.1 Концепция диффузионного слоя: одномерные модели и уравнение Пирса .....	40
1.3.2 Перенос ионов в двумерном ЭД канале: двумерные модели и уравнение Левека .....	44
1.3.3 Задача конвективной диффузии к поверхности вращающегося диска и уравнение Левича .....	49
1.4 Явления, сопряженные с концентрационной поляризацией.....	52
1.4.1 Генерация $H^+$ и $OH^-$ ионов.....	53
1.4.2 Гравитационная конвекция.....	63
1.4.3 Электроконвекция.....	68
1.5 Особенности концентрационной поляризации в процессах обессоливания, концентрирования и разделения .....	84
1.5.1 Обессоливание .....	84
1.5.2 Концентрирование .....	86
1.5.3 Конкурентный перенос .....	89
Заключение к главе 1 .....	94
2 Система характеристики мембранных систем для установления закономерностей концентрационной поляризации ИОМ.....	96

2.1 Система характеристики ионообменных мембран и мембранных каналов .....	96
2.2 Экспериментальные методы исследования объема ионообменных мембран .....	100
2.2.1 Электропроводность .....	100
2.2.2 Селективность и числа переноса .....	106
2.2.3 Диффузионная проницаемость .....	114
2.2.4 Осмотическая и электроосмотическая проницаемость .....	117
2.3 Микрогетерогенная модель .....	120
2.4 Экспериментальные методы исследования поверхности ионообменных мембран .....	126
2.4.1 Оптическая микроскопия .....	127
2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия .....	128
2.4.3 Метод инфракрасной-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения .....	130
2.4.4 Рентгенофлуоресцентный анализ .....	131
2.5 Экспериментальные методы исследования концентрационной поляризации в системах с ионообменными мембранами .....	132
2.5.1 Лазерная интерферометрия .....	132
2.5.2 Визуализация электроконвективных вихрей .....	133
2.5.3 Вольтамперометрия и хронопотенциометрия .....	134
2.5.4 Электрохимическая импедансная спектроскопия .....	139
2.6 Сравнительный анализ структурно-кинетических и транспортных характеристик ионообменных мембран .....	143
Заключение к главе 2 .....	150
3 Методы исследования концентрационной поляризации, основанные на использовании вращающегося мембранного диска .....	152
3.1 Развитие метода вращающегося мембранного диска .....	154
3.2 Конструкция разработанной установки с вращающимся мембранным диском .....	159

3.3	Методики исследования концентрационной поляризации с помощью разработанной установки с вращающимся мембранным диском.....	162
3.3.1	Вольтамперометрия и расчет характерных точек вольтамперных кривых .....	162
3.3.2	pH-метрия и анализ химического состава раствора.....	167
3.3.3	Определение чисел переноса и парциальных плотностей тока продуктов каталитической диссоциации воды .....	168
3.3.4	Измерение частотного спектра электрохимического импеданса	171
	Заключение к главе 3 .....	171
4	Электромассоперенос ионов сильных электролитов в интенсивных токовых режимах.....	173
4.1	Исследование концентрационной поляризации методом вращающегося мембранного диска при отсутствии каталитической диссоциации воды .	173
4.2	Исследование электромассопереноса ионов соли методом вращающегося мембранного диска в условиях протекания каталитической реакции диссоциации воды .....	178
4.3	Моделирование массопереноса в системе МК-40 – NaCl в интенсивных токовых режимах.....	182
4.4	Влияние химической природы фиксированных групп мембран на каталитическую диссоциацию воды .....	188
4.5	Влияние химической природы фиксированных групп мембран на развитие электроконвекции .....	199
4.6	Влияние фаулинга поверхности гомогенной мембраны на развитие каталитической диссоциации воды и электроконвекции .....	205
	Заключение к главе 4 .....	219
5	Перенос ионов и молекул слабых кислот в системах с ионообменными мембранами.....	221
5.1	Исследование влияния замедленной химической реакции на процесс переноса ионов слабых электролитов через ионообменные мембраны....	222



5.1.1 Математическая модель переноса слабого электролита через катионообменную мембрану в условиях замедленной химической реакции .....	223
5.1.2 Экспериментальное исследование электромассопереноса ионов слабого электролита методом вращающегося мембранного диска.....	232
5.2 Предельные токи в мембранных системах с растворами многоосновных кислот .....	236
Заключение к главе 5 .....	246
6 Модифицирование мембран для повышения эффективности электродиализного обессоливания.....	248
6.1 Подавление каталитической диссоциации воды и стимулирование электроконвекции.....	249
6.1.1 Подавление каталитической диссоциации воды в системе со слабоосновной анионообменной мембраной МА-40 .....	250
6.1.2 Подавление каталитической диссоциации воды в системе с сильноосновной анионообменной мембраной МА-41П.....	254
6.1.3 Развитие электроконвекции у поверхности анионообменных мембран с подавленной каталитической активностью фиксированных групп.....	262
6.2 Интенсификация диссоциации воды в системах с асимметричными биполярными мембранами.....	267
6.3 Профилирование мембран .....	273
6.3.1 Методика профилирования поверхности гетерогенных мембран и методы исследования получаемых образцов .....	274
6.3.2 Анализ физико-химических свойств профилированных гетерогенных ионообменных мембран .....	277
6.3.3 Теоретическое и экспериментальное исследование электромассопереноса в системах с профилированными мембранами	286
Заключение к главе 6 .....	293
7 Управление конкурентным переносом.....	295

7.1 Зависимость селективной проницаемости бислойной ИОМ от плотности тока.....	295
7.2 Зависимость селективной проницаемости многослойной ИОМ от числа модифицирующих бислоев .....	303
Заключение к главе 7 .....	307
8 Особенности концентрационной поляризации в процессах электродиализного концентрирования .....	309
8.1 Проблема ЭД концентрирования, роль КП и риски осадкообразования .....	309
8.2 ЭД концентрирование сокового пара аммиачной селитры .....	311
8.3 Техничко-экономическая оценка ЭД концентрирования сокового пара аммиачной селитры.....	323
8.4 Модифицирование ионообменных мембран с целью повышения эффективности электродиализного концентрирования.....	330
Заключение к главе 8 .....	335
Выводы .....	337
Список использованных источников .....	341
Приложения .....	389
Приложение А. Акт передачи технологии получения поверхностно-модифицированных перфторированных мембран тетраэтоксисиланом в ООО «Краснодарский компрессорный завод» (г. Краснодар).....	390
Приложение Б. Акт о внедрении результатов диссертационной работы в АО «Невинномысский Азот» (г. Невинномысск) .....	393
Приложение В. Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе в ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар).....	397

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

### Сокращения

LbL - метод layer-by-layer;

АБПМ – асимметричные биполярные мембраны;

АОМ – Анионообменная мембрана;

БПМ – биполярная мембрана;

ВАХ – вольтамперная характеристика;

ВДЭ – вращающийся дисковой электрод;

ВМД – вращающийся мембранный диск;

ДВБ – дивинилбензол;

ДПС – диффузионный пограничный слой;

ДЭС – двойной электрический слой;

ИК – инфракрасный;

ИОМ – ионообменная мембрана;

КДВ – каталитическая диссоциация воды;

КК – камера концентрирования;

КО – камера обессоливания;

КОМ – катионообменная мембрана;

КП – концентрационная поляризация;

НПВО ИК – инфракрасная спектрометрия нарушенного полного внутреннего отражения;

ОПЗ – область пространственного заряда;

ПВДФ – поливинилиденфторид;

ПВХ – поливинилхлорид;

ПП – полипропилен;

ПС – полистирол;

ПФВЭ – перфторвиниловый эфир;

ПЭ – полиэтилен;

ПЭТ – полиэтилентерефталат;

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ;  
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;  
 ТФЭ – тетрафторэтилен;  
 ХП – хронопотенциограмма;  
 ЭД – электродиализ;  
 ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия;  
 ЭК – электроконвекция;  
 ЭМС – электромембранная система;  
 ЭО – электроосмос.

### Обозначения

$a_{1-4}^{ap}$  – коэффициенты аппроксимирующих функций;  
 $a_{av}$  – среднеионная активность;  
 $a_i$  – активность компонента  $i$ ;  
 $A_n$  – дополнительное среднее расстояние, преодолеваемое диффундирующей частицей на пути к проводящим (активным) участкам поверхности электрода;  
 $b$  – характеристический параметр в уравнении Онзагера;  
 $c$  – молярная концентрация;  
 $C$  – эквивалентная концентрация;  
 $\tilde{C}$  – безразмерная концентрация;  
 $C_{ap}$  – эффективная электрическая емкость;  
 $d$  – толщина мембраны;  
 $d_{AEL}$  – толщина анионообменного слоя;  
 $d_c$  – расстояние между центрами проводящих участков поверхности ИОМ;  
 $d_{CEL}$  – толщина катионообменного слоя;  
 $d_{EC}$  – толщина области конвективной неустойчивости;  
 $d_h$  – высота выступов профиля поверхности ИОМ;  
 $d_{ML}$  – толщина модифицирующего слоя;  
 $D$  – коэффициент диффузии электролита;  
 $D_i$  – индивидуальный коэффициент диффузии иона  $i$ ;

$e$  – заряд электрона;

$E$  – напряженность электрического поля;

$\bar{E}$  – мембранный потенциал;

$E_m$  – напряженность электрического поля на границе мембрана/раствор;

$E_r$  – относительное удлинение при разрыве образца;

$f$  – частота;

$\vec{f}$  – вектор действующих объемных сил;

$f_1$  – доля гелевой фазы;

$f_2$  – доля межгелевого электронейтрального раствора;

$f_G^{\max}$  – максимальная частота на арке Гершера спектра ЭИС;

$f_{ohm}^{\max}$  – максимальная частота на высокочастотной арке спектра ЭИС;

$F$  – постоянная Фарадея;

$F_s$  – сила, приложенная для разрыва образца;

$g$  – ускорение свободного падения;

$g_a$  – фактор активности;

$Gr$  – число Грасгофа;

$h$  – межмембранное расстояние;

$h_c$  – полуширина проводящего участка поверхности ИОМ;

$\tilde{h}_c$  – безразмерная полуширина проводящего участка поверхности ИОМ;

$I$  – сила тока;

$j$  – плотность электрического тока;

$j_{av}$  – средняя плотность тока;

$j_{ex}$  – плотность тока экзальтации;

$j_i$  – парциальная плотность тока иона  $i$ ;

$j_{lim}$  – предельная плотность тока;

$j_{lim}^k$  – предельный кинетический ток;

$J$  – плотность потока;

$J_{dif}$  – плотность диффузионного потока;

$J_{OH^-}^e$  – скорость генерации ионов гидроксила на катоде;

$J_{\text{lim}}$  – предельная плотность потока;

$k_f (k_1)$  – константа скорости (прямой) реакции диссоциации;

$k_f^0$  – константа скорости реакции диссоциации при отсутствии электрического поля в реакционном слое;

$k_f(E)$  – константа скорости реакции диссоциации при наличии электрического поля  $E$  в реакционном слое;

$k_b (k_{-1})$  – константа скорости (обратной) реакции рекомбинации;

$k_{\text{lim}}$  – константа скорости лимитирующей стадии в реакции диссоциации воды с участием ионогенных групп;

$K$  – константа равновесия химической реакции;

$K_D$  – константа Доннана;

$l$  – толщина слоя Штерна;

$\bar{l}$  – расстояние между гранулами ионита;

$l_{sp}$  – пространственный полупериод;

$L$  – длина канала (мембраны);

$L_0$  – начальная длина образца;

$\Delta L_{0r}$  – удлинение образца при разрыве;

$L_i$  – кинетический коэффициент иона  $i$ ;

$L_{ij}$  – феноменологические коэффициенты в уравнении Онзагера;

$m_{\pm}$  – средняя моляльность;

$M_r$  – молярная масса;

$n$  – число модифицирующих бислоев;

$n_e$  – число переносимых электронов;

$n_{ED}$  – число парных камер ЭД модуля;

$n_r$  – скорость вращения диска в об/мин;

$p$  – давление;

$P$  – коэффициент диффузионной проницаемости;

$\hat{P}$  – коэффициент диффузионной проницаемости мембранной пары;

$P^*$  – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости;

- $P_{1/2}$  – коэффициент избирательной (селективной) проницаемости;  
 $q$  – заряд;  
 $Q$  – обменная емкость мембраны;  
 $r$  – радиальная координата; фактор шероховатости поверхности;  
 $\bar{r}$  – средний радиус зерен ионита;  
 $r_p$  – радиус пор;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $R_a$  – среднее арифметическое абсолютных значений отклонения профиля поверхности от базовой линии;  
 $Ra$  – число Рэлея;  
 $R_c$  – радиус проводящих участков;  
 $R_d$  – радиус диска;  
 $R_{dif}$  – дифференциальное сопротивление;  
 $Re$  – число Рейнольдса;  
 $R_G$  – эффективное сопротивление реакционного слоя;  
 $Ri$  – число Ричардсона;  
 $R_m$  – омическое сопротивление мембраны;  
 $R_{ohm}$  – омическое сопротивление мембраны и прилегающих к ней диффузионных слоев;  
 $R_s$  – поверхностное сопротивление;  
 $R_t$  – общая высота профиля поверхности мембраны;  
 $R_{акт}$  – активная составляющая импеданса;  
 $R_{реакт}$  – реактивная составляющая импеданса;  
 $S$  – площадь поверхности;  
 $S_0$  – общая площадь сканируемой поверхности;  
 $\bar{S}_i$  – плотность спектра электрохимических шумов;  
 $Sc$  – число Шмидта;  
 $S_m$  – средняя ширина элементов профиля поверхности;  
 $S_r$  – площадь поверхности мембраны, занимаемая гранулами ионита радиусом  $\bar{r}$ ;

$t$  – время;

$t_i^e$  – потенциометрическое число переноса;

$t_i$  – электромиграционное число переноса иона  $i$  в растворе;

$t_i^*$  – истинное число переноса иона  $i$ ;

$t_{iapp}$  – «кажущееся» число переноса иона  $i$ ;

$t_{iapp}^e$  – «кажущееся» потенциометрическое число переноса;

$t_w$  – число переноса воды;

$t_{пресс}$  – время прессования;

$T$  – температура;

$T_i$  – эффективное число переноса иона  $i$  в мембране;

$T_{плав}$  – температура плавления;

$T_{пресс}$  – температура прессования;

$T_{тек}$  – температура текучести;

$U_{pc}$  – скачок потенциала, в расчете на одну парную камеру;

$v_r$  – скорость реакции диссоциации;

$V$  – линейная скорость движения центра масс раствора;

$V_0$  – средняя скорость течения раствора в канале;

$V_{fc}$  – скорость вынужденной конвекции;

$V_{gel}$  – объем фазы геля;

$V_p$  – удельный объем пор;

$V_R$  – безразмерная скорость реакции диссоциации;

$V_{sol}$  – объем электронейтрального межгелевого раствора;

$V_{total}$  – общий объем мембраны;

$W$  – влагоемкость;

$W_{ED}$  – удельная потребляемая мощность;

$X$  – безразмерная координата;

$X_0$  – характерное расстояние на котором происходит изменение плотности раствора;

$y_{\pm}$  – средний молярный коэффициент активности;



$Y$  – безразмерная координата;

$z_i$  – зарядовое число иона  $i$ ;

$z_q$  – зарядовое число фиксированных групп мембраны;

$\alpha$  – структурный параметр, характеризующий взаимное расположение фаз мембраны;

$\alpha_s$  – содержание фиксированных групп на поверхности поперечного среза мембраны;

$\beta$  – энтропийный фактор реакции диссоциации воды;

$\beta_{el}$  – электроосмотическая проницаемость;

$\beta_{os}$  – коэффициент осмотической проницаемости;

$\hat{\beta}_{os}$  – коэффициент осмотической проницаемости мембранной пары;

$\gamma$  – толщина пространственного заряда в мембране;

$\gamma_o$  – поток окисленной формы от неактивных к активным участкам электрода;

$\delta$  – толщина ДПС;

$\tilde{\delta}$  – безразмерная полутолщина ДПС;

$\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

$\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;

$\varepsilon_c$  – доля проводящей поверхности ИОМ;

$\varepsilon_{nc}$  – доля непроводящей поверхности;

$\eta$  – выход вещества по току;

$\eta_e$  – функция электрического тока;

$\theta^\circ$  – контактный угол смачивания;

$\kappa$  – удельная электропроводность;

$\kappa_{iso}$  – удельная электропроводность в точке изоэлектропроводности;

$\lambda$  – толщина равновесного ДЭС;

$\mu$  – электрохимический потенциал;

$\nu$  – коэффициент кинематической вязкости;

$\rho$  – плотность раствора;

$\rho_e$  – плотность заряда;

$\rho_{\text{int}}$  – плотность заряда поверхности ДЭС на межфазной границе;  
 $\sigma$  – толщина реакционного слоя;  
 $\sigma_r$  – прочность при разрыве;  
 $\tau$  – переходное время хронопотенциограмм;  
 $\tau_e$  – время пропускания тока;  
 $\tau_{\text{exp}}$  – время проведения измерений в квазистационарном состоянии системы;  
 $\nu$  – количество вещества;  
 $\nu_w$  – мольный объем воды;  
 $\varphi$  – электрический потенциал; тангенциальная координата;  
 $\Delta\varphi'$  – приведенный скачок потенциала;  
 $\Delta\varphi_{\text{plat}}$  – длина плато;  
 $\Delta\varphi_{\text{tot}}$  – суммарный скачок потенциала в мембранной системе;  
 $\omega$  – угловая скорость вращения диска;  
 $\omega_v$  – объемная скорость течения раствора.

## Индексы

Черта над символом ставится, когда необходимо обозначить принадлежность данной величины к фазе мембраны

*Нижние индексы:*

– – анион;

+ – катион;

0 – перемешиваемый/исходный рабочий раствор;

A – коионы;

AEL – анионообменный модифицирующий слой;

counter – противоион;

cr – критическое значение;

CC – камера концентрирования;

CEL – катионообменный модифицирующий слой;

DC – камера обессоливания;  
HA – слабая кислота;  
 $i$  – компонент сорта  $i$ ;  
 $m$  – мембрана;  
 $O$  – процесс окисления;  
 $R$  – процесс восстановления;  
 $s$  – соль; поверхность мембраны;  
 $w$  – вода.

*Верхние индексы:*

I – раствор I;  
II – раствор II;  
A – анионообменная мембрана;  
C – катионообменная мембрана  
exp – экспериментальное значение;  
 $g$  – гелевая фаза;  
 $Lev$  – рассчитано по уравнению Левека;  
max – максимальное значение;  
*out* – выход из канала;  
 $s$  – фаза раствора;  
theor – теоретическое (рассчитанное) значение.

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Концентрационная поляризация (определяемая, согласно ИЮПАК, как изменение концентрации компонентов в примембранном слое раствора в результате их селективного переноса через мембрану) неизбежно сопровождает любой процесс мембранного обессоливания, концентрирования или разделения. В то же время данное явление является одной из основных причин, снижающих эффективность мембранных процессов, поскольку вызывает ряд нежелательных эффектов, включая рост сопротивления мембранной системы и генерацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Внедрение мембранных процессов в практику определило необходимость исследования механизмов возникновения концентрационной поляризации и возможностей ее подавления. Обнаружено, что в отличие от баромембранных или диализных систем, в электромембранных системах (ЭМС), в том числе при электродиализе (ЭД), явление концентрационной поляризации ионообменных мембран (ИОМ) может сопровождаться различными сопряженными эффектами, такими как электроконвекция и генерация  $H^+$  и  $OH^-$ -ионов. Снижение концентрационной поляризации и рост скорости массопереноса в ЭМС достигается путем интенсификации конвективного перемешивания примембранного раствора. Для этого традиционно используются сепараторы-турбулизаторы. В то же время весьма перспективным представляется модификация поверхности мембраны, вызывающая усиление электроконвекции. Однако возможности такой модификации изучены крайне недостаточно ввиду сложности как самого явления концентрационной поляризации, так и сопряженных с ним эффектов.

Актуальность темы настоящей работы определяется необходимостью решения комплексной задачи повышения эффективности массопереноса в сложных ЭМС в условиях концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов. Совершенствование электродиализных процессов особенно важно для расширения областей практического применения мембранных

технологий и повышения их конкурентоспособности по сравнению с традиционными малоэффективными и неэкологичными методами, такими как реагентное выделение компонентов или выпаривание.

### **Степень разработанности темы исследования**

Исследование концентрационной поляризации в ЭМС направлено на решение сложной масштабной задачи по совершенствованию экспериментальной базы и теоретическому описанию закономерностей данного явления. Впервые на значимую роль концентрационной поляризации в электродиализе обратил внимание В. Сооке в 1961 г. Современные экспериментальные методы существенно развиты научной школой Н.П. Березиной при создании системы физико-химической характеристики ИОМ. Важные результаты получены воронежскими электрохимиками Н.И. Исаевым и О.В. Бобрешовой по развитию метода вращающегося мембранного диска (ВМД), а также В.А. Шапошником и В.И. Васильевой по экспериментальному исследованию концентрационной поляризации ИОМ в ЭД методом лазерной интерферометрии. Теория электроконвекции заложена и успешно развивается И. Рубинштейном и Б. Зальцманом. Механизмы генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, способы увеличения и снижения скорости этого процесса исследуются школой В.И. Заболоцкого. Ими же подтверждена интенсификация электроконвекции посредством формирования электрически неоднородной поверхности ИОМ. Систематизация сопряженных эффектов с учетом их взаимного влияния изучены Н.Д. Письменской. Влияние плотности тока и, как следствие, роста концентрационной поляризации на селективность ЭД разделения ионов исследовано в работах А.Б. Ярославцева и Д.В. Голубенко. Значительный вклад в развитие знаний о механизмах этого явления при электродиализе внесли также С.С. Духин, Н.А. Мищук, Т. Сата (T. Sata) и Е. Танака (Y. Tanaka) (оба Япония); в последние годы значителен вклад М. Базанта (M. Bazant) и Дж. Хана (J. Han) (оба США), М. Biesheuvel (Wetsus Centre, The Netherlands), А. Cipollina (University of Palermo) и S. Velizarov (University of Lisbon).

В то же время, несмотря на интенсивные исследования концентрационной поляризации в ЭД и полученные важные результаты, имеются существенные пробелы как в экспериментальном изучении, так и в глубоком теоретическом осмыслении этого явления. В частности, большинство экспериментальных работ выполнено с использованием ЭД ячеек с вынужденным течением раствора, в которых толщина диффузионного слоя изменяется по длине канала и трудно контролируема. Слабо изучены закономерности возникновения концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов электроконвекции и генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  при электродиализном обессоливании, концентрировании и разделении ионов. Остается невыясненным, каким образом данные эффекты воздействуют друг на друга. В связи с этим представляется необходимым усовершенствовать метод вращающегося мембранного диска, обеспечивающий одинаковую и контролируемую толщину диффузионного слоя у поверхности мембраны, и на его основе оптимизировать методы, позволяющие сформировать достаточно подробную количественную базу данных для более углубленного понимания закономерностей развития концентрационной поляризации и взаимовлияния сопряженных с ней эффектов. Неясно также, насколько значительно влияют на концентрационную поляризацию и сопряженные эффекты реакции протолиза, имеющие место при электродиализе растворов солей слабых кислот. Весьма слабо исследованы возможности управления указанными явлениями с целью повышения эффективности ЭД процессов путем модификации объема и/или поверхности ИОМ. Данная работа посвящена устранению перечисленных выше пробелов и систематизации знаний о концентрационной поляризации и сопряженных эффектах. Исследуются возможности повышения скорости полезного массопереноса (увеличения парциального тока целевого сорта ионов через ИОМ) путем минимизации изменения концентраций ионов в примембранном слое раствора.

**Цель работы** – установление закономерностей развития концентрационной поляризации в электромембранных системах и формирование научных основ управления этим явлением для повышения эффективности процессов обессоливания, разделения и концентрирования.

Для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие **задачи**:

1) разработка системы характеристики мембранных систем для нахождения набора параметров, определяющих закономерности концентрационной поляризации ИОМ;

2) усовершенствование метода ВМД, как эффективного инструмента исследования явления концентрационной поляризации;

3) установление закономерностей формирования концентрационной поляризации в процессах ЭД обессоливания в интенсивных токовых режимах; оценка вкладов электроконвекции и каталитической диссоциации воды (КДВ);

4) определение механизма концентрационной поляризации

- при ЭД растворов, содержащих анионы и молекулы слабых кислот,
- в процессах ЭД разделения в условиях конкурентного переноса одно- и многозарядных ионов,
- в процессах ЭД концентрирования растворов сильных электролитов;

5) оценка эффективности управления концентрационной поляризацией в ЭМС

- путем направленной химической модификации поверхности ИОМ (для снижения или увеличения скорости КДВ);

- путем физической модификации поверхности ИОМ (для развития активной поверхности и интенсификации электроконвекции);

- путем использования соединения, сшивающего матрицу ИОМ (для повышения степени концентрирования раствора в ЭД процессе);

6) апробация разработанного подхода к управлению концентрационной поляризацией при подборе условий реализации ЭД концентрирования

сокового пара аммиачной селитры, отвечающих наибольшей эффективности процесса.

### **Научная новизна основных результатов**

Разработана система характеристики мембранных систем, включающая экспериментальные и теоретические подходы к изучению свойств поверхности и объема ИОМ, комплексное использование которых обеспечивает получение необходимой и в определенной мере достаточной информации, позволяющей выявить основные закономерности концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов. Впервые список доступных методов экспериментального исследования мембран с помощью ВМД дополнен методом измерения парциальных токов ионов соли и продуктов диссоциации воды.

Впервые с помощью разработанного комплекса с ВМД изучены парциальные токи ионов через

- 1) монополярные ИОМ в процессах электродиализного обессоливания в интенсивных токовых режимах;
- 2) асимметричные биполярные мембраны (АБПМ), используемые для обессоливания и контролируемого сдвига рН растворов;
- 3) профилированные мембраны в процессах ЭД обессоливания и концентрирования.

Впервые проведена количественная оценка вклада электроконвекции и КДВ в перенос ионов через ИОМ в процессах ЭД обессоливания в интенсивных токовых режимах. Показано, что при одинаковых значениях отношения плотности тока ( $j$ ) к предельной плотности тока ( $j_{lim}$ ) интенсивность электроконвекции снижается, а скорость КДВ, напротив, растет при разбавлении раствора хлорида натрия в интервале концентраций 0.001 – 0.1 моль/л.

Сопоставлением парциальных вольтамперных характеристик для биполярных и монополярных мембран впервые установлено, что механизм диссоциации воды в ЭМС определяется явлениями, протекающими в межфазной области пространственного заряда, причем процесс диссоциации воды при



заданной плотности тока/скачка потенциала лимитируется каталитическими реакциями с участием ионогенных групп.

Показано, что при низких скоростях вращения диска катионообменной мембраны в растворе слабой (уксусной) кислоты кинетика массопереноса контролируется диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, а при высоких скоростях вращения ( $>400$  об/мин) лимитирующей стадией является замедленная химическая реакция диссоциации кислоты.

Проведена экспериментальная верификация аналитических уравнений для расчета первой, второй и третьей предельных плотностей тока в мембранных системах, содержащих соли многоосновных кислот.

Установлены основные закономерности развития электроконвекции и выявлены особенности ее влияния на концентрационную поляризацию в процессе ЭД кондиционирования вина; показано, что островной характер фаулинга из-за адсорбции высокомолекулярных компонентов вина на поверхности мембраны может способствовать развитию электроконвекции и снижению концентрационной поляризации ИОМ.

Обоснована возможность управления концентрационной поляризацией в ЭМС путем модификации ИОМ бифункциональным полиэлектролитным комплексом - сополимером акрилонитрила и диметилдiallyламмонийхлорида, которая способствует интенсификации электроконвекции и снижению концентрационной поляризации за счет подавления КДВ.

Показано, что процесс селективного переноса однозарядных ионов через бислойные и многослойные ИОМ характеризуется экстремальной зависимостью коэффициента специфической селективной проницаемости от плотности тока. При этом смена лимитирующих стадий переноса ионов является основным фактором, влияющим на вид этой зависимости.

Проведен теоретический анализ компромисса (trade off) между селективностью и проницаемостью систем с ИОМ, модифицированными одним или несколькими (методом layer-by-layer) заряженными слоями разной толщины. На основе результатов математического моделирования найдены параметры

модифицирующих слоев, отвечающие достаточно высокой селективной проницаемости ИОМ по отношению к однозарядным ионам при относительно низком сопротивлении мембранной системы.

### **Теоретическая значимость результатов работы**

Основным фундаментальным результатом настоящего диссертационного исследования является выявление общих закономерностей и ключевых особенностей развития концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов в электромембранных процессах обессоливания, разделения и концентрирования, а именно:

– установлен антагонистический характер развития электроконвекции и КДВ при ЭД растворов в сверхпредельных токовых режимах: модификация поверхности мембраны, вызывающая рост электроконвекции, приводит к снижению вклада КДВ, и наоборот, создание условий для роста скорости диссоциации воды (за счет увеличения каталитической активности ионогенных групп) вызывает снижение интенсивности электроконвекции при фиксированной плотности тока. Электроконвекция и КДВ являются антагонистами: развитие электроконвекции приводит к перемешиванию примембранного раствора, что устраняет причину («движущую силу») КДВ – относительно низкую концентрацию ионов соли вблизи мембраны; рост КДВ подавляет электроконвекцию, так как снижает пространственный электрический заряд обедненного раствора, движение которого в электрическом поле вызывает электроконвекцию;

– определены лимитирующие стадии переноса анионов слабой кислоты через катионообменную мембрану (КОМ) при электродиализе с помощью метода ВМД. Выявлены условия, при которых скорость массопереноса определяется диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, а также условия, при которых лимитирующей стадией является диссоциация молекул кислоты у поверхности мембраны;

– показано, что характеристики некоторых электромембранных процессов (селективность ЭД разделения ионов, скорость генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в

асимметричных биполярных мембранах) с применением многослойных мембран определяются тем слоем ЭМС, в котором локализована стадия, контролирующая перенос ионов. При этом таким слоем может быть не только обедненный слой раствора, как это имеет место в случае однослойных мембран, но и модифицирующий слой двухслойной мембраны или биполярная граница АБПМ. На этой основе концентрационная поляризация рассматривается в работе как явление, развивающееся не только в слоях раствора, но и в отдельных слоях мембраны;

– изучены закономерности развития концентрационной поляризации в условиях, когда кинетика массопереноса в ЭМС с ВМД контролируется не электродиффузией, а предшествующей замедленной гомогенной химической реакцией.

### **Практическая значимость результатов работы**

Разработана система физико-химической характеристики ИОМ, позволяющая количественно оценить вклад концентрационной поляризации в процессах ЭД обессоливания, концентрирования и разделения.

Создан и запатентован измерительный комплекс с ВМД для электрохимической характеристики ИОМ на основе регистрации вольтамперных характеристик, хронопотенциограмм, спектров электрохимического импеданса, индуцированных протеканием тока изменений рН раствора, электросопротивления мембран, а также парциальных токов и чисел переноса ионов.

Разработаны подходы к управлению концентрационной поляризацией с целью снижения ее нежелательных эффектов в процессах ЭД обессоливания, разделения и концентрирования. Показано, что различие в особенностях этого явления в указанных процессах обуславливает дифференциацию в способах модификации поверхности мембран. В частности, при ЭД обессоливании эффективной оказывается модификация, приводящая к интенсификации электроконвекции, тогда как при разделении необходимо оптимизировать

сопротивление модифицирующего слоя в отношении многозарядных противоионов.

На основании данных экспериментального исследования с ВМД и теоретического моделирования установлено, что профилирование поверхности ИОМ позволяет увеличить полезный перенос ионов соли в сверхпредельных токовых режимах более чем в два раза за счет более интенсивного развития электроконвекции. Последнее в свою очередь приводит к подавлению КДВ в системе с такими мембранами.

На основе результатов технико-экономического анализа оптимизированы условия проведения процесса ЭД концентрирования конденсата сокового пара аммиачной селитры с использованием гетерогенных ИОМ, в том числе отечественного производства. Показано, что в области умеренных концентраций рабочего раствора для ослабления нежелательных эффектов концентрационной поляризации ИОМ целесообразно проводить процесс концентрирования при плотностях тока ниже половины предельной плотности тока.

Разработан и запатентован способ получения органо-неорганических КОМ для процесса ЭД концентрирования; новые мембраны обладают пониженной влагоемкостью и электроосмотической проницаемостью.

Развитые в диссертационной работе экспериментальные и теоретические подходы химической и физической модификации поверхности ионообменных мембран используются при освоении лекционных модулей студентами магистратуры (направление подготовки: 04.04.01) кафедры физической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (Акт об использовании).

Результаты испытаний поверхностно-модифицированных МК-40<sub>ТЭОС</sub> в электродиализаторе-концентраторе лабораторного масштаба, а также технология получения таких композитных ИОМ переданы в ООО «Краснодарский компрессорный завод» (Акт передачи). Полученные в диссертационной работе результаты исследования ЭД концентрирования конденсата сокового пара аммиачной селитры используются специалистами

АО «Невинномысский Азот» (г. Невинномысск, Россия), что подтверждено (Акт о внедрении).

### **Методология и методы, использованные в диссертационной работе**

В основе экспериментальной части диссертационного исследования лежит система физико-химической характеристики ИОМ, разработанная автором для получения наиболее полного набора количественных параметров ИОМ, требующихся для обоснованного описания явлений, связанных с концентрационной поляризацией в электромембранных системах. Система включает измерения электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости мембран, расчет чисел переноса ионов и воды с использованием уравнений микрогетерогенной модели и уравнения Скачарда, соответственно. Другой блок измерений включает в себя вольтамперометрию, хронопотенциометрию, электрохимическую импедансную спектроскопию, что позволяет при использовании классических уравнений Пирса, Левека и Левича количественно оценить вклад концентрационной поляризации в кинетику электродиализа через значение толщины диффузионного слоя. Важным достижением в этой части работы является усовершенствование метода ВМД, использование которого обеспечивает равнодоступность поверхности ИОМ и возможность расчета толщины диффузионного слоя. Кроме указанных методов, для характеристики поверхности мембран в работе использовались низковакуумная сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), оптическая микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО ИК). Полученные результаты впервые позволили установить закономерности явлений концентрационной поляризации при различных токовых режимах электродиализа растворов разного состава и разной концентрации. Для теоретической интерпретации данных использовались как известные модели (упомянутые выше уравнения Пирса и Левича, а также уравнения Балтруноса, Рубинштейна), так и новые модели, разработанные совместно с М.Х.

Уртенковым, А.В. Коваленко, С.А. Мареевым и А.Д. Горобченко. Новые модели позволили теоретически обосновать равнодоступность поверхности в конкретной ячейке с ВМД и установить диапазон плотностей токов, при которых выполняются уравнения Левича. Кроме того, на основе этих моделей была проведена интерпретация данных по вольтамперометрии и хронопотенциометрии, а также выявлены лимитирующие стадии переноса и особенности концентрационной поляризации мембран при разделении ионов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Разработанная система характеристики ионообменных мембран и межмембранных каналов, построенная на основе усовершенствованных экспериментальных методов и новых моделей обработки результатов и расчета основных параметров диффузионно-миграционного транспорта, позволяет более полно описать закономерности развития концентрационной поляризации при электродиализе в электромембранных системах по сравнению с существующим уровнем.

2. Электроконвекция и каталитическая диссоциация воды, являющиеся сопряженными эффектами концентрационной поляризации, при электродиализе растворов в сверхпредельных токовых режимах действуют антибатно: модификация мембраны, вызывающая рост электроконвекции, приводит к снижению скорости диссоциации воды, и наоборот, введение ионогенных групп с высокой каталитической активностью в отношении диссоциации воды вызывает уменьшение интенсивности электроконвекции при фиксированной плотности тока.

3. Природа стадии, контролирующей мембранный транспорт протонов слабой (уксусной) кислоты через катионообменную мембрану, определяется гидродинамическим режимом электродиализа: при относительно низких скоростях вращения мембранного диска процесс лимитируется диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, в то время как при относительно высоких скоростях вращения диска контроль переходит к

замедленной химической реакции диссоциации кислоты на межфазной границе раствор/мембрана.

4. Химическая и физическая модификация ионообменных мембран, оказывая влияние на сопряженные эффекты, позволяет управлять концентрационной поляризацией в электромембранных системах: поверхностная полиэлектролитная модификация анионообменной мембраны подавляет КДВ и интенсифицирует электроконвекцию; нанесение тонкого катионообменного слоя МФ-4СК на поверхность анионообменной мембраны приводит к резкому ускорению генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и снижению предельной плотности тока; профилирование ионообменной мембраны увеличивает скорость массопереноса при электродиализе и замедляет генерацию водородных и гидроксильных ионов.

5. Токовая зависимость коэффициента селективной проницаемости многослойной ионообменной мембраны в отношении однозарядных ионов имеет экстремальный характер с максимумом, формирование которого определяется сменой локализации лимитирующей стадии переноса противоионов от модифицирующего слоя к обедненному диффузионному слою. Оптимизация этой зависимости определяется свойствами модифицирующего слоя: его толщиной, зарядом и концентрацией фиксированных ионов, подвижностью ионов соли.

6. Модификация катионообменной мембраны МФ-4СК тетраэтоксисиланом позволяет значительно снизить ее водопроницаемость и повысить селективность переноса противоионов, что обеспечивает почти двукратный прирост степени концентрирования хлорида натрия при электродиализе с непроточными камерами концентрирования. Профилирование анионообменной мембраны МА-41 приводит к существенному снижению энергозатрат при электродиализном концентрировании сокового пара аммиачной селитры вследствие ослабления концентрационной поляризации. Использование профилированной мембраны обеспечивает минимальные суммарные затраты на этот процесс в сравнении с коммерческими мембранами, причем минимальные

затраты достигаются при плотности тока, равной примерно одной трети предельного тока для всех исследованных ионообменных мембран.

**Личный вклад автора** заключается в определении цели и задач исследования, постановке и реализации экспериментов, обработке полученных результатов, интерпретации полученных данных и их теоретической верификации с помощью результатов математического моделирования, формулировке выводов.

**Достоверность результатов работы** подтверждается использованием известных подходов, ставших классическими в области мембранной электрохимии, наряду с разработанными автором диссертации методами, которые взаимно дополняют друг друга при исследовании концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов в ЭМС. Полученные экспериментальные данные хорошо воспроизводятся, качественно согласуются с теоретическими оценками и соответствуют фундаментальным физико-химическим закономерностям. Результаты, представленные в настоящей диссертации, не противоречат известным литературным данным, полученным независимыми исследователями.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были доложены автором на международных, всероссийских конференциях, семинарах и симпозиумах: International conference «The Network Young Membrains» (Greece, 2007); «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Россия 2007-2014, 2022-2023); International Frumkin Symposium «Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century» (Россия, 2010); International conference «Electromembrane processes and materials» (Czech Republic, 2012); International conference «Membrane and Electromembrane Processes» (Czech Republic, 2014); Международная конференция-семинар «Современные проблемы электрохимии и научное наследие В.Г. Левича» (Россия, 2013); International conference «Materials, Methods & Technologies» (Bulgaria, 2014); Всероссийских конференциях «Физико-химические основы ионообменных и



хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2014); «МЕМБРАНЫ» (Россия, 2010, 2013, 2022).

За разработку новых многослойных ионообменных мембран для ресурсосберегающих технологий в промышленности, водоподготовке и новый метод их тестирования были получены золотые, серебряные медали и дипломы на международных выставках и салонах изобретений: «Конкурс Лепин» (Страсбург, Франция, 2010, 2014); «Tesla Fest» (Нови Сад, Сербия, 2014); «Global Invention Forum in Cyprus» (Кипр, 2021); «Архимед» (Москва, Россия, 2013, 2015, 2022); «Новое время» (Севастополь, Россия, 2021-2022).

**Плановый характер работы.** Работа выполнена в рамках руководителя и исполнителя грантов Российского фонда фундаментальных исследований: № 11-03-96504-р\_юг\_ц, № 12-03-09441-моб\_з, № 12-08-93105-ИЦНИЛ\_а, № 12-08-31277-мол\_а, № 13-08-00464-а, № 13-08-01460-а; Российского научного фонда: № 14-13-00882, № 20-79-00145, № 21-19-00087; Кубанского научного фонда: № Н-21.1/22. Практическая часть работы послужила основой разработок, поддержанных Федеральными целевыми программами: г/к – 02.740.11.0861 «Новые ионообменные мембраны для «зеленой» химии» в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и г/к – 02.513.11.3163 «Создание научно-технического задела по технологии получения композитных ионообменных мембран с наноструктурированной поверхностью и включениями нанодисперсных неорганических веществ для высокотемпературной электродиализной переработки растворов, включая химически агрессивные и концентрированные среды» в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы». Диссертационное исследование являлось важной частью решений, выполненных в государственных заданиях FZEN - 2020-0022 «Новые материалы и методологические подходы диагностики для задач физики, химии и механики» и FZEN - 2023-0006 «Перспективные вещества, материалы

и современные методы исследования объектов и систем для решения задач обеспечения энергоэффективности и безопасности среды обитания».

**Публикации.** Автором по теме диссертации опубликовано 50 работ, в том числе 30 статей в рецензируемых научных российских и международных изданиях из списка ВАК и индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science, получено 9 патентов РФ, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Структура работы**

Работа состоит из введения, 8 глав основного текста, заключения, списка литературы, включающего 377 наименований; изложена на 397 страницах, содержит 129 рисунков, 22 таблицы и 3 приложения.

## 1 Явления переноса в системах с ионообменными мембранами.

### Обзор литературы

Массоперенос в системах с ИОМ представляет собой достаточно сложную совокупность явлений и процессов, протекающих как внутри мембраны, так и в окружающем ее растворе [1]. Понимание этих процессов требует наличия четких представлений о механизмах переноса ионов и молекул в мембранах, а также о структуре ИОМ.

Концентрационная поляризация (определяемая, согласно ИЮПАК, как изменение концентрации компонентов в примембранном слое раствора в результате их селективного переноса через мембрану) неизбежно сопровождает любой процесс мембранного обессоливания, концентрирования или разделения [2, 3]. Сама суть мембранного разделения состоит в том, что один сорт ионов предпочтительнее переносится через мембрану по сравнению с другим. Этот эффект приводит к снижению концентрации одних ионов (переносимых предпочтительно) в питающем растворе и концентрированию других, для которых мембрана является препятствием. Явление концентрационной поляризации (КП) представляет собой фактор, ограничивающий эффективность массопереноса в мембранной системе [4]. Кроме того, КП может сопровождаться различными сопряженными явлениями, такими как гравитационная конвекция [5–8], электроконвекция [9–12], генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов [13–16]; сопряженные явления имеют свои особенности в зависимости от условий протекания процесса [17–20].

Снижение концентрационной поляризации и рост скорости массопереноса в ЭМС достигается путем интенсификации конвективного перемешивания примембранного раствора. Для этого традиционно используются сепараторы-турбулизаторы. В то же время весьма перспективным представляется модификация поверхности мембраны, вызывающая усиление электроконвекции. Однако возможности такой модификации изучены крайне недостаточно ввиду сложности как самого

явления концентрационной поляризации, так и сопряженных с ним эффектов. Изучение явлений КП в мембранных системах представляет собой сложную и многомасштабную задачу, важными методами исследования которой являются как эксперимент, так и математическое моделирование. Что касается экспериментальных исследований, необходимо определить тот набор методов, который может дать достаточно подробную количественную базу данных для понимания закономерностей перечисленных выше взаимосвязанных явлений, а также для управления этими явлениями с целью их практического использования. Математическое моделирование представляет собой весьма эффективную методологию познания закономерностей поведения сложных систем. Основываясь на фундаментальных законах физики и химии, этот метод дает возможность не только качественно и количественно интерпретировать результаты эксперимента, но и дополнять экспериментальные знания путем подтверждения или опровержения конкретных гипотез о механизмах явлений переноса в системах с ИОМ.

В данной главе рассмотрены следующие вопросы: определение и сущность явления КП; связь этого явления с сопряженными процессами: индуцированной протеканием тока конвекцией и генерацией  $H^+$  и  $OH^-$  ионов. Проведен обзор исследований, важных для понимания основных механизмов влияния КП на сопряженные процессы и особенностей их протекания в условиях электродиализного обессоливания и концентрирования; представлены современная теоретическая база и математические модели для описания перечисленных явлений.

### **1.1 Концентрационная поляризация и основные сопряженные явления в процессах электродиализа**

В общем случае, желаемый эффект электродиализного обессоливания, концентрирования или разделения раствора достигается вследствие

возникновения градиента концентрации вблизи межфазных границ мембрана-раствор, когда с одной стороны мембраны раствор обессоливается, с другой – концентрируется.

Согласно определению, рекомендованному IUPAC, КП – это явление возникновения градиентов концентрации вблизи границ раздела мембрана/раствор под действием внешней движущей силы [3, 21]. Этот термин используется как в электро-, так и в баромембранных процессах [22]. Во всех случаях причина КП заключается в том, что проницаемость мембраны в отношении одних компонентов раствора выше, чем в отношении других; задерживаемые вещества концентрируются на границе раствор/мембрана, а концентрация предпочтительно переносимых частиц на этой границе уменьшается.

В электрохимии термином КП традиционно (здолго до появления искусственных мембран) обозначают поляризацию электролитической ячейки, возникающую в результате изменения концентрации электролита при прохождении тока через раствор [23]. Под поляризацией здесь понимается сдвиг разности потенциалов ячейки от ее равновесного значения. Когда данный термин применяется в этом смысле, он эквивалентен другому термину – «концентрационное перенапряжение», – также используемому в электрохимии [24].

При наложении электрического поля на систему с ионообменной мембраной ионы электролита посредством миграции, диффузии и конвекции доставляются из объема раствора к межфазной границе, а затем переносятся через мембрану. Градиент концентрации появляется вследствие разности значений чисел переноса ионов в растворе и внутри мембраны. КП возникает из-за того, что электрический ток в растворе переносится как катионами, так и анионами, тогда как в ионообменной мембране он переносится преимущественно только одним типом ионов, противоионами (ионами, заряд которых противоположен заряду фиксированных ионов в мембране); перенос заряда ионами противоположного знака заряда – коионами – много меньше.

Если плотность тока не слишком велика, то через некоторое время после включения тока устанавливается стационарное состояние: вклады конвекции и диффузии в поток ионов в растворе компенсируют разницу миграционных потоков в растворе и мембране. С одной стороны мембраны концентрация электролита уменьшается, а с другой увеличивается. Однако прирост электрического сопротивления, вызванный уменьшением концентрации, как правило, больше, чем его уменьшение, вызванное увеличением концентрации. Следовательно, сопротивление мембранной системы увеличивается, и это увеличение растет с ростом силы тока. Таким образом, развитие КП в системе значительно увеличивает энергозатраты на процесс ЭД. КП, с одной стороны, выступает в роли нежелательного явления в процессе ЭД, а с другой – является его неотъемлемой частью [25]. Поэтому понимание и контроль КП являются очень важными задачами для успешного применения ЭД и других электромембранных процессов.

## **1.2 Подходы к теоретическому описанию концентрационной поляризации**

Наиболее простой моделью, которая может описать суть явления КП в ЭД системе, является одномерная пленочная физическая модель, в основе которой лежат следующие представления: вблизи поверхности мембраны существует слой практически неподвижной жидкости, через который происходит перенос за счет диффузии и миграции (конвекция отсутствует). Этот слой называется также диффузионным пограничным слоем (ДПС). Вне ДПС происходит интенсивное перемешивание жидкости, что позволяет принять допущение о постоянной концентрации ионов в этой области (область объема раствора, *bulk solution*) [26]. Такая физическая модель позволяет рассчитать эволюцию концентрационного профиля и потоков ионов в электромембранной системе при использовании соответствующих уравнений переноса и необходимых граничных условий. Схема изменения концентрации

катионов у поверхности катионообменной мембраны (КОМ) изображена на Рисунке 1.1.

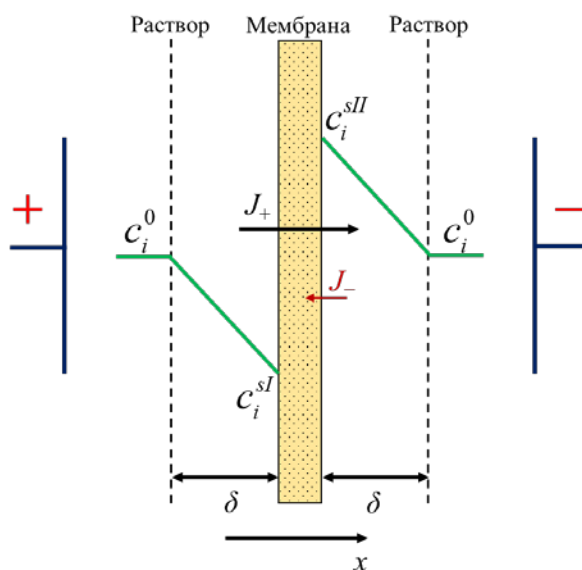


Рисунок 1.1 – Изменение концентрации противоионов вблизи катионообменной мембраны;  $J_+$  и  $J_-$  – плотности потока катионов и анионов, соответственно;  $\delta$  – толщина ДПС;  $c_i^0$  и  $c_i^s$  – концентрация ионов сорта  $i$  в объеме раствора и у поверхности катионообменной мембраны, соответственно

Представленная физическая модель выполняется при любом способе перемешивания растворов с обеих сторон мембраны, будь то вынужденное течение раствора между плоско-параллельными мембранами, ВМД или полное отсутствие вынужденного перемешивания. В последнем случае раствор перемешивается в результате гравитационной естественной конвекции [27], причем толщина диффузионного слоя составляет 300 - 500 мкм в зависимости от концентрации раствора и от плотности протекающего тока [28]. Значения толщин диффузионного слоя при плоско-параллельном расположении мембран и при использовании вращающегося мембранного диска сопоставимы (50-250 мкм), однако применение ВМД дает существенное преимущество при количественном исследовании КП – толщина

диффузионного слоя равномерно распределена по поверхности мембраны, причем ее величину нетрудно рассчитать по уравнению Левича.

Как будет подробно описано ниже, изменения концентрации в растворе оказывают очень сильное влияние на характеристики процесса ЭД: увеличивается сопротивление мембранной системы переносу, снижается селективность переноса определенных сортов ионов, появляются дополнительные (как правило, паразитные) переносчики тока, происходит отложение осадка солей и/или органических соединений на поверхности и в порах мембран (эти явления в литературе обычно называют фаулингом, fouling [29, 30]). Все указанные явления приводят к росту энергозатрат и снижению срока службы мембран.

Наиболее широко применяемым аппаратом для теоретического описания переноса ионов и молекул в системах с ИОМ является термодинамика неравновесных процессов. В основе этого подхода лежит постулат о том, что плотность потока ионов/молекул пропорциональна движущей силе, каковой является градиент электрохимического потенциала ( $\mu_i$ ). Последний выражается через градиенты активности ионов ( $a_i$ ) и электрического потенциала ( $\varphi$ ):

$$\nabla \mu_i = RT \nabla \ln a_i + z_i F \nabla \varphi, \quad (1.1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $F$  – постоянная Фарадея,  $z_i$  – зарядовое число иона  $i$ ,  $\nabla$  – векторный оператор набла, компоненты которого являются частными производными по координатам:  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$ .

Вводя в рассмотрение коэффициенты диффузии и принимая, что коэффициенты активности не зависят от концентрации, можно прийти к «расширенному» уравнению Нернста-Планка с конвективным слагаемым [26, 31]:

$$\vec{J}_i = -D_i \nabla c_i - D_i z_i c_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi + c_i \vec{V}, \quad (1.2)$$



где  $\vec{J}_i$ ,  $D_i$ ,  $c_i$  – соответственно плотность потока, коэффициент диффузии и молярная концентрация иона  $i$ ;  $\vec{V}$  – линейная скорость движения центра масс раствора. В правой части уравнения (1.2) диффузионная, электромиграционная и конвективная составляющие потока частиц сорта  $i$  описываются первым, вторым и третьим слагаемым соответственно.

Благодаря тому, что данный подход не требует описания в явном виде связи свойств ИОМ с ее структурой, его использование позволяет существенно упростить математическую задачу. Особенностью применения уравнения (1.2) является возможность описания поведения ИОМ при условии, что внешние параметры системы (концентрации ионов, скачок потенциала или ток, скорость течения раствора) заданы, а статические и проводящие свойства мембраны предварительно охарактеризованы и такие свойства мембраны как коэффициенты диффузии ионов и константы ионного равновесия известны.

При описании переноса ионов в ЭМС уравнение (1.2) должно быть дополнено уравнением материального баланса (сохранения вещества) (1.3), а также условием переноса тока (1.4) и уравнением Пуассона (1.5):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_i, \quad (1.3)$$

$$\vec{j} = F \sum z_i \vec{J}_i, \quad (1.4)$$

$$\varepsilon \varepsilon_0 (\nabla \cdot E) = F \sum z_i c_i, \quad (1.5)$$

где  $j$  – плотность электрического тока,  $t$  – время,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $E = -\nabla \varphi$  – напряженность электрического поля.

Уравнение Пуассона (1.5) часто заменяют условием локальной электронейтральности (1.6):

$$\sum z_i c_i = 0. \quad (1.6)$$

При необходимости учета распределения скорости течения (несжимаемой) жидкости в двумерных и трехмерных задачах, уравнения (1.2)-

(1.6) дополняют уравнением Навье-Стокса (1.7) и уравнением непрерывности (неразрывности) (1.8) [32]:

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = \frac{1}{\rho} \vec{f} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \Delta \vec{V}, \quad (1.7)$$

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0 \quad (1.8)$$

где  $\rho$  и  $\nu$  – плотность и коэффициент кинематической вязкости раствора соответственно,  $p$  – давление,  $\vec{f}$  – вектор действующих объемных сил (принимается равным нулю, если данные силы не зависят от распределения концентраций в системе),  $\Delta$  – векторный оператор Лапласа:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Применение граничных и начальных условий к системе уравнений (1.2)-(1.8) позволяет получать краевые задачи, результатом решения которых являются функциональные зависимости концентрации каждого из компонентов раствора от времени и координат  $c_i(x, y, z, t)$ , а также парциальные потоки ионов и недиссоциированных веществ в мембранной системе [1]. Решение системы (1.2)-(1.8) (включая уравнение Навье-Стокса (1.7)) позволяет выявить характер течения раствора и распределение скоростей конвективного потока в каналах мембранной ячейки.

### 1.3 Математические модели концентрационной поляризации в электромембранных системах

Для того, чтобы подобрать оптимальные режимы работы ЭД системы, необходимо иметь четкие представления о закономерностях развития КП в этой системе. Знания о распределении концентраций компонентов электролита и электрического потенциала в мембране, а также в прилегающих к ней слоях позволяют выявить данные закономерности.

Для математического описания переноса ионов в ЭМС используют достаточно общую систему уравнений (1.2) – (1.8). В условиях допредельных плотностей тока, когда область пространственного заряда (ОПЗ), формирующаяся вблизи границы раздела фаз, мала, вместо уравнения Пуассона используется условие электронейтральности [26]. При этом на границе раздела мембрана–электролит наблюдается резкое скачкообразное изменение электрического потенциала (потенциал Доннана) и концентраций компонентов электролита [33].

Большое количество работ, посвященных теоретическим исследованиям процессов переноса в мембранных системах, используют концепцию Нернста неперемешиваемого диффузионного слоя [19, 20, 34, 35]. Начиная с 60-х годов в литературе стали появляться работы, в которых развивались более сложные модели с использованием уравнения конвективной диффузии (1.2) для ламинарного режима течения раствора [36–38]. Однако в этих работах не принималось во внимание влияние КП на распределение скоростей течения жидкости. В современных моделях учитывается электрическая сила в уравнении Навье–Стокса, что при использовании уравнения Пуассона позволяет описать воздействие КП (а именно влияние объемного электрического заряда) на течение раствора (явление электроконвекции) в двумерной [39–42] и даже трехмерной [43, 44] системах.

В ряде случаев в пограничных слоях и мембранах используются одномерные уравнения Нернста–Планка и Пуассона/электронейтральности. Такой подход позволяет существенно упростить математическое моделирование; однако его применение целесообразно только в тех случаях, когда нет необходимости учитывать изменение параметров во втором измерении, в том числе изменение толщины пограничных слоев вдоль поверхности мембраны.

### 1.3.1 Концепция диффузионного слоя: одномерные модели и уравнение Пирса

В ранних работах описание КП, по аналогии с кинетикой электродных процессов, ограничивалось так называемыми однослойными и двухслойными моделями, суть которых заключалась в выписывании уравнений переноса Нернста-Планка в обедненном ДПС, принятии условия равновесия на границе с мембраной и использовании упрощенных уравнений переноса в ИОМ [45].

В настоящее время, для простейшего анализа КП и переноса ионов в мембранных системах применяется трехслойная смешаннодиффузионная модель, в рамках которой рассматривается система, включающая обедненный ДПС I толщиной  $\delta^I$ , ИОМ толщиной  $d$  и обогащенный ДПС II толщиной  $\delta^{II}$  [34, 35, 46]. Под ДПС понимается пограничный с мембраной диффузионный слой раствора, где конвективным переносом электролита можно пренебречь. По-видимому, для систем с ИОМ такого рода трехслойная модель впервые была предложена Уилсоном и Лайтфуттом для описания переноса ионов бинарного электролита через гомогенную ИОМ [47]. В рамках этой модели предполагается, что электрический ток плотностью  $j$  протекает перпендикулярно поверхности мембраны, разделяющей два раствора электролитов I (обессоливаемый раствор) и II (концентрируемый раствор) с концентрациями ионов соответственно  $c_i^I$  и  $c_i^{II}$  ( $i = 1, \dots, n$ ) (Рисунок 1.2).

Для каждого слоя записываются уравнения Нернста-Планка (без учета конвективной составляющей) и условие локальной электронейтральности:

$$\vec{J}_i = -D_i \left( \nabla c_i + z_i c_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right), \quad (1.9)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i c_i + z_q Q = 0, \quad (1.10)$$

где  $z_q$  и  $Q$  – зарядовое число и концентрация фиксированных групп мембраны (равны нулю в слоях раствора).

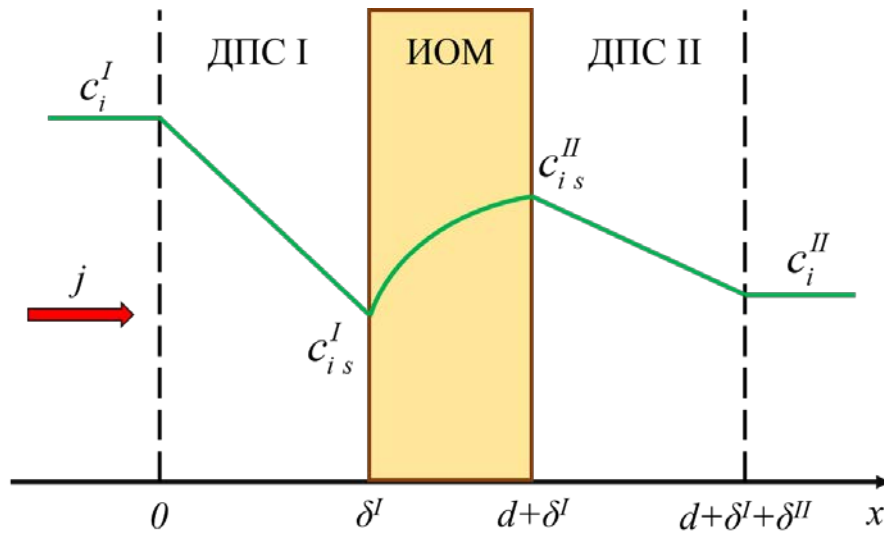


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение концентрационного профиля в системе ДПС I / мембрана / ДПС II; в мембране показан профиль виртуального раствора (адаптировано из [1])

На границах мембраны выполняется условие непрерывности активности и электрического потенциала:

$$a_i(\delta^I - 0) = a_i(\delta^I + 0), \quad a_i(d + \delta^I - 0) = a_i(d + \delta^I + 0), \quad (1.11)$$

$$\varphi(\delta^I - 0) = \varphi(\delta^I + 0), \quad \varphi(d + \delta^I - 0) = \varphi(d + \delta^I + 0). \quad (1.12)$$

На внешних границах диффузионных слоев задаются концентрации всех ионов:

$$c_i(0) = c_i^I, \quad c_i(d + \delta^I + \delta^{II}) = c_i^{II}. \quad (1.13)$$

К полученной системе уравнений добавляется условие стационарности:

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.14)$$

Система уравнений и граничных условий (1.9) – (1.14) представляет собой краевую задачу для трехслойной области. Плотность тока  $j$  и концентрации  $c_i^I$  и  $c_i^{II}$  в объемах растворов I и II считаются известными, а потоки, концентрации и электрический потенциал, как функции координаты,  $j_i(x)$ ,  $c_i(x)$  и  $\varphi_i(x)$ , – подлежат определению.

Такую формулировку задачи можно обобщить на случай произвольной многослойной области, включающей в себя диффузионные (условно «неперемешиваемые») слои раствора и многослойную мембрану [19, 20, 48].

Один из способов решения задачи (1.9) – (1.14) состоит в разделении трехслойной задачи на три однослойные области с последующей сшивкой решений, полученных для каждого слоя [47, 49]. Из условия непрерывности электрохимического потенциала выводится соотношение Доннана (1.15) [45], которое записывается на границах мембрана / раствор и выполняет роль условия сопряжения при переходе из одного слоя в другой:

$$\left( \bar{c}_i^{1/z_i} \bar{c}_A^{1/z_A} \right)_{x=\delta} = K_D \left( c_i / c_A^{1/z_A} \right)_{x=d+\delta}, \quad (1.15)$$

где  $K_D$  – константа Доннана,  $\bar{c}_i$  – концентрация иона  $i$  в мембране, индексом  $A$  обозначается коион.

Из условия непрерывности электрохимического потенциала вытекает также уравнение для доннановского скачка потенциала, как функции граничных концентраций в растворе и в мембране:

$$\left( \Delta \varphi \right)_{x=d+\delta} = - \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{\bar{c}_i}{c_i} \right)_{x=d+\delta}. \quad (1.16)$$

Отметим, что эффект Доннана используется в аналитической химии при разработке потенциометрических сенсоров [50].

Из решения краевой задачи следует, что в случае катионообменной мембраны для бинарного электролита ( $i = 1$  – противоион;  $A$  – коион) концентрационные профили в прилегающих к мембране диффузионных слоях линейны, а граничная концентрация может быть описана выражением [1]:

$$c_s^{I(II)} = c^{I(II)} \pm \frac{z_1 z_A}{z_1 - z_A} \left( \frac{J_1}{D_1} + \frac{J_A}{D_A} \right) \delta^{I(II)}. \quad (1.17)$$

Знак плюс в правой части уравнения (1.17) относится к обедненному ДПС  $I$ , а знак минус к обогащенному ДПС  $II$  (Рисунок 1.2).

Из уравнения (1.17) следует, что с ростом тока  $c_s^I$  уменьшается, а  $c_s^{II}$  – увеличивается. В случае, когда концентрация у поверхности мембраны в обедненном ДПС достигает критически малых (близких к нулю) значений, в системе наступает предельное состояние. Плотность тока, соответствующую этому состоянию, называют предельной плотностью тока,  $j_{\text{lim}}$ . Выражение для  $j_{\text{lim}}$  получается, когда концентрация электролита у поверхности мембраны в уравнении (1.17) приравняется к нулю:  $c_s^I = 0$ . Если предположить также, что мембрана не пропускает коионы,  $J_A = 0$  (условие идеальной селективности), то  $j_{\text{lim}}^0 = Fz_i J_{i \text{ lim}}^0$  и

$$j_{\text{lim}}^0 = \frac{c^I D_1 F (1 - z_1 / z_A)}{\delta^I}. \quad (1.18)$$

Предельный ток является абстракцией, присущей данной математической модели, в которой не учитывается смена механизма переноса ионов электролита при приближении к предельному состоянию.

Несмотря на вводимые допущения при выводе, уравнение (1.18) способно хорошо описывать экспериментальные результаты для систем с высокоселективными мембранами [51]. Однако в реальных системах даже высокоселективные мембраны пропускают небольшое количество коионов [52]. В этом случае значение  $c_s^I \approx 0$  достигается при плотностях тока  $j_{\text{lim}} > j_{\text{lim}}^0$ . Аналитической формулы для расчета  $j_{\text{lim}}$  не существует, т. к. уравнение (1.17) содержит два неизвестных:  $J_1$  и  $J_A$ . Но если уравнение (1.9) для потока иона  $i$  связать с эффективным числом переноса этого иона,  $T_i$ , в мембране [1] (уравнение (1.19)), то для предельной плотности тока можно получить классическое уравнение Пирса (1.20) [53], которое учитывает перенос коионов через мембрану:

$$(J_i)_{x=\delta^I} = -D \left( \frac{dc_i}{dx} \right)_{x=\delta^I-} + \frac{j t_i}{z_i F} = \left( \frac{j T_i}{z_i F} \right)_{x=\delta^I+} \quad (1.19)$$

$$j_{\text{lim}} = \frac{F D c^I}{(t_A - T_A) \delta^I} = \frac{F D c^I}{(T_1 - t_1) \delta^I} \quad (1.20)$$

где  $D = \frac{(z_1 - z_A) D_1 D_A}{(z_1 D_1 - z_A D_A)}$  – коэффициент диффузии электролита,  $t_i$  – электромиграционное число переноса иона  $i$  в растворе; координата  $x = \delta^l$  – относится к пограничному с мембраной раствору (Рисунок 1.2), а  $x = \delta^l +$  – к объему мембраны, пограничному с ДПС I.  $T_i$  определяется как доля тока, переносимого ионами  $i$  через межфазную границу (или мембрану в стационарном состоянии) под действием всех приложенных сил:

$$T_i = \frac{z_i F (J_i)_{x=\delta^l}}{j}. \quad (1.21)$$

При рассмотрении случая, когда в системе присутствует два вида противоионов (тернарный электролит), в предельном состоянии потоки противоионов формируются независимо друг от друга и равны их величинам в предельном состоянии системы с соответствующим бинарным электролитом, концентрация которого в перемешиваемом растворе равна концентрации данного противоиона в тернарной системе. Предельный ток для такой системы можно рассчитать по формуле [1]:

$$j_{\text{lim}} = \frac{F}{\delta^l} \sum z_i c_i^l D_i \left( 1 - \frac{z_i}{z_A} + \frac{z_i J_{A\text{lim}} \delta^l}{z_A D_A c_A^0} \right), \quad i = 1, 2, \quad (1.22)$$

где  $J_{A\text{lim}}$  – предельная плотность потока коиона.

В предельном состоянии влияние свойств мембраны на величину  $j_{\text{lim}}$  ограничивается величиной вклада коионов в перенос заряда, а способность мембранной системы избирательно пропускать один из сортов противоионов исчезает, поскольку лимитирующей стадией переноса в предельном состоянии является перенос противоионов через обедненный ДПС [1].

### 1.3.2 Перенос ионов в двумерном ЭД канале: двумерные модели и уравнение Левека

Применение двумерных моделей позволяет получить более детальное описание развития КП в ЭМС.



Как правило, в таких моделях исследуемая система представляет собой парную камеру электродиализатора, состоящую из чередующихся катионо- и анионообменных мембран, между которыми прокачивается раствор электролита (Рисунок 1.3). Так как раствор по мере протекания через каналы такой ячейки изменяет свою концентрацию, то плотность тока и сопротивление мембранного пакета в расчете на единицу площади поверхности мембран неравномерно распределены по длине камер. Однако если пренебречь зависимостью перенапряжения на электродах от плотности тока (что можно сделать при достаточно большом числе камер) и принять, что все парные камеры равноправны, то направление линий электрического тока в системе можно считать перпендикулярным поверхности мембран [36, 37].

Основными переносчиками тока в мембране являются противоионы, в то время как в растворе вклады в массоперенос катионов и анионов сопоставимы.

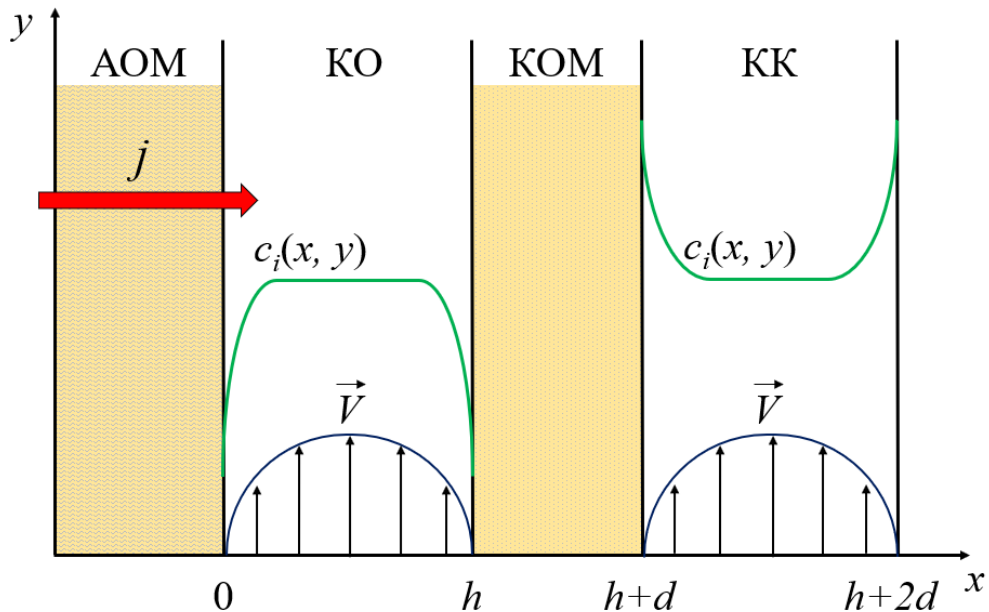


Рисунок 1.3 – Схема электродиализной ячейки, содержащей чередующиеся катионообменные (КОМ) и анионообменные мембраны (АОМ); КО и КК – соответственно камеры обессоливания и концентрирования;  $d$  – толщина мембраны;  $h$  – межмембранное расстояние;  $V$  – скорость течения раствора; направление тока плотностью  $j$  показано красной стрелкой.

Адаптировано из [31]

Традиционным подходом к описанию массопереноса в растворе является применение расширенного уравнения Нернста-Планка (1.2), в котором учитывается, что суммарный поток ионов складывается из диффузионной, электромиграционной и конвективной составляющих. Уравнение (1.2) дополняется уравнением материального баланса (сохранения вещества) (1.3), а также условием переноса тока (1.4) и уравнением Пуассона (1.5) (или условием электронейтральности (1.6)).

Для того, чтобы определить распределение скоростей течения жидкости в моделируемой системе, решается система уравнений Навье-Стокса (1.7)-(1.8). В случаях, когда в рамках модели конвективный поток не зависит от изменения концентрации в системе, объемная сила  $\vec{f}$  в уравнении (1.7) принимается равной нулю. Тогда сначала решается задача распределения скоростей потока, а затем это решение подставляется в расширенное уравнение Нернста-Планка.

Вблизи поверхности мембраны вследствие замедления движения жидкости из-за взаимодействия с поверхностью вклад конвективной составляющей становится пренебрежимо мал. В гидродинамике на поверхности твердого тела обычно принимается условие прилипания.

$$\vec{V}(x=0, y) = 0. \quad (1.23)$$

При соблюдении условия (1.23), а также когда межмембранное расстояние  $h$  значительно меньше длины канала  $L$ , а течение раствора является ламинарным, в каналах ячейки будет соблюдаться параболическое распределение скоростей жидкости, которое описывается уравнением Хагена-Пуазейля [54,55] (являющееся частным случаем уравнения Навье-Стокса):

$$V_y = 6V_0 \left( x/h - x^2/h^2 \right), V_x = 0, \quad (1.24)$$

где  $V_0$  – средняя скорость течения раствора в канале.

На границах массообмена ( $x = 0$  и  $x = h$ ) принимаются условия непрерывности нормальных составляющих потоков для каждого иона  $i$ , аналогично условию (1.19) для одномерных моделей:

$$(J_i)_{x=0} = \frac{jT_i^A}{z_i F}, \quad (1.25)$$

$$(J_i)_{x=h} = \frac{jT_i^C}{z_i F}, \quad (1.26)$$

где  $T_i^A$  и  $T_i^C$  – эффективные числа переноса иона  $i$  в анионо- и катионообменной мембранах соответственно.

Потоки коионов через ионообменные мембраны принимаются равными нулю (условие идеальной селективности):  $T_A^A = T_A^C = 0$ .

На входе в канал камеры обессоливания используется начальное условие:

$$c_i(x, y = 0, t) = c_0, \quad (1.27)$$

где  $c_0$  – исходная концентрация раствора электролита.

Поскольку изменения граничной концентрации в камере концентрирования сравнительно невелики и слабо влияют на суммарный скачок потенциала парной камеры, то допустимо применение условия постоянства концентрации во всех точках данной камеры [31].

Суммарный скачок потенциала  $\Delta\varphi$  в парной камере ЭД складывается из скачков потенциала в диффузионных слоях у поверхности мембран, ядре потока камеры обессоливания, камере концентрирования, а также на мембранах с учетом межфазных границ.

Уравнения материального баланса (1.3) и Нернста-Планка (1.2) в случае выполнения условия электронейтральности приводят к уравнению конвективной диффузии в виде [27]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + (\vec{V} \cdot \nabla) c_i = D_i \Delta c_i, \quad (1.28)$$

В качестве входных параметров такой модели выступают: концентрация электролита на входе в камеры ячейки, средняя скорость течения раствора, скачок потенциала в парной камере, коэффициенты диффузии ионов в

растворе и эффективные числа переноса ионов в мембранах, электропроводность и толщина мембран.

В рамках модели вводится понятие безразмерной длины канала,  $Y$ , являющейся комбинацией его физической длины,  $L$ , коэффициента диффузии электролита,  $D$ , средней скорости течения раствора в камерах ячейки,  $V_0$ , и межмембранного расстояния,  $h$ :

$$Y = \frac{LD}{V_0 h^2}. \quad (1.29)$$

В рамках рассматриваемой конвективно-диффузионной модели можно получить известное уравнение Левека [56] для расчета предельной плотности тока,  $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , и эффективной (средней на длине  $L$ ) толщины диффузионного слоя,  $\delta^{\text{Lev}}$  [26, 57]:

$$j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1.47 \frac{FDc_0}{h(T_1 - t_1)} Y^{-1/3}, \quad (1.30)$$

$$\delta^{\text{Lev}} = 0.68hY^{1/3}. \quad (1.31)$$

Уравнения (1.30) и (1.31) справедливы для относительно коротких каналов, когда  $L \leq 0.02h^2V_0 / D$ . Имеются двучленные несколько более точные выражения для  $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  и  $\delta^{\text{Lev}}$  [31], однако для приближенных оценок этих величин приведенных здесь выражений достаточно.

Решение задач в рамках данной конвективно-диффузионной модели дает информацию о распределении концентрации ионов  $c(x, y)$ , плотности тока и степени обессоливания, как функций скачка потенциала и безразмерной длины канала [57], а также позволяет осуществлять экономическую оценку ЭД при допредельных токовых режимах [58].

Для математического описания процесса электродиализа в сверхпредельных токовых режимах с учетом развития электроконвекции используются более сложные модели, в которых конвективный поток зависит от распределения концентраций ионов и потенциала в системе. При этом учитывается связь между уравнениями Нернста-Планка-Пуассона (уравнения

1.2 и 1.5 соответственно) и Навье-Стокса (уравнение 1.7) через введение объемной электрической силы  $\vec{f} = -F(c_1 - c_2)\nabla\varphi$  в уравнении 1.7 [40]. Действие электрической силы на объемный заряд, формирующийся в обедненном растворе у поверхности мембраны, приводит к развитию электроконвекции [10,40]. Электроконвекция существенно влияет на скорость подвода ионов к поверхности мембраны и отвода от поверхности деионизованного раствора. Величина предельной плотности тока для реальных мембран может быть увеличена в 1.5 раза по сравнению с теоретическим значением (уравнение 1.29), как в случае гомогенных, так и гетерогенных мембран [59].

### **1.3.3 Задача конвективной диффузии к поверхности вращающегося диска и уравнение Левича**

Уравнение конвективной диффузии (1.28) имеет более простой вид, когда поверхностью реакции служит поверхность вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Это система с вынужденной конвекцией, обеспечивающая одинаковую доступность исследуемой поверхности в диффузионном и гидродинамическом отношениях.

Решение гидродинамической задачи о движении жидкости, увлекаемой диском, вращающимся вокруг оси, перпендикулярной его плоскости, было дано Т. Карман [60], а позднее W. Cochran [61]. Такое решение дает следующую картину движения жидкости: вдали от вращающегося диска жидкость движется вертикально в направлении к диску; в тонком слое, непосредственно прилегающем к поверхности, она приобретает вращательное движение, причем угловая скорость его увеличивается по мере приближения к диску вплоть до значения, равного угловой скорости самого диска (Рисунок 1.4).

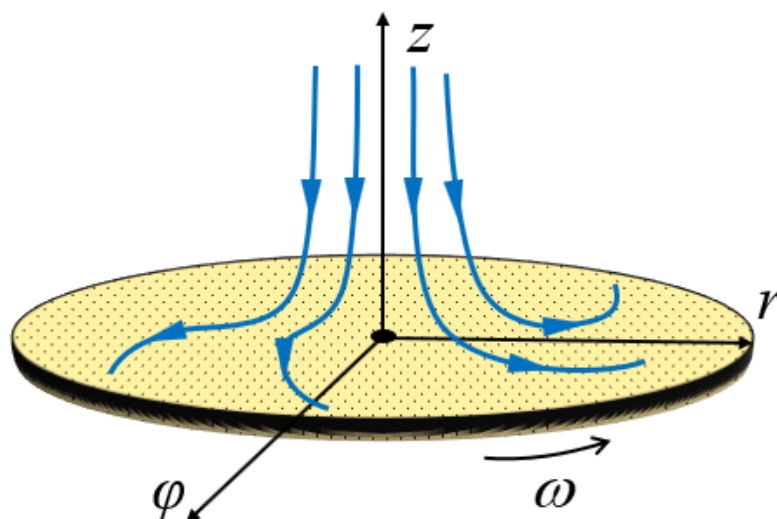


Рисунок 1.4. Схема вращающегося диска, где  $r$ ,  $\varphi$  и  $z$  – оси цилиндрической системы координат;  $\omega$  – угловая скорость вращения диска; синие кривые показывают направление течения жидкости в системе

Решение задачи конвективной диффузии в такой системе впервые было получено В.Г. Левичем в 1944 г. [27]. При этом учитывается, как распределение скоростей вблизи поверхности диска влияет на скорость диффузии растворенного вещества к его поверхности. Формулировка данной задачи включает стационарное уравнение конвективной диффузии в цилиндрических координатах:

$$V_r \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{V_\varphi}{R_d} \frac{\partial c_i}{\partial \varphi} + V_z \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} + \frac{1}{R_d} \frac{\partial c_i}{\partial r} + \frac{1}{R_d^2} \frac{\partial^2 c_i}{\partial \varphi^2} \right), \quad (1.32)$$

где  $V_r$ ,  $V_\varphi$  и  $V_z$  – радиальная, тангенциальная и аксиальная компоненты скорости конвективного потока,  $R_d$  – радиус диска.

Применяются следующие граничные условия:

$$c_i(z \rightarrow \infty) = c_0, \quad (1.33)$$

где  $c_0$  – концентрация электролита в объеме раствора. В случае режима предельного потока на поверхности диска принимается следующее условие:

$$c_i(z = 0) = 0. \quad (1.34)$$

Предполагая, что концентрация электролита не зависит от радиальной и тангенциальной координат ( $r$  и  $\varphi$  соответственно) и определяется только расстоянием до поверхности диска ( $z$ ), получим:

$$c_i = c_i(z). \quad (1.35)$$

В предположении справедливости условия (1.35) и пренебрежения эффектами краев диска, уравнение (1.32) приобретает следующий вид:

$$V_z(z) \frac{dc_i}{dz} = D_i \frac{d^2c_i}{dz^2}. \quad (1.36)$$

Решение такой задачи дает информацию о распределении потоков и концентраций ионов вблизи поверхности дискового электрода, что, в свою очередь, позволяет определить предельную плотность тока,  $j_{\text{lim}}$ , и толщину диффузионного пограничного слоя,  $\delta$ , в такой системе:

$$j_{\text{lim}} = 0.62FD^{2/3}c_0\nu^{-1/6}\omega^{1/2}, \quad (1.37)$$

$$\delta = 1.61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2}. \quad (1.38)$$

где  $F$  – константа Фарадея,  $D$  – коэффициент диффузии электролита,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости жидкости,  $\omega = \pi n_r / 30$  – угловая скорость вращения диска,  $n_r$  – число оборотов в минуту. Также следует отметить, что толщина диффузионного пограничного слоя на диске не зависит от расстояния до оси вращения диска и постоянна по всей его поверхности, за исключением краев диска, для которых рассмотренная задача неприменима.

Уравнение (1.37) известно в литературе как формула Левича [62]. Данное уравнение может быть адаптировано для систем с ВМД, для этого необходимо подставить уравнение (1.38) в (1.20) [63]:

$$j_{\text{lim}} = \frac{FDc}{(T_1 - t_1)\delta} = 0.62 \frac{FD^{2/3}c_0\omega^{1/2}}{(T_1 - t_1)\nu^{1/6}}. \quad (1.39)$$

Таким образом, уравнения (1.38) и (1.39) позволяют определить зависимость толщины диффузионного слоя и предельной плотности тока от угловой скорости вращения мембранного диска.

## 1.4 Явления, сопряженные с концентрационной поляризацией

В отличие от классических электродных систем, где поляризационная (вольтамперная) характеристика имеет чётко выраженное плато предельного тока, в ЭМС возможно увеличение тока выше тока предельного. При этом в такой системе возникают различные эффекты, появление которых вызвано концентрационной поляризацией – «сопряженные эффекты концентрационной поляризации» (Рисунок 1.5) [64].



Рисунок 1.5 – Схема основных механизмов переноса, обусловленных развитием КП в сверхпредельных токовых режимах (адаптировано из [65])

Фактически в литературе [11, 15, 66, 67] обсуждаются четыре эффекта, объясняющие сверхпредельный перенос тока. Два первых связаны с образованием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в результате реакций переноса протона между молекулами воды и фиксированными ионогенными группами мембраны на межфазной границе мембрана/раствор. В англоязычной литературе такой многостадийный каталитический процесс обычно называют «water splitting» [15, 66]. Генерация ионов  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  в мембранных системах наблюдалась большим числом исследователей [15, 16, 66, 68, 69], и долгое время перенос тока ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  (дополнительными переносчиками) считался основной, а часто и единственной причиной сверхпредельной проводимости [66]. Однако генерация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  вызывает и другой, менее очевидный механизм сверхпредельного переноса – эффект экзальтации, впервые исследованный Ю.И. Харкацем [67]. Появление ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  вблизи



межфазной границы влияет на распределение электрического поля, при этом происходит увеличение переноса противоиона. Например, ионы  $\text{OH}^-$ , образующиеся на границе обедненного диффузионного слоя с катионообменной мембраной, притягивают своим электрическим полем катионы соли из объема раствора к границе раздела [67, 70]. Это приводит к увеличению тока катионов соли, которое называют током экзальтации [67].

Конвекция, инициированная протеканием тока, возникает по двум механизмам: гравитационная конвекция и электроконвекция. Оба типа сопряженной конвекции обеспечивают дополнительное, по сравнению с вынужденной конвекцией, перемешивание обедненного раствора, что дает существенный прирост массопереноса. Это перемешивание производится локальными вихрями, возникающими в результате действия двух различных по природе объемных сил. Гравитационная конвекция развивается из-за неравномерного распределения плотности раствора, что вызывает архимедову объемную силу, приводящую жидкость в движение [5, 8, 71, 72]. Электроконвекция возникает за счет действия электрического поля на объемный электрический заряд в обедненном растворе вблизи межфазной границы [8, 10–12].

В данном подразделе будет рассмотрено современное понимание эффектов, представленных на Рисунке 1.5, и их роль в сверхпредельном массопереносе. Следует отметить, что с точки зрения влияния на массоперенос и электрическое сопротивление мембранных систем, наиболее значимыми представляются те эффекты, которые имеют место в каналах обессоливания электродиализаторов. Поэтому в дальнейшем при обсуждении данных сопряженных эффектов будет рассматриваться преимущественно граница мембрана/обессоливаемый раствор.

#### **1.4.1 Генерация $\text{H}^+$ и $\text{OH}^-$ ионов**

Впервые явление диссоциации воды было зафиксировано и исследовано на желатиновых и пергаментовых мембранах в 1914 г. в работе А. Bethe и Т.

Toropoff [73]. Участие ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в переносе заряда через ионообменные мембраны было обнаружено в 1956 г. независимо в работах V. Frilette [14] и T. Kressman и F. Tye [13]. Позднее это явление было подтверждено многими авторами и отражено в большом количестве работ [2, 15, 66–68]. Долгое время это явление рассматривалось как основная причина сверхпредельного роста тока, регистрируемого на вольтамперных характеристиках (ВАХ).

Эффект ускорения диссоциации молекул воды в ЭМС неоднократно наблюдался при отравлении анионообменных мембран органическими веществами, находящимися в растворе после обработки катионообменных и анионообменных мембран поверхностно-активными органическими веществами, находящимися в растворе; эффект наблюдался также при исследовании мембран, на поверхности которых находились карбоксильные группы [74].

Некоторые исследователи полагали, что необходимым условием для начала генерации  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов в мембранных системах является достижение нулевой концентрации электролита у поверхности мембраны [75]. Однако в ряде экспериментальных работ, было установлено, что в солевых растворах перенос ионов водорода и гидроксила через ионообменную мембрану имеет место при концентрации соли у её поверхности порядка  $10^{-3} - 10^{-4}$  М [2] и даже более высокой (составляющей до 25% от концентрации внешнего электролита) [76].

Для катионообменных мембран при токах, превышающих предельный в 1.5 – 2 раза, числа переноса ионов  $H^+$  находятся в интервале от  $4 \cdot 10^{-5}$  до 0.11 [77], в то время как числа переноса  $OH^-$  через анионообменные мембраны достигают величин 0.03 – 0.6 [78].

Константа скорости диссоциации воды в растворе очень мала ( $2 \cdot 10^{-5}$  1/с), и протекание диссоциации воды в растворе не может привести к тем значениям парциальных токов ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , которые наблюдаются в эксперименте [79]. Поэтому многие исследователи стали искать другую причину высоких значений сверхпредельного тока в мембранных системах. В

ранней работе [80] полагали, что интенсивный поток ионов электролита вызывает частичное разрушение диффузионного слоя при высоких плотностях тока. Причем это разрушение значительнее за счет более гидратированных, по сравнению с анионами, катионов. Схожие представления нашли развитие в работе Н.П. Гнусина и соавт. [77], в которых разрушение диффузионного слоя связывали с возникновением локальных конвективных потоков вблизи межфазной границы вследствие выделения джоулева тепла в обессоленном слое раствора.

Позднее, используя метод лазерной голографической интерферометрии [81], были подтверждены и детализированы выводы, сделанные ранее в [77] о возникновении локальной конвекции раствора у поверхности катионообменной мембраны. Однако при анализе интерферограмм для анионообменной мембраны конвекция не наблюдалась.

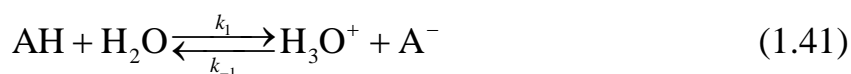
В общем случае реакция диссоциации молекулы воды описывается следующим уравнением:



где  $k_f$  и  $k_b$  – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

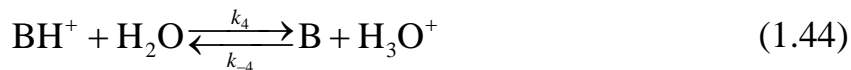
Однако маловероятно, что реальный механизм в ионообменных мембранах таков, как он представлен в данном уравнении. Если бы ионы образовывались в результате этой реакции, то верхний предел их потоков не должен был бы превышать  $k_f c_w \sigma$ , где  $c_w$  – концентрация воды,  $\sigma$  – толщина реакционного слоя. Принимая концентрацию воды в мембране 10 М, константу скорости прямой реакции (диссоциации)  $k_f = 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , как в свободном растворе, и  $\sigma = 10 \text{ нм}$ , R. Simons [15] рассчитал, что скорость генерации  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ) ионов не должна превышать  $2 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Реальная же скорость диссоциации воды, наблюдаемая в случае анионообменных мембран, более чем на 5 порядков выше данного значения и до 7 порядков выше в случае биполярных мембран (БПМ) [15].

Эти оценки показывают, что реакция диссоциации воды протекает не в растворе, а скорее в тонком слое мембраны. Выше было отмечено, что существует несколько специфических эффектов, объясняющих высокую скорость диссоциации воды на поверхности мембраны. В.П. Гребень и др. [82], а также R. Simons [79] практически одновременно предположили, что ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  образуются в ходе реакций протонирования и депротонирования с участием фиксированных ионогенных групп (в качестве каталитических центров) и воды. Данные реакции для катионообменных мембран можно записать в виде:



где  $\text{AH}$  – незаряженная молекула кислоты.

Для анионообменных мембран характерны аналогичные реакции:



где  $\text{B}$  – незаряженная молекула основания (например, третичный амин).

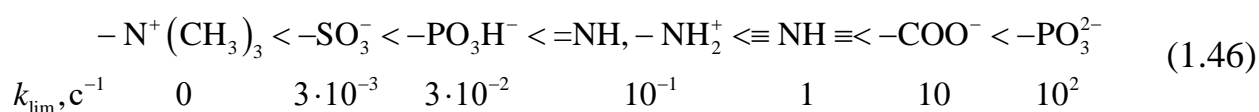
Такие реакции переноса протона протекают в тонком, толщиной около 2 нм, реакционном слое мембраны, граничащим с обедненным раствором. В случае катионообменной мембраны протоны, образующиеся в результате реакции (1.41), под действием приложенного тока покидают реакционный слой в объеме мембраны, а анионы гидроксила, образующиеся в результате реакции (1.42), мигрируют в соседний обедненный раствор. Установлено также, что диссоциация воды может происходить с заметной скоростью по некаталитическому механизму в расширенной ОПЗ. Толщина этой области может достигать нескольких микрон при скачках потенциала на мембране  $\Delta\varphi=8-10$  В [83]. В БПМ реакции протонирования и депротонирования происходят в биполярной области на стыке катионо- и анионообменных слоев [19, 68, 69].

Обратные реакции (реакции рекомбинации) в уравнениях (1.41)–(1.44) обычно протекают быстро, их константы скорости  $k_{-n}$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) имеют порядок  $10^{10}$  ( $\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ) [84], в то время как прямые реакции (реакции диссоциации) сильно зависят от природы функциональных групп мембраны. Константы скорости диссоциации в условиях равновесия могут быть выражены в следующем виде (на примере для реакций (1.41) и (1.44)):

$$k_1 = K_a k_{-1}; \quad k_2 = \frac{K_w}{K_a} k_{-2} \quad (1.45)$$

где  $K_a$  – константа равновесия реакции диссоциации кислоты. Согласно [15], если значение  $\text{p}K_a$  близко к 7, то  $k_1$  и  $k_2$  примерно равны по величине. При увеличении  $\text{p}K_a$  на единицу (уменьшении  $K_a$  в 10 раз)  $k_1$  уменьшается, а  $k_2$  увеличивается в 10 раз, следовательно, реакция (1.41) становится лимитирующей. Если  $\text{p}K_a$  уменьшается на несколько единиц, то  $k_1$  увеличивается, а  $k_2$  уменьшается в соответствующее число десятков раз, и реакция (1.42) становится лимитирующей.

Исследование кинетики диссоциации воды в промышленных гетерогенных мембранах методом измерения частотной зависимости электрохимического импеданса позволило В.И. Заболоцкому, Н.В. Шельдешову и Н.П. Гнусину составить ряд каталитической активности ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды [68]:



Константа скорости  $k_{\text{lim}}$  соответствует лимитирующей стадии в реакции диссоциации воды с участием ионогенных групп. Таковой может являться одна из прямых реакций, представленных уравнениями (1.41)–(1.44), в которой участвует соединение, показанное в ряду (1.46). Например, в случае сульфокатионитовой мембраны константа скорости прямой реакции  $-\text{SO}_3\text{H}$  с водой (уравнение 1.41) равна  $10^9 \text{ c}^{-1}$ , а для реакции  $-\text{SO}_3^-$  с водой (уравнение 1.42) –  $3 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ . Константа равновесия реакции диссоциации,  $K_a$ , для  $-\text{SO}_3\text{H}$  равна  $3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ , а константы скорости обратной реакции  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$  равны  $3 \cdot 10^{10}$  и

$10^{10}$  ( $M^{-1}\cdot c^{-1}$ ) соответственно. Таким образом, приведенные в работе [68] константы скоростей удовлетворяют термодинамическим уравнениям (1.45).

Следует отметить, что интенсивная диссоциация воды происходит при осаждении на катионообменных мембранах гидроксидов металлов, таких как  $Mg(OH)_2$  или  $Fe(OH)_3$ . Для ее предотвращения на заводах по производству соли рекомендуется заменять катионообменные мембраны, отслужившие 6 и более лет, на новые и/или промывать их в растворе  $HCl$  с применением ультразвуковых волн [85].

Другая особенность диссоциации воды в мембранных системах заключается в том, что эта реакция ускоряется сильным электрическим полем  $E$  в реакционном слое. Часто этот эффект выражается следующим (или подобным) уравнением, включающим феноменологическую функцию  $f(E)$  [86]:

$$\frac{k_f(E)}{k_f^0} = f(E) = e^{\beta E} \quad (1.47)$$

где  $k_f(E)$  и  $k_f^0$  – соответственно константы скорости (прямой) реакции диссоциации при наличии электрического поля  $E$  в реакционном слое и его отсутствии;  $\beta$  – подгоночный коэффициент, слабо зависящий от температуры и лежащий в интервале  $(3.0-4.5)\cdot 10^{-9}$  м/В.  $\beta$  можно выразить через константу  $l$ , имеющую размерность длины:  $\beta = \frac{lF}{RT}$ .

Оценки Р. Саймонса [15] и В.В. Умнова с соавт. [86] показали, что сильное электрическое поле в реакционном слое порядка  $10^8$  В/м может увеличить общую константу скорости диссоциации воды в несколько десятков раз.

Рассмотрим несколько теоретических предпосылок уравнения (1.47). В работах М. Висшеуел и соавт. [87, 88] скорости фарадеевских реакций в электрохимических ячейках исследуются с использованием микроскопического феноменологического подхода. Авторы объединили поправку Фрумкина к уравнению Батлера–Фольмера для кинетики реакции с

граничным условием Штерна. Последнее связывает скачок потенциала в слое Штерна с напряженностью нормального электрического поля ( $E$ ) в плоскости реакции Штерна и эффективной шириной компактного слоя,  $\lambda_S$ . Обобщенное уравнение Фрумкина-Батлера-Фольмера применяется непосредственно за пределами компактного слоя Штерна, а не по всему двойному электрическому слою. В результате скорость реакции переноса заряда выражается уравнением:

$$J = k_O C_R e^{-\alpha_O n_e \lambda_S E} - k_R C_O e^{-\alpha_R n_e \lambda_S E} \quad (1.48)$$

где  $k_O$  и  $k_R$  – константы скорости реакций окисления и восстановления соответственно;  $C_R$  и  $C_O$  – соответственно концентрации реагирующих частиц в восстановленном и окисленном состоянии в области реакции Штерна;  $\alpha_O$  и  $\alpha_R$  – коэффициенты переноса ( $\alpha_O + \alpha_R = 1$ );  $n_e$  – число переносимых электронов. Применение уравнения (1.48) в качестве граничного условия позволило разработать полную математическую модель, включающую уравнения Нернста-Планка и Пуассона, и проанализировать влияние заряда двойного электрического слоя на кинетику химических реакций в электрохимических ячейках [87, 88].

Уравнение (1.48) показывает, что кинетика реакции экспоненциально зависит от электрического поля на границе межфазной границе, точнее, в плоскости реакции Штерна. Кроме того, упомянутая выше длина  $l$ , связанная с уравнением (1.47), приобретает смысл толщины слоя Штерна, которая приблизительно равна 0.1 нм. Это было замечено и другими авторами, рассматривающими  $l$  как эффективное расстояние для реакции диссоциации [68]. Таким образом, уравнение (1.48) дает некоторую теоретическую основу для уравнения (1.47).

Было сделано несколько интерпретаций экспоненциального характера функции  $f(E)$ , особенно в случае диссоциации воды. Этот экспоненциальный характер может быть связан со вторым эффектом Вина [15, 68, 86] и подтвержден теориями [68, 89–91]. Подходы, предпринятые в [90, 91], аналогичны подходам, использованным М. Biesheuvel и соавт. [87, 88]: применяется уравнение Батлера–Фольмера, которое устанавливает

экспоненциальную зависимость скорости реакции от электрического поля или от разности потенциалов в реакционном слое. Что касается дислокации реакционного слоя, то рассматриваются разные причины. Н. Hurwitz и R. Dibiani [90] исследовали случай перекрытия между реакционным слоем и ОПЗ, возникающими между катионообменными и анионообменными слоями БПМ. Они отмечают, что, согласно молекулярно-динамическому исследованию, для достижения диссоциации молекул воды необходимо как минимум четыре-пять молекул с водородными связями, что дает представление о ширине реакционного слоя. С. Danielsson и др. [91] предполагают, что реакционный слой (в случае монополярной мембраны) совпадает с межфазным двойным электрическим слоем (ДЭС), поэтому концентрации, входящие в уравнение Батлера–Фольмера, относятся к электронейтральному раствору и слоям мембраны сразу за пределами ДЭС.

Второй эффект Вина описывает тот факт, что связь между анионом кислоты и протоном в присутствии электрического поля вытягивается и, как следствие, ослабляется, что приводит к увеличению константы скорости диссоциации, не влияя на скорость рекомбинации [69]. Энергия, необходимая для диссоциации, может быть уменьшена за счет ориентации молекул, облегчающей перенос протона. Причиной такой ориентации служит наложение внешнего электрического поля на действие локального поля, создаваемого фиксированным зарядом. S. Mafé и др. [92] оценили электрическую потенциальную энергию ориентированных молекул воды и пришли к выводу, что поле порядка  $10^8$  В/м является достаточно сильным, чтобы противостоять тепловому движению и оказывать упорядочивающий эффект на молекулы воды. На основе этих оценок и применения модели статистической термодинамики они дали выражение для функции  $f(E)$  с использованием комбинации показателей степени. Отметим, что «водяной мостик», необходимый для реализации эффекта упорядочения, включает в себя несколько молекул воды, что коррелирует с оценкой молекулярной динамики и идеями Н. Hurwitz и R. Dibiani [90].



Некоторые авторы [15, 86, 92] применяют теорию «резкого перехода», предполагающую наличие тонкого слоя толщиной порядка 1 нм на границе раздела, где фиксированные ионы «голые», то есть лишены противоионов (приближение Шоттки). Интегрирование уравнения Пуассона в пределах этого слоя пространственного заряда дает максимальное значение  $E$ ,  $E^{\max}$ , которое достигается на границе двух фаз в зависимости от скачка потенциала в этой области и концентрации фиксированных ионов. Р. Саймонс [15] вывел путем интегрирования уравнения Пуассона следующее выражение для  $E^{\max}$ :

$$E^{\max} \approx \frac{FQ\gamma}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (1.49)$$

где плотность пространственного заряда в мембране определяется как  $FQ$ , где  $Q$  – концентрация фиксированных групп, а  $\gamma$  – толщина пространственного заряда в мембране. При значении параметров  $\varepsilon = 20$ ,  $Q = 0.5$  М и  $\gamma = 2$  нм в уравнении (1.49), получим  $E^{\max} = 5 \cdot 10^8$  В/м [15].

Другой подход нахождения константы скорости диссоциации использует скачок потенциала в реакционном слое вместо электрического поля [91]. При этом за основу берется теория активационных комплексов. Для нахождения скачка потенциала используется уравнение Доннана, учитывающее концентрации ионов в электронейтральных фазах, примыкающих к реакционному слою.

С.А. Мареев и соавторы [19] использовали уравнение (1.48), а также уравнение Онзагера (1.50) [93] для описания влияния напряженности локального электрического поля в двойном слое биполярной границы на значение константы скорости диссоциации функциональных групп при моделировании ВАХ биполярной мембраны.

$$\frac{k_f(E)}{k_f^0(0)} = 1 + b + \frac{b^2}{3} + \frac{b^3}{18} + \frac{b^4}{180} + \frac{b^5}{2700} + \frac{b^6}{56700} + \dots = f(E), \quad (1.50)$$

где  $b = 0.09636 \frac{E}{\epsilon T^2}$  – характеристический параметр, зависящий от напряженности электрического поля,  $f(E)$  – функция, определяемая уравнениями (1.47) или (1.50).

Согласно [19], при описании вольтамперных характеристик БПМ лучшего согласия с экспериментом удастся достигнуть, если используется уравнение Онзагера.

### *Генерация $H^+$ / $OH^-$ ионов в мембранных системах с амфолитсодержащими растворами*

В недавних работах [94, 95] сообщается, что скорость генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов в амфолитсодержащих мембранных системах существенно превосходит скорость аналогичного процесса в системах с растворами сильных электролитов. Более того, обнаружено, что достаточно интенсивная генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  при переносе амфолита через АОМ имеет место уже при допредельных плотностях тока. Этот эффект объясняется тем, что в амфолитсодержащих системах генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов происходит в результате диссоциации аниона многоосновной кислоты при пересечении им границы обедненный ДПС/мембрана. Эта диссоциация обусловлена более высоким значением рН внутреннего раствора АОМ по сравнению с внешним раствором. Последнее связано с доннановским исключением протонов, являющихся коионами для АОМ. В работе [94] было показано, что когда ионы  $H_2PO_4^-$  попадают в АОМ, часть из них превращается в двух- и даже трехзарядные анионы; протоны, освобождающиеся при этом превращении, возвращаются в пограничный раствор. Когда двух/трехзарядные анионы фосфорной кислоты проходят через мембрану и появляются в обогащенном ДПС, они реагируют с водой и захватывают протоны, что приводит к подщелачиванию этого раствора. Следовательно, генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  пространственно разделена в мембранной системе: протоны образуются на границе мембраны с обедненным ДПС, а образование гидроксидов

происходит на границе с обогащенным ДПС. Генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов по этому механизму начинается при существенно меньших значениях  $j/j_{lim}$  и  $\Delta\varphi$ , чем в случае сильных электролитов [94]. Поскольку эффект Доннана усиливается с разбавлением раствора, то рН внутреннего раствора мембраны, локализованного вблизи границы с обедненным ДПС, увеличивается с ростом плотности электрического тока. Рост рН внутреннего раствора приводит к последовательному переходу однозарядной формы аниона кислоты (при низком рН внешнего раствора и малой плотности тока) в двух- или трехзарядную форму с увеличением плотности тока. Такое изменение состава мембраны приводит к возникновению как минимум двух предельных токов [96, 97].

М. Marti-Calatayud и соавт. [97] изучили поведение АОМ в растворах, содержащих соединения лимонной и щавелевой кислот, и обнаружили наличие двух предельных токов на вольтамперных кривых и наличие двух арков Геришера на графиках Найквиста, полученных с помощью электрохимической импедансной спектроскопии. Позднее эти результаты подтвердили Н.Д. Письменная и др. [16]. Также авторы [16] определили значения констант скоростей реакций, приводящих к генерации  $H^+$  /  $OH^-$  ионов, используя два метода: 1) путем расчетов по известным значениям констант диссоциации кислот ( $K_a$ ); 2) путем обработки арки Геришера на спектрах электрохимического импеданса. Знание этих констант и парциальных плотностей тока различных анионов слабых кислот позволяет различать два механизма генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов: 1) каталитическая диссоциация воды (КДВ) в результате реакций переноса протона с функциональными группами ИОМ (water splitting) [15, 68, 79]; 2) диссоциация амфолитов при входе в ИОМ [16, 96].

#### **1.4.2 Гравитационная конвекция**

Ранее было сказано, что гравитационная конвекция развивается из-за неравномерного распределения плотности раствора, что вызывает архимедову

подъемную силу, приводящую жидкость в движение. Эта сила обусловлена градиентами концентрации и/или температуры [8,98]. Вклад гравитационной конвекции в сверхпредельный массоперенос становится заметным при достаточно большой разнице в плотностях раствора у поверхности мембраны и в центре ЭД канала (с межмембранным расстоянием  $h$ ) при условии, что скорость течения раствора ( $V$ ) невелика. В противном случае, когда  $h$  и плотность тока ( $j$ ) малы, а  $V$  велика, гравитационная конвекция становится незначительной.

Для лучшего понимания данного явления рассмотрим слой раствора, расположенный вблизи поверхности мембраны (Рисунок 1.6).

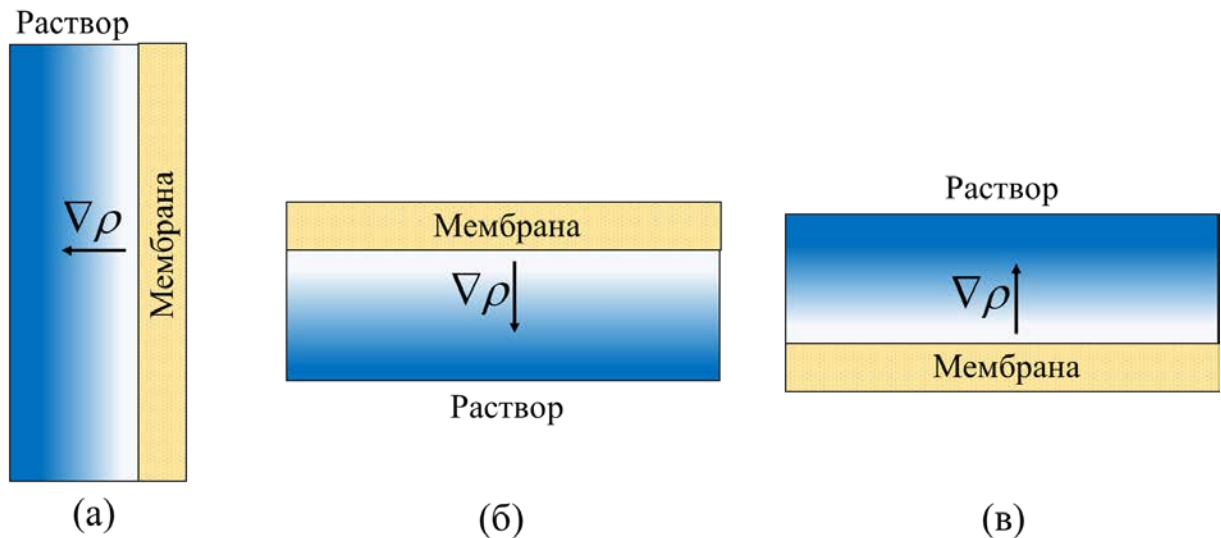


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение возможных расположений мембраны относительно менее плотного подслоя раствора (закрашен белым цветом). Стрелкой показано направление градиента плотности раствора,  $\nabla\rho$

Известно [99], что при вертикальном положении мембраны и горизонтальном градиенте плотности (Рисунок 1.6а) в растворе гравитационная конвекция возникает без всяких ограничений (в беспороговом режиме). Когда мембрана расположена горизонтально, а градиент плотности вертикален, возможны два случая.

Если менее плотный подсло́й раствора (обычно обедненный ДПС) находится под мембраной (Рисунок 1.6б), гравитационная конвекция не возникает. Если менее плотный подсло́й находится над мембраной (Рисунок 1.6в), то существует порог развития гравитационной конвекции, определяемый критическим значением числа Рэлея,  $Ra_{cr}$  [12,72,98]:

$$Ra_{cr} = GrSc = \frac{\Delta\rho g X_0^3}{\rho\nu D}, \quad (1.51)$$

где  $Gr$  и  $Sc$  – числа Грасгофа и Шмидта соответственно;  $g$  – ускорение свободного падения,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости раствора,  $D$  – коэффициент диффузии электролита,  $X_0$  – характерное расстояние, на котором происходит изменение плотности раствора ( $\rho$ ),  $\Delta\rho$  – изменение  $\rho$  на расстоянии  $X_0$ . Если область изменения плотности раствора распространяется от одной мембраны к другой,  $X_0$  равно ширине канала ЭД,  $h$ . В противном случае  $X_0$  меньше  $h$ , тогда область изменения плотности раствора близка к толщине ДПС возле мембраны [100].

Система устойчива если  $Ra < Ra_{cr} \approx 1708$ . При таком значении  $Ra$  характерное время, необходимое для диффузионной релаксации колебания плотности в малом объеме раствора равно характерному времени всплытия этого объема. Если  $Ra > Ra_{cr}$ , то объем раствора с отрицательными колебаниями плотности всплывает с ускорением. В таком случае плотность в этом объеме увеличивается медленнее, чем плотность в окружающем растворе. Следовательно, амплитуда малого возмущения со временем увеличивается, и раствор между мембранами достигает состояния с периодической ячеистой вихревой структурой, когда жидкость внутри двух соседних ячеек (конвекционных ячеек Бенара) вращается в противоположных направлениях [98, 101]. Экспериментально гравитационная конвекция изучалась в работах [28, 101–103]. Теоретическое изучение гравитационной конвекции в электрохимических системах было проведено в работах [7, 8, 71, 98, 101]. Проблема гидродинамической неустойчивости гравитационной конвекции также обсуждалось в недавних обзорах [72, 104].

Сопряженная конвекция раствора визуализировалась с помощью лазерной интерферометрии в работе G. Vessler [105], а также в более поздних работах В.А. Шапошника, В.И. Васильевой и сотрудников [102, 106]. Ячеистая вихревая структура изучалась с помощью хронопотенциометрии [72, 105], а также с помощью вейвлет-анализа и Фурье-анализа шумового спектра [107]. В частности, для горизонтального расположения мембран в мембранной системе установлено, что началу гравитационной конвекции, индуцированной током, соответствует частота вращения вихря в диапазоне 0.1–0.4 Гц [107]. Vessler [105] экспериментально установил, что начало гравитационной конвекции в электрохимических системах может быть при  $Ra < Ra_{cr} = 1708$ , что объясняется действием кулоновских сил, т. е. электроконвекцией.

Вклад гравитационной конвекции в массоперенос оценивали с помощью вольтамперометрии [6, 28, 108], а ее влияние на КП мембранной системы исследовали с помощью хронопотенциометрии [28, 108]. В частности, путем подгонки расчетных хронопотенциограмм (ХП) к экспериментальным, было установлено [28], что толщина ДПС,  $\delta$ , образующаяся в условиях гравитационной конвекции вблизи вертикально расположенной ионообменной мембраны, изменяется со временем и проходит через максимум при протекании постоянной плотности тока. В начальный момент, когда только включают ток,  $\delta = 0$ ; затем  $\delta$  увеличивается за счет диффузии электролита, инициированной изменением концентрации у поверхности мембраны. Однако увеличение градиента концентрации между объемом раствора и межфазной границей,  $\Delta c$ , приводит к усилению гравитационной конвекции. Это конвективное движение, увеличивающееся с течением времени, уменьшает  $\delta$ , которая стремится к постоянному значению, и система достигает стационарного состояния. Интегрированием уравнений Навье–Стокса показано, что образование ДПС, индуцированное электрическим током, является квазистационарным процессом: средняя скорость гравитационной конвекции практически мгновенно следует за изменением  $\Delta c$  [28].

Различить гравитационную конвекцию и электроконвекцию можно путем изменения положения ЭД ячейки в гравитационном поле [5, 108]. Если изменение положения мембраны с вертикального на горизонтальное (так, чтобы обессоливаемый раствор находился непосредственно под мембраной (Рисунок 1.6б)) не приводит к различиям на вольтамперных характеристиках или хронопотенциограммах, то вклад гравитационной конвекции в системе незначительный. Т.е. электрохимические характеристики системы не меняются при изменении условий, когда гравитационная конвекция возникает в беспороговом режиме (вертикальное положение мембраны), на условия, когда она не возникает (горизонтальное положение (Рисунок 1.6б)). Однако если такие изменения приводят к видимым различиям на ВАХ или ХП, то можно сделать вывод о присутствии гравитационной конвекции в случае вертикального положения мембраны.

Поскольку движущая сила гравитационной конвекции обусловлена градиентами концентрации и/или температуры, то наиболее вероятно возникновение этого явления в относительно концентрированных растворах из-за более высокой излучаемой электрической мощности и более высоких градиентов концентрации [1,5]. Экспериментальные данные [65] показывают, что изменение положения мембраны с вертикального на горизонтальное (когда градиент плотности таков, что гравитационная конвекция не возникает) приводит к значимому изменению ВАХ только для 0.1 М раствора NaCl; в случае 0.05 М это изменение невелико, а для более разбавленного раствора оно незначительно. Следовательно, в двух последних случаях только электроконвекция и диссоциация воды ответственны за рост плотности тока сверх ее предельного значения.

Еще одним важным вопросом является конкуренция между вынужденной и гравитационной конвекцией, которую можно охарактеризовать числом Ричардсона [65]:

$$Ri = \frac{Gr}{Re} = \frac{\Delta\rho gh}{\rho V_{fc}^2}, \quad (1.52)$$

где  $Re$  – число Рейнольдса,  $V_{fc}$  – скорость вынужденной конвекции.

Значение числа Ричардсона позволяет сделать приблизительные оценки: если  $Ri < 1$ , то гравитационной конвекцией можно пренебречь (преобладает вынужденная конвекция), а если  $Ri > 1$ , то преобладает гравитационная конвекция и вынужденной можно пренебречь.

Экспериментально установлено [5], что вклад гравитационной конвекции пренебрежимо мал в случае малого межмембранного расстояния (при низких значениях  $h$ ) и малой концентрации раствора (малое  $\Delta\rho$ ) при высоких скоростях вынужденного течения раствора. В экспериментах [5] вклад этого типа сопряженной конвекции становится незначительным в случае, если  $h < 1$  мм,  $c_0 < 0.02$  М NaCl и  $V_{fc} > 0.07$  см/с (характерные условия для ЭД аппаратов) или при  $h < 7$  мм,  $c_0 < 0.05$  М NaCl и  $V_{fc} > 0.4$  см/с (характерные условия для измерительных ячеек). В обоих случаях скачок потенциала не должен превышать 3 В.

А.В. Письменский и соавт. [71] смоделировали двумерную смешанную вынужденную и гравитационную конвекцию в сочетании с выделением джоулева тепла и переносом в пространстве между двумя параллельными ИОМ в ЭД ячейке. Качественно картина зарождения и развития вихрей, а также флуктуаций концентрации согласуется с экспериментальными наблюдениями В.А. Шапошника и др. [102], полученными с использованием метода лазерной интерферометрии.

### 1.4.3 Электроконвекция

Электроконвекция (ЭК) – это явление переноса объема раствора, возникающее за счет действия внешнего электрического поля на объемный электрический заряд в обедненном растворе вблизи ион-селективной поверхности [26]. В настоящее время установлено [11,12,72], что ЭК является основным механизмом сверхпредельного массопереноса в ЭД при обработке разбавленных растворов.



ЭК в мембранных системах имеет ту же природу, что и электроосмос (ЭО) (открытый Ф. Рейссом в 1807 г.), однако между этими явлениями имеются существенные различия. Как правило, ЭО течение жидкости возникает в тонких капиллярах под действием тангенциальной составляющей электрического поля. Скорость такого течения пропорциональна напряженности приложенного поля. ЭК возникает при протекании электрического тока по нормали к поверхности мембраны, причем расстояние между мембранами не оказывает существенного влияния. Ключевой результат в понимании явления ЭК заключается в том, что толщина и структура ДЭС на границе мембрана (электрод) / раствор зависят от поляризующего электрического тока, протекающего перпендикулярно межфазной поверхности. Впервые этот научный факт обнаружил В.Г. Левич. Еще в 40-х – 50-х гг. он показал [109], что протекание небольшого по величине тока вызывает сдвиг концентрации электролита в электронейтральном растворе вблизи поверхности электрода; при этом происходит изменение толщины диффузной части ДЭС, однако в ней сохраняется больцмановское распределение концентраций противоионов и коионов. Идеи В.Г. Левича получили развитие в работах Б.М. Графова, А.А. Черненко, С.С. Духина, В.Н. Шилова, J. Newman, W. Smyrl, И. Рубинштейна и др. [110–113]. И. Рубинштейн и Л. Штильман [113] впервые получили решение уравнений Нернста-Планка и Пуассона без использования условия локальной электронейтральности. Это решение показало, что наложение достаточно высокого напряжения приводит к росту ОПЗ за счет появления неравновесной зоны, где больцмановское распределение концентраций не выполняется. Данный результат коренным образом отличался от ранее известных, поскольку считалось, что концентрация ионов у ион-селективной поверхности просто устремляется к нулю (как это имеет место при выполнении условия электронейтральности). Размеры расширенной ОПЗ могут достигать нескольких микрон [70], что на два-три порядка больше толщины ДЭС. Концентрация противоионов в ОПЗ изменяется незначительно и имеет

порядок  $c_0(\lambda)$ , где  $c_0$  – концентрация противоионов в объеме раствора, а  $\lambda$  – толщина равновесного ДЭС [70]. Возможность возникновения интенсивной электроконвекции в мембранных системах обусловлена сравнительно большими значениями величины объемного электрического заряда (определяемого концентрацией противоионов) и толщины расширенной ОПЗ [114]. Следует отметить, что заряд расширенной ОПЗ не зависит от заряда ионоселективной поверхности.

### Основные механизмы ЭК

В настоящее время установлено, что развитие ЭК может быть обусловлено разными механизмами в зависимости от приложенного напряжения и других условий (рис. 1.7).

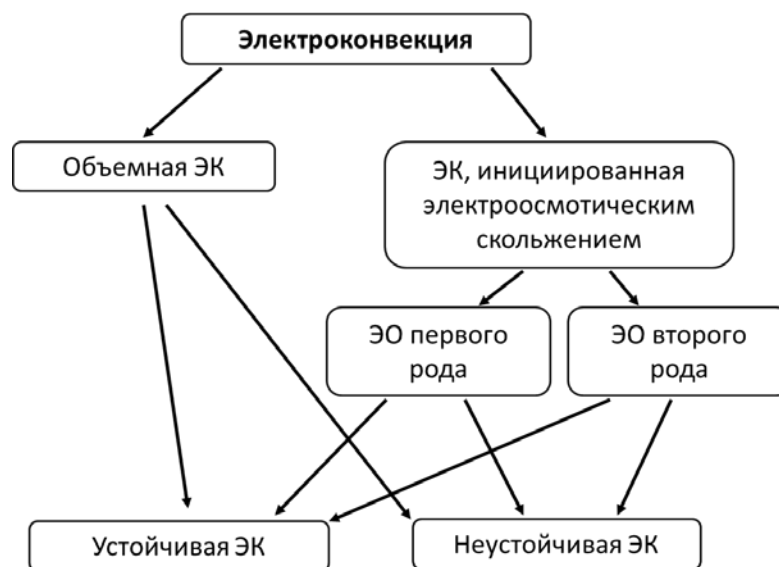


Рисунок 1.7. Классификация механизмов ЭК. Адаптировано из [11]

Теоретически [10,115] можно выделить два основных механизма: (1) объемная ЭК, вызванная действием электрического поля на остаточный пространственный заряд в квазиэлектронейтральном растворе электролита с неравномерным распределением концентрации, и (2) ЭК, обусловленная ЭО скольжением ОПЗ, формирующимся на границе раствора с ионоселективной поверхностью электрода или мембраны. ЭК второго типа можно разделить на

2 рода. При малых токах/напряжениях, когда ДЭС на межфазной границе является (квази)равновесным (то есть структура его диффузной части сохраняет больцмановское распределение ионов, сдвинутое действием внешнего поля), имеет место классический ЭО первого рода (согласно терминологии С.С. Духина и Н.А. Мищук [116]). В отличие от равновесной ЭК [115], в сверхпределных токовых режимах развивается неравновесная ЭК по механизму ЭО второго рода [9]. Особенностью ЭО второго рода является наличие расширенной ОПЗ, толщина которой может на два порядка превышать толщину равновесного ДЭС. В расширенной ОПЗ концентрация противоионов проходит через минимум при приближении к межфазной границе, после чего быстро растет, приближаясь к своему значению в фазе мембраны, близкому к концентрации фиксированных ионогенных групп. Структура ОПЗ вблизи межфазной границы качественно не отличается от структуры равновесного ДЭС.

Различие между вышеописанными механизмами заключается в локализации объемной электрической силы, ответственной за электроконвекцию, а именно: квазиэлектронейтральный ДПС (объемная ЭК), внутренний квазиравновесный ДЭС (равновесная ЭК – ЭО 1-го рода) и расширенная ОПЗ (неравновесная ЭК – ЭО 2-го рода). Хотя все три механизма задействованы в полностью развитой электроконвекции, понимание доминирующего механизма (запускающего и поддерживающего ЭК) имеет решающее значение для будущих стратегий моделирования и контроля ЭК [12].

ЭО как первого, так и второго родов развивается при наличии тангенциальной составляющей электрического поля, действие которого на ОПЗ приводит к ЭО скольжению. Тангенциальное поле может быть обусловлено электрической неоднородностью и/или кривизной поверхности [31, 41, 117], а также неоднородностью распределения концентрационного поля [40]. В случае вынужденного течения раствора в каналах электродиализатора причиной неоднородности концентрационного поля

является обессоливание раствора, возрастающее по мере продвижения раствора по каналу. Это вызывает рост сопротивления раствора по продольной координате и, как следствие, сгущение линий тока в области с наибольшей концентрацией электролита (т. е. у входа в канал) [40, 118].

ЭО первого и второго рода может возникать как в беспороговом режиме, так и с наличием порога. В первом случае устойчивая ЭК возникает вследствие действия стабильной тангенциальной составляющей электрического поля на ОПЗ, основную часть которого составляет квазиравновесный ДЭС. Во втором случае развивается гидродинамически неустойчивая ЭК. Причиной неустойчивости является возникновение положительной обратной связи между флуктуацией локальной тангенциальной силы и скорости ЭО скольжения при достижении некоторого порогового значения скачка потенциала [10, 119]. Тангенциальная сила направлена от обедненной области раствора у поверхности мембраны к обогащенной благодаря вращению вихря, обеспечивающего доставку относительно концентрированного раствора из объема. Рост такой силы приводит к увеличению скорости вращения вихря и концентрации электролита у ион-селективной поверхности.

Э.К. Жолковский и др. [120] показали, что возле идеально селективной гомогенной мембраны ЭК, возникающая по механизму ЭО первого рода, может протекать только в устойчивом режиме. Однако И. Рубинштейн и Б. Зальцман [115] установили, что если мембрана не является идеально селективной, то ЭО первого рода может привести к гидродинамической неустойчивости. Причиной этой неустойчивости является появление тангенциально направленного градиента электрохимического потенциала.

Небольшое количество работ посвящено теоретическим исследованиям объемной ЭК [121, 122]. О возможности развития неустойчивости такого типа в ЭМС шла достаточно долгая дискуссия.

Согласно теории [115], скольжение жидкости в ОПЗ вдоль поверхности мембраны является обязательным условием для возникновения ЭК по электроосмотическому механизму. Однако объемная ЭК может возникать и в

том случае, когда жидкость внутри ОПЗ является неподвижной. Т. е., если раствор в ОПЗ сделать неподвижным, то единственным механизмом, по которому может возникнуть электрокинетическая неустойчивость, является объемная электроконвекция. Этот факт был подтвержден экспериментально в работе И. Рубинштейна и соавт. [123]. Для иммобилизации раствора на поверхность катионообменной мембраны наносился слой поливинилового спирта, химически связанный с ее поверхностью. Такой слой способен лишить раствор свойства конвективной подвижности, причем он не несет фиксированных зарядов, что не препятствует электродиффузионному переносу ионов через них. Для серии мембран, отличающихся толщиной иммобилизирующего слоя, были получены вольтамперные характеристики. Авторы [123] обнаружили, что с ростом толщины слоя сверхпредельный перенос через мембрану уменьшался, а при толщине 1–2 мкм полностью подавлялся. Очевидно, что в данном эксперименте исчезновение электроконвекции связано с иммобилизацией пространственного заряда внутри слоя поливинилового спирта, то есть с подавлением электроосмотического скольжения. Такое наблюдение свидетельствует в пользу электроосмотического механизма сверхпредельного переноса, в противовес механизму объемной электроконвекции [123]. Следует отметить, что по другим оценкам [70], толщина ОПЗ у поверхности мембраны при напряжениях, используемых в эксперименте [123], достигает 1–2 мкм, что хорошо согласуется с толщиной иммобилизованного слоя. В пользу электроосмотического механизма также указывает форма ВАХ и поведение ИОМ в области сверхпредельных (а иногда и допредельных) токов, которое сильно зависит от свойств ее поверхности (чего не должно быть в случае объемной электроконвекции).

Рассмотрим основные механизмы интенсификации массопереноса за счет ЭК:

1. Когда в системе развивается ЭК, у поверхности ИОМ образуется достаточно сложная система парных вихрей, вращающихся в

противоположных направлениях [124], которые согласно терминологии классической гидродинамики называются вихревыми кластерами. Эти кластеры движутся как единое целое под действием вынужденной конвекции вдоль поверхности мембраны и состоят из большого и малого вихрей (рис. 1.8). Скорость вращения большого вихря на достаточно большом удалении от поверхности ИОМ совпадает со скоростью вынужденной конвекции. Малый вихрь вращается в противоположную сторону. Высокая интенсивность перемешивания раствора внутри вихревого кластера обеспечивает в нем постоянную концентрацию ионов. С ростом скорости вынужденной конвекции малый вихрь уменьшается в размерах. Это приводит к тому, что вращение всех вихрей становится сонаправленным [125].

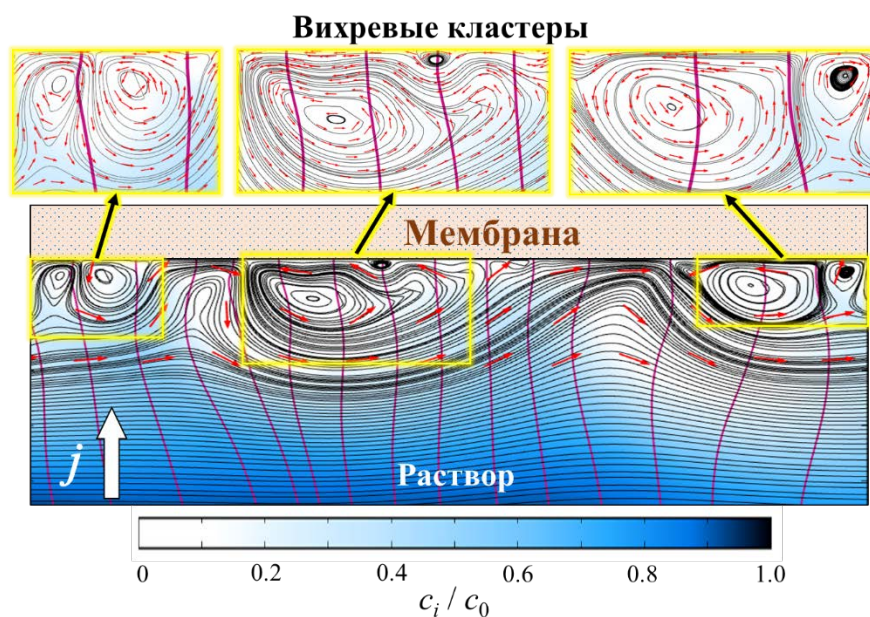


Рисунок 1.8. Концентрационный профиль (значения безразмерной концентрации  $c_i/c_0$  показано на цветовой шкале снизу) и линии течения жидкости (черные линии) и электрического тока (фиолетовые линии), рассчитанные с использованием 2D-базовой модели [40], основанной на системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса. Красные стрелки показывают направление конвективного течения раствора.

2. Система вихревых кластеров представляет собой периодическую структуру (рис. 1.8). Вихревой кластер создает препятствие для вынужденного конвективного течения: линии тока жидкости огибают такой кластер. Переменное приближение и отдаление от поверхности мембраны линий тока жидкости приводит к изменению знака нормальной составляющей вынужденной конвекции по продольной координате. Когда эта составляющая направлена из объема раствора в сторону мембраны, то «свежий» раствор доставляется из объема к ион-селективной поверхности и формируются области со сравнительно высокой концентрацией. Если же нормальная составляющая вынужденной конвекции направлена от мембраны в сторону объема раствора, то обессоленный раствор отводится от поверхности мембраны. Таким образом, электроконвективные вихревые кластеры играют роль, аналогичную элементам турбулизатора потока или рельефа поверхности профилированной мембраны в ЭД аппаратах, способствуя лучшему перемешиванию раствора вблизи поверхности мембраны [11].

#### *Факторы, влияющие на ЭК*

К основным факторам, влияющим на развитие ЭК, можно отнести следующие [11]: природа раствора электролита; свойства поверхности мембраны; условия проведения процесса (например, импульсные токовые режимы).

#### *Влияние природы электролита*

Проблема влияния природы раствора электролита на развитие ЭК рассматривалась в работах [126, 127]. При заданном отношении  $j/j_{\text{lim}}$  скачок потенциала через мембрану изменяется в ряду  $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Данная градация объясняется развитием ЭК, интенсивность которой возрастает с увеличением степени гидратации противоиона (чем больше степень гидратации иона, тем интенсивнее массоперенос за счет ЭК при одном и том же скачке потенциала). В ряду  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  числа гидратации

соответственно равны 5, 8, 10 [127]. Дело в том, что более гидратированные ионы переносят с собой больший объем воды, то есть при переносе противоионов объем увлекаемой жидкости (электроосмотический перенос) растет с увеличением их числа гидратации. Степень гидратации иона также влияет на значение скачка потенциала, при котором происходит переход от устойчивого к неустойчивому режиму ЭК (чем больше степень гидратации иона, тем ниже данный скачок потенциала). Наиболее заметно данный эффект выражается в изменении длины плато предельного тока [127], которое связано с устойчивой ЭК, протекающей по механизму ЭО второго рода. Чем более гидратирован противоион, тем короче это плато, то есть тем легче происходит переход к интенсивной неустойчивой ЭК в мембранной системе.

Н.Д. Письменская и соавт. [126] исследовали динамику развития электроконвекции в растворах солей многоосновных кислот. Они показали, что неравновесная ЭК (электроосмос второго рода) развивается в пороговом режиме в моменты времени, соответствующие скачку потенциала, несколько большему, чем переходное время хронопотенциограмм,  $\tau$ . Интенсивная генерация протонов в мембранных системах, содержащих анионы многоосновных кислот, снижает интенсивность ЭК по сравнению с растворами сильных электролитов. Экспериментальные данные [126] показали, что интенсивность развития ЭК изменяется в ряду  $\text{NaCl} > \text{NaHT} > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{NaH}_2\text{Cit}$ . Толщина вихревой зоны увеличивается с ростом плотности тока и становится сравнимой с толщиной обедненного ДПС при  $j/j_{\text{lim}}$ , равном 2.9 (NaCl), 4.2 (КНТ), 6.3 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) и 7.9 ( $\text{NaH}_2\text{Cit}$ ).

#### *Влияние свойств поверхности ИОМ*

Существенное влияние на параметры электроконвекции оказывают свойства поверхности ИОМ [12,128–131]. Ниже будут рассмотрены основные из этих свойств:

1. Электрическая неоднородность поверхности ИОМ. Такой тип неоднородности приводит к сгущению линий тока в растворе вблизи



проводящих участков поверхности (Рисунок 1.9). Данное явление носит название «эффекта воронки» [132].

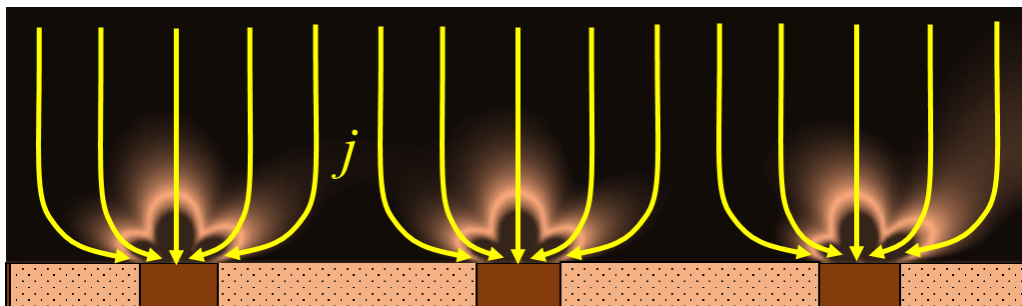


Рисунок 1.9. Схема распределения линий тока (желтые стрелки) и концентраций (показаны цветом) около ИОМ с электрически неоднородной поверхностью

Наличие данного эффекта у проводящих областей электрически неоднородной мембраны приводит к уменьшению предельной плотности тока,  $j_{lim}$ , и переходного времени,  $\tau$ , за счет локального снижения концентрации [41,132]. Однако отличие от мембран с гомогенной поверхностью, сгущение линий тока обуславливает появление тангенциальной составляющей электрического поля, что способствует развитию ЭК в системе [11]. В случае, когда доля непроводящей поверхности мембраны составляет 10-20%, вклад ЭК позволяет до полутора раз увеличить сверхпредельную плотность тока по сравнению с гомогенной мембраной [117].

Математическое описание влияния электрической неоднородности поверхности ИОМ на КП в системах с плоско-параллельными мембранами было представлено в работах И. Рубинштейна [132], С.А. Мареева и соавт. [133]. G. Valtrunas и соавт. исследовали системы с ВДЭ [134].

И. Рубинштейн разработал двумерную стационарную математическую модель, основанную на системе уравнений Нернста-Планка (1.2) и Навье-Стокса (1.7) [132]. В системе предполагается выполнение условия локальной электронейтральности (1.6) в обедненном растворе вплоть до границы мембрана / обедненный диффузионный слой. Расчет электроконвективного течения в двумерном диффузионном слое, примыкающем к электрически

неоднородной поверхности мембраны, выполнялся методом интегралов. Для упрощения расчета уравнения (1.2), (1.7) и (1.6) были переведены в безразмерный вид. Решение данной задачи методом интегрирования впервые продемонстрировало факт существования электроконвекции в «локально электронейтральном» растворе и ее преобладание в области сверхпредельных токов [132]. Асимптотическое такой задачи позволило вывести уравнение безразмерной предельной плотности тока,  $I_{\text{lim}}^0$ , в случае ИОМ с электрически неоднородной поверхностью [132]:

$$I_{\text{lim}}^0 = \frac{1}{\tilde{\delta} / 2 - (1/\pi)(\ln(\tilde{h}\pi) - 1)}, \quad (1.53)$$

где  $\tilde{\delta} = \delta / l_{sp}$  – безразмерная полутолщина диффузионного слоя;  $\delta$  – размерная толщина ДПС;  $l_{sp}$  – пространственный полупериод, представляющий собой полусумму длин проводящего и непроводящего участков;  $\tilde{h} = h / l_{sp}$  – безразмерная полуширина проводящего участка поверхности ИОМ;  $h$  – размерная полуширина проводящего участка поверхности ИОМ.

G. Valtrunas и соавт. [134] решили задачу зависимости предельной плотности тока от доли непроводящей поверхности,  $\varepsilon_{nc}$ , и радиуса проводящих участков,  $R_c$ , электрода для системы с ВДЭ. Данное решение основано на преобразовании уравнения R. Landsberg и соавт. [135], описывающего взаимосвязь предельной плотности тока,  $j_{\text{lim}}$ , и толщины диффузионного слоя,  $\delta$ , для ВДЭ с частично изолированной поверхностью:

$$\frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{\delta}{n_e F D c_0} + \frac{|\sum A_n|}{n_e F D c_0}, \quad (1.54)$$

где  $n_e$  – число переносимых электронов;  $D$  – коэффициент диффузии электролита;  $c_0$  – концентрация электролита в объеме раствора,  $A_n$  – дополнительное среднее расстояние, которое должны преодолеть диффундирующие частицы на пути к проводящим (активным) участкам поверхности электрода из-за ее частичной изоляции. Недостатком теории,

разработанной R. Landsberg и соавт. [135] является то, что при выводе уравнения (1.54) не учитывался радиальный поток раствора, параллельный поверхности электрода. Более того, метод расчета параметра  $A_n$  основан на приближенном решении дифференциальных уравнений в цилиндрических координатах. Для решения этой проблемы G. Valtrunas и соавт. [134] использовали теорию H. Matsuda и соавт. [136], согласно которой диффузия к поверхности частично изолированного электрода может быть описана теми же уравнениями, что и в случае замедленной гомогенной химической реакции первого порядка, предшествующей переносу заряда:

$$K = \frac{\varepsilon_{nc}}{1 - \varepsilon_{nc}}, \quad k = \frac{2D}{R^2 \varepsilon_{nc} \ln\left(1 + \gamma_O / \sqrt{1 - \varepsilon_{nc}}\right)}, \quad (1.55)$$

где  $K$  – константа равновесия химической реакции;  $k_f$  – константа скорости прямой реакции,  $\gamma_O$  – поток окисленной формы от неактивных к активным участкам электрода (принимается равным 0.27). Преобразования с использованием теорий [135] и [136] позволили авторам [134] получить достаточно простое аналитическое выражение для предельной плотности тока для ВДЭ с электрически неоднородной поверхностью:

$$\frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{\delta}{nFDc_0} + \frac{\varepsilon_{nc} R}{nFDc_0} \sqrt{\frac{\ln\left(1 + 0.27 / \sqrt{1 - \varepsilon_{nc}}\right)}{2(1 - \varepsilon_{nc})}}. \quad (1.56)$$

Уравнение (1.56) было адаптировано для систем с ВМД [137]:

$$\frac{1}{j_{\text{lim}}} = \frac{\delta(T_1 - t_1)}{z_1 F D c_0} + \frac{\varepsilon_{nc} R}{z_1 F D c_0} \sqrt{\frac{\ln\left(1 + 0.27 / \sqrt{1 - \varepsilon_{nc}}\right)}{2(1 - \varepsilon_{nc})}}, \quad (1.57)$$

где нижний индекс 1 соответствует противоиону.

С.А. Мареев и соавт. [133] разработали трехмерную модель (с цилиндрической симметрией) нестационарного переноса ионов через поверхность, состоящую из проводящих и непроводящих областей. Основным преимуществом данной модели является то, что в дополнение к уравнению Нернста-Планка и условию электронейтральности добавляется уравнение функции электрического тока:

$$\frac{1}{x} \frac{\partial \eta_e}{\partial y} = -j_x, \quad \frac{1}{x} \frac{\partial \eta_e}{\partial x} = j_y, \quad (1.58)$$

где  $\eta_e$  – функция электрического тока. Уравнение (1.58) позволяет задать интегральное граничное условие для электрического тока на неоднородной поверхности без каких-либо ограничений на локальное распределение плотности тока. Такой подход позволил получить хорошее согласие переходного времени экспериментальных и теоретических хронопотенциограмм. Помимо этого, С.А. Мареев и соавт. [133] показали условия применимости уравнений Санда (уравнение 1.59) [138] и Чоя и Муна (уравнение 1.60) [139] для случая с электрически неоднородной поверхностью ИОМ.

$$\tau_{Sand} = \left( \frac{\pi D}{4} \right) \left( \frac{c_1^0 z_1 F}{T_1 - t_1} \right) \frac{1}{j_{av}^2}, \quad (1.59)$$

$$\tau_{Choi-Moon} = \left( \frac{\pi D}{4} \right) \left( \frac{c_1^0 z_1 F}{T_1 - t_1} \right) \frac{\varepsilon_c^2}{j_{av}^2}, \quad (1.60)$$

где  $\tau$  – переходное время ХП;  $j_{av}$  – средняя плотность тока;  $\varepsilon_c$  – доля проводящей поверхности ИОМ. Уравнение Санда (1.59) корректно описывает переходное время экспериментальных ХП в том случае, если время тангенциальной доставки ионов намного меньше, чем время нормальной доставки. В этом случае можно пренебречь удлинением линий тока за счет их искривления (Рисунок 1.9), вызванного неоднородностью поверхности ИОМ. Уравнение Чоя и Муна применимо в случае, когда вклад тангенциального потока ионов пренебрежимо мал и линии тока направлены по нормали к поверхности проводящих участков. Также стоит заметить, что в обоих случаях отношение  $j_{av} / j_{lim}$  должно быть достаточно высоким [133].

2. Гидрофильность поверхности ИОМ. «Прилипание» молекул воды к гидрофильной поверхности мембраны снижает продольную составляющую скорости движения жидкости, что препятствует развитию электроконвективных вихрей. Увеличение степени гидрофобности поверхности приводит к эффекту «проскальзывания» раствора вдоль нее

(Рисунок 1.10), что в свою очередь интенсифицирует ЭК. Добиться этого эффекта можно нанесением на поверхность ИОМ пленок ионообменного материала на основе гидрофобной матрицы [140]. Усилить «проскальзывание» можно добавлением в наносимую пленку углеродных нанотрубок [141], а также путем «точечного» осаждения незаряженного инертного гидрофобного материала [142].



Рисунок 1.10. Схема распределения электроконвективных потоков (направление показано стрелками) вблизи поверхности ИОМ при наличии участков с разной степенью гидрофобности: темно-синие заштрихованные участки – гидрофильные зоны; светло-синие – гидрофобные

3. Геометрическая неоднородность поверхности. Волнистость поверхности ИОМ или ее профилированный рельеф способствует интенсификации электроконвекции (Рисунок 1.11) [10, 12, 128].

Известные в литературе оценки [10] показывают, что искривление поверхности на 10% приводит к примерно 30%-ному росту массопереноса. При этом пороговое значение скачка потенциала, соответствующее началу неустойчивой ЭК, уменьшается. На вольтамперной характеристике это должно проявляться в уменьшении длины (наклонного) плато предельного тока. Это плато соответствует плотности тока, равной или немного превышающей предельное значение, когда ЭК протекает в устойчивом режиме и не дает значительного вклада в массоперенос. Плато заканчивается резким подъемом плотности тока, что объясняется переходом от устойчивого режима ЭК к неустойчивому режиму, при котором появляются сравнительно

крупные ЭК вихри. Такие вихри эффективно перемешивают раствор, они могут увлекаться вынужденным течением и изменять свой размер, что и вызывает колебания тока/потенциала.

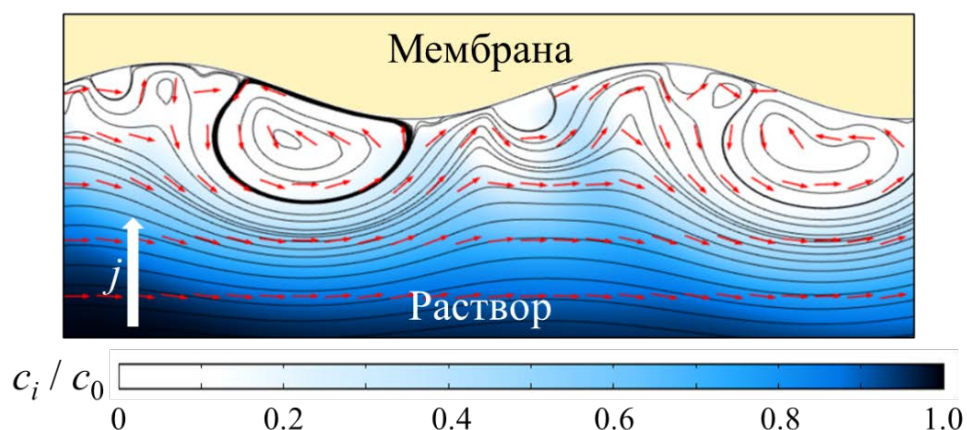


Рисунок 1.11. Распределение концентраций (значения безразмерной концентрации показано на цветовой шкале снизу) и линии тока жидкости (черные линии) вблизи волнистой поверхности ИОМ, рассчитанные с использованием 2D базовой модели [40]. Красные стрелки показывают направление конвективного течения раствора.

4. Заряд поверхности ИОМ. Увеличение заряда поверхности ИОМ с одной стороны приводит к росту ее гидрофильности, с другой вызывает увеличение классического ЭО первого рода [143]. Данный факт в определенной степени противоречит п. 2 данного подраздела о положительном эффекте увеличения гидрофобности поверхности. Решение этого противоречия было найдено в работе [143]. С использованием хронопотенциометрии и вольтамперометрии авторы [143] установили, что при малых скачках потенциала и плотностях тока до  $0.8 j_{lim}$  интенсивность ЭК возрастает с увеличением заряда поверхности. При сравнительно высоких скачках потенциала и плотностях тока превышающих  $j_{lim}$  ЭК интенсивнее развивается возле мембран с более гидрофобной поверхностью. Это объясняется разницей в механизме ЭК при малых и больших скачках потенциала/плотности тока. В первом случае основным механизмом является ЭО первого рода, когда под действием внешней силы перемещается

квазиравновесный ДЭС, заряд которого определяется зарядом поверхности. Во втором случае при переходе к ЭО второго рода основную роль играет расширенная ОПЗ, заряд которой не зависит от заряда поверхности.

### *Влияние импульсного токового режима на ЭК*

Применение импульсных токовых режимов в процессах электродиализа началось сравнительно недавно и изучается по сей день [104, 144–147]. Суть данного режима заключается в использовании импульсов тока или напряжения, чередующихся с паузами [18, 104, 144]. Это позволяет снижать эффект КП во время пауз тока (напряжения) [18, 144, 148]. Использование импульсных токовых режимов приводит к уменьшению энергозатрат [18, 148, 149], фаулинга поверхности ИОМ [150, 151] и скорости генерации  $H^+/OH^-$  ионов на границе мембрана/обедненный ДПС [18, 147, 152]. Также, большой интерес представляет использование импульсных токовых режимов для интенсификации электроконвекции [42, 153, 154]. При сверхпредельных токах во время паузы неравномерное распределение концентрации не исчезает полностью [42]. Эта неравномерность играет ту же роль, что и электрическая неоднородность поверхности мембраны, способствуя образованию новых электроконвективных вихрей. Результаты расчета [42] показали, что причиной длительного существования вихрей после выключения тока (напряжения) является неравномерное распределение объемной электрической силы у поверхности мембраны. В экспериментальной работе [154] было обнаружено, что при относительно низких частотах импульсного электрического поля вихри успевают затухать в момент паузы. Однако неоднородность концентрационного поля сохраняется и не успевает полностью исчезнуть в условиях ламинарного потока раствора электролита. Это стимулирует быстрое развитие электроконвекции при повторном включении тока. В случае относительно высоких частот импульсов, электроконвективные вихри полностью не затухают во время паузы, а лишь немного уменьшаются в размере. N. Lemaу и соавт. [153] предполагают, что применение

высокочастотного импульсного электрического поля (накладываются импульсы постоянного тока) способствует развитию ЭК в мембранной системе даже в случае, когда процесс проводится при допредельных токовых режимах. По мнению авторов, причиной служит кратковременный сильный скачок напряжения после каждой паузы (такой скачок потенциала был определен экспериментально) [153]. Высокое напряжение, приложенное в начале импульса, превышает определенный порог и вызывает образование электроконвективных вихрей. Высокие частоты импульсов повышают частоту возникновения этих скачков напряжения и, как следствие, поддерживают ЭК в системе.

## **1.5 Особенности концентрационной поляризации в процессах обессоливания, концентрирования и разделения**

### **1.5.1 Обессоливание**

В разделе (1.1) было отмечено, что КП является неотъемлемой частью любого электродиализного процесса.

В случае ЭД обессоливания, основные негативные проявления КП имеют место в камере обессоливания. В этой камере КП приводит к уменьшению концентрации ионов у поверхности мембраны, что вызывает рост сопротивления системы и, соответственно, увеличение скачка электрического потенциала [4, 31]. Сопротивление особенно быстро растет, когда концентрация ионов у поверхности мембраны приближается к нулю. Согласно классической теории [155], основанной на предположении о локальной электронейтральности, при стремлении  $j$  к своему предельному значению,  $j_{lim}$ , скачок потенциала на мембране, окруженной двумя ДПС, стремится к бесконечности. Однако в реальных мембранных системах предельная плотность тока может быть превышена в несколько раз [31, 59, 156]. Появление сверхпредельной плотности тока обусловлено эффектами,



сопряженными с КП (электроконвекция, гравитационная конвекция, генерация  $H^+$  /  $OH^-$  ионов) [8, 11, 12, 64], описание механизма которых приведено выше (Раздел 1.4). Генерация  $H^+$  /  $OH^-$  ионов, как правило, является нежелательным эффектом, вызывающим изменения рН в камерах ЭД ячейки [15, 19, 69], осадкообразование на поверхности мембраны [29, 150] и снижение выхода по току [65, 156]. В то же время индуцированная током конвекция способствует интенсификации массопереноса [11, 12, 72].

Еще одним эффектом, возникающим вследствие КП, является адсорбция ионов на поверхности мембраны [157]. В работе [157] было показано, что благодаря высокому сродству ионов  $Ca^{2+}$  к сульфонатным группам, эти ионы могут адсорбироваться на поверхности сульфокислотных КОМ, таких как МК-40 и СМХ. Адсорбция на внутренних стенках пор является обратимой и повторное уравнивание исследуемой КОМ с раствором NaCl позволяет восстановить свойства, контролируемые объемом мембраны (проводимость, селективность, диффузионная проницаемость). Однако вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы и интенсивность электроконвекции, определяемые свойствами поверхности мембран, практически необратимо изменяются после проработки КОМ в растворе  $CaCl_2$  при сверхпредельных токовых режимах [157]. Регенерация мембраны в растворе NaCl/HCl приводит лишь к небольшому улучшению свойств мембраны. Длина плато предельного тока на ВАХ и разность потенциалов при заданной плотности тока увеличиваются с ростом продолжительности контакта мембраны с раствором  $CaCl_2$ .

Таким образом, КП в процессе ЭД обессоливания приводит к ряду эффектов (предельная плотность тока, рост сопротивления системы, сопряженные эффекты и др.), которые в большинстве случаев негативно влияют на характеристики данного процесса.

Многолетнее изучение механизмов КП в ЭД системах [4, 38, 104] позволило разработать эффективные меры по снижению негативного влияния этого явления. В литературе описаны способы, связанные с интенсификацией

отвода обессоленного раствора от поверхности мембраны в объем исходного раствора. Как правило, это достигается увеличением скорости вынужденного течения раствора в камере обессоливания [158], а также использованием проводящих или непроводящих спейсеров [159, 160], способствующих турбулизации потока раствора вблизи поверхности мембран. В случае электродиализа растворов с низкими концентрациями солей, процесс можно проводить в сверхпределных токовых режимах. При этом электроконвективные вихри, возникающие под действием электрического поля на объемный заряд, обеспечивают доставку свежего раствора к обедненной ионами границе [11, 12]. Это способствует снижению КП в системе. Другим методом борьбы с КП является применение импульсных токовых режимов, где паузы между импульсами электрического тока или напряжения способствуют релаксации концентрационного профиля, а оптимизированные отношения длительности импульса и паузы позволяют добиться высокой эффективности процесса ЭД при относительно низких энергозатратах [18, 104, 144, 148, 149].

### **1.5.2 Концентрирование**

КП при электродиализе приводит к накоплению ионов у поверхности мембраны, обращенной в камеру концентрирования [4]. Когда произведение концентраций ионов соли превышает константу растворимости, происходит осаждение этой соли. Если при обессоливании растворов этот эффект обычно не проявляется, то при концентрировании он часто играет основную роль среди других нежелательных эффектов, снижающих эффективность ЭД процесса. Обычно на осаждение в растворах влияют два основных фактора: концентрация ионов и температура раствора [161]. Основные ионы, образующие отложения на поверхности мембраны при ЭД обработке их растворов, включают магний, кальций, барий, бикарбонаты и сульфаты [30, 157].

В камерах концентрирования электродиализатора могут также наблюдаться процессы биологического загрязнения мембран (т. н. биофаулинг [29, 150]). Длительная эксплуатация мембраны АМХ-Sb при ЭД обработке вина приводит к развитию биофаулинга, который усиливает генерацию  $H^+$  /  $OH^-$  ионов за счет образования биполярной структуры на поверхности АМХ-Sb (подробно данное исследование описано в Разделе 4.6) [162].

Для достижения наибольшей степени электродиализного концентрирования применяется гидравлически замкнутый режим работы аппарата. В режиме концентрирования у стандартных электродиализаторов имеется жидкостная связь между разными камерами концентрирования через внутренние коллекторы. Данная связь приводит к утечке электрического тока через распределительную систему (гидравлические коллекторы). Токи утечки могут вызывать негативные явления, снижающие не только эффективность процесса, но и работоспособность аппарата в целом. Сюда можно отнести снижение выхода по току и прожигание мембран вблизи гидравлических коллекторов [163].

Для решения вышеописанных проблем используются аппараты особой конструкции – электродиализаторы-концентраторы с непроточными камерами концентрирования [163, 164]. Схема элементарной ячейки такого аппарата представлена на рисунке 1.12.

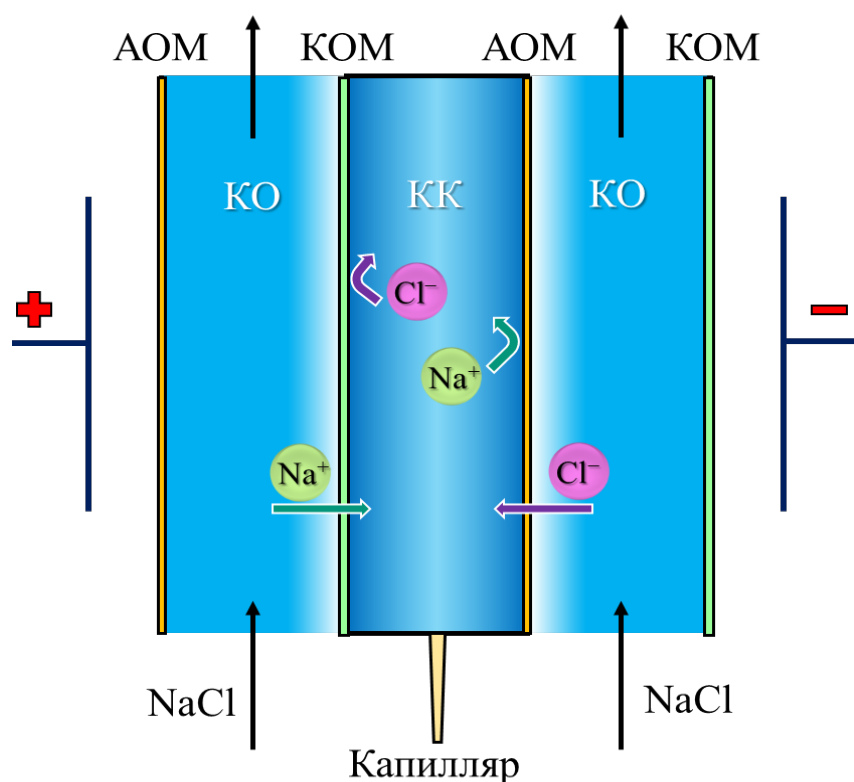


Рисунок 1.12. Схема элементарной ячейки электродиализатора-концентратора, включающей камеры обессоливания (КО) и непроточные камеры концентрирования (КК)

В таком аппарате отсутствует жидкостная связь между камерами концентрирования. Их заполнение происходит за счет электромиграционного переноса ионов соли и электроосмотического переноса воды. Удаление концентрата из камер производится через капилляры.

При традиционном электродиализном обессолировании перенос воды через мембраны является далеко не самым важным процессом и редко принимается во внимание. В электродиализаторе-концентраторе перенос воды из камер обессоливания в непроточные камеры концентрирования определяет максимально достижимую концентрацию рассола. Повысить концентрацию рассола можно увеличив электромиграционные потоки ионов электролита и/или уменьшив величину электроосмотического переноса растворителя [164]. Для снижения осмотического эффекта необходимо использовать мембраны с пониженной осмотической проницаемостью. Некоторые

исследования в этой области показали высокую эффективность полианилина как модификатора ИОМ, снижающего осмотический поток воды [165].

С.С. Мельников и соавт. [164] исследовали двухстадийную схему получения концентрированного раствора кислоты, включающей электродиализ с БПМ, а также электродиализное концентрирование. Авторы [164] установили, что такая комбинация методов позволяет достичь высоких концентраций электролита при энергозатратах, сравнимых с одностадийной схемой.

### 1.5.3 Конкурентный перенос

Когда в ЭМС присутствует 2 и более сортов противоионов, противоионы разных сортов конкурируют друг с другом и переносятся через мембрану с разной скоростью.

Способность мембраны избирательно пропускать через себя ионы определенного сорта называют селективной проницаемостью [1]. Селективность по отношению к определенному сорту противоионов при конкурентном переносе называют специфической [77]. Стандартные ИОМ более селективны к многозарядным противоионам [45, 166, 167]. Это обусловлено тем, что ионы с большей валентностью вступают в более сильное электростатическое взаимодействие с фиксированными группами мембраны по сравнению с одновалентными ионами [45]. Количественно способность мембраны селективно переносить одни противоионы (ионы 1) по сравнению с другими (ионы 2), характеризуется коэффициентом избирательной (или селективной) проницаемости,  $P_{1/2}$ .  $P_{1/2}$  можно определить через отношение потоков  $J_i$ , парциальных плотностей тока  $j_i$  или отношение эффективных чисел переноса  $T_i$  [1,168]:

$$P_{1/2} = \frac{J_1 c_2^0}{J_2 c_1^0} = \frac{j_1 C_2^0}{j_2 C_1^0} = \frac{T_1 C_2^0}{T_2 C_1^0}, \quad (1.61)$$

где  $c_i^0$  и  $C_i^0 = |z_i| c_i^0$  – соответственно молярная и эквивалентная концентрации иона  $i$  в объеме раствора. Электромиграционное число переноса (обычно называемое просто «число переноса») ионов  $i$  показывает, какую долю тока переносят эти ионы в условиях, когда в рассматриваемой среде отсутствует диффузия и конвективный перенос. Эффективное число переноса определяется как доля тока, переносимого ионами  $i$  в произвольных условиях, ограничения на отсутствие диффузии и конвекции не устанавливаются ( $T_i = j_i / j$ ).

Результаты математического моделирования, описанные в [1], показывают, что концентрация избирательно переносимых противоионов (1) в однослойной мембране возрастает по координате (по мере удаления от границы с обедненным раствором). Концентрация задерживаемых противоионов (2) при этом уменьшается. Таким образом, диффузионная составляющая потока ионов 1, избирательно проникающих через мембрану, направлена в сторону, противоположную электромиграции, и тормозит их результирующий перенос, тогда как диффузия ионов 2 сонаправлена с электромиграцией.

В работах [169, 170] показано, что при малых плотностях тока потоки ионов определяются только свойствами самой мембраны. Для однослойной мембраны справедлива приближенная формула [1,170]:

$$P_{1/2}^0 \Big|_{j \rightarrow 0} = \frac{z_1 \bar{D}_1 \bar{c}_1 c_2^0}{z_2 \bar{D}_2 \bar{c}_1 c_1^0} = \frac{\bar{t}_1^0 z_2 c_2^0}{\bar{t}_2^0 z_1 c_1^0}, \quad (1.62)$$

где  $\bar{D}_i$ ,  $\bar{c}_i$  и  $\bar{t}_i$  – коэффициент диффузии, концентрация и электромиграционное число переноса иона  $i$  в мембране.

С ростом тока градиенты концентрации противоионов в мембране увеличиваются, поэтому эффективные числа переноса избирательно переносимых противоионов (1) уменьшаются, а задерживаемых (2) растут. Иными словами, селективность мембраны в отношении переноса конкурирующих противоионов снижается с ростом тока. При достижении

предельной плотности тока, как следует из уравнения (1.22), величина  $P_{1/2}$  не зависит от свойств мембраны, а определяется только коэффициентами диффузии конкурирующих ионов в обессоливаемом растворе [1,170]:

$$P_{1/2}^{\text{lim}} = \frac{D_1(1 - z_1 / z_A)}{D_2(1 - z_2 / z_A)}, \quad (1.63)$$

Данная закономерность накладывает серьезные ограничения на возможность электродиализного разделения противоионов. Практическая реализация такого процесса требует создания условий, обеспечивающих увеличение предельного тока, т. к. от его величин зависят не только абсолютные потоки противоионов, но и эффективность их разделения.

С практической точки зрения наибольший интерес вызывает разделение одно- и многозарядных противоионов [166, 167]. Например, при переработке грунтовых вод для орошения из них удаляют однозарядные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , что позволяет избежать засоления почвы. В то же время удаление многозарядных катионов жесткости и сульфат-анионов нежелательно, поскольку они необходимы для оптимального роста растений [171]. Другим примером является молочная промышленность, где из молочной сыворотки удаляют  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  [104], а кальций и органические ионы остаются, поскольку являются ценными компонентами для питания.

Эти и многие другие примеры [87, 172, 173] подтверждают необходимость селективного электродиализного разделения одно- и многозарядных ионов. Растущий спрос на такие процессы послужил причиной создания нового вида электродиализа – селективного диализа, суть которого заключается в использовании специальной конфигурации пакета ионообменных мембран (ИОМ), селективных для однозарядных ионов [174].

Наиболее изученным подходом к повышению специфической селективности мембраны на сегодняшний день является модификация поверхности ИОМ [175]. Общий принцип такой модификации состоит в формировании тонкого активного поверхностного слоя, служащего барьером для переноса ионов, являющихся противоионами, для мембраны подложки

[176]. Этот барьер создает лишь незначительное сопротивление для однозарядных ионов, но является серьезным препятствием для многозарядных. В целом можно выделить четыре типа такой модификации (Рисунок 1.13).

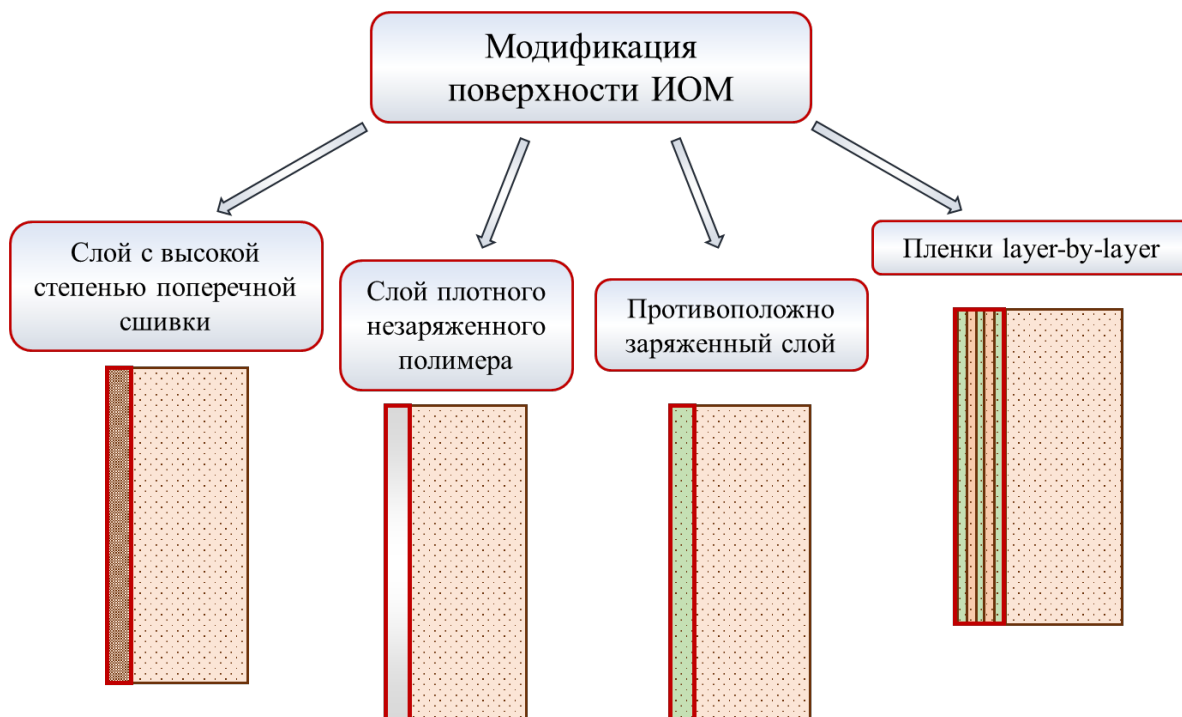


Рисунок 1.13. Схема способов модификации ионообменных мембран.

Адаптировано из [166]

На рис. 1.13 показана модификация только одной поверхности, однако, в зависимости от конкретного применения, могут быть модифицированы обе. При ЭД наблюдается асимметрия переноса ионов: параметры массопереноса зависят от ориентации модифицирующего слоя в электрическом поле [168, 177, 178]. Для достижения высокой специфической селективности данный слой должен располагаться со стороны камеры обессоливания [168].

Механизм повышения специфической селективности за счет слоя с высокой степенью сшивки заключается в стерическом просеивании ионов, обладающих разным гидратированным радиусом. Первые применения такого типа модификации были направлены на повышение селективности к ионам  $\text{Na}^+$  для производства поваренной соли из морской воды методом ЭД. В таких системах использовались КОМ, поликонденсированные из фенола, м-



фенолсульфоната и формальдегида, которые имели поверхностный слой с высокой степенью сшивки [168]. Просеивание более мелких ионов  $\text{Na}^+$  происходило из-за уменьшения коэффициента диффузии и константы равновесия ионного обмена между ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  с увеличением содержания сшивающего агента.

Подобно слою с высокой степенью сшивки, плотный и нейтральный слой полимера, нанесенный на поверхность ИОМ, также может изменять селективность в отношении ионов определенного сорта. В качестве такого полимера может быть использован полипиррол, который обладает плотной и жесткой структурой и может нести положительно заряженные фиксированные группы [179]. Из-за своей высокой гидрофобности слой полипиррола, распределенный по поверхности мембраны, эффективно увеличивает специфическую селективность по отношению к одновалентным ионам [180]. Еще одним примером полимера для такой модификации является полиэтиленимин. В нейтральных солевых растворах слой полиэтиленимина значительно снижает дзета-потенциал поверхности АОМ, что позволяет его рассматривать как нейтральный поверхностный слой [181]. Несмотря на то, что он является более гидрофильным, по сравнению с поверхностью АОМ, такая модификация позволяет добиться сравнительно высокой селективности по одновалентным ионам [181]. Однако долговременная стабильность этих слоев является достаточно низкой, несмотря на наличие химической связи между нейтральным модифицирующим слоем и исходным материалом мембраны [166].

Другим способом модификации поверхности ИОМ является нанесение тонкого слоя, имеющего фиксированные ионогенные группы, заряд которых противоположен заряду мембраны-подложки. На сегодняшний день такой метод модификации является одним из наиболее часто применяемых для повышения специфической селективности ИОМ к однозарядным ионам [166, 182, 183]. Основой механизма такой селективности является эффект электростатического выталкивания коионов (эффект исключения Доннана

[45]), создаваемый противоположно заряженным слоем. Этот эффект оказывает более существенное влияние на перенос многозарядных ионов и менее существенное на однозарядные.

Развитием описанного выше метода является модификация ИОМ путем нанесения нескольких поверхностных слоев (метод *layer-by-layer* (LbL)) [184–187] с чередованием знаков заряда фиксированных ионов. Главным преимуществом такого метода является высокая селективность, которая достигается за счет последовательно повторяющегося эффекта доннановского исключения в каждой из пленок LbL. Этот экспериментальный факт был подтвержден результатами прямого численного моделирования на основе математической модели « $E_nPE_n$ », разработанной R. Femmer и соавт. [185]. S. Abdu и соавт. [184] экспериментально показали, что коэффициент избирательной проницаемости ИОМ растет по мере увеличения числа модифицирующих слоев,  $n$ , однако при  $n > 10$  увеличения  $P_{1/2}$  уже не наблюдается.

Следует заметить, что, как правило, рост селективной проницаемости мембран приводит к уменьшению потока предпочтительно переносимого иона и наоборот. Такое соотношение называют компромиссом (*trade-off*) между селективностью и проницаемостью мембран [167, 188].

## **Заключение к главе 1**

Обзор литературы показывает, что явление концентрационной поляризации, неизбежно сопутствующее любому электромембранному процессу переработки растворов, привлекает большое внимание исследователей. В обзоре представлены экспериментальные подходы и основные теоретические результаты, позволяющие количественно описать проявления КП в электромембранных системах: уравнения Левека и Левича для расчета толщины диффузионного слоя в проточных ЭД ячейках и в ЭМС с вращающимся мембранным диском. Описаны современные представления о механизмах сопряженных эффектов КП, таких как гравитационная конвекция,

ЭК и генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Отражены актуальные публикации об особенностях КП в электромембранных процессах обессоливания, разделения и концентрирования.

Анализ последних публикаций позволяет установить, что многие авторы предпринимают попытки управления КП и сопряженными эффектами через модификацию мембран. Имеются подходы, направленные на усиление ЭК и на снижение скорости генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Однако такие попытки разрознены, общей концепции совершенствования ИОМ в данном направлении не существует; неясно, имеется ли взаимное влияние сопряженных эффектов друг на друга и каким образом оно может проявляться. Развитие исследований в данном направлении тормозится их трудоемкостью, сложностью использования проточных лабораторных ЭД ячеек и трудностями в интерпретации полученных результатов. Последнее, в частности, связано с неопределенностью значения толщины диффузионного слоя в традиционно используемых ЭД ячейках.

Таким образом, актуальными представляются задачи разработки удобного в применении метода вращающегося мембранного диска и на его основе построения оптимизированной системы характеристики мембран и мембранных систем для нахождения набора параметров, определяющих закономерности КП ИОМ. Важным является проведение последовательных исследований ИОМ и их модификаций в воспроизводимых условиях с контролируемой толщиной диффузионного слоя у поверхности ВМД с использованием современных электрохимических методов (вольтамперометрии, хронопотенциометрии, электрохимической импедансной спектроскопии) и других методов. Необходимо выяснить, каким образом сопряженные эффекты (ЭК и генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ ) влияют друг на друга, и как можно управлять этими эффектами через модификацию ИОМ. Проведение такого рода исследований представляется необходимым для дальнейшего совершенствования ИОМ и основанных на них электрохимических процессов обессоливания и концентрирования растворов, а также разделения ионов.

## **2 Система характеристики мембранных систем для установления закономерностей концентрационной поляризации ИОМ**

### **2.1 Система характеристики ионообменных мембран и мембранных каналов**

Структура и химическая природа мембран определяют их функциональные свойства и область применения. Создание ИОМ высокой эффективности для решения конкретных прикладных задач связано с необходимостью проведения фундаментальных исследований их структуры и функциональных свойств. Как показал обзор литературы (Глава 1), КП играет очень важную роль; во многих случаях это явление является решающим в определении результирующих свойств мембранной системы (такой как парная камера ЭД аппарата), предназначенной для осуществления процессов обессоливания, концентрирования или разделения. Например, КП, развивающаяся в обедненном диффузионном слое, полностью подавляет селективную проницаемость мембраны в отношении ионов определенного сорта.

Поведение ИОМ характеризуется достаточно большим числом параметров, и необходимо понимать, каким образом те или иные параметры влияют на это поведение. В частности, важной проблемой является выбор необходимых и достаточных параметров мембран, определяющих закономерности их КП. Знание таких параметров и понимание их роли в формировании концентрационных профилей в диффузионных слоях и в самой мембране позволили бы предсказать сценарии развития эффектов, индуцированных протеканием тока, и оптимизировать как структуру самой мембраны, так и электрический режим ее использования при решении тех или иных практических задач. Одной из задач данной работы является разработка системы характеристики ионообменных мембран и мембранных каналов, которая включает в себя как набор необходимых и достаточных параметров,

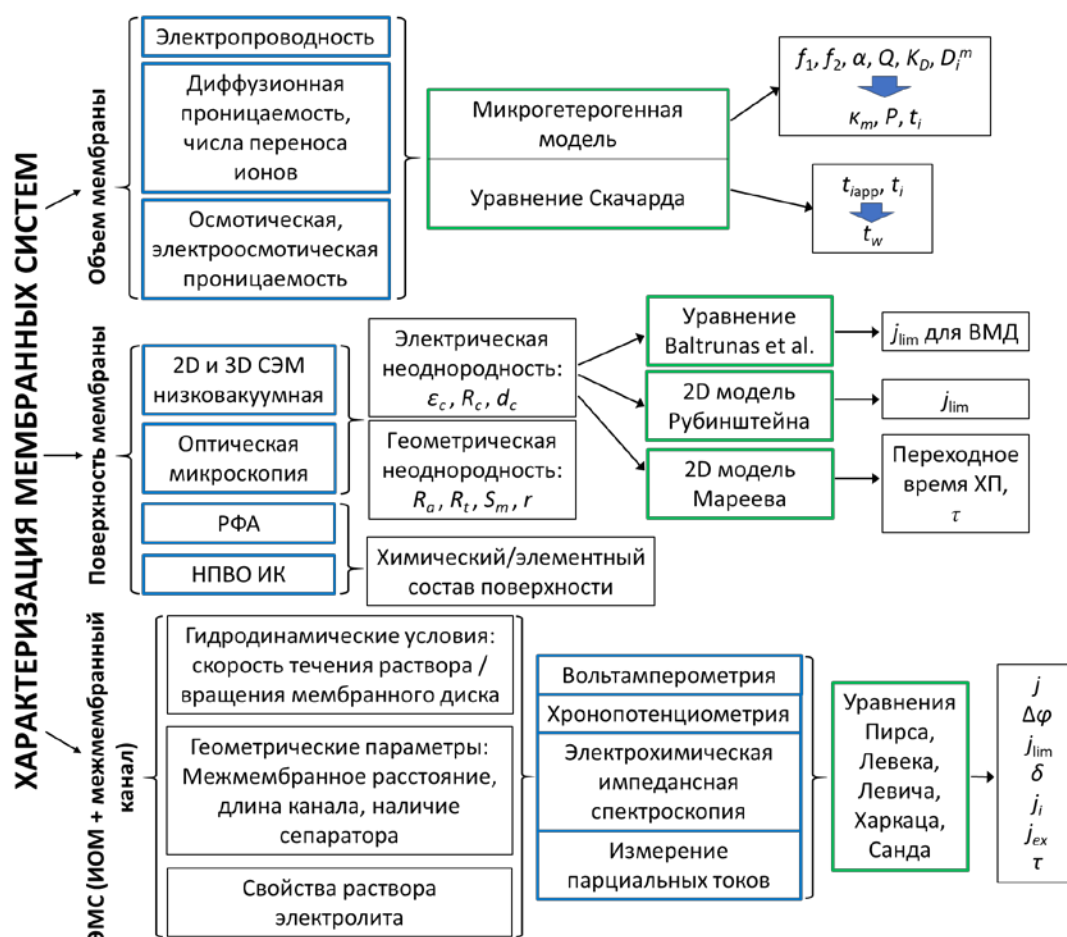
определяющих закономерности КП, так и набор методов для определения данных параметров.

Систему характеристики мембран и мембранных каналов можно условно разделить на 3 крупных блока (Рисунок 2.1):

1) Параметры объема мембран: удельная электропроводность,  $\kappa_m$ ; коэффициент диффузионной проницаемости,  $P$ ; коэффициент избирательной проницаемости,  $P_{ij}$ ; обменная емкость,  $Q$ ; константа Доннана,  $K_D$ ; объемные доли фазы геля и межгелевого электронейтрального раствора,  $f_1$  и  $f_2$  соответственно; коэффициенты диффузии ионов в мембране,  $\bar{D}_i$ ; кажущиеся и «истинные» числа переноса ионов,  $t_{iapp}$  и  $t_i$  соответственно; число переноса воды,  $t_w$ .

2) Параметры поверхности мембран: доля проводящей поверхности,  $\varepsilon_c$ ; радиус проводящих участков,  $R_c$ ; расстояние между центрами проводящих участков,  $d_c$ ; среднее арифметическое абсолютных значений отклонения профиля поверхности от базовой линии,  $R_a$ ; общая высота профиля поверхности,  $R_t$ ; средняя ширина элементов профиля,  $S_m$ ; фактор шероховатости,  $r$ ; элементный состав и структура фиксированных групп.

3) Параметры ЭМС, включающей вместе с мембраной/парой мембран межмембранный канал. Свойства ЭМС будут зависеть как от свойств мембраны, так и от параметров канала: скорости течения раствора,  $V$ , или скорости вращения мембранного диска,  $\omega$ ; размеров межмембранного канала (межмембранное расстояние,  $h$ , длина канала,  $L$  и др.); наличия/отсутствия сепаратора и его геометрических параметров; свойств раствора электролита.



СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; НПВО ИК – инфракрасная спектрометрия нарушенного полного внутреннего отражения; <sup>1</sup>[134]; <sup>2</sup>[132]; <sup>3</sup>[133].

Рисунок 2.1. Схема характеристики мембранных систем, позволяющая найти набор параметров для установления закономерностей КП. Синим и зеленым контурами выделены экспериментальные и теоретические подходы соответственно

Предложенная система характеристики (Рисунок 2.1) включает основные экспериментальные методики для определения вышеуказанных параметров и современные теоретические подходы, применяемые для интерпретации экспериментальных данных. К их числу относятся такие методы, как измерение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости, характеризующие свойства объема мембран; оптические и другие методы для характеристики свойств поверхности ИОМ.

Вольтамперометрия, хронопотенциометрия, импедансометрия и другие электрохимические методы для характеристики ЭМС в целом. Впервые список доступных методов экспериментального исследования мембран с помощью ВМД дополнен методом измерения парциальных токов ионов соли и продуктов диссоциации воды.

В предыдущей главе были рассмотрены основные/базовые математические модели, которые позволяют достаточно подробно описать закономерности КП в зависимости от параметров мембраны и межмембранного канала. На схеме (Рисунок 2.1) указаны только наиболее важные модели, необходимые для обработки и интерпретации экспериментальных данных. С их помощью можно описать перенос в и через микронеоднородную мембрану (микрогетерогенная модель), связать между собой кажущиеся и истинные числа переноса (уравнение Скачарда), описать влияние электрической неоднородности поверхности на КП в растворе (модели G. Valtrunas, И. Рубинштейна, С.А. Мареева), рассчитать предельную плотность тока,  $j_{lim}$ , в проточном канале [132] и в системе с ВМД [134], найти переходное время при использовании хронопотенциометрии (ХП),  $\tau$  [133].

В данной главе представлены основные известные экспериментальные методы исследования свойств объема и поверхности ИОМ, а также параметров концентрационной поляризации ИОМ; современные модельные представления, позволяющие исследовать связь между структурой и свойствами ИОМ (микрогетерогенная модель и др.); проведен сравнительный анализ некоторых равновесных, структурно-кинетических и транспортных характеристик наиболее распространенных коммерческих ИОМ. Новые методы исследования ИОМ с применением ВМД, в том числе метод измерения парциальных токов ионов и их чисел переноса в ИОМ рассмотрены в главе 3.

## 2.2 Экспериментальные методы исследования объема ионообменных мембран

### 2.2.1 Электропроводность

Удельная электропроводность,  $\kappa$ , является одной из важнейших характеристик ИОМ, определяющих их пригодность к практическому применению. Величина  $\kappa$  в значительной степени определяет энергозатраты на проведение электродиализа растворов, особенно в случае необходимости их концентрирования.

Методы измерения электропроводности ИОМ делятся на две большие группы: измерение проводимости в поперечном и продольном направлениях (Рисунок 2.2) [1].



Рисунок 2.2. Схема методов измерения удельной электропроводности ИОМ.

Адаптировано из [1]

Знание проводимости мембраны в поперечном направлении ( $\kappa_{\text{поп}}$ ) представляет большую практическую ценность по сравнению с продольной проводимостью ( $\kappa_{\text{прод}}$ ). Именно поэтому методы измерения  $\kappa_{\text{поп}}$  [189–192]



имеют более широкое применение. Несмотря на то, что методы измерения  $\kappa_{\text{прод}}$  [193] являются сравнительно простыми, у них есть большой недостаток – завышенные значения электропроводности (особенно в области концентрированных растворов) из-за поверхностной проводимости пленки раствора [1].

Методы измерения поперечной проводимости разделяют на две основные группы: контактные и разностные методы [1, 194]. Главным достоинством контактных методов является возможность быстрого проведения измерений. Более того, они имеют достаточно простое аппаратное оформление. Измерение сопротивления производится путем зажатия исследуемого образца между плоскими металлическими электродами так, чтобы мембрана и электрод соприкасались друг с другом по всей поверхности [194, 195] (Рисунок 2.3).



Рисунок 2.3. Схема ячейки для измерения сопротивления мембран контактным методом. Адаптировано из [1]

Для того, чтобы избежать деформации мембран при измерениях контактным методом можно использовать ртуть в качестве электродов – ртутно-контактный метод (Рисунок 2.4) [196]. К достоинствам этого метода можно отнести идеальное прилегание электродов к поверхности мембраны, возможность проводить измерения при любой влажности образца (в т. ч. и сухого) и при любой температуре. Л.В. Карпенко и соавторы [196] показали, что результаты измерений зависят от промежутка времени между моментом, когда мембрану вынимают из раствора, и моментом ее установления в ячейку:

вследствие подсыхания мембраны ее электропроводность снижается во времени. Рекомендуемый промежуток времени нахождения мембраны на воздухе составляет не более 6–8 с.

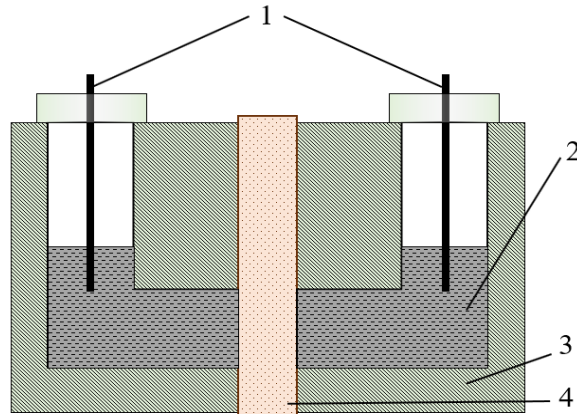


Рисунок 2.4. Схема ячейки для измерения сопротивления ртутно-контактным методом. 1 – платиновые электроды; 2 – ртуть; 3 – рамки ячейки; 4 – исследуемая мембрана. Адаптировано из [189]

Главной сложностью контактных методов является необходимость учета дополнительного вклада сопротивлений границ мембрана-электрод. Это приводит не только к получению неверных значений искомого сопротивления мембран, но и делает их зависимыми от частоты переменного тока [196]. Учесть вклад данных границ позволяет измерение частотной зависимости активной составляющей импеданса ячейки,  $R_{\text{акт}}$ . Поскольку импеданс ртути составляет сотые доли ома и не имеет реактивной составляющей,  $R_{\text{реакт}}$ , измеренный спектр целиком относится к ионообменной мембране. В работе [194] авторы показали, что наличие пленки раствора на поверхности мембраны при измерении сопротивления контактным методом может приводить к заниженным значениям электропроводности. В работе [189] перед измерением эту пленку удаляли с поверхности мембраны с помощью фильтровальной бумаги. Омическое сопротивление ионообменной мембраны,  $R_m$ , находили путем экстраполяции прямой в среднечастотной области на ось реальных сопротивлений (Рисунок 2.5).

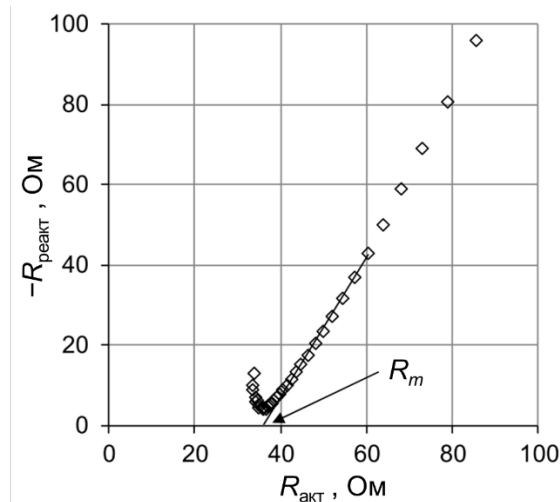


Рисунок 2.5. Пример частотного спектра электрохимического импеданса, где  $R_m$  – омическое сопротивление мембраны. Адаптировано из [189]

Полученное значение пересчитывается в электропроводность по уравнению:

$$\kappa_m^{AC} = \frac{d}{R_m S}, \quad (2.1)$$

где  $\kappa_m^{AC}$ ,  $d$ ,  $R_m$  и  $S$  – удельная электропроводность при переменном токе, толщина, сопротивление и площадь мембраны соответственно.

Из микрогетерогенной модели вытекает приближенное соотношение между значением  $\kappa_m^{AC}$  и удельной электропроводностью мембраны при пропускании постоянного тока,  $\kappa_m$ , [197]:

$$\kappa_m = \kappa_m^{AC} t_i^{f_2}, \quad (2.2)$$

где  $t_i$  – электромиграционное число переноса противоиона в растворе;  $f_2$  – доля межгелевого электронейтрального раствора.

Общий принцип определения удельной электропроводности разностными методами заключается в измерении сопротивления ячейки с мембраной,  $R_1$ , находящейся в равновесном растворе (имеющим сопротивление  $R_s$ ), и сопротивления ячейки с данным раствором в отсутствие мембраны,  $R_2$  (Рисунок 2.6). При этом исключен контакт мембраны с электродом.

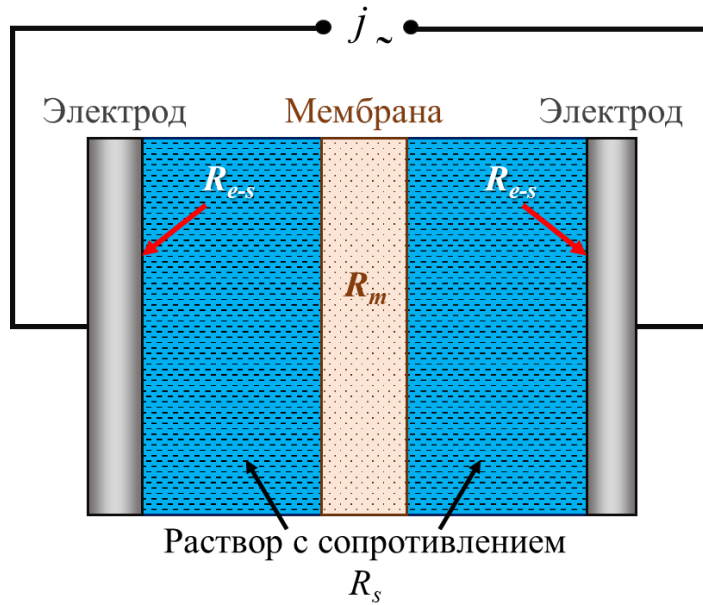


Рисунок 2.6. Схема ячейки для определения удельной электропроводности разностным методом

Разность  $R_1$  и  $R_2$  дает сопротивление мембраны,  $R_m$ , позволяя исключить вклад границ электрод-раствор,  $R_{e-s}$ :

$$R_1 = R_{e-s} + R_s + R_m, \quad (2.3)$$

$$R_2 = R_{e-s} + R_s + R_{s-m}, \quad (2.4)$$

$$R_1 - R_2 = R_{e-s} + R_s + R_m - R_{e-s} - R_s - R_{s-m} = R_m, \quad (2.5)$$

где  $R_{s-m}$  – сопротивление раствора, который оказывается на месте мембраны в случае проведения измерений в ячейке без мембраны.

Полученное значение пересчитывается в электропроводность по уравнению:

$$\kappa_m = \frac{d}{(R_1 - R_2)S} = \frac{d}{R_m S} \quad (2.6)$$

Главным недостатком разностных методов является рост погрешности измерений с разбавлением раствора. Это связано с тем, что в области разбавленных растворов сопротивление ячейки с мембраной и без нее близки по величине.

Для того, чтобы частично решить данную проблему, авторы [198] разработали дифференциально-разностный метод, который позволяет

определить электросопротивление мембраны переменному току при концентрациях равновесного раствора 0.003-0.2 моль/л. Погрешность такого метода для толстых гетерогенных мембран (обладающих относительно высоким сопротивлением) составляет не более 2%, однако для тонких гомогенных (с низким сопротивлением) погрешность может быть значительно выше [199]. Преимуществом данного метода по сравнению с контактными является возможность приводить мембрану в равновесие с растворами разной концентрации, не разбирая ячейку. Данное преимущество позволяет сравнительно быстро получить концентрационные зависимости удельной электропроводности исследуемого образца мембраны [198]. Для измерений сопротивления дифференциально-разностным методом используется проточная двухкамерная ячейка (Рисунок 2.7), оснащенная четырьмя платиновыми электродами с одинаковым диаметром и компенсационная измерительная схема.

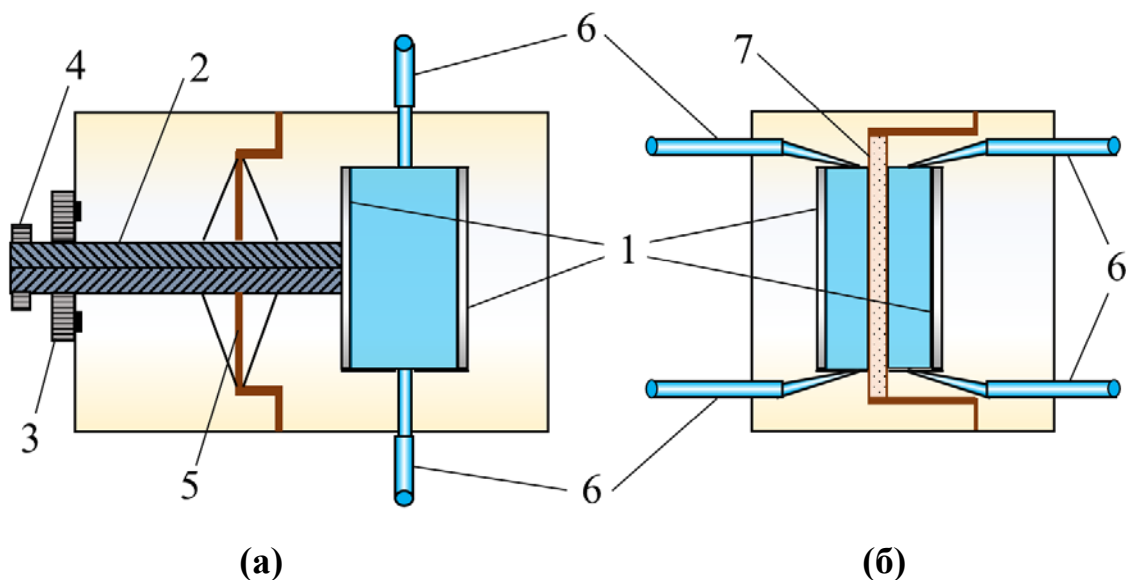


Рисунок 2.7. Схема ячейки для измерения электросопротивления мембран дифференциально разностным методом, состоящая из камеры с подвижным и неподвижным электродами (а) и с камерой с двумя неподвижными электродами (б). 1 – платинированные платиновые электроды; 2 – микрометрический винт; 3 – подающая гайка; 4 – контргайка; 5 – инертная эластичная диафрагма; 6 – штуцера для подачи раствора; 7 – мембрана

В первой камере один из электродов неподвижно зафиксирован, а другой является подвижным и перемещается с помощью микрометрического винта, во второй камере оба электрода неподвижны. Перед измерениями проводят балансировку ячейки, подбирая положение подвижного электрода таким образом, чтобы при конкретной концентрации циркулирующего раствора сопротивление в камерах было одинаковым. После этого в камеру с двумя неподвижными электродами помещают исследуемый образец мембраны, приводя его в равновесие с раствором исследуемой концентрации.

### **2.2.2 Селективность и числа переноса**

Определение термина «селективная проницаемость» мембраны было дано в разделе (1.5.3) данной диссертации. Также в этом разделе было рассмотрено понятие специфической селективной проницаемости. Помимо этого, различают и другие виды селективности: по отношению к ионам определенного знака заряда (селективность в отношении переноса противоионов) [1, 45] и по отношению к ионам с определенной величиной заряда (зарядовая селективность) [200]. Несмотря на такое разнообразие, количественно каждый вид селективности так или иначе связан с числами переноса ионов в мембране [1].

В экспериментальной практике выделяют два основных метода определения чисел переноса [1]: метод Гитторфа (аналитический) и потенциометрический (метод э. д. с.).

#### *Метод Гитторфа*

Суть этого метода заключается в определении потоков ионов через мембрану путем измерения изменения количества вещества во времени в замкнутых камерах (или контурах в режиме циркуляции раствора), разделяемых исследуемой мембраной, после пропускания известного количества электричества. Определить потоки ионов можно также путем

измерения разностей концентраций вещества на входе и на выходе проточных камер обессоливания и/или концентрирования [201].

Потоки вещества через мембрану рассчитываются также, исходя из количества добавленного вещества в тракт обессоливания или воды в тракт концентрирования [201]. Увеличение скорости циркуляции раствора позволяет уменьшить разность концентрации на входе и выходе ячейки, устраняя неопределенность, связанную с изменением концентрации по длине мембраны в камерах [164, 202].

Результат определения потока через исследуемую мембрану зависит не только от свойств этой мембраны, но и от второй мембраны, ограничивающей анализируемую камеру, с другой стороны. В результате эксперимента можно непосредственно определить выход вещества по току,  $\eta$ . Для случая замкнутого объема камеры он рассчитывается по следующей формуле:

$$\eta = \Delta \nu F / q \quad (2.7)$$

где  $\Delta \nu$  – изменение количества вещества в замкнутой камере;  $q$  – количество пропускаемого электричества. Эффективное число переноса противоионов в исследуемой мембране (на примере катионообменной) равно:

$$T_+^C = \eta + T_+^A \quad (2.8)$$

где  $T_+^C$  – эффективное число переноса катионов в исследуемой катионообменной мембране;  $T_+^A$  – эффективное число переноса катионов в анионообменной мембране, ограничивающей исследуемую камеру. То есть возникает еще одна неопределенность, связанная с методом Гитторфа: для расчета  $T_+^C$  необходимо знать  $T_+^A$ . Решить данную проблему позволяет использование в качестве второй мембраны материалов с известным числом переноса. Примером таких материалов могут служить нейтральные пористые мембраны, для которых  $T_+^A = t_+$  или ячейки с засыпкой ионообменных смол ( $T_+^A = 0$ ).

Схема установки для измерения эффективных чисел переноса методом автоматической коррекции состава раствора представлена на Рисунке 2.8.

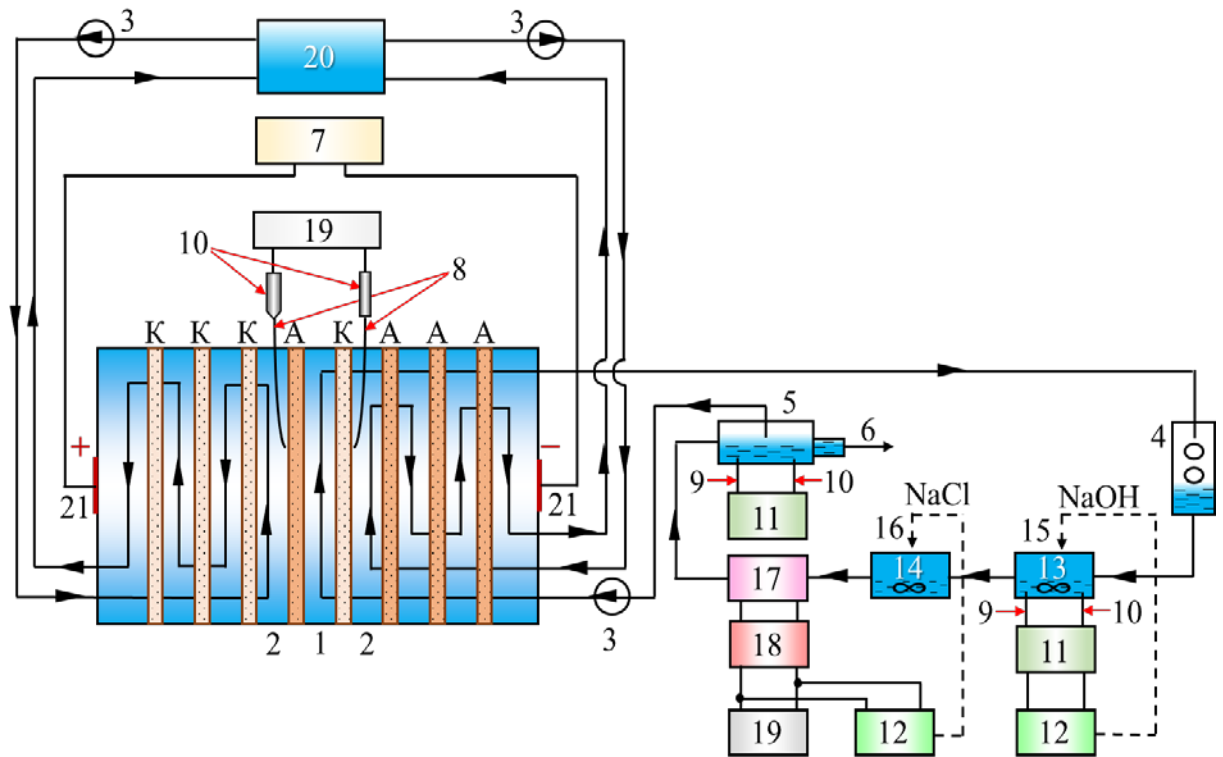


Рисунок 2.8. Схема экспериментальной установки для измерения эффективных чисел переноса методом автоматической коррекции состава раствора. 1 – исследуемая камера обессоливания; 2 – камеры концентрирования; 3 – перистальтические насосы; 4 – прерыватель гидравлического потока; 5 – ячейка с отводной трубкой (6) для регулирования объема и контроля состава; 7 – потенциостат; 8 – капилляры Луггина-Габера; 9 – стеклянные измерительные электроды; 10 – хлорсеребряные электроды сравнения; 11 – рН-метры; 12 – блоки автоматического титрования; 13, 14 – соответственно ячейки с микромешалками для коррекции рН и концентрации соли в рабочем растворе; 15, 16 – бюретки с растворами щелочи (NaOH) и соли (NaCl) соответственно; 17 – кондуктометрическая ячейка; 18 – блок сопряжения «сопротивление-напряжение»; 19 – милливольтметры; 20 – емкость со вспомогательным раствором; 21 – платиновые полярирующие электроды; К, А – катионо- и анионообменные мембраны соответственно. Адаптировано из



В раствор, прошедший через камеру обессоливания, с помощью рН-стата добавляется раствор NaOH для восстановления исходного значения рН, а затем с помощью *c*-стата раствор NaCl, чтобы обеспечить исходное значение удельной электропроводности раствора. Принимая допущение о том, что перенос коионов и воды через мембраны, образующие исследуемый канал, равен нулю, можно получить уравнения для расчета эффективных чисел переноса ионов [203]:

$$T_{Na}^C = \frac{F(c_{NaOH}\omega_{V NaOH} + c_{NaCl}\omega_{V NaCl} - c_0(\omega_{V NaOH} + \omega_{V NaCl}))}{j}, \quad (2.9)$$

$$T_{Cl}^A = T_{Na}^C - \frac{Fc_{NaOH}\omega_{V NaOH}}{j}, \quad (2.10)$$

$$T_H^C = 1 - T_{Na}^C, \quad (2.11)$$

$$T_{OH}^A = 1 - T_{Cl}^A, \quad (2.12)$$

где  $T_{Na}^C$  и  $T_H^C$  – соответственно эффективные числа переноса ионов  $Na^+$  и  $H^+$  в катионообменной мембране;  $T_{Cl}^A$  и  $T_{OH}^A$  – соответственно эффективные числа переноса ионов  $Cl^-$  и  $OH^-$  в анионообменной мембране;  $c_0$  – концентрация NaCl на входе в исследуемый канал;  $c_{NaOH}$ ,  $c_{NaCl}$ ,  $\omega_{V NaOH}$ ,  $\omega_{V NaCl}$  – соответственно концентрации и объемные скорости подачи растворов щелочи и соли из бюреток рН-стата и *c*-стата.

Определение значения электромиграционного числа переноса,  $t_i^*$ , по измеренной величине  $T_i$  является еще одной проблемой в методе Гитторфа. Причем это связано не только со сложностью реализации условия нулевого градиента концентрации внутри мембраны, но и с определением равновесной внешней концентрации, которой будет соответствовать найденное при данных условиях значение  $t_i^*$ . Последнее возникает вследствие КП, искажающей граничные значения концентрации при пропускании постоянного тока через мембрану. В результате эффективные числа переноса становятся зависимыми от плотности тока  $j$ . Решение вышеизложенных проблем предложили Т.

Крессман и Ф. Тай [13]. Оно заключалось в определении  $t_i^*$  путем экстраполяции эффективных чисел переноса на бесконечно большой ток в координатах  $T_i - 1/j$ , основываясь на следующем уравнении, являющимся видоизмененным уравнением Пирса:

$$T_i = t_i^* - \frac{\bar{D}F(\bar{c}^{II} - \bar{c}^I)}{jd}, \quad (2.13)$$

где  $\bar{D}$  – коэффициент диффузии электролита в мембране;  $d$  – толщина мембраны;  $\bar{c}^I$  и  $\bar{c}^{II}$  – концентрации электролита в мембране у ее левой и правой границы.  $d$  и  $\bar{D}$  считаются постоянными.

#### *Потенциометрический метод*

Техническая реализация потенциометрического метода является более простой по сравнению с методом Гитторфа, однако теория потенциометрических чисел переноса является весьма сложной. Задачей данной теории является нахождение зависимости мембранного потенциала от внешних концентраций и от свойств мембраны (обменной емкости, подвижностей ионов и др.) [204]. Экспериментальной задачей же является измерение мембранного потенциала,  $\bar{E}$ , с последующим применением уравнения Скачарда (уравнение 2.14) [205] для нахождения потенциометрического числа переноса,  $t_i^e$ .

$$\bar{E} = -\frac{RT}{F}(t_i^e - 0.018m_{\pm}t_w) \ln\left(\frac{a_{av}^{II}}{a_{av}^I}\right), \quad (2.14)$$

где множитель 0.018 в правой части уравнения соответствует молярной массе воды (0.018 кг/моль);  $m_{\pm}$  – средняя моляльность внешнего раствора;  $t_w$  – число переноса воды;  $a_{av}^I$  и  $a_{av}^{II}$  – среднеионные активности в растворах I и II по обе стороны мембраны соответственно. Выразив из (2.14) число переноса  $t_i^e$ , получим:

$$t_i^e = \frac{\bar{E}}{\bar{E}_{\max}} + 0.018m_{\pm}t_w, \quad (2.15)$$

где

$$\bar{E}^{\max} = -\frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_{av}^{\text{II}}}{a_{av}^{\text{I}}} \right) - \quad (2.16)$$

– разность потенциалов на «идеальной» мембране ( $t_i^e = 1$  и  $t_w = 0$ ).

Поскольку  $\lim_{c^{\text{I}} \rightarrow c^{\text{II}}} (a_{av}^{\text{II}} / a_{av}^{\text{I}}) = \lim_{c^{\text{I}} \rightarrow c^{\text{II}}} (c^{\text{II}} / c^{\text{I}})$ , то отношение среднеионных активностей  $(a_{av}^{\text{II}} / a_{av}^{\text{I}})$  в уравнениях (2.14) и (2.16) можно приближенно заменить отношением концентраций  $(c^{\text{II}} / c^{\text{I}})$ .

Мембранный потенциал можно измерить с помощью хлорсеребряных или каломельных электродов сравнения после термостатирования и установления равновесного состояния в данной ячейке (Рисунок 2.9). Поскольку диффузионные слои вносят существенные искажения в величину электродвижущей силы, то для устранения этой проблемы в экспериментальных ячейках используются мешалки.

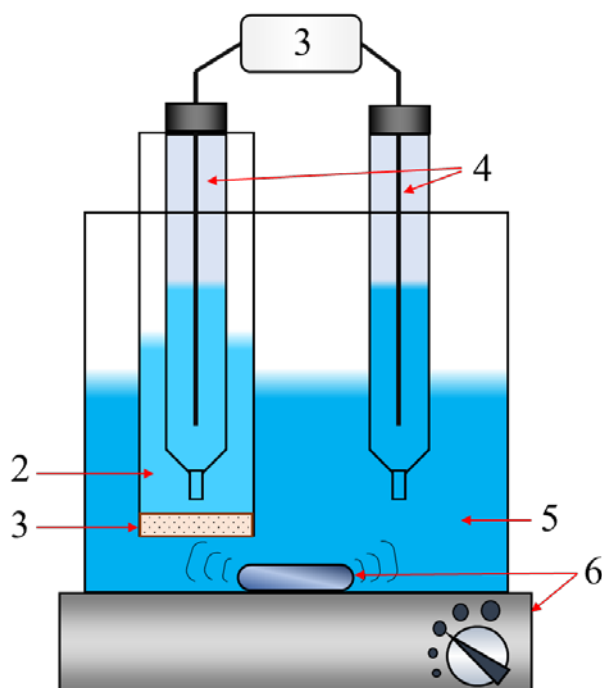


Рисунок 2.9. Схема ячейки для измерения мембранного потенциала. 1 – исследуемая мембрана; 2 – внутренний раствор; 3 – потенциометр; 4 – хлорсеребряные/каломельные электроды; 5 – внешний раствор; 6 – магнитная мешалка. Адаптировано из [199]

Как следует из уравнения (2.14), мембранный потенциал зависит как от селективности мембраны в отношении переноса противоионов (характеризуемого числом переноса  $t_i^e$ ), так и от ее проницаемости в отношении воды (характеризуемого числом переноса воды  $t_w$ ). Если пренебречь влиянием переноса воды ( $t_w=0$ ) на мембранный потенциал, то уравнения (2.14) и (2.15) упрощаются и можно ввести в рассмотрение величину  $t_{i\text{ app}}^e$ :

$$t_{i\text{ app}}^e = \frac{\bar{E}}{\bar{E}_{\text{max}}}, \quad (2.17)$$

Величина  $t_{i\text{ app}}^e$  носит название «кажущееся» (потенциометрическое) число переноса [1].  $t_{i\text{ app}}^e$  характеризует долю тока, переносимую ионами  $i$  в мембране, хотя и приближенно. Осмотический перенос воды в процессе измерения вызывает разбавление пограничной концентрации электролита в камере с более высокой концентрацией; в результате скачок потенциала оказывается меньше, чем в гипотетическом случае, когда переноса воды действительно нет. Чтобы подчеркнуть тот факт, что измеряемое потенциометрическое число переноса  $t_{i\text{ app}}^e$  отличается от электромиграционного числа переноса  $t_i^e$ , последнее называют «истинным» числом переноса. Согласно (2.15) и (2.17),  $t_i^e = t_{i\text{ app}}^e + 0.018m_{\pm}t_w$ . Несмотря на сказанное выше, значения  $t_{i\text{ app}}^e$  для коммерческих ИОМ приводятся в каталогах различных производителей, а потенциометрический метод определения чисел переноса ионов активно применяется в современных экспериментальных исследованиях [206–208].

Следует отметить, что помимо вышеперечисленных экспериментальных методов, числа переноса можно рассчитать из их взаимосвязи с транспортными характеристиками мембраны, такими как удельная электропроводность и диффузионная проницаемость. Эта связь следует из

системы уравнений Онзагера и Кедема – Качальского, записанных для 1:1 электролита [209]:

$$P = \frac{2RTg_a}{c_0} \left( \frac{\kappa_m t_- t_{+app}}{F^2} + (L_{\pm} - M_w m_{\pm} L_{-w}) \right), \quad (2.18)$$

где  $P$  и  $\kappa_m$  – коэффициент диффузионной проницаемости и удельная электропроводность мембраны соответственно;  $t_-$  – число переноса коионов (для случая катионообменной мембраны);  $M_w$  – молярная масса воды;  $L_{ij}$  – феноменологические коэффициенты в уравнении Онзагера [209];  $g_a$  – фактор активности, относящийся к равновесному раствору:

$$g_a = 1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln c_0}, \quad (2.19)$$

где  $y_{\pm}$  – средний молярный коэффициент активности.

В случае, если слагаемое  $(L_{\pm} - M_w m_{\pm} L_{-w})$  в уравнении (2.18) мало по сравнению с  $(\kappa_m t_- t_{+app} / F^2)$ , то этим слагаемым можно пренебречь. Тогда получим следующее уравнение, являющееся обобщением соотношения Нернста-Эйнштейна [209]:

$$t_- = \frac{PF^2 c}{2RTg_a \kappa_m t_{+app}}, \quad (2.20)$$

Если пренебречь различием между  $t_{+app}$  и  $t_+ = 1 - t_-$ , то из соотношения (2.20) можно получить достаточно простое уравнение для расчета чисел переноса противоионов, требующее знания только двух транспортных характеристик мембран ( $P$  и  $\kappa$ ) [210]:

$$t_- = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{PF^2 c}{2RTg_a \kappa_m}}. \quad (2.21)$$

Для упрощения расчетов, при  $c \leq 2$  моль/л, фактор активности  $g_a$  можно принять равным 1, за исключением LiCl [209]. Однако для случая, когда концентрация электролита превышает 2 моль/л, такое допущение является грубым [210].

### 2.2.3 Диффузионная проницаемость

Ранее было сказано, что явление КП неизбежно приводит к диффузионному переносу вещества через мембраны. Высокая диффузионная проницаемость мембран снижает ее селективность в процессах электродиализа и обратного осмоса в соответствии с принципом компромисса (trade-off) между проницаемостью и селективностью [167, 188]. Несмотря на это, основой для процесса диализа является именно диффузионный механизм переноса, а разделение достигается за счет разной скорости диффузии ионов или молекул [211, 212]. Экспериментально определенная диффузионная проницаемость мембран имеет также большое теоретическое значение для проверки и идентификации структурно-кинетических моделей [197].

Для экспериментального определения диффузионной проницаемости мембран могут использоваться как проточные, так и непроточные измерительные ячейки.

Непроточная ячейка (Рисунок 2.10) включает в себя две камеры, разделенные исследуемой мембраной. Первая камера (I) заполняется раствором электролита известной концентрации,  $c$ , а вторая (II) чистой (деионизованной) водой. Для уменьшения времени достижения квазистационарного состояния процесса раствор в обеих камерах перемешивается с помощью мешалок. Регистрация изменения концентрации электролита в камере с водой осуществляется кондуктометрическим методом. Для этого к ней подведена пара платиновых электродов.

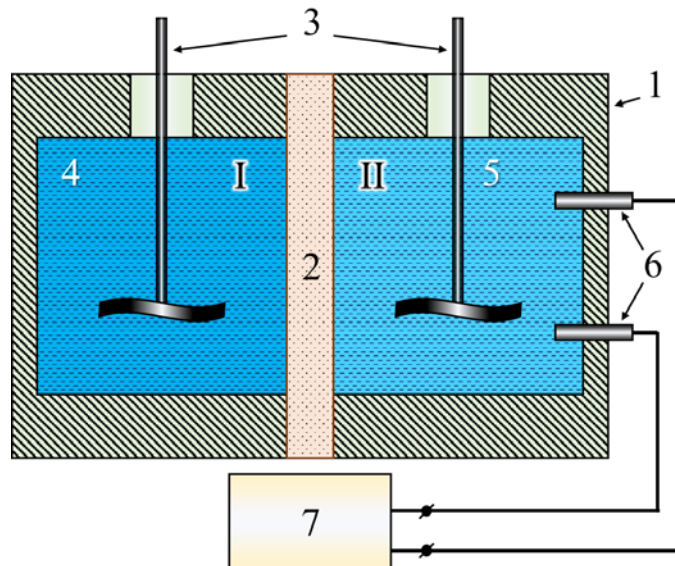


Рисунок 2.10. Схема диффузионной ячейки с непроточными камерами. 1 – каркас ячейки; 2 – исследуемая мембрана; 3 – механические мешалки; 4 и 5 – камеры с раствором электролита (камера I) и деионизованной водой (камера II) соответственно; 6 – платиновые электроды; 7 – кондуктометр.

Адаптировано из [199]

Поток соли через мембрану,  $J_s$ , при достижении системой квазистационарного состояния, определяется по скорости увеличения проводимости раствора в этой камере. Тогда значение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости,  $P$ , можно найти из соотношения [45]:

$$J_s = -P \frac{\Delta c}{d} = P \frac{c^I - c^{II}}{d}, \quad (2.22)$$

где  $c^I$  и  $c^{II}$  – концентрации электролита в камерах I и II соответственно. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости  $P$  является функцией внешних концентраций при условии стационарности процесса.

Важно, чтобы камера I была большой по объему: это обеспечит постоянство концентрации электролита в этой камере в ходе эксперимента. Конструкции таких ячеек являются достаточно простыми и часто применяются в экспериментальной практике [189, 190, 213, 214].

Применение проточной ячейки [215, 216] позволяет контролировать толщину диффузионного слоя, который можно изменять путем изменения скорости течения раствора и рассчитывать по уравнению Левека. Установка, изображенная на рисунке 2.11, автоматически поддерживает заданные концентрации в камерах I и II ( $c^I$  и  $c^{II}$  соответственно). Т. е. в камере I постоянно циркулирует большой объем раствора электролита, а в камере II с помощью концентратостата дозируется деионизованная вода. Величина диффузионного потока через мембрану определяется по количеству воды, идущей на разбавление раствора во второй камере.

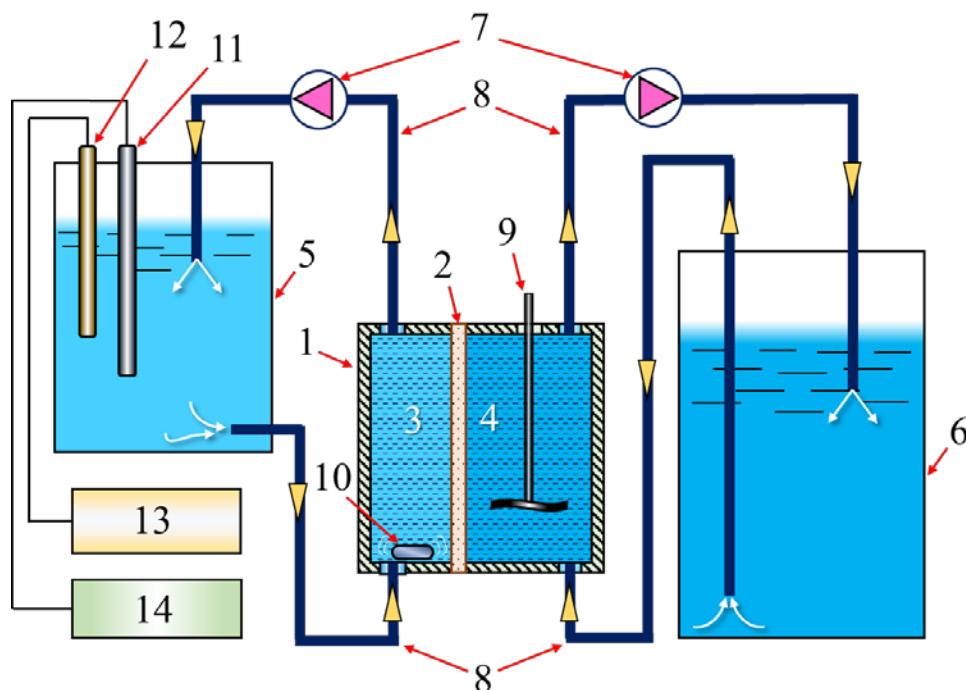


Рисунок 2.11. Схема проточной ячейки для измерения диффузионной проницаемости мембран. 1 – двухкамерная ячейка; 2 – исследуемая мембрана; 3 и 4 – проточные камеры ячейки; 5 и 6 – соответственно емкости с дистиллированной водой и раствором электролита заданной концентрации; 7 – насосы; 8 – соединительные шланги; 9 и 10 – соответственно механическая и магнитная мешалки; 11 – комбинированный стеклянный электрод; 12 – иммерсионная кондуктометрическая ячейка; 13 – кондуктометр; 14 – рН-метр. Адаптировано из [216]



## 2.2.4 Осмотическая и электроосмотическая проницаемость

Вода проходит через мембраны по двум основным механизмам: осмос (перенос воды за счет разницы осмотического давления) и электроосмос (перенос молекул воды в составе поровой жидкости, приводимой в движение электрической силой, действующей на объемный заряд в поре) [38]. Для количественной характеристики вклада этих механизмов вводят соответствующие интегральные коэффициенты [1]:

– коэффициент осмотической проницаемости,  $\beta_{os}$  ( $\text{м}^5 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ):

$$\beta_{os} = J_w d / \Delta c, \quad (2.23)$$

где  $J_w$  – плотность потока объема воды через мембрану ( $\text{м}/\text{с}$ );  $\Delta c$  – разность концентраций электролита по обе стороны мембраны;

– электроосмотическая проницаемость характеризуется коэффициентом  $\beta_{el}$ , показывающим какой объем воды,  $\Delta V$ , переносится с одним кулоном электричества через единицу площади мембраны за единицу времени:

$$\beta_{el} = \frac{\Delta V}{j S \tau_e}, \quad (2.24)$$

где  $j$  – плотность тока;  $S$  – площадь мембраны;  $\tau_e$  – время пропускания тока.

Еще одной количественной характеристикой электроосмотической проницаемости является число переноса воды,  $t_w$ , выраженное как число молей воды, переносимой 1 г-экв ионов, или же при прохождении 1F электричества:

$$t_w = \frac{\Delta V F}{v_w j S \tau_e} = \beta_{el} / v_w, \quad (2.25)$$

где  $v_w$  – мольный объем воды. В отличие от чисел переноса ионов, число переноса воды не выражается в долях единицы и изменяется в широком диапазоне значений для разных мембран (от 2 до 20 моль  $\text{H}_2\text{O}/F$  [199]) и зависит от их солевых форм.

Экспериментальное определение коэффициента осмотической проницаемости мембран проводится с помощью двухкамерной непроточной

ячейки [155, 214, 217]. Подготовленный образец исследуемой мембраны помещают в ячейку. Одна камера заполняется чистой водой, а другая раствором соли известной концентрации ( $c$ ). Важно, чтобы уровень жидкости в обеих камерах был одинаковым, а во время эксперимента постоянно поддерживалась комнатная температура. Раствор в камерах интенсивно перемешивают с помощью магнитных мешалок. Из-за разности осмотических давлений, через некоторое время наблюдается уменьшение объема в камере с водой. Спустя 60 минут из камеры с большим уровнем жидкости с помощью мерной пипетки отбирают такой объем раствора ( $\Delta V$ ), чтобы уровень жидкости в обеих камерах снова стал одинаковым. Коэффициент осмотической проницаемости рассчитывают по формуле:

$$\beta_{os} = \frac{\Delta V d}{\tau_{\text{exp}} c S}, \quad (2.26)$$

где  $\tau_{\text{exp}}$  – время проведения измерений в квазистационарном состоянии системы.

Следует отметить, что осмотическая проницаемость не оказывает существенного влияния на потоки через мембрану в процессах электродиализа [1]. Однако учет электроосмотической проницаемости в таких процессах необходим, поскольку перенос воды через мембраны лимитирует максимально достигаемую концентрацию электролита в камерах концентрирования [1, 163]. Электроосмотический перенос необходимо также учитывать при точных измерениях чисел переноса (см. Раздел 2.1.2) и, как следствие, селективности ИОМ.

Экспериментальное измерение электроосмотического переноса воды проводят методами, основанными на изменении массы или объема жидкости при пропускании заданной постоянной плотности тока через мембрану [155, 214]. Наиболее распространенным из них является метод объемов [155, 214, 218]. В данном методе используется двухкамерная ячейка, снабженная измерительными градуированными капиллярами (Рисунок 2.12). В камеры ячейки встроены поляризующие хлорсеребряные электроды, а для

уменьшения влияния КП используются магнитные мешалки. Герметичность установки обеспечивается тонкими резиновыми прокладками, сжимающими исследуемую мембрану с рабочей площадью  $S$ . После сборки кюветы и заполнения ее раствором на ячейку подается постоянный ток, измеряемый миллиамперметром.

По изменению объема раствора в камерах ячейки, измеренному в квазистационарном состоянии при заданной плотности тока, рассчитывают электроосмотическую проницаемость  $\beta_{el}$  и число переноса воды  $t_w$  в соответствии с уравнениями (2.24) и (2.25). Квазистационарное состояние характеризуется равенством по абсолютной величине убыли объема жидкости в одном капилляре и его прироста в другом капилляре.

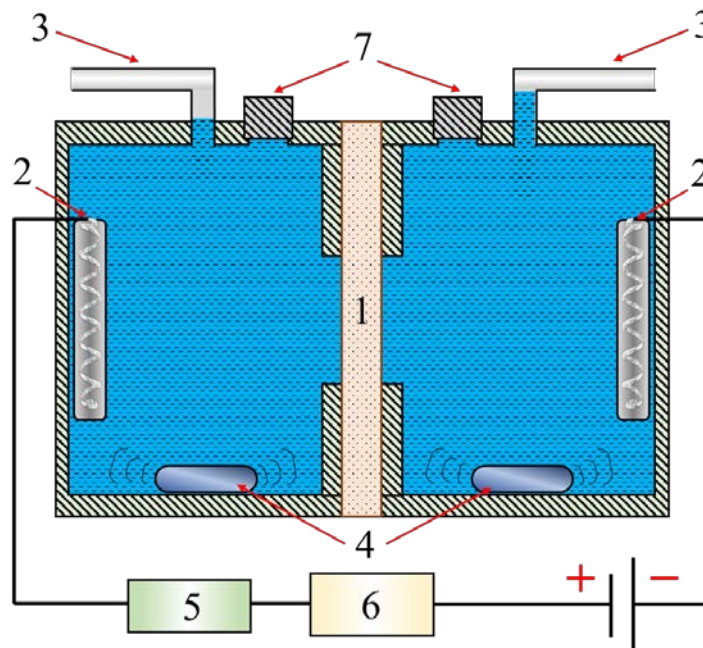


Рисунок 2.12. Схема установки для измерения электроосмотической проницаемости мембран. 1 – Исследуемая мембрана; 2 – хлорсеребряные электроды; 3 – стеклянные градуированные капилляры; 4 – магнитные мешалки; 5 – блок сопротивления; 6 – миллиамперметр; 7 – воронки для заполнения ячейки рабочим раствором. Адаптировано из [199]

Следует отметить, что в разбавленных растворах влияние электроосмотического переноса воды на концентрацию раствора в камере концентрирования несущественно несмотря на то, что с разбавлением раствора числа переноса воды возрастают. Это обусловлено тем, что объем перенесенной воды мал по сравнению с ее общим объемом в камерах электродиализатора в силу малости плотности тока [1].

### 2.3 Микрогетерогенная модель

ИОМ представляют собой микрогетерогенные системы, структурные особенности которых оказывают большое влияние на их свойства. Для учета этих особенностей при математическом описании процессов переноса в мембранных системах используются модели, основанные на тех или иных предположениях относительно структуры мембраны. Модели, в которых мембрана рассматривается как многофазная система, а каждая фаза обладает своими собственными структурными и кинетическими свойствами объединены в большую группу гетерофазных моделей [1]. В эту группу можно отнести двухфазные модели с одной проводящей фазой (часть ионообменника, занятая полимерным каркасом, недоступна для ионов, а проходимость ими путь является извилистым) [219, 220]; модели с двумя проводящими фазами (ионообменник представлен в виде элементов фаз фиксированной формы, а их взаимное расположение варьируется) [221–223] и микрогетерогенная модель [197, 224].

Впервые микрогетерогенная модель была предложена Н.П. Гнусиным и соавт. [224] и получила дальнейшее развитие в работах В.В. Никоненко и В.И. Заболоцкого [197], Н.П. Березиной и соавт. [214] и др. [225, 226]. В рамках данной модели ионообменник представлен как двухфазная система, причем предположения о геометрической форме элементов этих фаз является излишним. Противоион в ионообменнике может находиться в двух состояниях: «конденсированном» вблизи ионогенной группы [227] или «диссоциированном». Ион в конденсированном состоянии может входить как

во внутри-, так и во внешнесферные комплексы с фиксированной группой или образовывать с ней ионную пару (Рисунок 2.13). Какое из состояний будет реализовано, зависит от количества гидратной воды, приходящейся на противоион и фиксированную группу. Чем оно больше, тем дальше ион удален от фиксированной группы. Диссоциированное состояние иона также является неоднозначным. Если он находится в микропоре радиусом 1.5-2.0 нм, то после диссоциации он оказывается в стесненном пространстве. Предположим, что расстояние, на котором находится диссоциированный ион, близко к длине Бьеррума (расстоянию, на котором тепловая энергия иона равна энергии электростатического взаимодействия между ионом и неподвижной группой) [227]. При этом конденсированные и «внедренные» противоионы часто меняются местами. Расстояние между фиксированными группами близко к радиусу пор. Поэтому микропоры с фиксированными ионами, противоионами и гидрофильными участками матрицы можно считать квазигомогенной фазой. В рамках микрогетерогенной модели, в эту (гелевую) фазу включают также полимерные цепи, инертное связующее и армирующую ткань (при наличии).

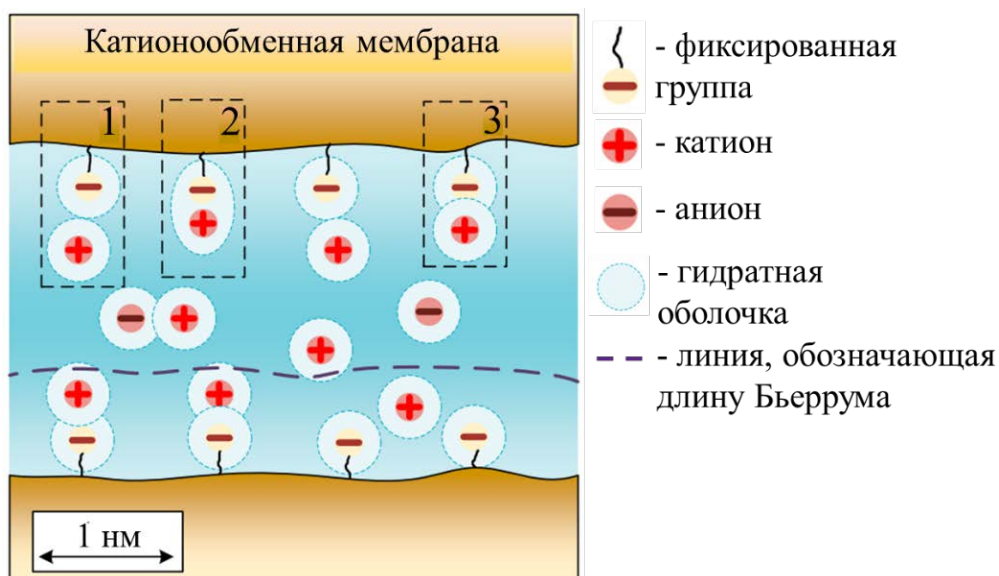


Рисунок 2.13. Схематическое изображение микропоры в набухшей мембране [189]. Структуры ионных пар «фиксированная группа-противоион»: 1 – ионная пара на основе контакта ненарушенных первичных гидратных оболочек; 2 – внутрисферный комплекс; 3 – внешнесферный комплекс.

Если ион находится в достаточно крупной поре радиусом  $> 4-5$  нм, то наряду с двойным слоем у стенок пор, в центре поры имеется электронейтральный раствор с концентрацией, равной концентрации внешнего раствора. Предполагается, что физико-химические свойства такого иона не отличаются от их свойств во внешнем растворе. Эту фазу электронейтрального раствора в рамках микрогетерогенной модели называют межгелевым раствором (Рисунок 2.14).

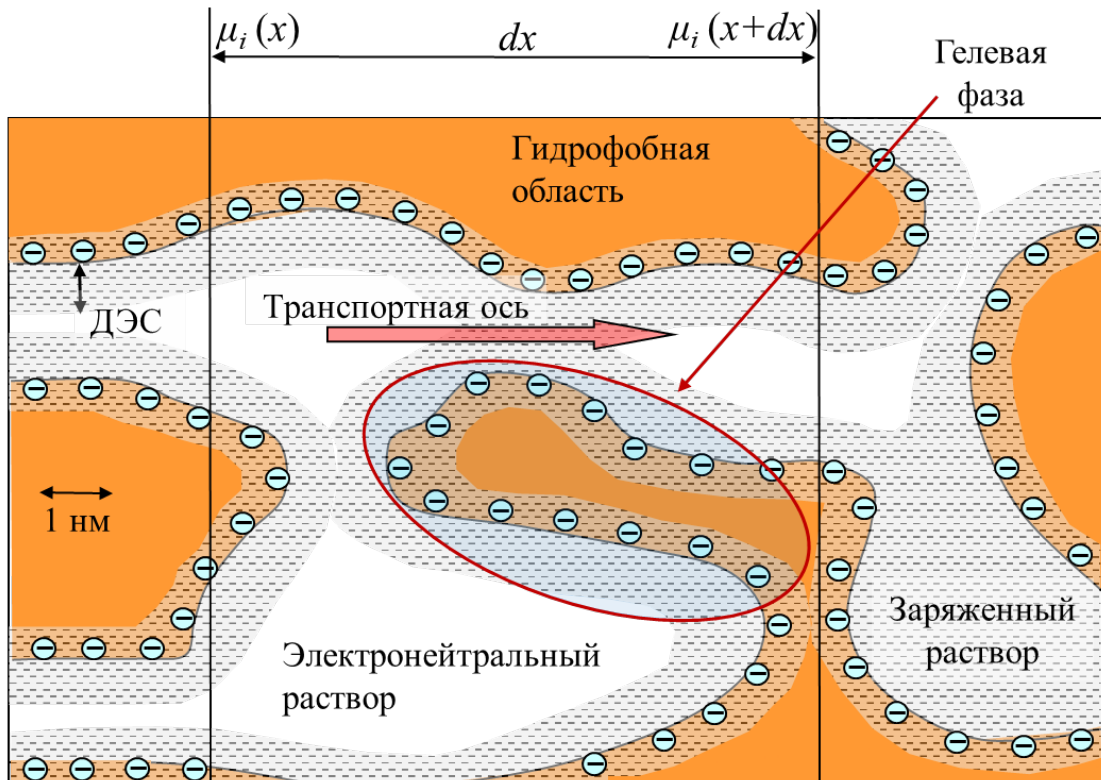


Рисунок 2.14. Схематическое изображение микроструктуры ионообменной мембраны. Адаптировано из [28]

Доли фаз геля ( $f_1$ ) и межгелевого электронейтрального раствора ( $f_2$ ) выражаются следующими соотношениями:

$$f_1 = V_{gel} / V_{total}, \quad f_2 = V_{sol} / V_{total}, \quad (2.27)$$

$$f_1 + f_2 = 1, \quad (2.28)$$

где  $V_{gel}$ ,  $V_{sol}$  и  $V_{total}$  — объемы фаз геля, межгелевого раствора и общий объем мембраны соответственно.

Перенос противоионов и коионов в ионообменнике осуществляется поразному. Концентрация коионов в гелевой фазе относительно невелика в силу их электростатического отталкивания от фиксированных групп. В то же время, согласно теории Мэннинга (теория конденсации ионов) [228], «конденсированный» противоион находится на меньшем расстоянии от фиксированной группы, чем длина Бьеррума, в области минимума потенциальной энергии. В результате его перенос облегчается по цепям ионообменников [229].

В фазе электронейтрального раствора концентрация коионов равна концентрации внешнего раствора, а физико-химические свойства этих растворов не отличаются. Доля электронейтрального раствора в гетерогенных мембранах составляет 0.1-0.2, а в гомогенных обычно  $< 0.1$  [230, 231]. Авторы работы [232] показали, что даже в гетерогенных мембранах нет сквозных макропор, т. е. перенос ионов в основном осуществляется по смешанному каналу: в области макропор через фазу электронейтрального раствора и далее через гелевую фазу.

Основная суть моделирования переноса в мембране, представленной как многофазная система, состоит в представлении ее свойств, как функций свойств, приписываемых каждой отдельной ее фазе.

Поток ионов в мембране пропорционален градиенту электрохимического потенциала:

$$J_i = -\bar{L}_i \nabla \mu_i, \quad (2.29)$$

где  $\bar{L}_i$  – кинетический коэффициент иона  $i$  в мембране.

Согласно микрогетерогенной модели [197]:

$$L_i^m = \left( f_1 (L_i^g)^\alpha + f_2 (L_i^s)^\alpha \right)^{1/\alpha}, \quad (2.30)$$

где  $\alpha$  – структурный параметр, характеризующий взаимное расположение фаз мембраны (если  $\alpha = -1$ , то фазы расположены последовательно; если  $\alpha = 1$ , то параллельно).  $L_i^g$  и  $L_i^s$  – кинетические коэффициенты иона  $i$  в фазе геля и

электронейтрального раствора соответственно.  $L_i^g$  и  $L_i^s$  определяются из коэффициентов диффузии ионов в соответствующих фазах ( $D_i^g$  и  $D_i^s$ ). При этом принимается допущение, что  $D_i^g$  и  $D_i^s$  не зависят от концентрации:

$$L_i^g = \frac{D_i^g c_i^g}{RT}, \quad (2.31)$$

$$L_i^s = \frac{D_i^s c_i^s}{RT}, \quad (2.32)$$

где  $c_i^g$  и  $c_i^s$  – концентрации иона  $i$  в фазах геля и электронейтрального раствора соответственно.

Поскольку фазы геля и межгелевого раствора находятся в локальном равновесии, то концентрации ионов в них связаны соотношением Доннана:

$$\left( \frac{c_+^g}{c_+^s} \right)^{1/z_+} = K_D \left( \frac{c_-^g}{c_-^s} \right)^{1/z_-}, \quad (2.33)$$

Если обменная емкость гелевой фазы мембраны,  $Q^g$ , значительно превышает концентрацию сорбированного этой фазой электролита (область низких концентраций внешнего раствора), то соотношение Доннана (2.33) можно упростить и переписать в следующем виде [197]:

$$c_-^g = \frac{K_D}{Q^g} c^2, \quad (2.34)$$

$$c_+^g = Q^g + c_-^g, \quad (2.35)$$

где  $c = -z_- c_-^s = z_+ c_+^s$  – концентрация электронейтрального раствора;  $Q^g$  определяется как отношение обменной емкости мембраны  $Q$  к объемной доле гелевой фазы (концентрация заряженных фиксированных групп в единице объема геля):

$$Q^g = \frac{Q}{f_1}, \quad (2.36)$$

Из уравнений (2.29) – (2.32) следует, что основная часть параметров не зависит от концентраций, в то время как  $\bar{L}_i$  зависит только от концентрации ионов во внешнем растворе. Для конкретной мембранной системы некоторые



из этих параметров могут быть найдены из справочных данных (например значение  $D_i^s$  принимается равным значению в свободном растворе). Остальные параметры микрогетерогенной модели могут быть определены из экспериментальных данных [197]. Коэффициент диффузии противоионов в гелевой фазе,  $D_+^g$ , и объемную долю межгелевого раствора в мембране  $f_2$  можно найти по зависимости электропроводности мембран от концентрации в логарифмических координатах (в первом приближении  $f_2$  – это тангенс угла наклона данной зависимости); коэффициент диффузии коионов в гелевой фазе,  $D_-^g$ , и структурный параметр  $\alpha$  находят из концентрационной зависимости диффузионной проницаемости; ионообменная емкость гелевой фазы,  $Q^g$ , может быть найдена из полной ионообменной емкости,  $Q$ ; константа Доннана находится из данных по сорбции электролита. Используя данный набор параметров и рассчитав значения  $\bar{L}_i$  (Уравнение (2.30)), можно описать различные свойства мембран, такие как числа переноса ионов (Уравнение (2.37)), диффузионную проницаемость (Уравнение (2.38)) и удельную электропроводность (Уравнение (2.39)):

$$t_+^* = \frac{z_+^2 \bar{L}_+}{z_+^2 \bar{L}_+ + z_-^2 \bar{L}_-}, \quad (2.37)$$

$$P^* = \left( z_+ \bar{L}_+ t_+^* + |z_-| \bar{L}_- t_-^* \right) \frac{RT}{c}, \quad (2.38)$$

$$\kappa_m = \left( f_1 (\kappa^g)^\alpha + f_2 (\kappa^s)^\alpha \right)^{1/\alpha}, \quad (2.39)$$

где  $\kappa^g = (L_+^g + L_-^g) F^2$  и  $\kappa^s = (L_+^s + L_-^s) F^2$  – удельные электропроводности фаз геля и электронейтрального раствора соответственно;  $P^*$  – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости, зависящий от концентрации внешнего раствора  $c$  и связанный с интегральным коэффициентом  $P$  следующим уравнением:

$$P^* = P + c(dP/dc), \quad (2.40)$$

Непосредственно в эксперименте находят  $P$  как функцию концентрации внешнего раствора, а  $P^*$  рассчитывают по формуле (2.40) [1].

В настоящее время микрогетерогенная модель довольно часто применяется для предсказания или описания свойств как гетерогенных, так и гомогенных мембран [189, 215, 233, 234].

#### **2.4 Экспериментальные методы исследования поверхности ионообменных мембран**

Свойства поверхности ИОМ оказывают большое влияние на электрохимические характеристики мембран [197, 235, 236]. Работы ряда исследователей [39, 117, 197, 236] показали, что наличие геометрической и электрической неоднородности поверхности ИОМ может существенно улучшить их характеристики за счет интенсификации массопереноса и снижения генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов. Необходимо иметь в виду, что образование неоднородностей на поверхности и в объеме неизбежно в процессе изготовления ИОМ ввиду неравномерного распределения сшивающего агента или функциональных групп, даже если ИОМ относится к гомогенным мембранам [237]. Так, гомогенные мембраны фирмы Neosepta, получаемые пастовым методом в процессе сополимеризации мономеров, имеют геометрическую неоднородность – волнистую поверхность, причем перепад высот достигает нескольких [238]. Гетерогенные мембраны имеют еще более сложную структуру поверхности, так как они содержат в составе разнородные фазы и представляют собой композит из полимерных материалов [234].

Наиболее важные экспериментальные методы исследования поверхности ИОМ рассмотрены в данном разделе.

### 2.4.1 Оптическая микроскопия

Классическая оптическая микроскопия достаточно часто используется для исследования поверхности ИОМ, поскольку данный метод является одним из наиболее простых и сравнительно недорогим. Его универсальность позволяет оценивать степень и детали геометрической [117, 143, 238] и электрической неоднородности [239, 240], а также проводить визуализацию органических и неорганических загрязнений поверхности ИОМ [150, 162, 241].

Геометрическую неоднородность можно оценить либо из изображений поперечного среза мембраны [117, 143, 238], либо путем последовательной фокусировки оптического микроскопа на различных элементах поверхности (например, на вершине частицы ионообменной смолы или на поверхности полиэтилена) [242].

Оценка электрической неоднородности ИОМ методом оптической микроскопии связана с некоторыми трудностями. Во-первых, для получения достоверных данных исследуемый образец должен быть в набухшем состоянии. Во-вторых, светопроводимость ионита и полиэтилена близки по величине, что не позволяет получить четкого контраста между проводящими и непроводящими участками на оптическом изображении поверхности ИОМ. Задачу объективной оценки проводящих свойств осложняет наличие незаметных микротрещин, которые могут обеспечивать доступ ионов к ионообменнику внутри мембраны, а также выступающих на поверхности частиц ионита, экранированных тонкой пленкой инертного связующего материала. В работе В.И. Заболоцкого и сотр. [239] было предложено выдерживать образец мембраны в 1 М растворе сульфата меди с  $\text{pH} = 4$ . Показано, что в процессе ионного обмена фиксированные слабоосновные аминогруппы образуют химически стабильные комплексы с ионами меди, которые окрашивают фазу ионообменника в синий цвет. Похожий способ визуализации поверхности представлен в работе В.В. Сарапуловой и соавторов [240]. Они показали, что после выдерживания ИОМ в водном

растворе антоцианов частицы ионообменной смолы окрашиваются в цвета от малинового до темно-коричневого в зависимости от значения pH внешнего и внутреннего раствора. После этих процедур частицы ионита и армирующая сетка мембраны становятся легко различимыми даже невооруженным глазом.

Визуализация различных видов осадков и загрязнений, образующихся на поверхности ИОМ, методом оптической микроскопии также связана с некоторыми сложностями. Прежде всего это необходимость извлечения образца ИОМ из ячейки для проведения исследований. Эти манипуляции могут привести к нарушению целостности образовавшегося осадка и его частичной потере с поверхности образца. М. Asraf-Snir и соавт. [243] предложили лабораторную ячейку, конструкция которой позволяет визуализировать процесс осадкообразования на поверхности мембраны методом оптической микроскопии. Однако такой способ подходит больше для гомогенных мембран, в случае которых осадок образуется именно на поверхности. В случае гетерогенных мембран он может образовываться и внутри ИОМ, поэтому для его визуализации требуются другие методы.

#### **2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия**

Не менее часто для характеристики поверхности ИОМ применяется сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) [152, 244–246]. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа заключается в сканировании поверхности исследуемого образца сфокусированным пучком электронов. Электроны, эмитированные из образца в результате столкновения и частичного проникновения данного пучка в поверхность, попадают в катодно-лучевую трубку позволяя сформировать СЭМ-изображение [247]. Для улучшения электропроводности исследуемого образца, на его поверхность напыляют тонкий слой проводящего материала (например платины).

Высокое качество СЭМ-изображений позволяет достаточно точно визуализировать и определять степень геометрической и электрической неоднородности поверхности ИОМ [129, 238, 248]. На получаемых СЭМ-

изображения частички ионообменной смолы хорошо различимы на фоне непроводящего полимера, поэтому, в отличие от метода оптической микроскопии, в данном методе нет необходимости подкрашивать фазу ионообменника путем выдерживания ИОМ в растворах антоцианов или солей меди. Для более удобной оценки доли проводящих участков поверхности, получаемые СЭМ-изображения обрабатывают с помощью различных графических редакторов [248, 249].

Обычно СЭМ применяют для анализа сухих образцов [250], что вызывает необходимость учета увеличения размеров проводящих участков при набухании ИОМ. Однако измерения можно проводить в низковакуумном режиме, что не требует предварительного высушивания образца и напыления токопроводящего слоя [248]. Таким образом, данный режим позволяет изучать поверхность ИОМ в том виде, в котором она функционирует в электродиализном аппарате.

СЭМ также активно применяется для исследования структуры осадка, образующегося на поверхности ИОМ в процессе электродиализной переработки многокомпонентных растворов [251, 252]. Так в работе М.А. Андреевой и соавт. [251] была показана возможность визуализации неорганического осадка данным методом. А М. Asraf-Snir и соавт. [252], используя СЭМ в комбинации с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, установили, что процесс осадкообразования связан с составом и структурой ИОМ.

Следует отметить, что помимо оптической микроскопии и СЭМ, для визуализации морфологии поверхности ИОМ используются и другие не менее информативные методы, такие как атомно-силовая микроскопия [234, 253], рентгеновская компьютерная микрофотография [254], оптическая интерферометрия [255] и электрохимические методы визуализации [256].

### **2.4.3 Метод инфракрасной-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения**

Классический физический метод инфракрасной (ИК) спектроскопии основан на воздействии на исследуемый образец ИК излучением, приводящим к разнообразным формам колебаний химических связей в молекулах данного образца (изменение углов между связями, растяжение и др.) [257]. Эти колебания, в свою очередь, генерируют ИК-спектр.

Метод ИК-Фурье спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-ИК-Фурье) заключается в использовании оптического НПВО-датчика, изготовленного из материала с высоким коэффициентом преломления, создающим отражение внутри него. Эффективная длина оптического пути, необходимая для анализа конкретного образца зависит от количества отражений (узлов оптического пути). Излучение воздействует только на образец, находящийся в прямом контакте с датчиком. В случае, когда исследуемая среда поглощает излучение заданной длины волны, полное внутреннее отражение нарушается, и коэффициент отражения уменьшается вследствие поглощения неоднородной волны в образце.

Метод НПВО-ИК-Фурье спектроскопии достаточно широко применяется для исследования химического (элементного) состава поверхности ИОМ. Например, при исследовании отравления ИОМ пептидами гидролизованного соевого белка [258]; для идентификации аминокислот, адсорбирующихся на поверхности АОМ в процессе ЭД [259]; для обнаружения потери ионообменных групп при эксплуатации мембран в сверхпредельных токовых режимах [260]. Также данный метод активно применяется для получения информации об успешности модифицирования поверхности ИОМ [261, 262].

К основным преимуществам НПВО-ИК-Фурье спектроскопии можно отнести отсутствие необходимости в большом количестве исследуемого материала (как правило, достаточно 1-100 мкг), достаточно короткое время

получения ИК-спектров и возможности исследования образцов как в сухом, так и влажном состоянии [263]. Однако имеются и свои сложности: наложение полос поглощения разных компонентов друг на друга; препятствие рельефной поверхности ИОМ ее тесному контакту с датчиком НПВО, что приводит к плохой воспроизводимости получаемых спектров; достаточно большой диапазон глубины проникновения ИК-излучения (0.5-5 мкм) не позволяет объективно оценить только состав поверхности ИОМ, поскольку частично затрагивается объем [264].

#### **2.4.4 Рентгенофлуоресцентный анализ**

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – это аналитический метод определения элементного состава материала, основанный на его взаимодействии с рентгеновским излучением [265]. Первичные рентгеновские лучи выбивают электрон с одной из орбиталей, окружающих ядро внутри атома материала. На орбитали образуется дырка, что приводит к нестабильной конфигурации атома с высокой энергией. Чтобы восстановить равновесие, электрон с более высокой энергией, внешней орбиталью падает в дырку. Поскольку такое положение характеризуется более низкой энергией, избыток излучается в виде флуоресцентного рентгеновского излучения. Разность энергий между выброшенными и замещающими электронами характерна для атома элемента, в котором происходит процесс флуоресценции. Таким образом, энергия испускаемого флуоресцентного рентгеновского излучения напрямую связана с конкретным анализируемым элементом. Если в образце присутствует несколько элементов (что, например, характерно для ИОМ), использование спектрометра с дисперсией длины волны позволяет разделить сложный спектр излучаемого рентгеновского излучения на характеристические длины волн для каждого присутствующего элемента. Именно эта ключевая особенность делает РФА таким быстрым аналитическим инструментом для определения элементного состава. Причем этот метод

является достаточно эффективным не только для качественного, но и для количественного анализа материалов.

Высокая точность, скорость и относительно невысокая стоимость метода РФА, делает его особенно привлекательным для исследования поверхности ИОМ [234, 266, 267].

При комбинации методов РФА и СЭМ можно исследовать элементный состав поверхности ИОМ, соотнося его с конкретной точкой на СЭМ-изображении. Большое число анализируемых точек позволяет строить точечные карты распределения химических элементов, входящих в состав поверхности ИОМ [234].

## **2.5 Экспериментальные методы исследования концентрационной поляризации в системах с ионообменными мембранами**

Для экспериментального исследования КП и сопряженных с ней эффектов применяют такие экспериментальные методы, как лазерная интерферометрия [106, 268, 269], визуализация ЭК вихрей [154, 270], вольтамперометрия [104, 202, 249], хронопотенциометрия [72, 271, 272], электрохимическая импедансная спектроскопия [97, 271, 273] и др. Ниже будут кратко рассмотрены наиболее распространенные из них.

### **2.5.1 Лазерная интерферометрия**

Лазерная интерферометрия является оптическим методом, основанным на записи интерференционной картины между волной, отраженной от изучаемого объекта, и опорной волной. Данный метод достаточно удобен для изучения КП в мембранных системах, т.к. даже незначительное изменение концентрации вызывает большое изменение показателя преломления раствора и приводит к смещению интерференционных полос [274]. Оптические возмущения в области отраженной от объекта волны (на участках, где



разность хода становится кратной длине волны) приводят к возникновению темных полос, форма которых соответствует концентрационному профилю в мембранной системе. Минимальное расстояние от поверхности ИОМ, на котором можно проводить измерения, может составлять до нескольких микрометров. Большим преимуществом лазерной интерферометрии является возможность определения локальной концентрации электролита в камерах ЭД сложной геометрии [268, 275]. Проведение анализа на двух различных длинах волн позволяет исследовать процессы КП в многокомпонентных системах [106].

### **2.5.2 Визуализация электроконвективных вихрей**

Экспериментальные методы визуализации электроконвекции являются необходимыми для углубления знаний о механизмах данного явления, в частности, для проверки предположений и разработки математических моделей. В 2008 г. совместная группа ученых из Университета Бен-Гуриона (Израиль) и Университета Твенте (Нидерланды) предложила эффективный способ визуализации электроконвективных вихрей [270] путем добавления в обрабатываемый раствор нейтральных плавучих полистироловых трассирующих частиц размером 1 мкм. Визуализацию потока внутри ячейки проводили с помощью микроскопа, оснащенного компактной высокопроизводительной видеокамерой. Позже аналогичные методы визуализации были разработаны и в других ведущих научных центрах [154, 276].

Стоит отметить, что до метода, описанного в [270], были известны и другие методы визуализации электроконвекции. Например, вышеописанный метод лазерной интерферометрии активно применяется для визуализации концентрационных профилей в мембранной системе [106, 275]. Еще одним методом, позволяющим отслеживать изменение концентрации вблизи поверхности ИОМ, является метод Шлирен-диагонали [277].

Методы визуализации позволяют определить, например, момент возникновения вихрей на поверхности мембраны в ЭМС при увеличении заданного тока [278]; влияние формы геометрической неоднородности поверхности ионопроводящего материала [279] и частоты переменного тока [280] на размер вихрей; динамику развития электроконвекции при ЭД в режиме импульсного электрического поля [154].

### 2.5.3 Вольтамперометрия и хронопотенциометрия

Наиболее простыми и часто используемыми экспериментальными методами исследования КП в ЭМС являются вольтамперометрия [104, 202, 249] и хронопотенциометрия [72, 271, 272].

*Вольтамперометрия* – это электрохимический метод анализа, заключающийся в исследовании зависимости между значениями скачка электрического потенциала и плотности тока, протекающего в системе. Данный метод может проводиться как при заданных значениях скачка электрического потенциала (потенциостатический метод), так и плотности тока (гальваностатический метод). В обоих случаях используется заданная скорость развертки для этих параметров ( $V/c$  или  $A \cdot m^{-2} \cdot c^{-1}$ ), как правило, достаточная для поддержания квазистационарного состояния исследуемой системы при каждом последующем значении тока или напряжения. Скорость развертки определяют как такую ее максимальную величину, уменьшение которой не приводит к изменению формы вольтамперной характеристики.

На рисунке 2.15 изображена вольтамперная характеристика (ВАХ), характерная для мембранной системы в растворе сильного электролита.

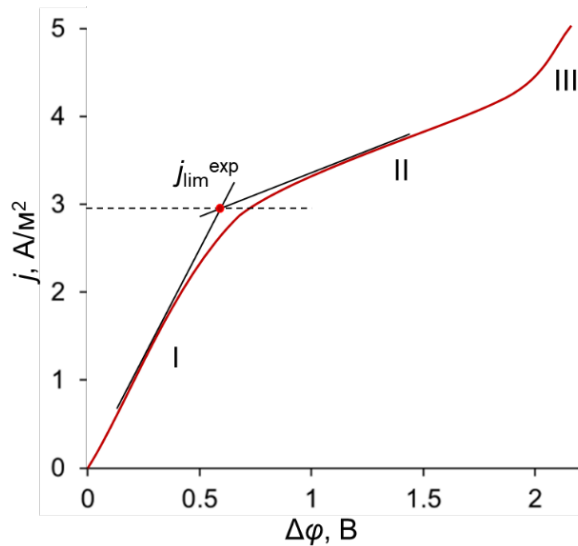


Рисунок 2.15. Типичная ВАХ, монополярной ИОМ в 0.02 растворе NaCl.

$j_{lim}^{exp}$  – экспериментальная предельная плотность тока. I – «омический» участок ВАХ; II – участок наклонного плато предельного тока; III – участок сверхпредельных токов

Отмеченный на рисунке 2.15 участок I (называемый в литературе омическим участком ВАХ) соответствует линейному росту плотности тока с ростом скачка потенциала. Он характеризует развитие КП в системе. Наклон участка I зависит от эффективного сопротивления системы,  $R_{ef}$ , на данном участке.  $R_{ef}$  включает в себя как омическое сопротивление мембраны и слоев раствора между измерительными электродами,  $R_{m+sol}$ , так и сопротивление диффузионных слоев и межфазных границ мембрана / ДПС. Последнее включает в себя как омическое сопротивление диффузионных слоев, так и сопротивление, вызванное возникновением диффузионного потенциала [281]:

$$R_{ef} = \left( \frac{\partial \Delta\phi_{tot}}{\partial j} \right)_{j \rightarrow 0} = \frac{4RT}{Fj_{lim}} + R_{m+sol}, \quad (2.41)$$

где  $\Delta\phi_{tot}$  – суммарный скачок потенциала в мембранной системе.

Поскольку сопротивление  $R_{ef}$  не является чисто омическим, то общепотребительный термин «омический» в отношении данного участка ВАХ взят в кавычки.

Линейный рост плотности тока с ростом скачка потенциала продолжается до тех пор, пока система не достигает предельного состояния, соответствующего значению предельной плотности тока,  $j_{lim}$ . На экспериментальных ВАХ это значение ( $j_{lim}^{exp}$ ) можно определить по точке пересечения касательных, проведенных к участкам I и II (Рисунок 2.15).

При приближении к предельной плотности тока начинает развиваться электроконвекция по механизму электроосмоса первого рода, которая вызывает конвективное перемешивание примембранного слоя обедненного раствора, что часто интерпретируют как уменьшение эффективной толщины ДПС. Поэтому на ВАХ наблюдается достаточно слабый рост плотности тока при значительном росте скачка потенциала. В результате формируется участок II – участок наклонного плато предельного тока.

Дальнейшее увеличение скачка потенциала приводит к росту ЭК перемешивания раствора, а также к появлению дополнительных переносчиков тока в системе (генерация  $H^+/OH^-$  ионов). Возможно также развитие гравитационной конвекции. Эти сопряженные эффекты КП вызывают резкий рост тока (участок III на ВАХ).

Для корректного сравнения электрохимического поведения различных мембран в качестве координаты на оси абсцисс ВАХ используют приведенный скачок потенциала,  $\Delta\varphi'$ , вместо суммарного,  $\Delta\varphi_{tot}$ :

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi_{tot} - jR_{ef}, \quad (2.42)$$

$R_{ef}$  определяется по наклону ВАХ при нулевом токе.

*Хронопотенциометрия* – это метод, основанный на измерении изменяющегося во времени,  $t$ , скачка потенциала в мембранной системе,  $\Delta\varphi$ , при постоянной плотности тока. Возможность оценивать вклад различных явлений, параметров и изменений состояния отдельных слоев системы мембрана раствор в регистрируемый скачок потенциала делает хронопотенциометрию одним из наиболее информативных нестационарных методов исследования ЭМС. Результаты таких измерений позволяют: приближенно определить числа переноса ионов в мембране [282]; оценить

электрическую неоднородность поверхности ИОМ [133, 254] и определить ее влияние на развитие ЭК [131]; оценить скорость образования органического и/или неорганического осадка на поверхности ИОМ [283, 284]; получить данные для построения стационарных ВАХ [285].

Классическая хронопотенциограмма (ХП) системы с монополярной гомогенной мембраной в растворе сильного электролита при плотностях тока  $j > j_{lim}$  представлена на рисунке 2.16.

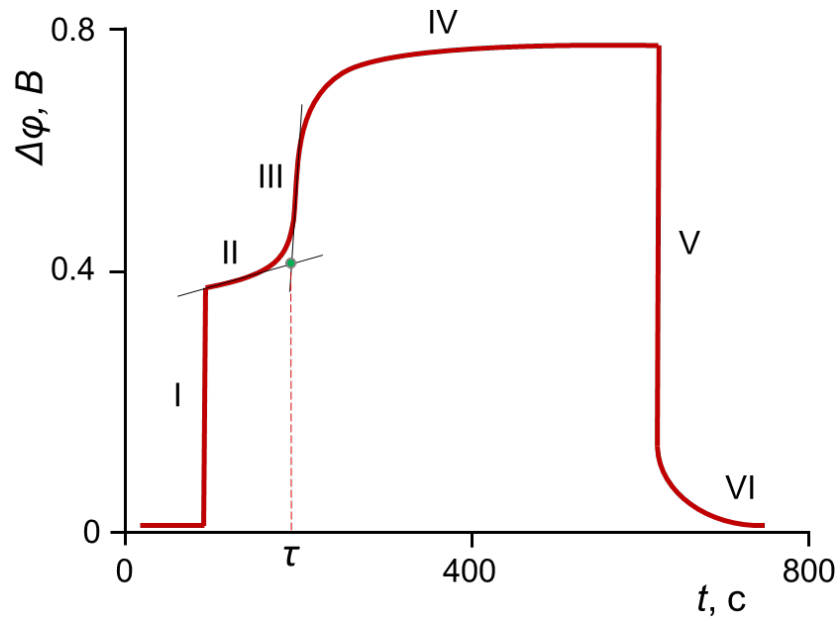


Рисунок 2.16. Типичная ХП, характерная для системы с монополярной гомогенной мембраной в растворе сильного электролита при плотностях тока  $j > j_{lim}$ . Римскими цифрами отмечены характерные участки ХП;  $\tau$  – переходное время ХП

Каждый из отмеченных на рисунке 2.16 участков отражает вклад конкретных процессов, протекающих в мембранной системе [72]:

I. До момента подачи тока в системе, скачок потенциала равен нулю. При включении тока скачок потенциала резко возрастает, образуя почти вертикальный отрезок на ХП. Протяженность данного отрезка равна омическому скачку потенциала. В отличие от ВАХ, когда при протекании стационарного тока развиваются градиенты концентрации в ДС [281], рост потенциала при включении тока происходит почти мгновенно и изменение

концентрации (за пределами двойных слоев) не происходит. Тем не менее, происходит зарядка ДЭС на межфазных границах мембрана/раствор и наклон данного участка зависит от электрической емкости этих слоев [242].

II. На этом участке происходит увеличение скачка потенциала из-за постепенного развития концентрационной поляризации в системе. Следует отметить, что при протекании допредельного тока данный участок расширяется в течение длительного времени, а участок III отсутствует [72].

III. Возникает точка перегиба, в окрестности которой происходит быстрый рост скачка потенциала из-за возникновения интенсивной КП. Концентрация ионов в растворе вблизи мембраны достигает значений, близких к нулю, что вызывает сильный рост сопротивления. Время, за которое достигается такое состояние, называется переходным. При приближении к точке перегиба начинают развиваться сопряженные эффекты концентрационной поляризации, ЭК и генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  (см. раздел 1.4). Их развитие замедляет рост сопротивления системы, что позволяет ей достичь стационарного состояния. Переходное время ХП,  $\tau$ , является одной из важнейших характеристик, позволяющей определить момент смены доминирующих механизмов массопереноса от электродиффузионного к сверхпредельным [118]. Определить  $\tau$  из данных хронопотенциометрии можно двумя способами. Первый – метод касательных, показанный на рисунке 2.16. Его суть заключается в нахождении точки пересечения касательных, проведенных к участкам II и III [272]. Второй способ состоит в определении  $\tau$  по точке максимума производной скачка потенциала по времени (на графике функции  $d\Delta\varphi/dt(t)$ ) [46, 143]. Однако результаты, получаемые этими методами, отличаются друг от друга. Первый метод определяет  $\tau$  в точке, соответствующей концу участка II и началу участка III ХП, где еще доминирует электродиффузионный механизм переноса, а сопряженные эффекты КП еще не развиваются в системе. При достижении времени, соответствующему точке перегиба, происходит переход от одного доминирующего механизма массопереноса (электродиффузионного) к другим

(сверхпредельным) [46, 72]. Переходное время ХП может быть также рассчитано по уравнению (1.59), полученному Г. Сандом в 1901 г. [138] и адаптированному для мембранных систем М. Block и J. Kitchener в 1966 г. [286]:

$$\tau_{Sand} = \left( \frac{\pi D}{4} \right) \left( \frac{c_1^0 z_1 F}{T_1 - t_1} \right) \frac{1}{j_{av}^2}, \quad (1.59)$$

IV. Система переходит в квазистационарное состояние, при котором скачок потенциала остается практически постоянным. Значение скачка потенциала, достигаемое на данном участке, отвечает скачку потенциала на стационарной ВАХ при данной плотности тока.

V. При отключении тока скачок потенциала резко падает до некоторого «остаточного» значения, которое затем медленно уменьшается с течением времени. «Остаточная» разность потенциалов представляет собой концентрационное перенапряжение [287], вызванное различием концентрационных профилей, сформировавшихся по обе стороны мембраны за время протекания электрического тока.

VI. Последний участок (постепенное приближение скачка потенциала к нулю) описывает процесс релаксации мембранной системы, обусловленный сравнительно медленным процессом «рассасывания» концентрационных профилей.

Для корректного сравнения ХП различных мембран, также, как и в случае вольтамперометрии, используют приведённые значения скачка потенциала (уравнение 2.42).  $R_{ef}$  находят экстраполяцией измеренных значений на нулевое время в координатах  $\Delta\varphi_{tot} - \sqrt{t}$  [28].

#### 2.5.4 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является мощным методом исследования электрохимических процессов в многослойных системах со сложной поверхностью. Этот метод позволяет

характеризовать скорость электрохимических реакций, диэлектрические и транспортные свойства материалов и другое. Впервые данный метод был описан в конце 19 века Э. Варбургом, исследовавшим импеданс нестационарной диффузии при наложении на электрод переменной разности потенциалов [288]. Общая суть ЭИС заключается в следующем: синусоидальный ток или напряжение подается на пару электродов (один является рабочим, а другой — противоэлектродом), а отклик исследуемой системы регистрируется либо этими же электродами, либо электродами сравнения.

Традиционно данный метод применяется при изучении электродных процессов [288], однако, доступные программы численного моделирования, точное оборудование и интересные технологические приложения позволили получить важные знания и в области импедансной спектроскопии мембранных систем [162, 289, 290]. В исследовании мембранных систем методом ЭИС можно выделить следующие основные направления:

– определение электросопротивления ионообменных мембран [189]. Измерения проводятся при переменном токе, а сопротивление мембраны определяют путем экстраполяции спектра в среднечастотной области на ось реальных сопротивлений;

– определение констант скорости реакции генерации  $H^+/OH^-$  ионов, а также структуры биполярной области БПМ. При измерениях на систему накладывают как переменноточковый тест-сигнал, так и постоянный ток. Анализ проводят по значениям, отсекаемым годографом импеданса Гершера на оси мнимой составляющей импеданса в среднечастотной области спектра [291];

– исследование процессов осадкообразования и анализ эффективности модификаторов поверхности ИОМ в условиях протекания постоянного тока [162, 292]. Обработка высокочастотной области спектров импеданса дает информацию о сопротивлении, емкости и толщине слоев модификатора/осадка.



Для интерпретации экспериментальных спектров применяют метод эквивалентных электрических цепей (эквивалентных схем) [162]. Суть данного метода состоит в разработке электрической цепи, схема которой будет аналогичной исследуемой системе. Проведение расчетов с использованием схем-аналогов позволяет получать спектры, совпадающие с экспериментальными. Сопоставление этих спектров дает возможность проводить количественные оценки параметров различных параметров мембранных систем.

Тип и масштабы изучаемых данным методом явлений во многом зависят от диапазона частот электрического тока (или скачка потенциала), который воздействует на исследуемую систему. На рисунке 2.17 представлен спектр импеданса, характерный для монополярной ИОМ в растворе сильного электролита. Данный спектр представлен на комплексной плоскости (называемый также графиком или годографом Найквиста [293]) и включает три арки [16].

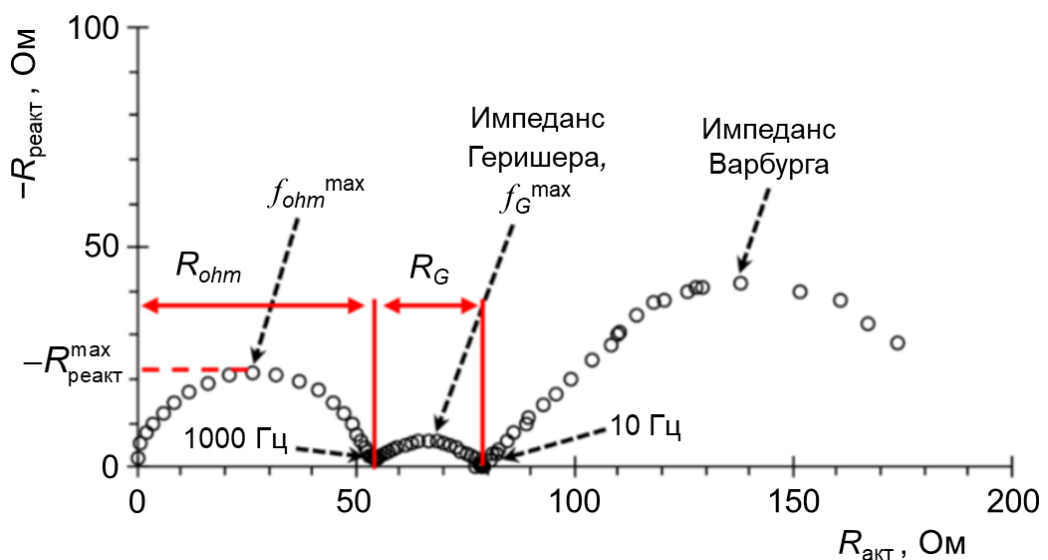


Рисунок 2.17. Типичный спектр импеданса монополярной ИОМ в 0.02 М растворе NaCl при плотности тока  $1.5j_{lim}$ . Адаптировано из [162]

Первая арка находится в области высоких частот (от  $10^3$  до  $>10^5$  Гц). Ее форма определяется электрическими емкостями и омическими

сопротивлениями слоев в исследуемой мембранной системе [288]. Ширина высокочастотной арки равна омическому сопротивлению мембраны и прилегающих к ней диффузионных слоев,  $R_{ohm}$ . Максимальное значение мнимой составляющей импеданса этой арки,  $-R_{реакт}^{max}$ , и, соответствующая этому значению, характерная частота,  $f_{ohm}^{max}$  (несколько сотен кГц), используются для оценки эффективной емкости системы [288]:

$$C = \frac{1}{4\pi f_{ohm}^{max} (-R_{реакт}^{max})}. \quad (2.43)$$

Емкость системы,  $C$ , зависит от так называемой геометрической емкости и от емкости двойных электрических слоев у границ мембрана/раствор, возникающей при протекании постоянного электрического тока.

Вторая арка – арка импеданса Геришера находится в среднечастотной области спектра (10–1000 Гц). Ее наличие на спектре свидетельствует о появлении дополнительного сопротивления в системе, обусловленного протеканием химических реакций [288, 294]. В случае примера на Рисунке 2.17 – это реакция генерации  $H^+/OH^-$  ионов по механизму «water splitting» (см. раздел 1.4). Ширина этой арки равна эффективному сопротивлению реакционного слоя  $R_G$ . Характерная частота (несколько сотен Гц), соответствующая максимальному значению мнимой составляющей спектра импеданса Геришера,  $f_G^{max}$ , используется для расчета эффективной константы реакции КДВ на границе мембрана/раствор [291]:

$$k_1 = \frac{2\pi f_G^{max}}{\sqrt{3}}. \quad (2.44)$$

Третья – низкочастотная (0.003–10 Гц, характерное значение около 0.01 Гц) арка спектра (импеданс Варбурга) характеризует диффузию [295] и электроконвективный транспорт ионов в ДПС, прилегающих к мембране. Толщину ДПС можно найти по разности значений активной составляющей низкочастотной арки для самой низкой и самой высокой частоты [162]. Левая граница импеданса Варбурга на графике Найквиста отвечает омическому

сопротивлению ЭМС с поляризованными ДПС, в которых под действием постоянного тока установились стационарные концентрационные профили. Правая граница отвечает полному дифференциальному сопротивлению системы (определяемому по наклону касательной к ВАХ при данном постоянном токе), которое кроме омического сопротивления включает также сопротивление, обусловленное диффузионным потенциалом [296].

## **2.6 Сравнительный анализ структурно-кинетических и транспортных характеристик ионообменных мембран**

Структурно-кинетические и транспортные характеристики наиболее распространенных коммерческих ионообменных мембран представлены в Таблице 2.1.

По структурному признаку и способу получения мембраны традиционно подразделяют на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные мембраны обычно получают путем сополимеризации мономеров; они бывают двух типов: однофазные (Nafion, DuPont Co., Уилмингтон, Калифорния, США; МФ-4СК, ОАО НПО «Пластполимер», Санкт-Петербург, Россия и др.) – представляют собой сплошной слой ионообменного материала с более или менее равномерно распределенными фиксированными группами; двухфазные (Neosepta AMX, CMX, Astom, Токио, Япония; CJMC-3, CJMA-7, Hefei ChemJoy Polymer Materials, Хэфэй, Китай ; и др.), структура которых, наряду с ионообменным полимером, может включать в себя инертное связующее и армирующие волокна [234]. В Таблице 2.1 показано, что у большинства гомогенных мембран поверхность можно считать полностью проводящей, однако некоторые из них (Fujifilm) имеют небольшую долю непроводящих участков. Эта доля может варьироваться в зависимости от производственной партии мембран и обусловлена локальными дефектами, которые появляются из-за особенностей изготовления ИОМ. Например, в случае мембран Fujifilm, наличие электрической неоднородности поверхности связано с хаотичным

распределением непроводящих волокон армирующей ткани, отдельные участки которых выступают на поверхности через слой ионообменника [234, 244]. Поскольку поверхность таких ИОМ не является полностью проводящей, то их можно назвать «условно-гомогенными».

Гетерогенные мембраны изготавливают путем смешивания микрогранул (5–50 мкм) ионита с инертным связующим (МК-40, МА-40, Щекиноазот, Россия; Ralex МН-PES, MEGA a.s., Чехия и др.) [234]. Доля проводящей поверхности (Таблица 2.1) может составлять от 0.19 (МА-40) до 0.29 (Ralex АМН). Для того, чтобы эти мембраны обладали достаточно высокой механической прочностью, их армируют сетками или тканями из различных полимеров (полиэстер, капрон, лавсан, поливинилхлорид и др.). Такая структура приводит к существенным различиям физико-химических свойств в зависимости от конкретного участка мембраны: на поверхности имеются как электрически проводящие, так и непроводящие участки, соответствующие фазе ионита и инертного связующего respectively; наличие армирующей ткани способствует развитию геометрической неоднородности (волнистости) поверхности. Ранее уже было отмечено, что такого рода неоднородности способствуют развитию электроконвекции в ЭМС [11, 12].

Стоит отметить, что несмотря на наличие двух фаз в структуре материала, мембраны АМХ, СМХ, СЈМС-3, СЈМА-7 и др. все равно традиционно называют гомогенными [31, 104]. Однако «гомогенные» мембраны, строго говоря, не являются таковыми. При набухании в водных растворах они содержат гидрофильные поры/каналы, заключенные в гидрофобной матрице. Эти поры/каналы обеспечивают перенос ионов и воды через мембрану. Фазовое разделение обусловлено наличием внутреннего раствора внутри гидрофобной матрицы [297]. Таким образом, термины «гомогенный» и «гетерогенный» в отношении (ИЕМ) обычно используются для различения мембран, изготовленных пастовым методом, и мембран, изготовленных методом горячего прессования порошкообразных ионообменных смол и инертного связующего [31].

Как «гомогенные», так и «гетерогенные» ИОМ характеризуются достаточно высокими ( $>0.95$ ) истинными числами переноса противоионов; близкие значения имеет также удельная электропроводность. Однако сопротивление гетерогенных мембран заметно выше, поскольку их толщина составляет 500-750 мкм, а толщина гомогенных мембран  $<200$  мкм.

Таблица 2.1. Структурно-кинетические и транспортные характеристики наиболее распространенных коммерческих ионообменных мембран в 0.5 М растворе NaCl.

Мембран а	Производитель	Химический состав					Параметры объема						Параметры поверхности		
		Ионообменная матрица	Фиксированные группы	Инертное связующее	Армирующая ткань	d, мкм	Q, моль/л наб. м.	W, % (г H <sub>2</sub> O / г наб.)	κ <sub>m</sub> , мСм/см	f <sub>2</sub>	P × 10 <sup>-8</sup> , см <sup>2</sup> /с	t <sub>1</sub> *	ε <sub>c</sub>	r	θ°
Гомогенные ИОМ															
СМХ	Astom, Япония	ДВБ + ПС	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ПВХ	ПВХ	175±5 [52]	1.86±0.05 [52]	25-30 [260]	6.8±0.2 [52]	0.11±0.02 [52]	2.1±0.1 [52]	0.99 5 [244]	1.00 [59]	1.0020 ±0.0005 [298]	61±1 [298]
		Сополимер стирола		ПЭ+ПП	-	148±2 [299]	1.73 [BC]	20.2 [BC]	6.7±0.2 [BC]	*НД	1.8±0.1 [BC]	*НД	1.00	1.0001 ±0.0001 [298]	53±2 [298]
АМХ	Astom, Япония	ДВБ + ПС	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	ПВХ	ПВХ	135±5 [215]	1.53±0.05 [215]	19±1 [215]	4.1±0.2 [215]	0.03±0.02 [215]	1.4±0.1 [215]	0.99 6 [215]	1.00 [298]	1.0003 ±0.0001 [298]	68±1 [298]
		ДВБ + ПС		ПВХ	0 [162]	1.43±0.05 [162]	22±2 [300]	2.8±0.2 [162]	0.11±0.02 [300]	4.1±0.2 [300]	*НД	1.00	*НД	*НД	63 [143]
АСМ		*НД		*НД	*НД	120±1 [191]	1.60 [64]	15±3 [191]	2.5±0.2 [64]	0.13±0.03 [64]	*НД	*НД	1.0005 ±0.0001 [298]	66±1 [298]	

СЖМА-3	ПВДФ				151±5 [215]	0.79±0.05 [215]	17±1 [215]	3.0±0.2 [215]	0.12±0.0 2 [215]	4.4±0.2 [215]	0.981 [215]	1.00	1.066 ±0.006 [298]	51±2 [298]
СЖМА-6	Полиолефин	-	ПЭТ		120±3 [215]	1.19±0.05 [215]	18±1 [215]	4.2±0.2 [215]	0.17±0.0 2 [215]	1.7±0.1 [215]	0.997 [215]	1.00	*НД	*НД
	Полиолефин				174±10 [215]	0.85±0.05 [215]	39±2 [215]	13±0.2 [215]	8.9±0.2 [301]	0.18±0.0 2 [215]	47±0.2 [215]	0.950 [215]	1.00	*НД
СЖМС-3	ПВДФ	-	Полиэс-тер		185±5 [301]	0.90±0.2 [301]	44±3 [301]	8.9±0.2 [301]	0.33 [301]	43±0.2 [301]	0.930 [301]	1.00	*НД	*НД
	ПВДФ+ПС				136±5 [157]	0.80±0.2 [301]	29±2 [157]	11±0.2 [157]	8.9±0.2 [301]	0.28 [301]	37±0.2 [157]	0.955 [157]	1.00	*НД
АЕМ Type-I	ПА	-	3D структура полиолефиновых волокон		125±5 [234]	1.59±0.05 [234]	8±2 [234]	13±0.2 [234]	0.14±0.0 3 [234]	10±0.2 [234]	0.989 [234]	0.75	*НД	61 [BC]
					175±5 [234]	1.15±0.05 [234]	10±5 [234]	5.0±0.2 [234]	0.11±0.0 2 [234]	2.4±0.2 [234]	0.995 [234]	0.65	*НД	49 [BC]
АЕМ Type-X	ПА	-			120±5 [234]	1.62±0.05 [234]	23±2 [234]	9.1±0.2 [234]	0.06±0.0 2 [234]	2.3±0.2 [234]	0.997 [234]	81	*НД	55 [BC]
					140±10 [234]	1.65±0.05 [234]	29±5 [234]	8.4±0.2 [234]	0.16±0.1 [234]	9.5±0.2 [234]	0.985 [234]	0.80	*НД	55 [BC]
СЕМ Type-I		-			180±10 [234]	1.53±0.05 [234]	25±2 [234]	3.9±0.2 [234]	0.11±0.0 1 [234]	1.7±0.1 [234]	0.996 [234]	0.92	*НД	53 [BC]

Hefei Chemjou Polymer Material, Китай

Fujifilm, Нидерланды

SEM Type-X					130±5 [234]	2.00±0.05 [234]	21±5 [234]	9.2±0.2 [234]	0.06±0.0 1 [234]	2.4±0.2 [234]	0.996 [234]	0.88 [244]	*НД	57 [BC]	
МФ-4СК	Россия Пластполимер,	ТФЭ+ПФВЭ	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	50 [214]	1.16±0.04 [214]	20 [214]	2.0±0.2 [214]	0.05 [214]	2.3±0.2 [214]	0.98 [214]	1.00	*НД	93 [302]	
Nafion- 117	США Chemours,	ТФЭ+ПФВЭ	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	210 [303]	1.09 [303]	18.9 [303][141]	1.37 [303]	*НД	12.0±0.4 [214]	0.98 [214]	1.00	*НД	66 [141]	
Гетерогенные ИОМ															
МК-40	Россия Шкиноазот,	ДВБ+ПС	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Капро н	540 [189]	1.52±0.08 [52]	33 [189]	7.0±0.2 [189]	0.10-0.12 [189]	11.3±0.8 [189]	0.97 [189]	0.22 [249]	1.0032 ±0.0005 [298]	70±1 [298]	
МА-40			=N, ≡N		526±5 [226]	3.20±0.05 [226]	40±5 [249]	6.4 [226]	0.17 [249]	13 [226]	0.98 [226]	0.19 [249]	*НД	*НД	*НД
МА-41			-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		550±5 [226]	1.18±0.06 [52]	36 [189]	3.2±0.2 [189]	0.12-0.14 [189]	11.8±2.5 [189]	0.94 [189]	1.0027 ±0.0004 [298]	0.18 [249]	69±1 [298]	*НД
СМН PES	Чехия Mega,		-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Полиэс тер	720 [189]	1.44±0.07 [BC]	44 [189]	4.3±0.2 [189]	0.03-0.06 [189]	7.9±0.5 [189]	0.97 [189]	0.27 [304]	*НД	*НД	



AMH PES				750 [189]	1.37±0.07 [BC]	45 [189]	5.1±0.2 [189]	0.04-0.07 [189]	6.6±1.2 [189]	0.98 [189]	0.29 [304]	1.0068 ±0.0009 [298]	53±3 [298]
МК-41	НПО «Пластмассы», Россия	$-N^+(CH_3)_3$	Капро н	500 [305]	1.9 [305]	30 [202]	3.5±0.2 [214]	*НД	*НД	0.98 [202]	0.20± 0.01 [253]	*НД	*НД

\*Нет данных (НД); «←» – отсутствует; [BC] – данные предоставлены младшим сотрудником кафедры физической химии ФГБОУ ВО «КубГУ» В. В. Сарапуловой.

$d$  и  $Q$  – толщина и обменная емкость набухшей ИОМ соответственно;  $W$  – влагоемкость;  $k_m$  – удельная электропроводность при постоянном токе;  $f_2$  – доля межтеплого раствора;  $R$  – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости;  $t_1^*$  – истинное число переноса противоионов в мембране;  $\varepsilon_c$  – доля проводящей поверхности;  $r$  – фактор шероховатости поверхности;  $\theta$  – контактный угол смачивания набухшей ИОМ.

ДВБ – дивинилбензол; ПС – полистирол; ПВХ – поливинилхлорид; ПЭ – полиэтилен низкого давления; ПП – полипропилен; ПВДФ – поливинилиденфторид; ПЭТ – полиэтилентерефталат; ТФЭ – тетрафторэтилен; ПФВЭ – перфторвиниловый эфир.

## Заключение к главе 2

Данная глава посвящена разработке методологии исследования концентрационной поляризации в ЭМС. Разработана система характеристики ионообменных мембран и мембранных каналов, которая включает в себя как набор необходимых и достаточных параметров, определяющих закономерности КП, так и набор методов для нахождения данных параметров. Этот набор включает в себя параметры объема и поверхности мембран, а также параметры межмембранного канала. Для получения численных значений этих параметров система содержит перечень методик и базовых уравнений (уравнения Пирса, Левека, Левича и др.), которые необходимы для получения экспериментальных данных и их обработки. Дано описание экспериментальных методик, входящих в систему; приведены базовые уравнения и даны пояснения для их применения. Подчеркнута важная роль метода ВМД и обсуждены уравнения Левича для расчета предельной плотности тока и толщины диффузионного слоя в системе с ВМД. Показана необходимость развития метода ВМД по сравнению с уровнем, описанным в литературе. Такое развитие требуется для более полного раскрытия потенциальных возможностей этого метода. Впервые список доступных методов экспериментального исследования мембран с помощью ВМД дополнен методом измерения парциальных токов ионов соли и продуктов диссоциации воды.

В главе представлено также краткое описание других методов исследования концентрационной поляризации в системах с ионообменными мембранами: лазерная интерферометрия, спектроскопия электрохимических шумов, визуализация рН и электроконвективных вихрей, вольтамперометрия, хронопотенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия. Такие методы дают дополнительную важную информацию, однако они сравнительно трудоемки.

Проведен сравнительный анализ структурно-кинетических и транспортных характеристик наиболее распространенных коммерческих ИОМ. Известные результаты характеризации отечественных и некоторых зарубежных ИОМ (производства Чехии, Японии, Китая, США и Нидерландов) сведены в таблицу.

### 3 Методы исследования концентрационной поляризации, основанные на использовании вращающегося мембранного диска

В главе 1 было неоднократно отмечено, что ключевыми факторами, влияющими на развитие КП в ЭМС, являются не только свойства исследуемой мембраны, но и условия, в которых протекает процесс. Гидродинамические условия в камерах электродиализных ячеек определяют целый ряд параметров эффективности процесса: толщина ДПС; предельная плотность тока; поток вещества, обеспечиваемый конвективной доставкой ионов к поверхности мембраны и др. Для экспериментального изучения фундаментальных механизмов допредельного и сверхпредельного переноса ионов необходимо строго контролировать гидродинамические условия в каналах электродиализных ячеек. Для решения такой задачи разрабатываются экспериментальные ячейки, конструкция камер которых позволяет создать оптимальные условия для проведения исследований. Например, проточная ячейка разработанная на кафедре физической химии Кубанского государственного университета [249]. Пластиковые рамки этой ячейки оснащены специальными гребнеобразными направляющими потока жидкости (Рисунок 3.1).

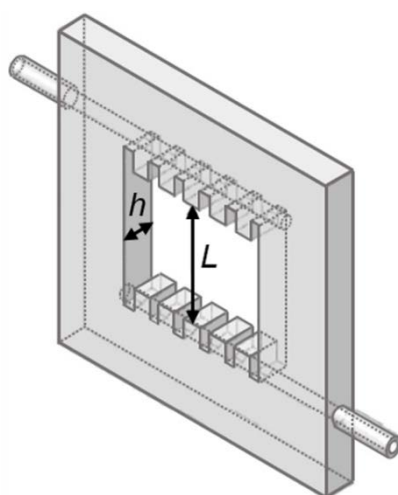


Рисунок 3.1. Рамка экспериментальной электродиализной ячейки со специальными гребнеобразными направляющими потока жидкости

Такая конструкция обеспечивает ламинарный режим течения раствора в камерах, что не только является важным условием для экспериментальных исследований мембранных систем и характеристик ИОМ, но и упрощает математическое описание процессов в такой ячейке. Уравнения Левека (1.30) и (1.31) позволяют рассчитать предельную плотность тока и толщину диффузионного слоя. Тем не менее, у этой ячейки есть существенный недостаток, связанный с протяженностью каналов обессоливания и концентрирования. Это приводит к тому, что при поляризации системы диффузионный слой у поверхности мембраны формируется неравномерно по длине канала: с увеличением расстояния от входа в канал толщина ДПС увеличивается. Это обстоятельство затрудняет интерпретацию экспериментальных результатов. Кроме того, линии электрического тока сгущаются во входном сегменте канала, т. е. в области с наибольшей концентрацией электролита [118]. Этот эффект усиливается с ростом плотности электрического тока/скачка потенциала и сказывается на форме ВАХ, измеряемой в такой ячейке.

Устранить такой недостаток позволяют экспериментальные установки с ВМД. Идея создания таких установок вдохновлена работами В.Г. Левича, который исследовал механизмы и кинетику электродных процессов с помощью метода ВДЭ [27]. Несмотря на более сложную конструкцию по сравнению с вышеописанной ячейкой [249], метод ВМД обладает важным преимуществом: вращение мембраны обеспечивает одинаковую толщину ДПС у всей ее поверхности. Причем толщину этого слоя можно рассчитать с использованием теории Левича, зная значение угловой скорости вращения диска  $\omega$ :

$$\delta = 1.61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (1.38)$$

Таким образом, толщину ДПС и в определенной степени развитие КП можно контролировать, задавая соответствующее значение  $\omega$ .

Следует также отметить актуальность и «зрелость» метода вращающегося диска: метод ВДЭ, предложенный В.Г. Левичем еще в 1943

году [27], на сегодняшний день является одним из основных методов в электрохимии электродных процессов [306]; метод ВМД, существенный вклад в развитие которого внесла группа ученых из Воронежского государственного университета [63, 307, 308], в настоящее время применяется не только для характеристики ИОМ и электромембранных процессов [170, 309, 310], но и для исследования баромембранных процессов [311–313].

Обладая таким важным преимуществом, как контроль диффузионных ограничений переноса ионов через мембраны, метод ВМД является весьма перспективным как для качественного, так и количественного описания явления КП в ЭМС при допределельных и сверхпределельных токовых режимах. Этот факт также послужил мотивацией к изучению данного метода, как одного из объектов настоящего диссертационного исследования.

В данной главе:

- проведен краткий обзор наиболее значимых конфигураций экспериментальных установок с ВМД;
- представлена электрохимическая установка с ВМД, разработанная в рамках данного диссертационного исследования;
- описаны разработанные в данной работе методики характеристики электромембранных систем (вольтамперометрия, рН-метрия, измерение чисел переноса, импедансометрия) с использованием ВМД;
- представлены новые аппроксимирующие уравнения суммарных и парциальных ВАХ (использующих парциальные токи продуктов диссоциации воды).

### **3.1 Развитие метода вращающегося мембранного диска**

Первые успешные экспериментальные исследования закономерностей переноса ионов в мембранных системах методом ВМД были выполнены в 1967 г. Н.И. Исаевым и соавт. [307]. Однако, ввиду конструктивных особенностей разработанной авторами [307] экспериментальной ячейки

(Рисунок 3.2), в камерах не обеспечивались одинаковые условия перемешивания раствора (в камере 2 раствор вращался вместе с мембраной). Такой недостаток приводил к получению разных ВАХ в случае одной и той же исследуемой ИОМ при смене полярности электродов.

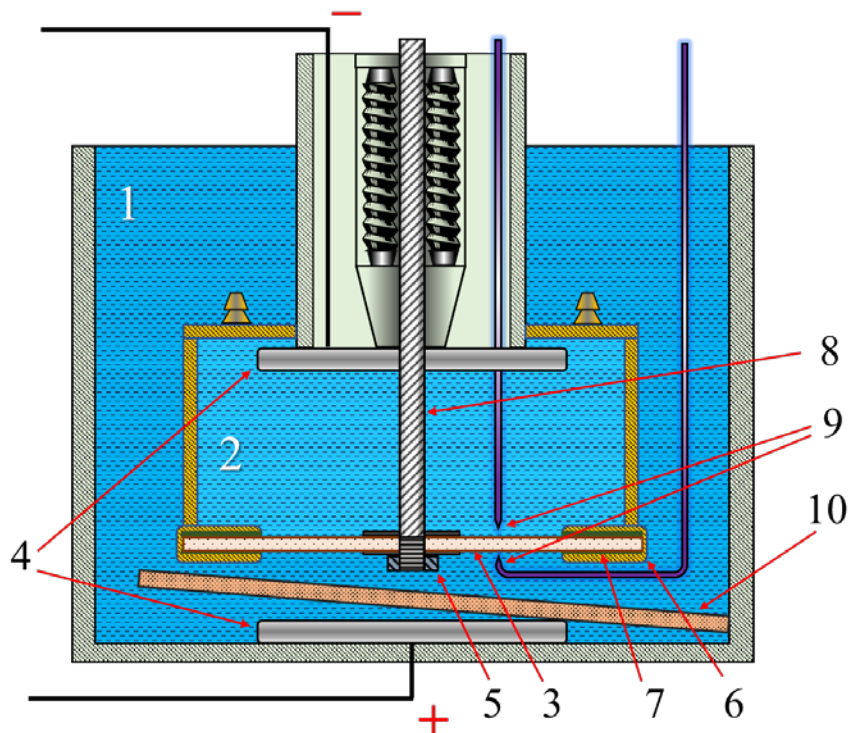


Рисунок 3.2. Схема ячейки с ВМД [307].

1 – нижняя камера; 2 – верхняя камера; 3 – исследуемая ИОМ; 4 – полярирующие электроды; 5 – прижимная гайка; 6 – резьбовая обойма; 7 – резиновые прокладки; 8 – вал; 9 – измерительные капилляры; 10 – перегородка для отвода продуктов электродных реакций.

Другим недостатком конструкции ячейки с ВМД [307] являлись завышенные экспериментальные значения предельной плотности тока, по сравнению с результатами расчетов по уравнению (1.39). Дело в том, что резьбовая обойма 6 и гайка 5 (Рисунок 3.2), используемые для закрепления мембраны, нарушали гидродинамические условия, соблюдение которых необходимо в рамках теории Левича.

В 1978 А. Макай и J. Turner [314] разработали установку, конструкция которой предполагала крепление ИОМ к вращающейся стеклянной трубке с

помощью кольцевого фланца (Рисунок 3.3). Такое конструкторское решение позволило ослабить (но не полностью устранить) гидродинамические краевые эффекты по сравнению с установкой Н.И. Исаева и соавт. [307]. Существенным недостатком установки [314] являлось также отсутствие системы непрерывного анализа состава раствора; такого рода измерения можно было проводить только после остановки эксперимента.

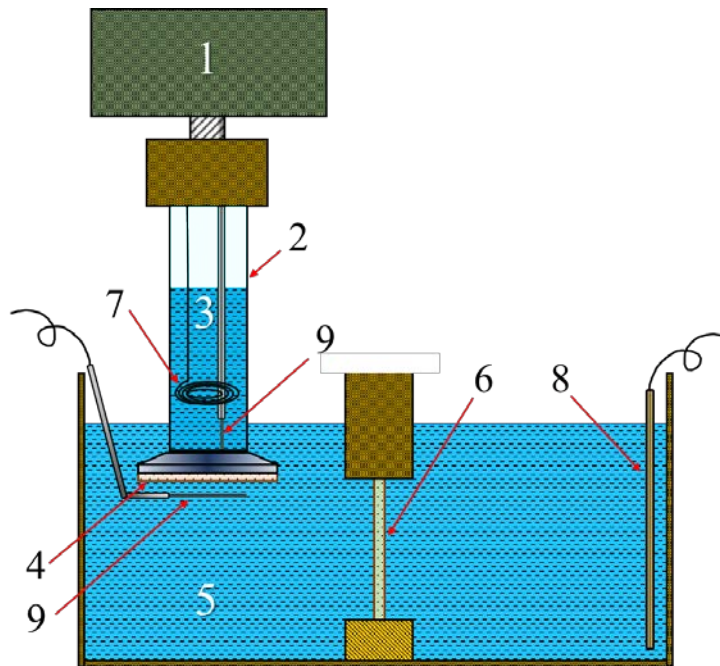


Рисунок 3.3. Схема установки с ВМД [314].

1 – вращающий двигатель; 2 – стеклянная трубка с фланцем, наполненная раствором 3 и запечатанная с одного конца мембранным диском 4; 5 – исходный раствор (дилуат); 6 – вспомогательная мембрана, предотвращающая попадание продуктов химических реакций на поляризующем электроде 8; 7 – платиновый поляризующий электрод; 9 – измерительные хлорсеребряные электроды

Следующие варианты конструкции установок с ВМД были разработаны D. Gough и J. Leypoldt в 1979 г. [315] и J. Manzanares и соавт. в 1991 г. [316]. Они также предполагали крепление мембраны в горизонтальном положении при помощи кольца. Возникающие из-за этого гидродинамические краевые эффекты все также не позволяли добиться хорошего количественного



согласия величин экспериментальных предельных токов с теорией Левича (уравнение 1.39). И это был не единственный недостаток этих экспериментальных систем. Например, в установке D. Gough и J. Leypoldt [315] электрический контакт поляризующих электродов и источника тока осуществлялся посредством ртутной капли, что было технически сложно реализовать. Установка J. Manzanares и соавт. [316] не имела достаточно места для удобного расположения измерительных электродов, что вносило вклад в ошибку измерений. К тому же электромотор располагался слишком близко к вращающейся ячейке. Это приводило к электрическим помехам, которые удавалось частично устранять, помещая ячейку в экранирующую клетку (так называемая «клетка Фарадея»).

Наибольшие успехи в развитии метода ВМД были достигнуты научной группой О.В. Бобрешовой из Воронежского государственного университета. В совместных работах с П.И. Кулинцовым, И.В. Аристовым, Л.А. Загородных и др. [63, 308, 317] описаны значимые результаты, впервые раскрывшие реальные возможности этого метода. Конструкция установки, описанной в работе [308] (Рисунок 3.4), включает вращающуюся исследуемую мембрану 1, закрепленную в вертикальном положении и разделяющую две симметричные полуячейки 2. Полуячейки заполнены раствором и помещены в корпус термостата. Поляризующие 3 и измерительные 4 электроды встроены в неподвижные полуячейки 2 по обеим сторонам мембраны. Поляризующие электроды 3, отделены от исследуемой мембраны 1 вспомогательными мембранами 5, препятствующими проникновению продуктов электродных реакций к исследуемой мембране. Исследуемая мембрана закреплена в шкиве 6 с помощью контргаяк 7. В шкив с обеих сторон запрессованы две прокладки с пазами. Эти пазы вырезаны таким образом, чтобы при вводе шкива в ячейку два кольца 8, приклеенные к корпусам полуячейки, вошли в пазы. Кольца и прокладки служат одновременно подшипниками скольжения и сальниками. Сила сжатия шкива может быть изменена с помощью винтов. Таким образом, шкив, мембрана, контргайка и прокладки образуют блок, вращаемый

двигателем через резиновый приводной ремень (9). На рисунке 3.5 также показаны трубки 10 для подачи раствора в ячейку и подачи воды в корпус термостата.

Описанная выше конструкция позволяет задавать и контролировать гидродинамические условия по обе стороны мембраны, чего не удавалось достичь в установках, разработанных предшественниками [307, 314–316].

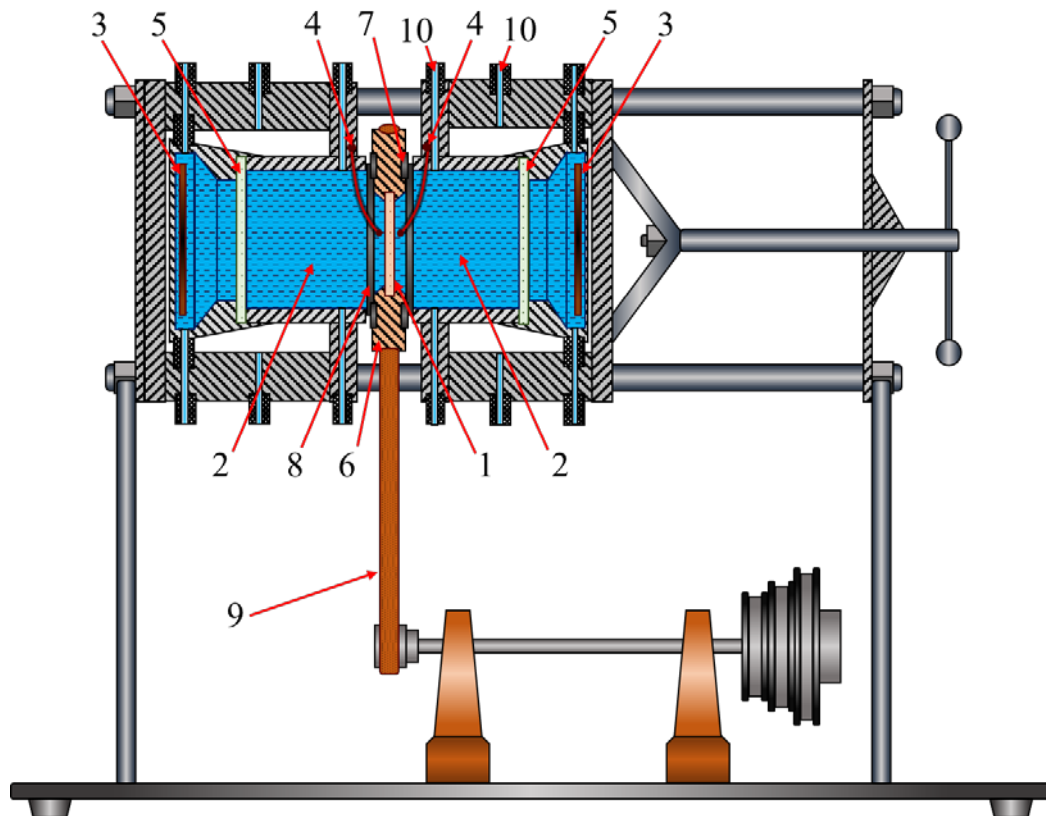


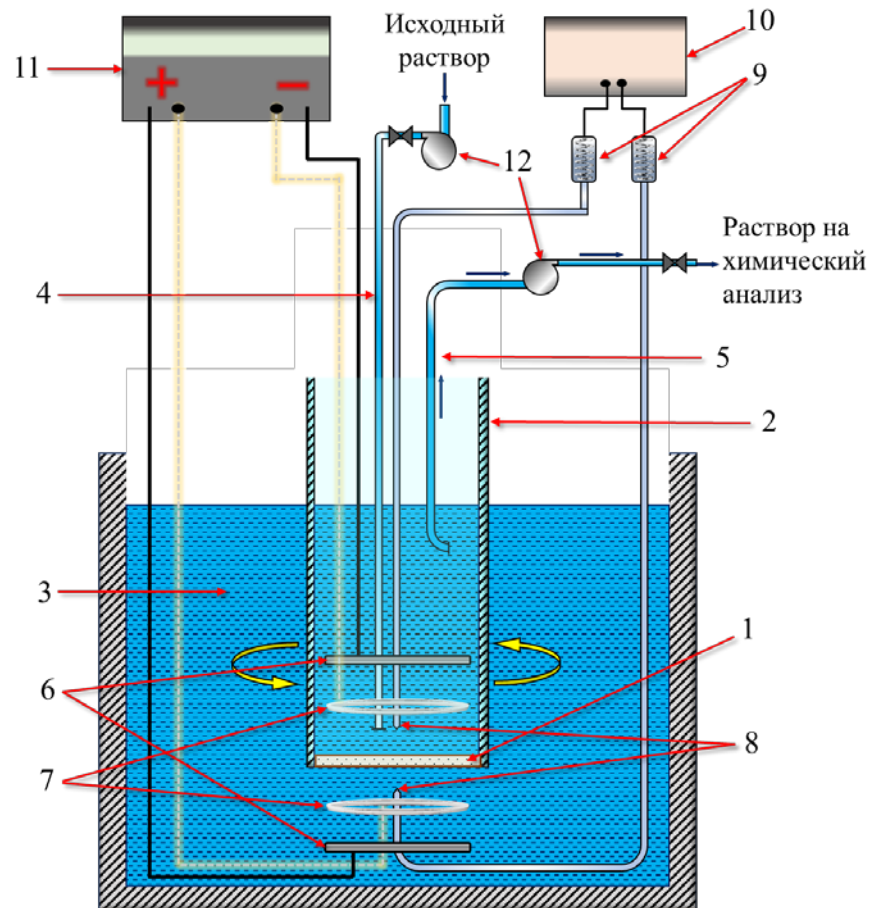
Рисунок 3.4 – Схема установки с вращающимся мембранным диском [308]. Числа показывают конструкционные элементы, описанные в тексте

Экспериментальные исследования, проведенные с помощью такой установки, позволили продвинуться в понимании механизмов концентрационной поляризации в растворах не только сильных [63, 308, 318], но и слабых электролитов. Так, в работах [317, 319] впервые методом ВМД установлено существование замедленной химической реакции протонирования цвиттерионов глицина в условиях концентрационной поляризации. Авторам также удалось количественно определить параметры

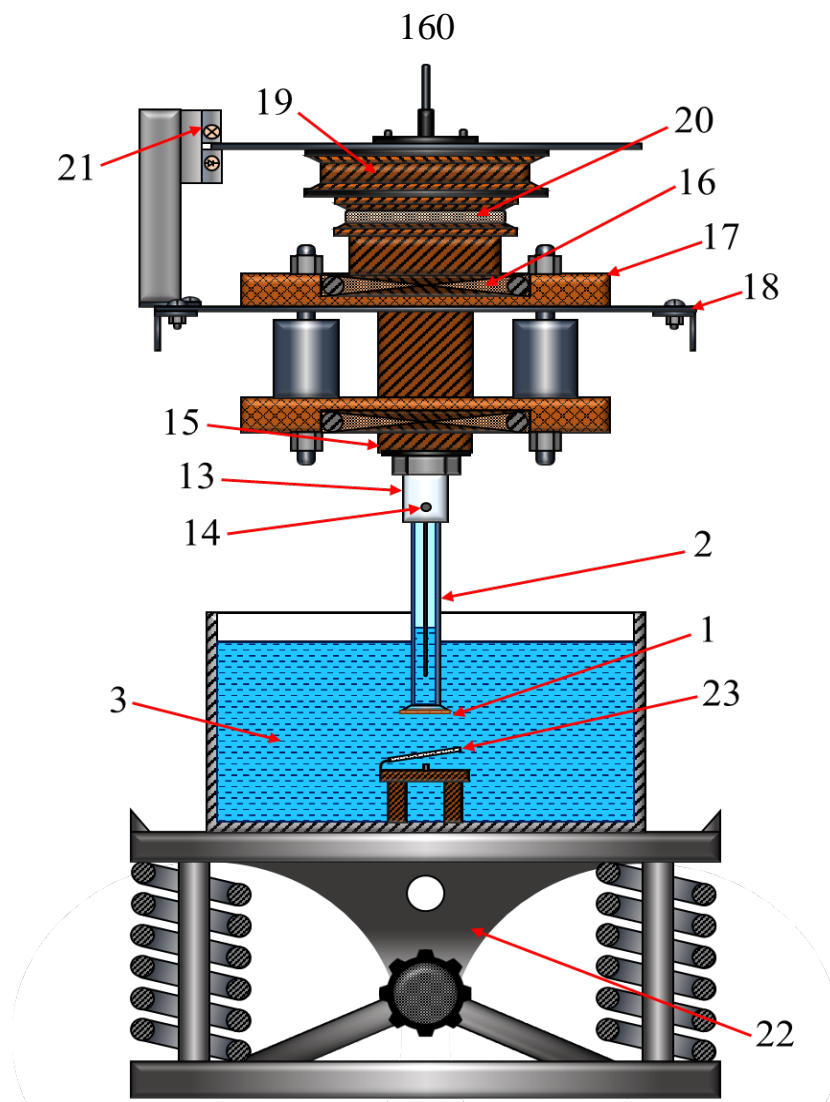
такой реакции (толщина реакционного слоя и константы скорости реакции протонирования) и показать, что этот процесс является двухстадийным.

### 3.2 Конструкция разработанной установки с вращающимся мембранным диском

В предисловии к данной главе было отмечено, что в рамках настоящего диссертационного исследования разработана и запатентована собственная установка с ВМД [320–324]. Схема этой установки, а также конструкция ее измерительной ячейки показаны на рисунке 3.5.



(a)



(б)

Рисунок 3.5. Схема измерительной ячейки (а) и установки с ВМД (б), разработанных в данной диссертационной работе [320]. Пронумерованные конструкционные элементы установки описаны в тексте

Устройство включает диск исследуемой мембраны 1, прикрепленный в горизонтальном положении с помощью водостойкого клея к нижней торцевой части вращающейся стеклянной трубки 2 диаметром 11 мм. При этом площадь рабочей поверхности мембраны составляет 8.5 мм. Трубка 2 заполняется исследуемым раствором электролита и вместе с мембранным диском 1 погружается в емкость 3, также заполненную исследуемым раствором.

Внутри трубки 2 на фиксированном расстоянии от мембраны 1 подведены капилляры, один из которых (4) подает, а другой (5) отбирает

раствор; полярирующий платиновый электрод 6; один из измерительных кольцевых платиновых зондов 7; капилляр Луггина-Габера 8, соединенный с хлорсеребряным электродом 9. Перечисленные конструкционные элементы образуют внутри стеклянной трубки 2 катодную камеру. Анодная камера расположена в емкости 3 и образована: вторым полярирующим электродом 6; вторым измерительным кольцевым платиновым зондом 7; вторым капилляром Луггина-Габера 8, также соединенным с хлорсеребряным электродом 9.

Электрический ток в системе задается с помощью гальваностата (не изображен на схеме). Скачок потенциала на исследуемой мембране 1 фиксируется иономером 10 с помощью хлорсеребряных электродов 9, соединенных с капиллярами 8. Для измерения частотного спектра электрохимического импеданса используется измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса 11, соединенный с компьютером для вывода данных (на схеме не показан). Циркуляция исследуемого раствора в катодной камере осуществляется с помощью двух перистальтических насосов 12, один из которых соединен с подающим капилляром 4, а другой с отбирающим 5.

Стеклянная трубка 2 фиксируется в полипропиленовом переходнике 13 с помощью центрующего винта 14. Эта конструкция соединена с дюралевой гильзой 15, шарикоподшипником 16 и обоймой 17 и закреплена на металлическом каркасе 18. Передаточный состоит из шкива 19, ремня 20 и двигателя (на схеме не показан). Такая конструкция обеспечивает вращение стеклянной трубки 2 с закрепленным исследуемым мембранным диском 1, значительно снижая биения держателя в горизонтальной плоскости. Скорость вращения измеряется с помощью оптико-механического преобразователя 21, соединенного с блоком цифровой индикации (на схеме не показан). Емкость 3 закреплена на столе 22, который оснащен регулируемой подачей для фиксации расстояния от измерительного капилляра до мембраны. Для отвода продуктов электродных реакций от поверхности исследуемой мембраны 1 в системе применяется перегородка из ацетатцеллюлозы 23. Скорость вращения на

данной установке может варьироваться от 0 до 600 об/мин ( $\omega = 0 \div 63$ , рад/с). В этом диапазоне отсутствуют вибрации в системе, что является важным условием для проведения измерений. Другим фактором, ограничивающим скорость вращения в такой системе, является возможность формирования турбулентного течения. Это недопустимо в рамках теории вращающегося диска, т. к. характерная линейная зависимость предельной плотности тока от корня квадратного из угловой скорости вращения ( $j_{\text{lim}} - \sqrt{\omega}$ ) для ВДЭ выполняется только в случае соблюдения ламинарного режима течения жидкости.

### **3.3 Методики исследования концентрационной поляризации с помощью разработанной установки с вращающимся мембранным диском**

Для исследования переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды в условиях КП в ЭМС применялись следующие экспериментальные методы: вольтамперометрия, рН-метрия, метод Гитторфа (определение чисел переноса и парциальных плотностей тока ионов) и электрохимическая импедансная спектроскопия. Важно отметить, что все эти методы реализуются с помощью разработанной установки с ВМД (Рисунок 3.5).

#### **3.3.1 Вольтамперометрия и расчет характерных точек вольтамперных кривых**

Измерение вольтамперных характеристик ЭМС проводилось в гальваностатическом режиме при ступенчатом увеличении плотности тока с помощью потенциостата-гальваностата. Скачок потенциала на мембране регистрировался иономером при помощи хлорсеребряных электродов.

Значения предельных плотностей тока на экспериментальных ВАХ определялись по методу касательных (описан в Разделе 2.4.4). Еще одним способом нахождения характерных точек на поляризационных

характеристиках ЭМС является метод дифференциальной вольтамперометрии – построение зависимости дифференциального сопротивления,  $d(\Delta\varphi)/dj$ , или дифференциала второго порядка от сопротивления мембраны,  $d^2(\Delta\varphi)/dj^2$ , от плотности тока,  $j$  [308]. Проведем сравнение этих методов на примере ВАХ (Рисунок 3.6а) и дифференциальных ВАХ (Рисунки 3.6б и 3.6в) системы с катионообменной мембраной МК-40 в 0.1М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин.

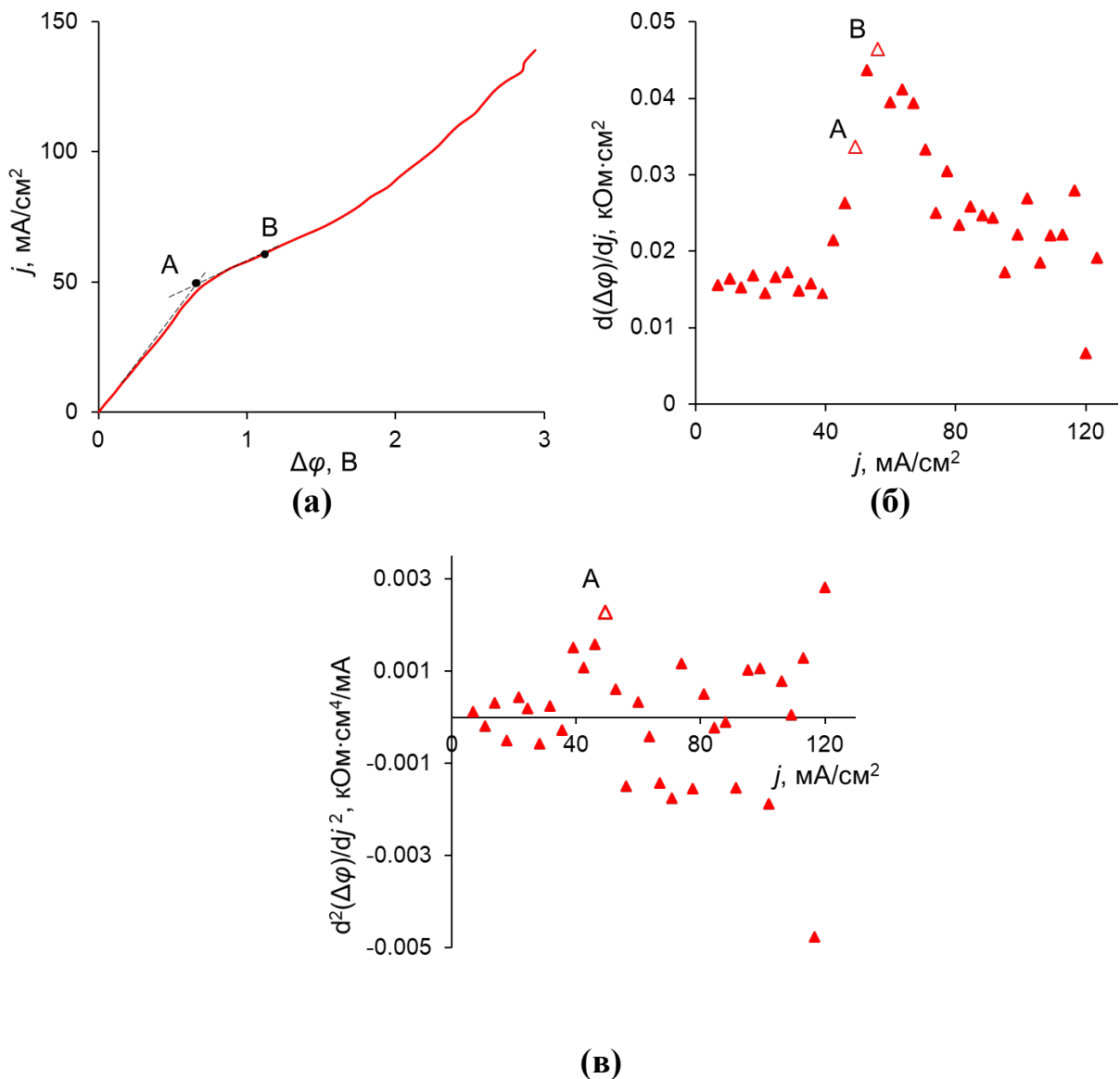


Рисунок 3.6. ВАХ (а) и дифференциальные ВАХ первого (б) и второго порядка (в) системы МК-40 – 0.1М NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин. Буквами А и В обозначены характерные точки поляризационных характеристик (пояснения даны в тексте) [325]

Ранее в Разделе 2.4.4 упоминалось, что на начальном участке до точки А (Рисунок 3.6) происходит линейное развитие КП в системе с ростом плотности тока, причем точка А соответствует предельному состоянию (когда концентрация ионов в обедненном ДПС у поверхности ИОМ достигает критически малых значений). В предельном состоянии толщина обедненного ДПС равна  $\delta$  и в случае системы с ВМД может быть рассчитана по уравнению Левича (1.38) [62]. Для расчета предельной плотности тока,  $j_{\text{lim}}$ , используется уравнение (1.39) [63].

$$\delta = 1.61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (1.38)$$

$$j_{\text{lim}} = \frac{FDc}{(T_1 - t_1)\delta} = 0.62 \frac{FD^{2/3} c_0 \omega^{1/2}}{(T_1 - t_1) \nu^{1/6}}. \quad (1.39)$$

Совместно с М.Х. Уртенковым и А.В. Коваленко разработана 2D модель движения ионов и жидкости в ячейке с ВМД на основе уравнений Нернста-Планка с конвективным членом и Навье-Стокса [326, 327]. В численных модельных расчетах использованы реальные геометрические размеры и конструкционные особенности ячейки, представленной на Рисунок 3.5а. Модель позволила теоретически обосновать равнодоступность поверхности мембраны в отношении массопереноса. Показано, что для достижения равнодоступности необходимо обновлять концентрацию раствора. В этом случае равнодоступность достигается спустя примерно 100 с с момента начала вращения мембранного диска. Размеры мембраны и других частей ячейки обеспечивают малость краевых эффектов у внешней границы мембраны. Таким образом, численное решение задачи подтвердило, что в ячейке с ВМД (Рисунок 3.5а) выполняются условия, на основании которых построена теория Левича для ВДЭ/ВМД и, следовательно, уравнения Левича для расчета предельной плотности тока (1.38) и толщины диффузионного слоя (1.39) являются справедливыми. Установлено, что теория Левича может нарушаться при сверхпредельных плотностях тока из-за возникновения электроконвективных вихрей вблизи поверхности мембраны.



Найти точку А на ВАХ можно методом пересечения касательных (Рисунок 3.6а); на дифференциальных ВАХ эта точка соответствует либо точке перегиба на участке роста дифференциального сопротивления мембраны (Рисунок 3.6б), либо точке максимума на дифференциальной кривой второго порядка (Рисунок 3.6в).

На участке между точками А и В (Рисунок 3.6б) рост плотности тока и низкая (почти нулевая) концентрация электролита у поверхности мембраны приводит к формированию и расширению ОПЗ [328]. Точка В соответствует переходу системы из предельного состояния в сверхпредельное. Электроконвективные вихри, формирование которых по-видимому начинается в точке А, частично размывают диффузионный слой и его толщина в точке В,  $\delta_B$ , становится меньше, чем в точке А ( $\delta_B < \delta$ ) [329]. Таким образом, параметры  $\delta$  и  $\delta_B$  можно также интерпретировать, как толщины невозмущенного и возмущенного диффузионных слоев соответственно. Дальнейшее увеличение тока (после точки В) способствует развитию электроконвективной неустойчивости [115], что приводит к уменьшению дифференциального сопротивления системы и осцилляциям регистрируемого скачка потенциала. Последнее также объясняет существенный разброс значений на участке после точки В дифференциальной ВАХ (рисунок 3.6б). Точка В находится в точке максимума на графике зависимости дифференциального сопротивления мембраны от плотности тока (Рисунок 3.6б). Точное определение положения этой точки на ВАХ и дифференциальной ВАХ второго порядка невозможно.

Следует отметить, что точность определения характерных точек ВАХ связана с рядом ошибок измерений, которые вносят вклад в каждый результат. Основными источниками таких ошибок являются:

- человеческий фактор при определении предельных токов методом касательных;
- погрешность измерительных приборов;

- вариативность некоторых характеристик ИОМ в зависимости от конкретного участка листа этой ИОМ, из которого вырезается исследуемый образец. Данная погрешность связана со структурой и спецификой процесса изготовления мембраны;

- определение концентрации раствора электролита;

- изменение свойств ИОМ в ходе эксплуатации/эксперимента, что связано с ее набуханием, физико-химической деструкцией, загрязнением поверхности и/или закупоркой пор, механическими повреждениями и/или деформацией и др.

Также в системах с ВМД заметное влияние на точность измерений вносит ошибка при задании скорости вращения мембранного диска. Суммарно вышеперечисленные ошибки приводят к погрешности измерений скачка потенциала около 7% при низких скоростях вращения мембранного диска (0–200 об/мин). При более высоких скоростях (> 200 об/мин) относительная погрешность может достигать 12%.

Чтобы исключить ошибки, связанные с человеческим фактором, при определении предельной плотности тока, суммарные и парциальные ВАХ (то есть, когда измеряется зависимость суммарного тока и парциальных токов отдельных ионов от скачка потенциала на мембране) сглаживали с использованием аппроксимирующей функции [325]:

$$j = a_1^{ap} \frac{e^{a_2^{ap} \Delta\varphi} - 1}{e^{a_2^{ap} \Delta\varphi} + 1} + a_3^{ap} \left( e^{a_4^{ap} \Delta\varphi} - 1 \right), \quad (3.1)$$

где  $a_{1-4}^{ap}$  – коэффициенты аппроксимирующей функции.

Если исключить второе слагаемое  $\left( a_3^{ap} \left( e^{a_4^{ap} \Delta\varphi} - 1 \right) \right)$  из правой части уравнения (3.1), то уравнение примет вид известного уравнения ВАХ мембранной системы [77]. Это уравнение было выведено при моделировании стационарной электродиффузии ионов в диффузионном слое в предположении, что омическое сопротивление мембраны пренебрежимо мало по сравнению с общим сопротивлением мембранной системы, а сопряженные

эффекты КП не учитываются [77]. Для учета вклада процессов, вызывающих рост плотности тока выше предельного значения, уравнение 3.1 содержит в правой части слагаемое  $\left(a_3^{ap} \left(e^{a_4^{ap} \Delta \varphi} - 1\right)\right)$ , являющееся эмпирической поправкой для «классического» [77] уравнения ВАХ. Поскольку генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов в системах «монополярная ИОМ-сильный электролит» протекает только в сверхпредельных токовых режимах, то аппроксимировать парциальную ВАХ по ионам водорода или гидроксила можно с использованием только второго слагаемого уравнения (3.1):

$$j_{H^+/OH^-} = a_3^{ap} \left(e^{a_4^{ap} \Delta \varphi} - 1\right). \quad (3.2)$$

Наличие экспоненты в данном слагаемом объясняется тем, что сопряженные эффекты КП проявляются в области, где вид функции существенно нелинейный.

### 3.3.2 рН-метрия и анализ химического состава раствора

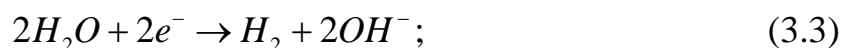
Одновременно с измерением ВАХ исследуемой системы, из катодной камеры ячейки с ВМД отбирались небольшие объемы раствора для определения рН и электропроводности. Значения этих параметров использовались для расчета химического состава отбираемых проб. Отбираемые на анализ объемы раствора компенсируются постоянной подачей через капилляр 4 (Рисунок 3.5а) в катодную камеру свежего раствора с концентрацией равной концентрации рабочего раствора. Для того, чтобы уменьшение объема раствора в катодной камере составляло не более 1% в течение одного эксперимента, скорость протока в системе составляла  $7.50 \pm 0.05$  мл/мин [325]. Для минимизации экспериментальных ошибок, связанных с изменением концентрации электролита в анодной камере, объем исследуемого раствора в этой камере был достаточно большим (около 2 л), по сравнению с объемом катодной камеры (несколько мл). Также для поддержания постоянного состава этого раствора использовался внешний

электролизер. Электропроводность и pH отбираемых из катодной камеры проб измерялись кондуктометрическим и потенциометрическим методами соответственно. Помимо этого, состав раствора контролировался независимо путем прямого химического анализа. Для определения концентрации щёлочи использовался метод кислотно-основного титрования, реализуемый при помощи блока автоматического титрования «Аквилон АТП-02». Концентрация хлорид ионов определялась методом аргентометрического титрования с потенциометрическим фиксированием точки эквивалентности. При титровании использовались следующие приёмы оптимизации анализа: для точного определения концентрации в пробах строился калибровочный график, что позволило устранить систематическую ошибку, связанную с подготовкой рабочих растворов и реактивов; проводилось несколько параллельных измерений, разброс результатов которых не превышал 1.2 %. Все эксперименты проводились при комнатной температуре ( $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ).

### 3.3.3 Определение чисел переноса и парциальных плотностей тока продуктов каталитической диссоциации воды

Описанный ниже метод впервые предложен в нашей работе [325]. По изменению состава исследуемого раствора рассчитывались гитторфовские числа переноса (подробное описание метода Гитторфа представлено в разделе 2.1.2 данной диссертации) и парциальные плотности тока продуктов КДВ. По мере поляризации системы постоянным током, на поляризующих электродах протекают следующие химические реакции:

на катоде:



на аноде:



Направление движения компонентов раствора в камерах ячейки с ВМД схематично показано на рисунке 3.7.

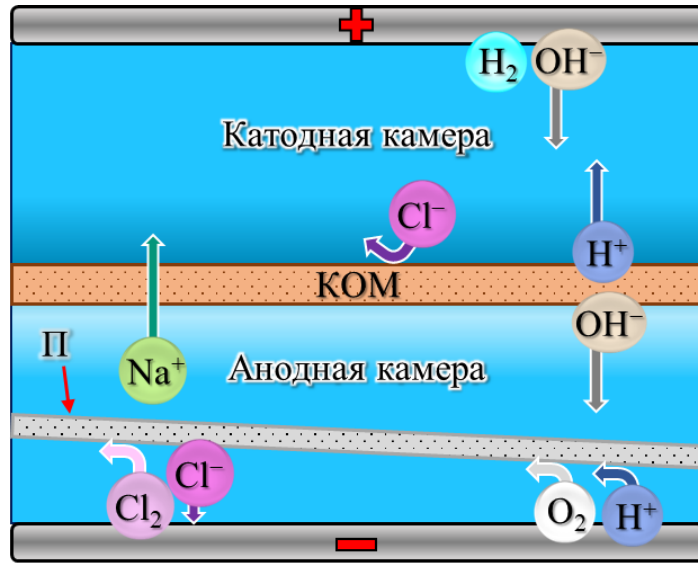


Рисунок 3.7. Схема движения компонентов раствора в катодной и анодной камерах ячейки с ВМД. П – перегородка для отвода продуктов реакций на аноде

Основной вклад в изменение химического состава раствора в катодной камере вносят два процесса: электродная реакция на катоде, в результате которой образуются ионы  $\text{OH}^-$  (такая реакция протекает со 100 % выходом по току); процесс переноса ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и ионов  $\text{H}^+$ , образующихся при диссоциации молекул воды (Рисунок 3.7). Важную роль в реализации метода играет перегородка из ацетатцеллюлозы, которая служит для отвода продуктов электродных реакций от поверхности исследуемой мембраны [325].

Для расчёта эффективных чисел переноса и парциальных токов ионов  $\text{H}^+$  использовались уравнения (3.6) и (3.7) соответственно.

$$T_{\text{H}^+} = 1 - \frac{c_{\text{OH}^-} \omega_v F}{I}, \quad (3.6)$$

$$j_{\text{H}^+} = j T_{\text{H}^+}, \quad (3.7)$$

где  $c_{\text{OH}^-}$  – концентрация  $\text{OH}^-$  ионов в пробе, отбираемой из катодной камеры;  $\omega_v$  – объемная скорость потока раствора через катодную камеру;  $F$  –

постоянная Фарадея;  $I$  – сила тока;  $j$  – плотность тока;  $T_{H^+}$  – эффективное число переноса ионов  $H^+$  в катионообменной мембране.

Возможности метода рассмотрим на примере системы МК-40 в 0.1 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин (Рисунок 3.8).

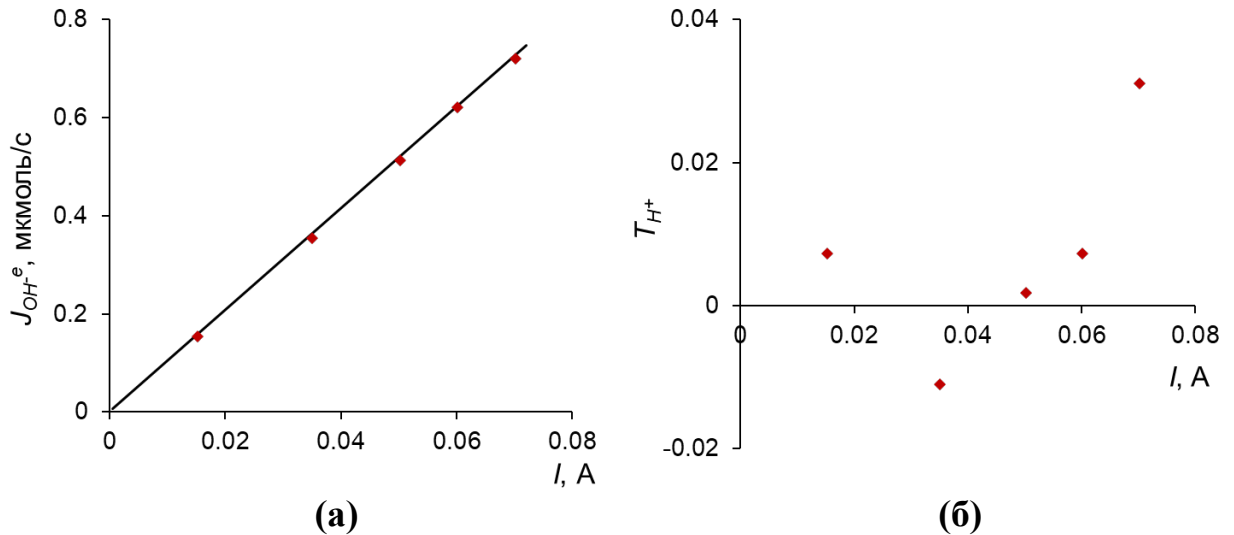


Рисунок 3.8. Зависимости скорости генерации ионов гидроксила на катоде,  $J_{OH^-}^e$  (а) и эффективных чисел переноса ионов  $H^+$  (б) от силы постоянного электрического тока. Красные точки соответствуют экспериментальным данным; сплошная линия (а) соответствует расчету по закону Фарадея [325]

Сравнение экспериментально измеренных значений скорости генерации  $OH^-$  ионов на катоде,  $J_{OH^-}^e$ , со значениями, рассчитанными по закону Фарадея:

$$J_{OH^-}^e = \frac{I}{Fz_{OH^-}} \quad (3.8)$$

показывает, что экспериментальные точки в пределах ошибки  $\pm 3,0\%$  совпадают с расчетной прямой (Рисунок 3.8а). Из этого следует, что КДВ на границе мембрана/раствор при заданных условиях эксперимента не происходит. Это подтверждают рассчитанные эффективные числа переноса ионов  $H^+$  (Рисунок 3.8б), значения которых близки к нулю.

### **3.3.4 Измерение частотного спектра электрохимического импеданса**

Для измерения частотного спектра электрохимического импеданса исследуемых ЭМС использовался измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса. Регистрация частотного спектра производилась измерительными зондами, изготовленными из платиновой проволоки диаметром 0.5 мм и выполненными в виде колец. Поляризирующие электроды и измерительные зонды располагались центрально симметрично и подводились на одинаковое расстояние относительно поверхности исследуемого мембранного диска (Рисунок 3.6а).

Действительная и мнимая части электрохимического импеданса измерялись при фиксированных частотах переменного тока, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе в диапазоне от 50 мГц до 1 МГц. Амплитуда изменения скачка потенциала в системе при пропускании измерительного переменного тока составляла 200 мВ.

### **Заключение к главе 3**

В данной главе изложены подходы к исследованию КП, основанные на применении метода ВМД. Анализ известных предшествующих разработок с применением этого метода позволил выявить их основные технические и конструкционные недостатки, которые были учтены при разработке нового электрохимического комплекса с ВМД.

В измерительной ячейке разработанной установки сведено к минимуму влияние гидродинамических краевых эффектов, что обеспечило выполнение необходимых гидродинамических условий в соответствии с теорией Левича. Важным преимуществом установки по сравнению с известными аналогами является возможность комплексной электрохимической характеристики мембранных систем в условиях наложения внешнего электрического поля при

допредельных и сверхпредельных токовых режимах (вольтамперометрия, хронопотенциометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия). Ячейка оснащена кондуктометрическим и рН электродами, что дает возможность проводить непрерывные измерения рН раствора, электропроводности мембраны, чисел переноса и парциальных плотностей тока ионов *in situ*, без необходимости пробоотбора и дополнительного химического анализа на другом приборе.

Хотя аппаратное оформление разработанной ячейки является более сложным, чем в случае экспериментальных проточных ячеек, применение ВМД обеспечивает одинаковую толщину ДПС по всей поверхности мембраны, причем этот параметр можно задавать путем изменения скорости вращения мембранного диска. Это существенно упрощает получение как качественной, так и количественной информации при исследовании явления КП ИОМ при допредельных и сверхпредельных токовых режимах. Совместно с М.Х. Уртевым и А.В. Коваленко разработана 2D модель, которая позволила теоретически обосновать равнодоступность поверхности мембраны в ячейке с ВМД, имеющей форму и размеры конкретного устройства (Рисунок 3.5а). Численным расчетом показано, что в разработанной ячейке выполняются условия теории Левича и, соответственно, уравнения для расчета толщины диффузионного слоя и предельной плотности тока.



## **4 Электромассоперенос ионов сильных электролитов в интенсивных токовых режимах**

### **4.1 Исследование концентрационной поляризации методом вращающегося мембранного диска при отсутствии каталитической диссоциации воды**

Для исследования закономерностей КП методом ВМД в условиях классического процесса электродиффузии важно выбрать такую систему, в которой влияние сопряженных эффектов КП будет минимальным.

Чтобы исключить влияние КДВ на процессы переноса, была подобрана система МК-40 в 0.1М растворе NaCl. Поскольку исследуемая мембрана в разработанной установке с ВМД расположена горизонтально, а обедненный диффузионный слой формируется под ней, то развитие гравитационной конвекции также исключено (в соответствии с условиями, описанными в Разделе 1.4.2).

На рисунке 4.1 представлены суммарные и парциальные (по ионам  $H^+$ ) ВАХ исследуемой системы при различных скоростях вращения мембранного диска,  $n$  (0–550 об/мин). В предыдущей главе было показано, что эффективные числа переноса  $H^+$  ионов в такой системе близки к нулю (Рисунок 3.8б). Соответственно, значения парциальных плотностей тока ионов  $H^+$  очень низкие (практически совпадают с осью абсцисс на Рисунке 4.1). Это означает, что вклад продуктов КДВ в массоперенос пренебрежимо мал. Вклад переноса коионов в такой системе также мал (числа переноса ионов  $Cl^-$  не превышают 0.03 [210]), поэтому дальнейшие расчеты проводились в предположении, что  $T_{Na^+} = 1$ . Хорошее количественное согласие экспериментальных ВАХ с аппроксимирующими кривыми, рассчитанными по уравнениям (3.1) и (3.2), позволяет рассчитать дифференциальные ВАХ, используя эти уравнения (Рисунок 4.2). Такой подход исключает влияние осцилляций скачка потенциала в области сверхпредельных токов.

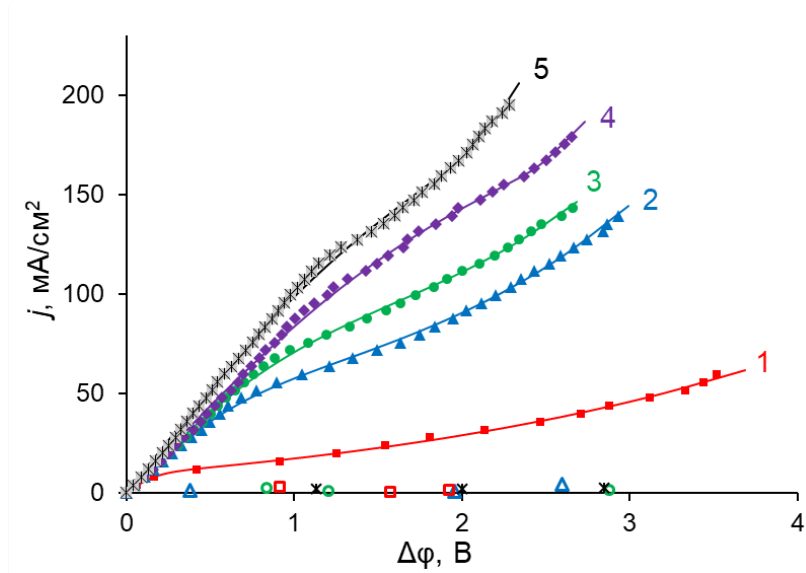
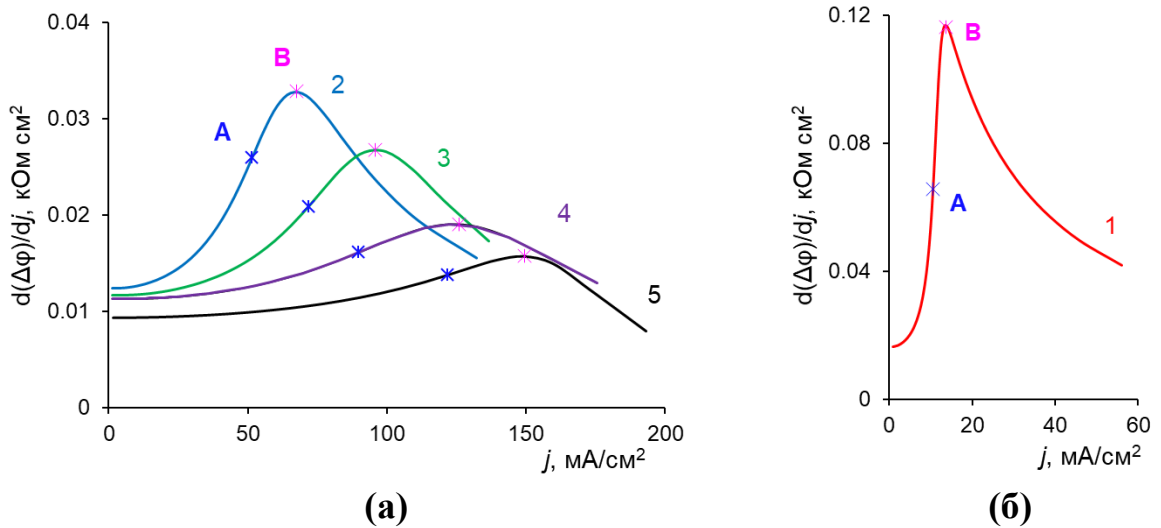


Рисунок 4.1. ВАХ мембраны МК-40 в 0.1 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска: 1 – 0 об/мин; 2 – 100 об/мин; 3 – 200 об/мин; 4 – 400 об/мин; 5 – 550 об/мин. Маркерами обозначены экспериментальные данные; сплошные линии соответствуют расчетам по аппроксимирующим уравнениям (3.1) и (3.2); незакрашенными маркерами соответствующих цветов обозначены парциальные токи  $H^+$  ионов [325]



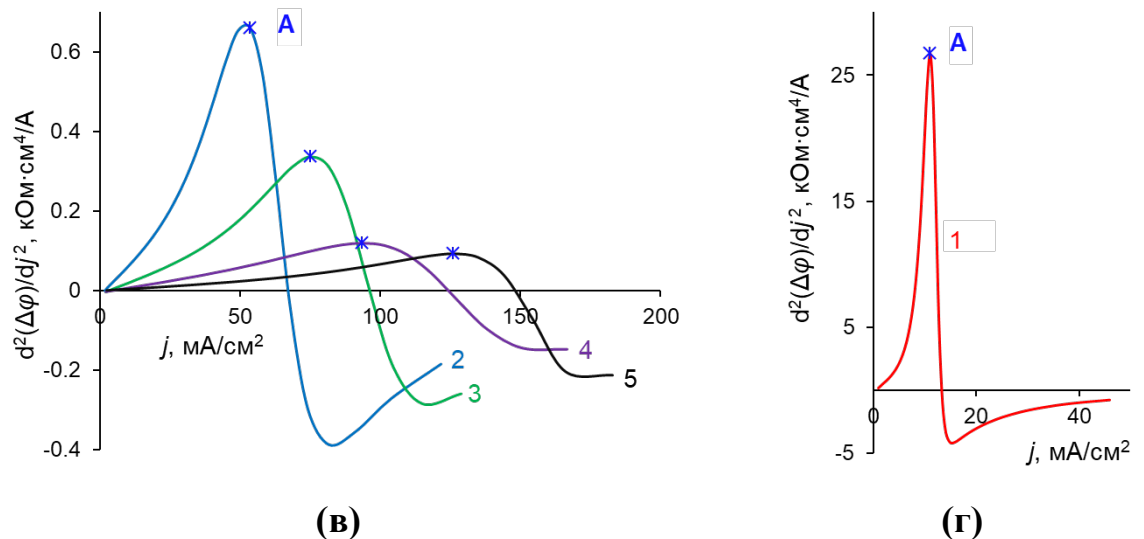


Рисунок 4.2. Дифференциальные ВАХ первого (а, б) и второго (в, г) порядка мембраны МК-40 в 0.1 М растворе NaCl при скоростях вращения мембранного диска 100-550 об/мин (а, в) и при отсутствии вращения (б, г). Точки А и В – характерные точки ВАХ [325]

Из рисунков 4.1 и 4.2 видно, что увеличение скорости вращения мембранного диска приводит к росту плотности тока на ВАХ и снижению дифференциального сопротивления начального участка дифференциальных ВАХ. Это обусловлено уменьшением толщины диффузионного слоя у поверхности мембраны, что подтверждает сравнение полученных данных с расчетами по уравнениям Левича (1.38) и (1.39) (Рисунок 4.3).

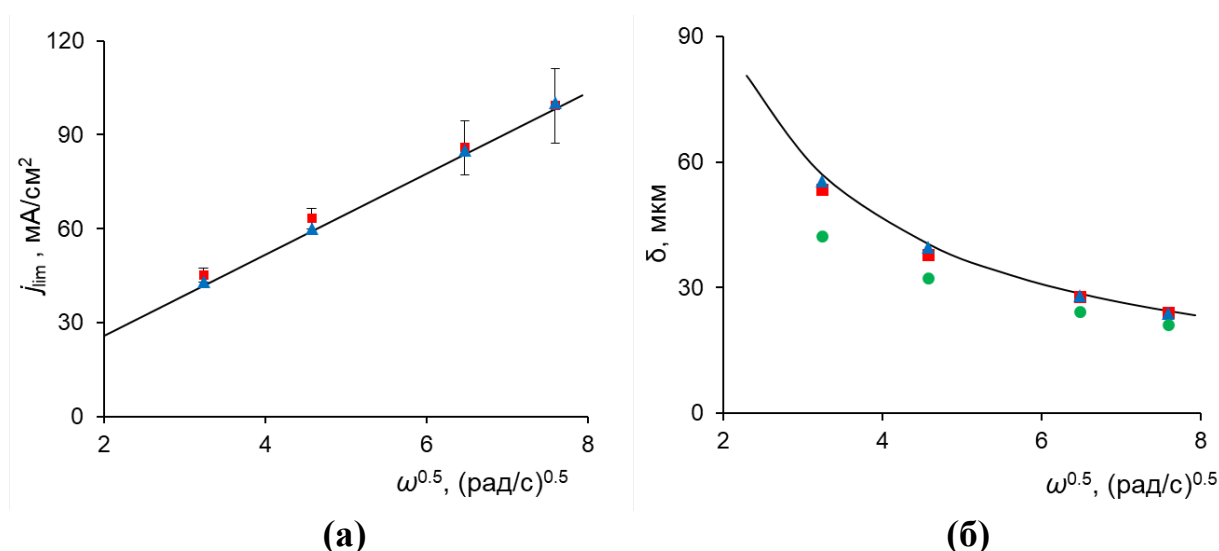


Рисунок 4.3. Зависимости предельной плотности тока (а) и толщины диффузионного слой (б) от угловой скорости вращения диска МК-40 в 0.1 М растворе NaCl. Сплошная линия – расчет по уравнениям (1.38) и (1.39); красные маркеры (с нанесенным доверительным интервалом) – значения, полученные из экспериментальных ВАХ методом касательных; синие маркеры – значения получены обработкой аппроксимирующих кривых (соответствуют точке А на дифференциальных ВАХ); зеленые маркеры – значения, соответствующие точке В на дифференциальной ВАХ [325]

Значения  $j_{lim}$  были найдены как из экспериментальных ВАХ методом касательных, так и путем обработки аппроксимирующих кривых. В Разделе 3.3.1 было сказано, что определение характерных точек экспериментальных ВАХ происходит с некоторой погрешностью, которая увеличивается при высоких скоростях вращения мембранного диска. Также при определении значений  $j_{lim}$  методом касательных, большой вклад в ошибку вносит человеческий фактор. Оценка этих ошибок на Рисунке 4.3а показана доверительными интервалами.

Сравнение результатов (Рисунке 4.3) показывает, что отклонение полученных экспериментальных данных от теории Левича является несущественным (1-3 %) вне зависимости от способа определения  $j_{lim}$ . Таким образом, поведение выбранной мембранной системы (МК-40 – 0.1 М NaCl) при  $j \leq j_{lim}$  соответствует классической теории конвективной

электродиффузии. Такое количественное согласие означает, что в разработанной установке с ВМД соблюдаются все необходимые условия в рамках теории вращающегося диска. Как упоминалось в предыдущей главе, выполнение необходимых условий теории Левича было также подтверждено теоретически на основе 2D моделирования [326, 327].

Значения  $\delta$ , соответствующие точке В на дифференциальных ВАХ (Рисунок 4.2) заметно меньше теоретических (Рисунок 4.3б). Эта точка отвечает точке максимума на дифференциальной ВАХ первого порядка (Рисунки 4.2а и 4.2б). В этой точке плотность тока больше, чем в точке пересечения касательных, что соответствует наступлению сверхпредельного состояния мембранной системы ( $j > j_{lim}$ ), когда массоперенос уже осложнен сопряженными явлениями концентрационной поляризации. Как упоминалось ранее, вклад гравитационной конвекции и КДВ в рассматриваемой системе пренебрежимо мал. Основной причиной роста плотности тока может быть только электроконвекция, развитие которой частично разрушает диффузионный слой [11, 12]. Для подтверждения этого вывода проведен расчет толщины ДПС в исследуемой системе, как функции плотности тока,  $\delta(j)$  (Рисунок 4.4).

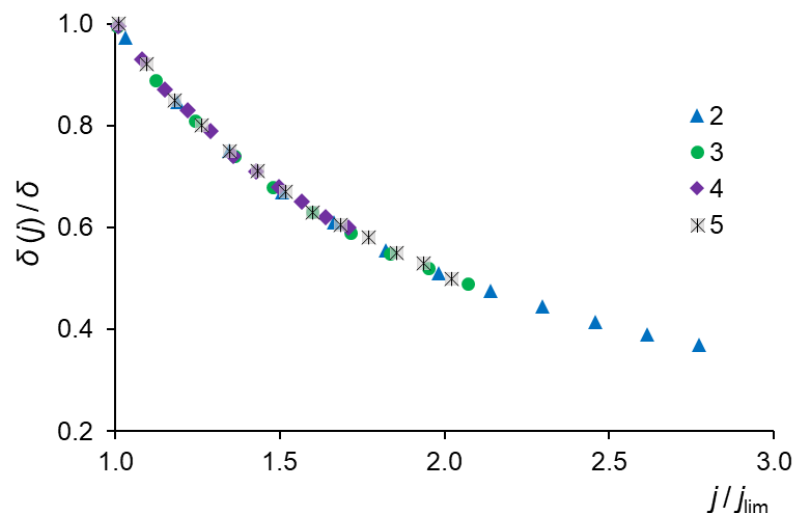


Рисунок 4.4. Зависимость толщины ДПС от плотности тока в сверхпредельном токовом режиме для мембраны МК-40 в 0.1М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 2 – 100, 3 – 200, 4 – 400; 5 – 550 [325]

Из рисунка 4.4 видно, что при  $j/j_{\text{lim}} > 1$  толщина ДПС уменьшается с ростом плотности тока. Следовательно, в отсутствие КДВ, электроконвекция является доминирующим механизмом сверхпредельного массопереноса в рассматриваемой системе.

Толщина ДПС в зависимости от плотности тока  $\delta(j)$  для разных ЭМС рассчитывалась с помощью модели В.И. Заболоцкого, К.А. Лебедева и Е.Г. Ловцова [330]:  $\delta$  подбиралось как подгоночный параметр, чтобы получить экспериментальное значение парциальных токов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ . В расчете неявно учитывался эффект экзальтации Харкаца и расширение ОПЗ в обедненном растворе. В случае системы МК-40/0.1 М NaCl, в которой КДВ пренебрежимо мало, вместо уравнения Харкаца использовалось уравнение Пирса.

#### **4.2 Исследование электропереноса ионов соли методом вращающегося мембранного диска в условиях протекания каталитической реакции диссоциации воды**

В предыдущем разделе было показано, что КДВ не протекает в системе с относительно высокой концентрацией раствора. Поэтому для подробного изучения этого механизма мембрана МК-40 исследовалась в 0.01 М и 0.001 М растворах NaCl [320, 331]. В таких разбавленных растворах числа переноса коионов пренебрежимо малы. Поэтому допустимо считать, что снижение числа переноса противоионов  $\text{Na}^+$  в мембране (если оно будет иметь место) будет происходить не вследствие переноса через мембрану коионов  $\text{Cl}^-$ , а вследствие переноса ионов  $\text{H}^+$ , образующихся на границе мембрана/раствор в результате каталитической диссоциации воды. Методики измерения суммарных и парциальных ВАХ, а также чисел переноса описаны в главе 3. В проведённых экспериментах скорость вращения мембранного диска варьировалась от 0 до 500 об/мин.

На рисунке 4.5 представлены суммарные ВАХ системы МК-40 – 0.001 М раствор NaCl. Как и в ранее рассмотренном случае (Рисунок 4.1), увеличение скорости вращения мембранного диска приводит к росту тока на ВАХ.

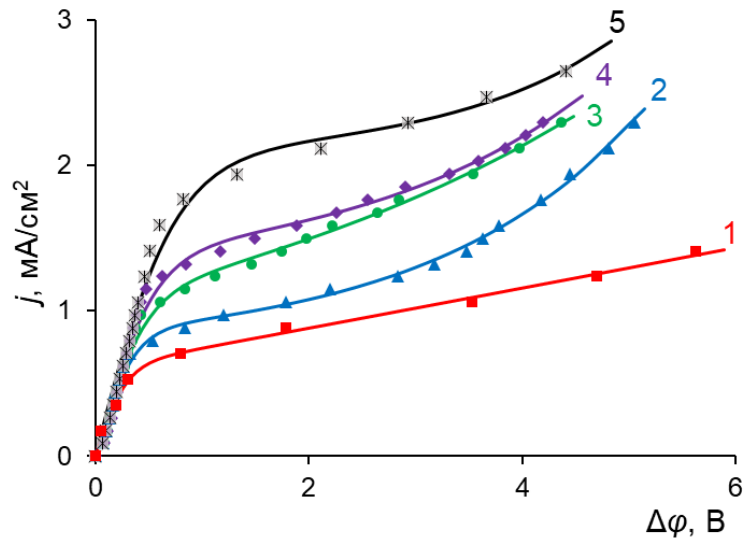


Рисунок 4.5. Суммарные ВАХ системы МК-40 – 0.001 М NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 500 [320, 331]

В системе также протекает интенсивная диссоциация воды. Из парциальных ВАХ по ионам  $H^+$  видно, что значения  $j_{H^+}$  достигают  $0.7 \text{ mA/cm}^2$  (Рисунок 4.6). Для системы МК-40 – 0.01 М NaCl были получены аналогичные результаты, с той лишь разницей, что парциальный ток  $H^+$  ионов достигал меньших значений ( $0.4 \text{ mA/cm}^2$ ).

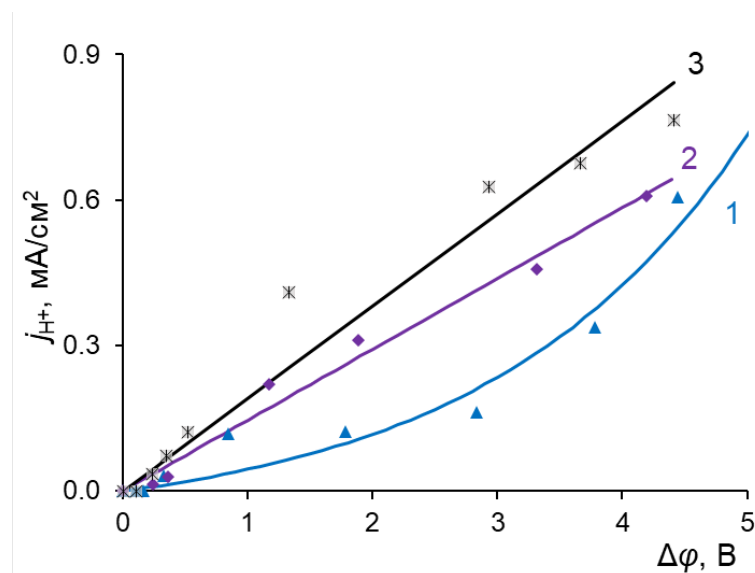


Рисунок 4.6. Парциальные ВАХ по ионам  $H^+$  для системы МК-40 – 0.001 М NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 100; 2 – 300; 3 – 500 [202, 332]

Появление новых переносчиков тока в результате КДВ приводит к проблеме конкурентного переноса ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ . При этом число переноса  $\text{Na}^+$  в мембране снижается, а число переноса  $\text{H}^+$  увеличивается с ростом плотности тока/скачка потенциала (Рисунок 4.7). С другой стороны, электрическое поле ионов  $\text{OH}^-$  способно увеличить поток ионов  $\text{Na}^+$  за счет эффекта экзальтации предельного тока [67]. Для того, чтобы определить вклад этого эффекта, использовалось уравнение Харкаца:

$$j_{ex} = \frac{D_{\text{Na}^+}}{D_{\text{OH}^-}} j_{\text{H}^+}, \quad (4.1)$$

где  $D_{\text{Na}^+}$  и  $D_{\text{OH}^-}$  – соответственно коэффициенты диффузии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе.

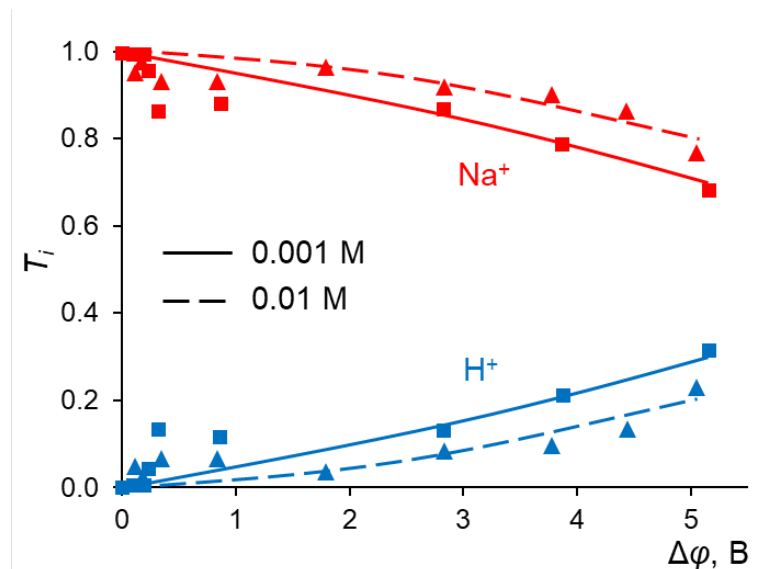


Рисунок 4.7. Зависимость чисел переноса ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  в мембране МК-40 от скачка потенциала при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин [202]. Линии рассчитаны по аппроксимирующим уравнениям (3.1) и (3.2) (сплошные линии соответствуют системе МК-40 – 0.001 М NaCl, прерывистые линии МК-40 – 0.01 М NaCl); маркеры соответствуют экспериментальным данным

Если из суммарных ВАХ системы МК-40 – 0.001 М NaCl вычесть плотность тока, вызванную эффектом экзальтации и переносом ионов  $\text{H}^+$  через



мембрану, то вид кривых тем не менее не приобретает классическую форму с горизонтальным плато предельного тока, которая имела бы место в отсутствие электроконвекции (Рисунок 4.8). Согласно проведенным расчетам, при скачке потенциала 4.5 В вклад переноса протонов в рост плотности тока составляет лишь 30-35%, а эффекта экзальтации – 7-8%. Для системы с большей концентрацией раствора (0.01 М) эти эффекты менее выражены и их вклады составляют 20-25% и 4-5% соответственно.

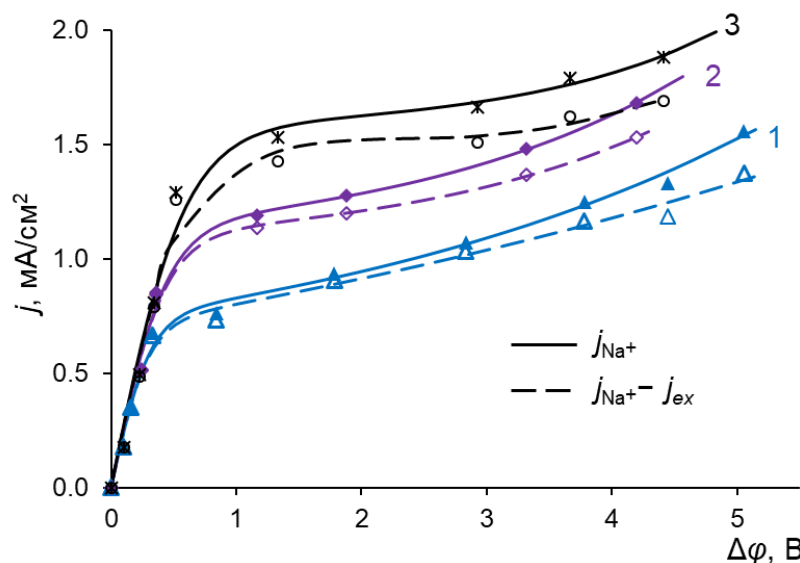


Рисунок 4.8. Парциальные ВАХ по ионам  $\text{Na}^+$  в системе МК-40 – 0.001 М NaCl с учетом (сплошные линии) и без учета (прерывистые линии) вклада эффекта экзальтации при скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 100; 2 – 300; 3 – 500 [320, 331, 332]. Линии рассчитаны по аппроксимирующим уравнениям (3.1) и (3.2); маркеры соответствуют экспериментальным данным

Для того, чтобы более наглядно отобразить степень отклонения формы полученных ВАХ от классической было проведено сопоставление полученных результатов с теорией Левича (Рисунок 4.9). Чтобы корректно сравнить экспериментальные данные для систем с разной концентрацией электролита предельный ток в формуле Левича (Уравнение 1.39) нормировался на множитель  $(D^{2/3}c_0)$ . Из рисунка 4.9а видно, что экспериментальные значения плотности тока заметно превышают

теоретические, причем наибольшее отклонение наблюдается в случае низкой концентрации электролита (0.001 М). Причем вычет тока экзальтации и парциального тока протонов не приводит к достижению согласия между теоретическими и экспериментальными данными (Рисунок 4.9б). Следовательно, механизм переноса ионов в таких системах при сверхпределных токовых режимах осложнен не только КДВ, но и предположительно электроконвекцией.

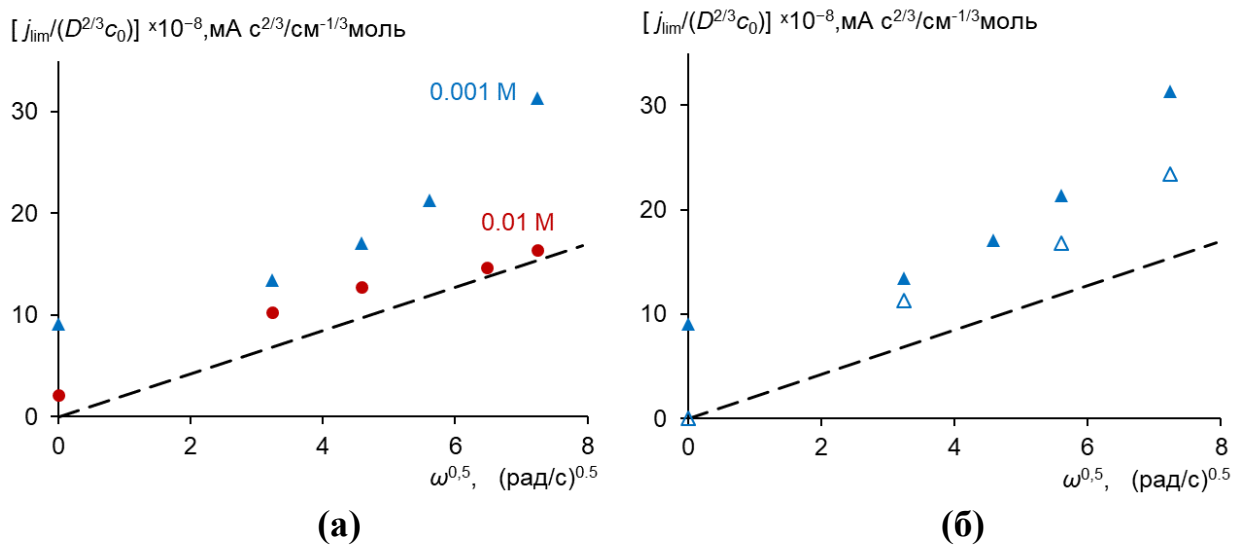


Рисунок 4.9. Зависимость нормированного предельного тока  $[j_{lim}/(D^{2/3}c_0)]$  от корня квадратного из угловой скорости вращения мембранного диска для мембраны МК-40 в 0.01 М (а) и 0.001 М (а, б) растворе NaCl [331].

Прерывистая линия соответствует расчету по теории Левича; маркеры показывают экспериментальные данные; незакрашенные маркеры (б) соответствуют экспериментальному предельному току  $\text{Na}^+$  за вычетом тока экзальтации

### 4.3 Моделирование массопереноса в системе МК-40 – NaCl в интенсивных токовых режимах

Для проверки предположения о наличии электроконвекции в рассмотренных выше экспериментальных системах, использовалась

одномерная математическая модель, разработанная Заболоцким и соавт. [330]. Данная модель основана на уравнениях Нернста-Планка-Пуассона и описывает перенос ионов сильного электролита в мембране и прилегающих ДПС. Учитываются ЭК (неявно с помощью экспериментальной зависимости эффективной толщины ДПС от плотности тока, см. Рисунок 4.4) и КДВ с участием фиксированных групп мембраны (скорость реакции возрастает с ростом плотности тока).

Расчеты проводились с использованием экспериментальных ВАХ и зависимостей чисел переноса ионов от плотности тока для мембраны МК-40 в растворах NaCl с концентрациями 0.1, 0.01 и 0.001 М [331]. Некоторые входные параметры, используемые для проведения расчетов, приведены в таблице 4.1. Толщина диффузионного слоя при  $j \leq j_{\text{lim}}$  принималась постоянной и рассчитывалась по формуле Левича (уравнение 1.38).

Таблица 4.1. Входные параметры используемые в расчетах

Параметр	Значение	Описание
$Q$	1.4 моль/л	Обменная емкость мембраны
$K_D$	0.1 [45]	Константа Доннана
$k_1$	$0.4 \text{ с}^{-1}$ [86]	Константа скорости диссоциации воды с участием $\text{SO}_3^-$ групп
$\beta$	$7 \cdot 10^{-9} \text{ м/В}$ [86]	Энтропийный фактор реакции диссоциации воды
$d$	500 мкм	Толщина мембраны

На рисунке 4.10 показано распределение плотности заряда,  $\rho_e$ , на межфазной границе обедненный ДПС / мембрана. При  $j > j_{\text{lim}}$  в мембране и обедненном ДПС происходит расширение ОПЗ с ростом плотности тока. В электронейтральной зоне плотность заряда сравнительно мала, однако при приближении к границе концентрация коионов резко уменьшается, в то время

как уменьшение концентрации противоионов не такое резкое. В результате  $\rho_e$  возрастает и достигает максимума в точке, где концентрация коионов практически нулевая [1]. В обедненном ДПС максимальное значение  $\rho_e$  растет и смещается вглубь раствора с увеличением плотности тока.

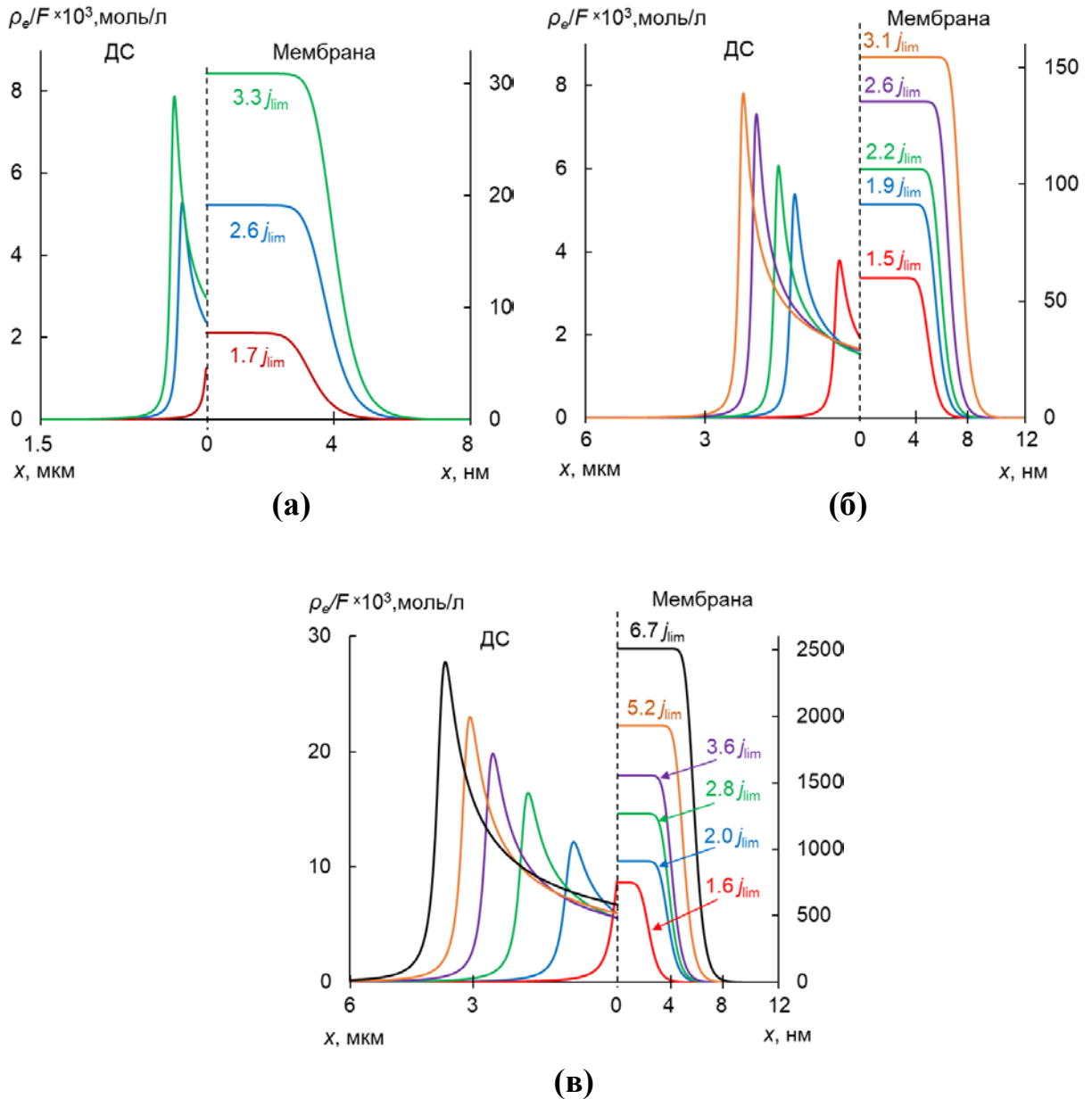


Рисунок 4.10. Распределение плотности заряда в обедненном ДПС (мкм) и мембране (нм) при различных плотностях тока и скорости вращения диска МК-40 100 об/мин в 0.1 М (а), 0.01 М (б) и 0.001 М (в) растворе NaCl [331, 332]

Следует заметить, что толщина невозмущенного ДПС при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин для рассматриваемых систем

составляет примерно 60 мкм. В то же время толщина ОПЗ является достаточно большой и при сравнительно высоких плотностях тока занимает около 10% от толщины обедненного ДПС (Рисунок 4.10в). В мембране при тех же условиях толщина ОПЗ составляет от 4 до 10 нм. В сравнении с толщиной мембраны эти величины пренебрежимо малы, а порядок этих величин сопоставим с толщинами ОПЗ в биполярной области БПМ [69].

Чем ниже исходная концентрация электролита в мембране, тем выше максимальное значение плотности заряда в мембране (Рисунок 4.10). Максимально возможное значение плотности заряда мембраны можно оценить. Если предположить, что фиксированные группы распределены равномерно по объему полимерной матрицы, то величина плотности заряда принимает значение, равное обменной емкости набухшего ионообменника, составляющего основу мембраны [1]. В случае исследуемой мембраны МК-40 – это ионообменная смола КУ-2, емкость которой составляет примерно 4.9-5.0 моль/л [214]. Из приведенных результатов расчета видно, что в миллимолярном растворе NaCl максимальное значение плотности заряда составляет примерно половину от указанного возможного значения (Рисунок 4.10в). Иными словами, в данной области примерно заряд фиксированных групп лишь примерно наполовину скомпенсирован противоионами. Согласно теоретическим оценкам [333], для образования полностью истощенной области (слой Шоттки) плотность тока в системе должна быть гораздо выше. На практике такое состояние в случае монополярных ИОМ, как правило, не достигается.

Интегрирование плотности заряда по координате позволяет рассчитать плотность заряда ДЭС у поверхности мембраны,  $\rho_{int}$ , в зависимости от плотности тока для различных концентраций и скоростей вращения мембранного диска (Рисунок 4.11). Сравнение полученных результатов показывает, что величины заряда поверхности мембраны МК-40 в сильноразбавленном растворе при сильной поляризации системы лежат в пределах одного порядка и сопоставимы с величиной плотности заряда в ДЭС

в электродных системах. Например, заряд кадмиевого электрода в 0.1 М растворе KF равен  $0.2 \cdot 10^{-9}$  моль/см<sup>2</sup> при скачке потенциала 2 В [334].

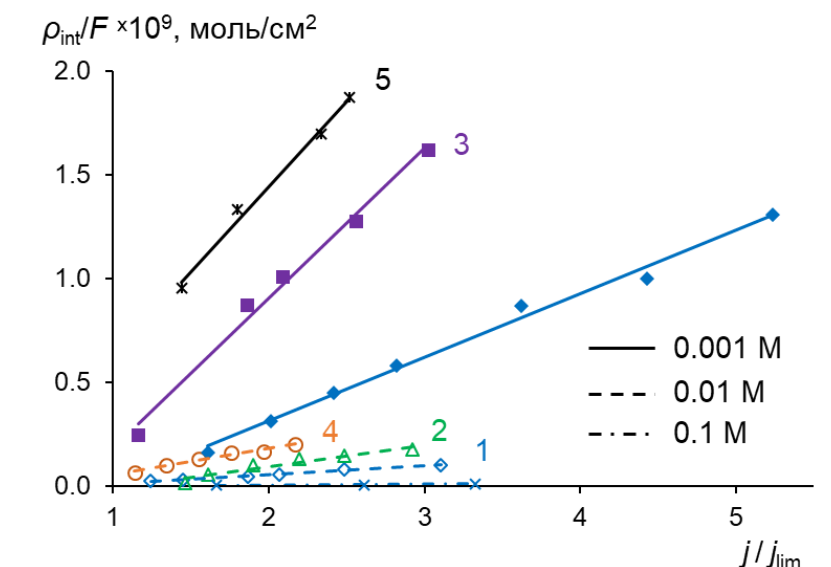


Рисунок 4.11. Зависимость плотности заряда ДЭС от плотности тока для мембраны МК-40 в растворе NaCl различной концентрации и при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400; 5 – 500 [331]. Прямые линии на рисунке – линии тренда; маркеры соответствуют экспериментальным данным

Наличие достаточно большого неравномерно распределенного пространственного заряда и его локализация в растворе на достаточном удалении от поверхности мембраны являются основными условиями возникновения ЭК в системе [1, 11]. Для расчета изменения толщины ДПС с ростом плотности тока (Рисунок 4.12) в условиях взаимного влияния ЭК и КДВ использовалась модель [330]. На рисунке 4.12а видно, при относительно высокой концентрации электролита отношение толщин возмущенного и невозмущенного ДПС,  $\delta(j)/\delta$ , зависит лишь от плотности тока и не меняется с изменением скорости вращения мембранного диска. Такое поведение обусловлено практически полным отсутствием КДВ в данной системе, которая, как правило, препятствует развитию электроконвекции за счет образования дополнительных переносчиков тока [11]. Данный вывод

подтверждают Рисунки 4.12б и 4.12в: в системах для которых, как показано ранее, характерна интенсивная КДВ, наблюдается явная зависимость отношения  $\delta(j)/\delta$  от скорости вращения мембранного диска.

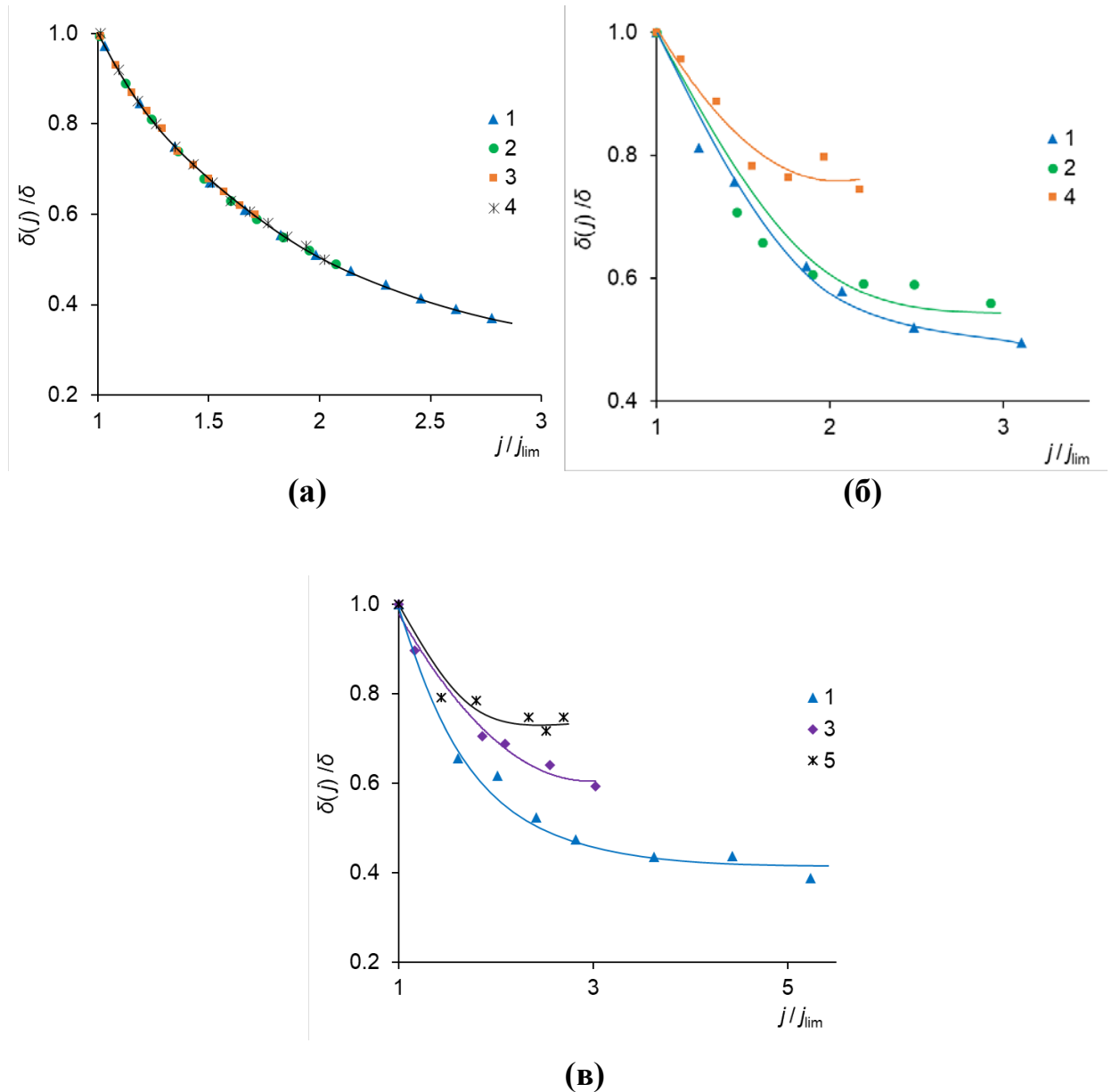


Рисунок 4.12. Зависимость толщины диффузионного слоя от плотности тока в системе МК-40 – раствор NaCl с концентрацией 0.1 М (а), 0.01 (б) и 0.001 М (в) при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400; 5 – 500 [331]

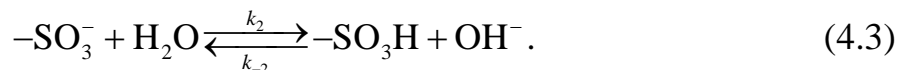
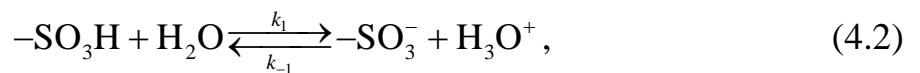
Таким образом, использование метода вращающегося диска, обеспечивающего равнодоступность поверхности исследуемой мембраны в диффузионном и гидродинамическом отношениях, позволило количественно

подтвердить и детализировать сложившиеся к настоящему времени представления о природе сверхпредельного состояния в ЭМС. В случае разбавленных растворов электродиффузионный перенос ионов при  $j > j_{\text{lim}}$  осложнён сопряженными эффектами концентрационной поляризации. Среди которых основной вклад вносят электроконвекция и КДВ на фиксированных группах мембраны. Эти явления оказывают влияние на форму ВАХ даже при условии стабилизации толщины диффузионного слоя с помощью ВМД.

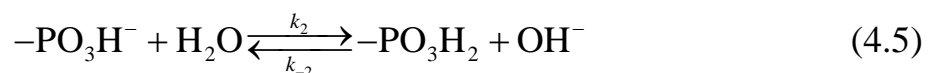
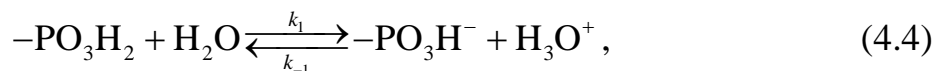
#### 4.4 Влияние химической природы фиксированных групп мембран на каталитическую диссоциацию воды

В предыдущих разделах было показано, что диссоциация воды с участием фиксированных групп мембраны существенным образом влияет на процесс переноса ионов при сверхпредельных токовых режимах. Чем ниже концентрация раствора, тем больше вклад данного явления. Так для системы МК-40 – 0.001 М NaCl вклад переноса протонов в превышение плотности тока сверх предельного значения в рост плотности тока составляет примерно 35%, а эффекта экзальтации – 7-8% (см. раздел 4.2).

Скорость генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов сильно зависит от природы фиксированных групп мембраны и в настоящее время это является хорошо известным научным фактом [59, 68, 79, 104]. Реакции диссоциации воды с участием сульфогрупп выглядят следующим образом:

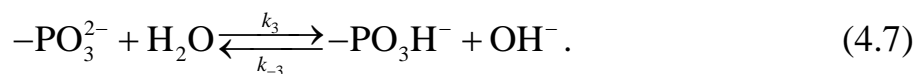
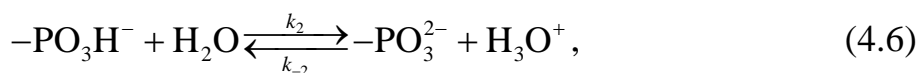


В случае фосфорнокислотных групп такая реакция может протекать в двух направлениях:





или



Следует заметить, что суммарные константы скорости диссоциации для приведенных реакции на несколько порядков превышают константу скорости некаталитической диссоциации воды [335]. Но не менее важным является то, что эти константы для сульфо- и фосфорнокислотных групп существенно отличаются между собой. Например, в случае БПМ МБ-2 (группы  $\text{SO}_3^-$ ) и МБ-3 ( $\text{PO}_3^{2-}$  группы) константы скорости диссоциации отличаются на 4 порядка и равны  $0.4 \text{ с}^{-1}$  и  $250 \text{ с}^{-1}$  соответственно [86, 335]. При такой разнице очевидно, что в системе МБ-3 – раствор соли генерация  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  будет происходить более интенсивно. Тем не менее, в случае монополярных мембран влияние природы фиксированных групп на КДВ в процессах электродиализа изучено в меньшей степени. В первую очередь это связано с экспериментальными трудностями стабилизации и определения толщины диффузионного слоя.

В связи с этим, данный раздел посвящен исследованию переноса ионов в системах МК-41 –  $0.01 \text{ М}$  и  $0.001 \text{ М}$  раствор  $\text{NaCl}$  методом ВМД [305]. Полученные результаты сравнивались с ранее полученными результатами для систем МК-40 –  $0.01 \text{ М}$  и  $0.001 \text{ М}$   $\text{NaCl}$  [331]. Поскольку мембраны МК-40 и МК-41 содержат преимущественно сульфо- и фосфорнокислотные группы соответственно, то такое сравнение позволит изучить влияние природы фиксированных ионов на КДВ.

ВАХ системы МК-41 –  $0.001 \text{ М}$   $\text{NaCl}$  (Рисунок 4.13) показывают, что увеличение скорости вращения мембранного диска приводит к росту плотности тока. Плато полученных ВАХ не является строго горизонтальным и имеет наклон, что говорит о развитии сопряженных эффектов концентрационной поляризации в исследуемой системе.

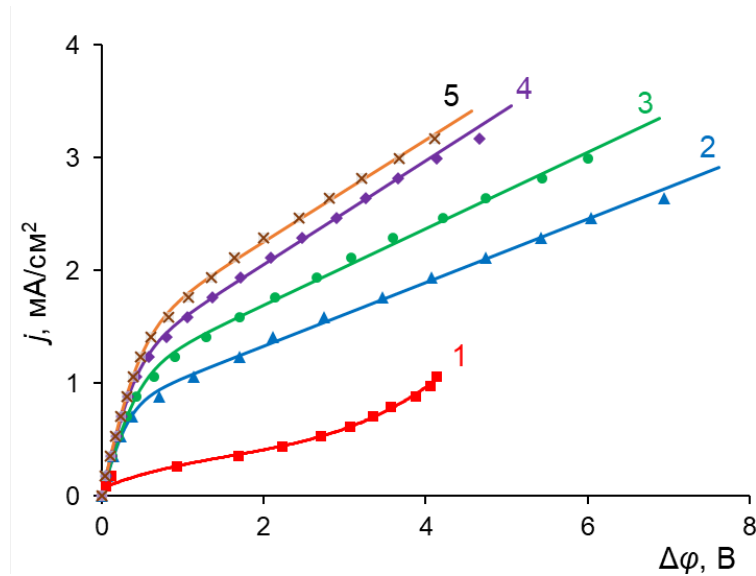


Рисунок 4.13. ВАХ системы МК-41 – 0.001 М NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400 [305]. Сплошные линии – расчет по аппроксимирующим уравнениям (3.1) и (3.2); маркеры соответствуют экспериментальным данным

Для оценки вклада сопряженных эффектов КП в предельную плотность тока в системах МК-40 и МК-41 в 0.001М растворе NaCl проведено сравнение экспериментальной предельной плотности тока,  $j_{\text{lim}}^{\text{exp}}$  (найденной по методу касательных), с теорией Левича,  $j_{\text{lim}}^{\text{theor}}$  (уравнение 1.39). Также были рассчитаны парциальные предельные плотности тока  $\text{Na}^+$  с учетом и без учета эффекта экзальтации ( $j_{\text{lim}}^{\text{Na}}$  и  $(j_{\text{lim}}^{\text{Na}} - j_{\text{ex}})$  соответственно) для оценки вклада КДВ в исследуемых системах. Сравнение результатов, суммированных в Таблице 4.2 показывает, что для системы МК-40 – 0.001 М NaCl вклад КДВ в превышение предельной плотности тока над теоретическим значением,  $j_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , составляет от 18 до 28%. В случае МК-41 – 0.001 М этот вклад значительно выше и варьируется от 38 до 49% в зависимости от  $n_r$ . Таким образом, скорость КДВ с участием фосфорнокислотных групп мембраны МК-41 значительно выше, чем с участием сульфогрупп мембраны МК-40.

Таблица 4.2. Суммарные и парциальные по ионам  $\text{Na}^+$  предельные плотности тока в системах МК-40 и МК-41 в 0.001М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска [305]

$n_r$ , об/мин	$j_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ , МА/см <sup>2</sup>	МК-40			МК-41		
		$j_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ , МА/см <sup>2</sup>	$j_{\text{lim}}^{\text{Na}}$ , МА/см <sup>2</sup>	$(j_{\text{lim}}^{\text{Na}} - j_{\text{ex}})$ , МА/см <sup>2</sup>	$j_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ , МА/см <sup>2</sup>	$j_{\text{lim}}^{\text{Na}}$ , МА/см <sup>2</sup>	$(j_{\text{lim}}^{\text{Na}} - j_{\text{ex}})$ , МА/см <sup>2</sup>
100	0.44	0.84	0.75	0.72	0.87	0.55	0.52
200	0.62	1.09	–	–	1.17	0.75	0.71
300	0.76	1.36	1.11	1.07	1.38	0.95	0.91
400	0.87	–	–	–	1.65	0.93	0.89
500	0.98	2.00	1.57	1.50	–	–	–

Другим механизмом, ответственным за превышение предельной плотности тока сверх теоретического значения, является электроконвекция. Исходя из проведенных оценок, этот механизм является более доминирующим в случае системы с мембраной МК-40. Для подтверждения этих выводов с помощью математической модели [330] (см. Разделе 4.3) были рассчитаны внутренние параметры исследуемых систем (толщина ДПС, распределение плотности заряда и напряженности электрического поля в мембране и обедненном ДПС).

Распределение плотности заряда в мембране и обедненном ДПС для исследуемых систем показано на Рисунке 4.14. При приблизительно одинаковой безразмерной плотности тока ( $j/j_{\text{lim}}$ ) плотность заряда в мембране МК-40 (Рисунок 4.14б) значительно выше, чем в МК-41 (Рисунок 4.14а). Иными словами, при плотности тока, когда в ОПЗ около половины ионогенных групп мембраны МК-40 полностью ионизированы, в мембране МК-41 доля таких групп не превышает 10%. При этом, толщина ОПЗ в мембране МК-40 значительно больше. Суммарная плотность заряда поверхности ДЭС,  $\rho_{\text{int}}$ , также выше в случае системы МК-40 (Рисунок 4.15). Такое различие связано с тем, что скорость КДВ на фосфорнокислотных группах (МК-41) приблизительно на три порядка выше, чем на сульфогруппах (МК-40).

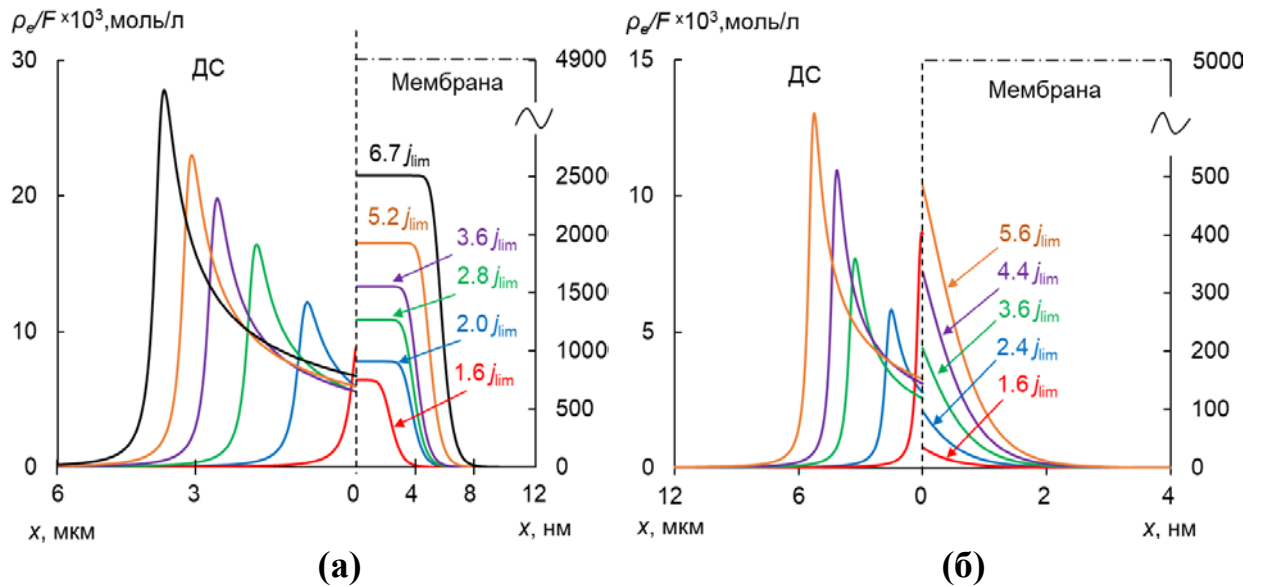


Рисунок 4.14. Распределение плотности заряда в обедненном ДПС (мкм) и мембране (нм) при различных плотностях тока для систем МК-41 (а) и МК-40 (б) – 0.001 М NaCl [305]; скорость вращения мембранного диска 100 об/мин; штрихпунктирная линия соответствует максимальной плотности заряда рассматриваемых мембран.

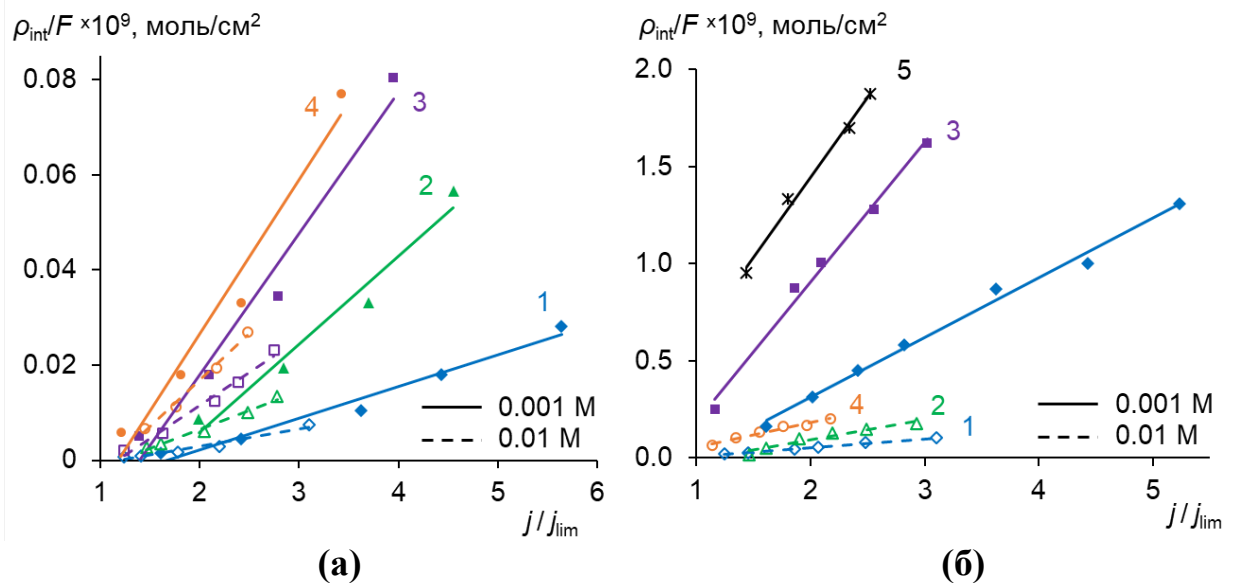


Рисунок 4.15. Зависимость плотности заряда поверхности ДЭС от плотности тока для мембран МК-41 (а) и МК-40 (б) в растворе NaCl различной концентрации и при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400; 5 – 500 [305]. Прямые линии на рисунке – линии тренда; маркеры соответствуют экспериментальным данным

Влияние КДВ на развитие электроконвекции можно увидеть по изменению толщины ДПС,  $\delta$ , рассчитанной с помощью модели [330] (Рисунок 4.16).  $\delta$  подбиралось как подгоночный параметр, чтобы получить экспериментальное значение парциальных токов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$ , в расчете неявно учитывался эффект экзальтации Харкаца и расширение ОПЗ в обедненном растворе. В случае системы МК-40 – 0.1 М NaCl, когда диссоциация воды отсутствует (см. Раздел 4.1), отношение толщин возмущенного и невозмущенного ДС,  $\delta(j)/\delta$ , уменьшается с ростом плотности тока. Причем такая зависимость близка к экспоненциальной (Рисунок 4.16 кривая 1). В разбавленных растворах уменьшение  $\delta(j)/\delta$  с ростом тока не такое резкое (Рисунок 4.16 кривые 2 и 3). При этом, в системе МК-41 – 0.001 М NaCl (с наиболее интенсивной каталитической диссоциацией воды) значения  $\delta(j)/\delta$  существенно выше, чем в системе МК-40 – 0.001 М NaCl при одинаковых значениях  $j/j_{\text{lim}}$ .

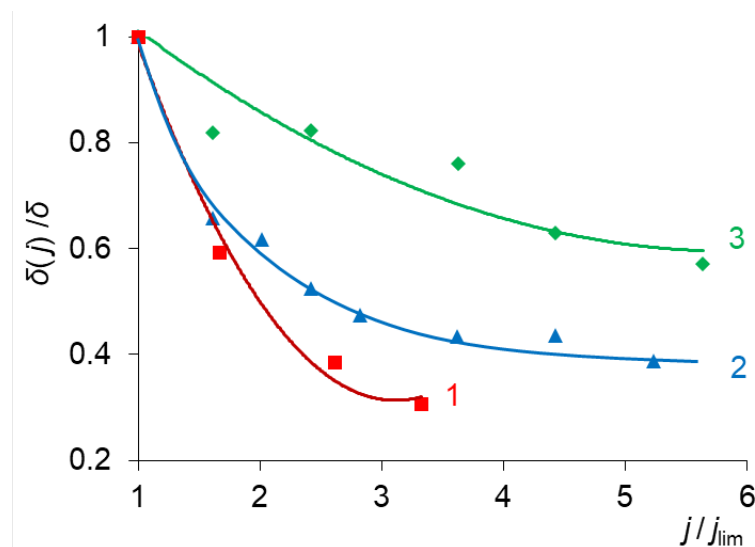


Рисунок 4.16. Зависимость толщины ДПС от плотности тока в системе: МК - 40 – 0.1 М NaCl (кривая 1); МК-40 – 0.001 М NaCl (кривая 2); МК-41 – 0.001 М NaCl (кривая 3) [305]. Скорость вращения мембранного диска 100 об/мин. Маркерами обозначены точки, рассчитанные из экспериментальных данных с помощью модели [330]. Сплошные линии – линии тренда

Полученные результаты показывают, что интенсивная генерация  $\text{H}^+ / \text{OH}^-$  ионов препятствует развитию электроконвекции в электромембранных системах. Этот эффект объясняется тем, что ионы  $\text{OH}^-$ , генерируемые у поверхности КОМ, при движении к аноду входят в примембранную ОПЗ раствора с положительным объемным зарядом [336]. Это приводит к снижению заряда ОПЗ и, как следствие, к уменьшению электрической силы, вызывающей ЭК (Рисунок 4.17).

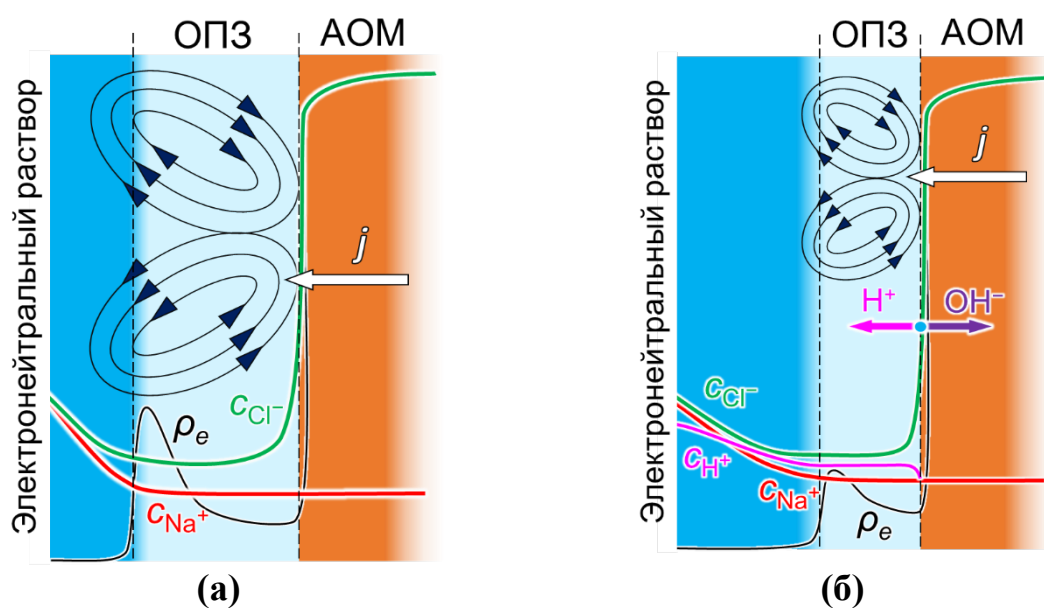


Рисунок 4.17. Схематичное представление ЭК вихрей и концентрационных профилей ионов в случае, когда КДВ отсутствует (а) и когда это явление имеет место (б). Профили построены на основе численного расчета М.Х.

Уртенова и соавторов [70]

Помимо плотности заряда было рассчитано распределение напряженности электрического поля,  $E$ , в мембране и ДПС (Рисунок 4.18), а также зависимость напряженности на межфазной границе мембрана/раствор,  $E_m$ , от плотности тока при различных скоростях вращения мембранного диска (Рисунок 4.19). Приведенные графики показывают, что в системе МК-40 – 0.001 М NaCl значения  $E_m$  на порядок выше, чем в случае с мембраной МК-41. Тем не менее, в обоих случаях  $E_m$  практически не достигает значения  $5 \cdot 10^6$  В/см [15], а, следовательно, в исследуемых системах некаталитическая

диссоциация воды в соответствии с теорией Онзагера для второго эффекта Вина [93] достаточно слабая.

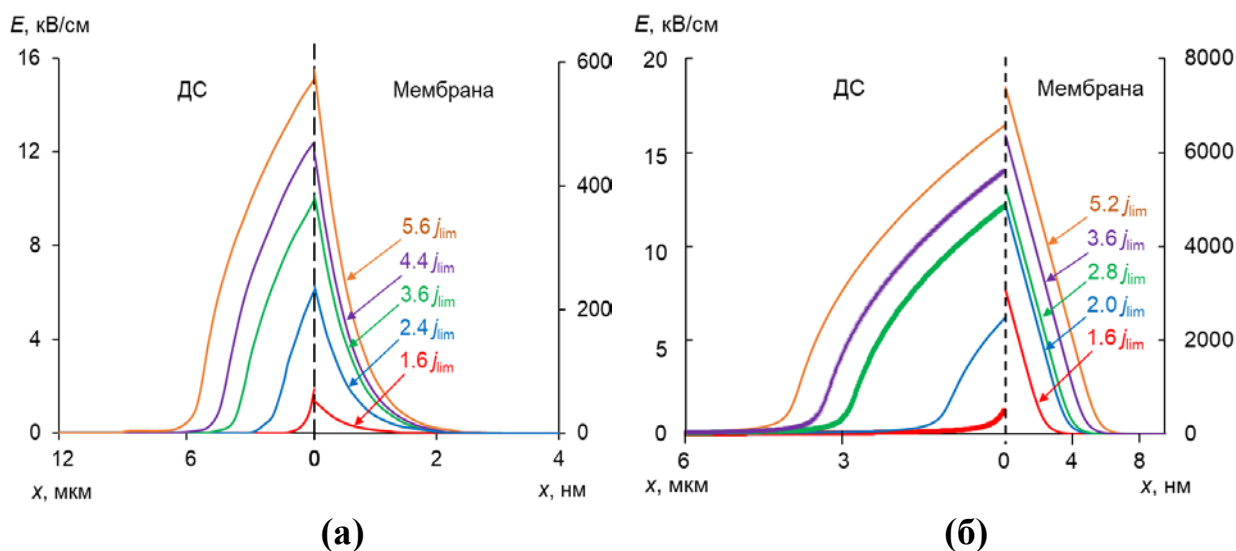


Рисунок 4.18. Распределение напряженности электрического поля в мембране (нм) и обедненном ДПС (мкм) для систем МК-41 (а) и МК-40 (б) в 0.001 М NaCl при различных плотностях тока и скорости вращения мембранного диска 100 об/мин [305]

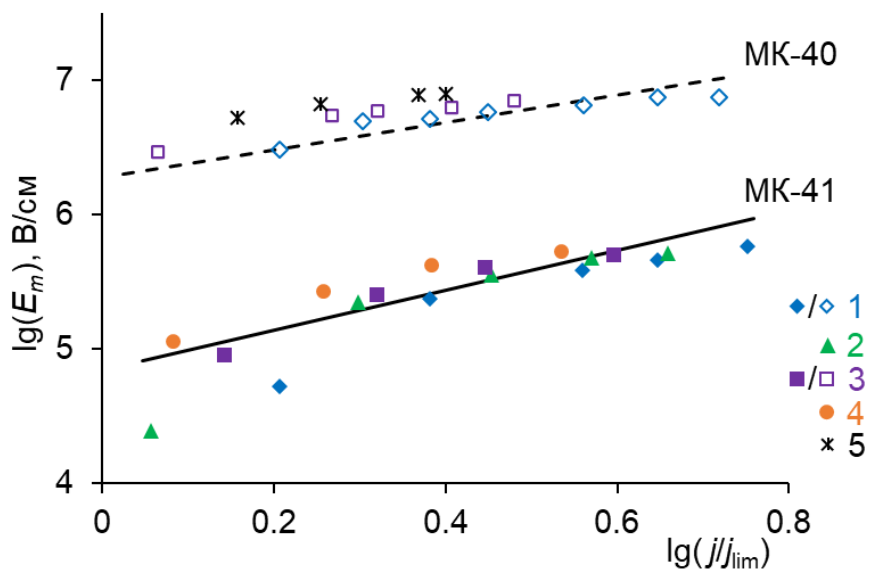


Рисунок 4.19. Зависимость напряженности электрического поля на межфазной границе мембрана раствор от плотности тока при различных скоростях вращения мембраны (об/мин): 1 – 100; 2 – 200; 3 – 300; 4 – 400; 5 – 500 [202]. Сплошная линия – линия тренда для системы МК-41 – 0.001М NaCl; прерывистая линия – для МК-40 – 0.001М NaCl

Из полученных данных о распределении напряженности (Рисунок 4.18) и зависимости толщины ДПС от плотности тока (Рисунок 4.17) можно оценить роль диффузионного слоя и его возможность обеспечить скорости некаталитической диссоциации воды. Для этого, пренебрегая константой скорости обратной реакции диссоциации воды, рассчитаем максимально возможную парциальную плотность тока  $H^+$  ионов, образующихся в обедненном ДПС в результате второго эффекта Вина:

$$j_{H^+} = k_d c_{H_2O} F \int_0^\delta f(E) dx, \quad (4.8)$$

где  $f(E) = 1 + 2\beta q + \frac{(4\beta q)^2}{2!3!} + \frac{(4\beta q)^3}{3!4!} + \dots$  – коэффициент увеличения константы скорости диссоциации молекул воды в результате действия внешнего электрического поля;  $\beta = \frac{eE}{2kT}$  – параметр, учитывающий энтропийные эффекты в системе;  $q = \frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 kT}$  – заряд частицы;  $c_{H_2O}$  – концентрация воды в растворе;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $e$  – заряд электрона;  $T$  – температура.

Экспериментальные и теоретические парциальные токи  $H^+$  ионов представлены на Рисунке 4.20

Из данного рисунка видно, что экспериментальные парциальные токи  $H^+$  ионов существенно выше теоретических, рассчитанных для ДПС по уравнению (4.8). При этом, увеличению скорости некаталитической диссоциации воды препятствует уменьшение толщины ДПС, вызванное развитием электроконвекции в исследуемых системах, что также снижает парциальный ток ионов  $H^+$ .



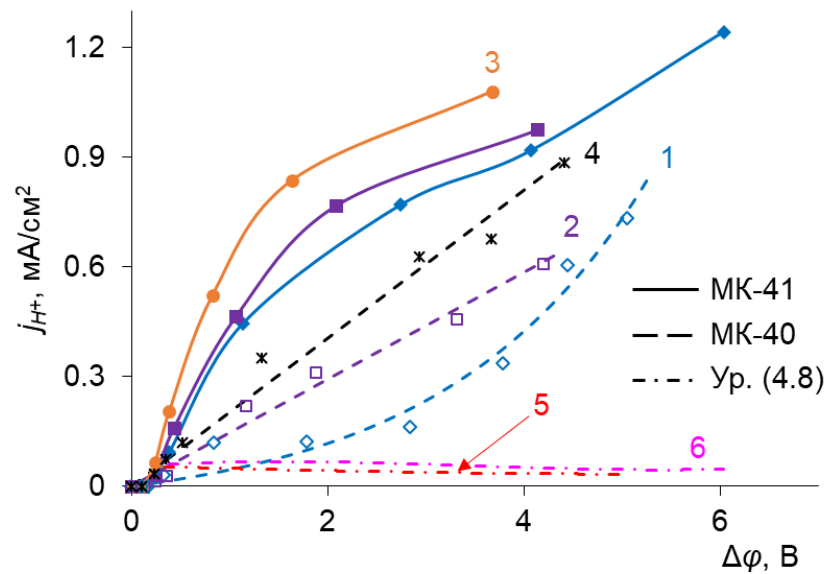


Рисунок 4.20. Парциальные ВАХ по ионам  $H^+$  для мембран МК-41 (сплошные линии) и МК-40 (прерывистые линии) в 0.001 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 100; 2 – 300; 3 – 400; 4 – 500 [305]. Сплошные линии – расчет по аппроксимирующим уравнениям (3.1) и (3.2); маркеры соответствуют экспериментальным данным. Кривые 5 и 6 – результаты теоретического расчета по уравнению (4.8) для мембран МК-40 и МК-41 соответственно

Использование модели [330] позволяет получить зависимость парциальных токов  $H^+$  ионов от скачка потенциала в ОПЗ монополярных мембран и биполярных мембран, то есть в той области системы, где предполагается локализация реакции КДВ. Скачок потенциала в этой области находится путем интегрирования напряженности поля. Полученные парциальные ВАХ по ионам  $H^+$  представлены на Рисунке 4.21. Также на этом рисунке приведены взятые из литературы [86] зависимости для БПМ МБ-2 (Рисунок 4.21а) и МБ-3 (Рисунок 4.21б), катионообменные слои которых содержатсульфо- и фосфорнокислосные группы соответственно.

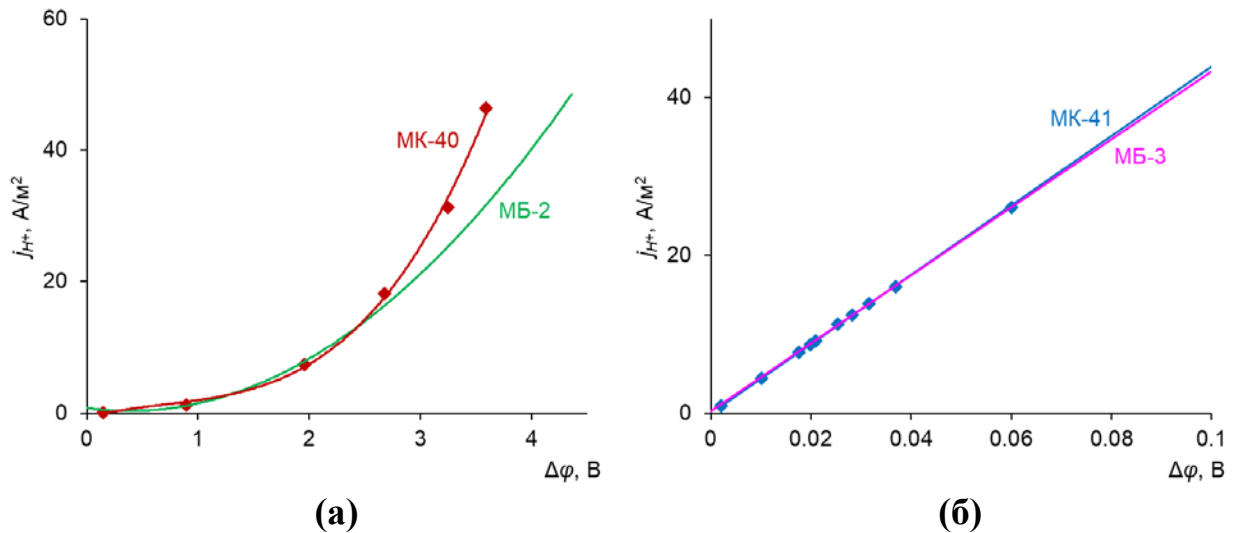


Рисунок 4.21. Зависимость парциальных токов ионов  $H^+$  от скачка потенциала в ОПЗ монополярных мембран и БПМ: МК-40 и МБ-2 (а); МК-41 и МБ-3 (б) в 0.001 М растворе NaCl [305]. Сплошные линии – линии тренда; маркерами отмечены экспериментальные данные для монополярных мембран

Сравнение полученных и литературных данных показывает, что парциальные токи  $H^+$  ионов в ОПЗ монополярных и биполярных мембран с одинаковыми фиксированными группами практически совпадают. Такое согласие говорит о том, что механизм генерации  $H^+/OH^-$  ионов при сверхпредельных токовых режимах в рассматриваемых системах один и тот же. При этом, основным фактором, определяющим скорость КДВ, является природа фиксированных групп мембраны.

Таким образом, основными факторами, определяющими скорость каталитической диссоциации воды, являются природа фиксированных групп мембраны и скачок потенциала в ОПЗ мембраны, где, по-видимому, и протекает КДВ. Вклад некаталитической диссоциации воды, протекающей в области нарушения электронейтральности в обедненном ДС (второй эффект Вина), пренебрежимо мал.

## 4.5 Влияние химической природы фиксированных групп мембран на развитие электроконвекции

В предыдущем разделе было показано, что скорость реакции каталитической диссоциации воды существенно зависит от химической природы фиксированных групп мембран. Помимо этого, результаты численного моделирования показали, что в сверхпредельных токовых режимах интенсивная диссоциация воды препятствует развитию ЭК. Все это указывает на то, что от химической природы фиксированных групп мембраны зависит не только скорость каталитической диссоциации воды, но и интенсивность развития ЭК. Данный раздел посвящен экспериментальной проверке вышеизложенного вывода.

В представленной работе в сотрудничестве с В.И. Васильевой [268] в качестве объектов исследования были выбраны следующие коммерческие гетерогенные ИОМ: МК-40, МК-41, МА-40 и МА-41. Характеристики этих мембран представлены в Таблице 2.1.

Эксперименты проводились в проточной семикамерной электрохимической ячейке, схема которой представлена на Рисунке 4.22.

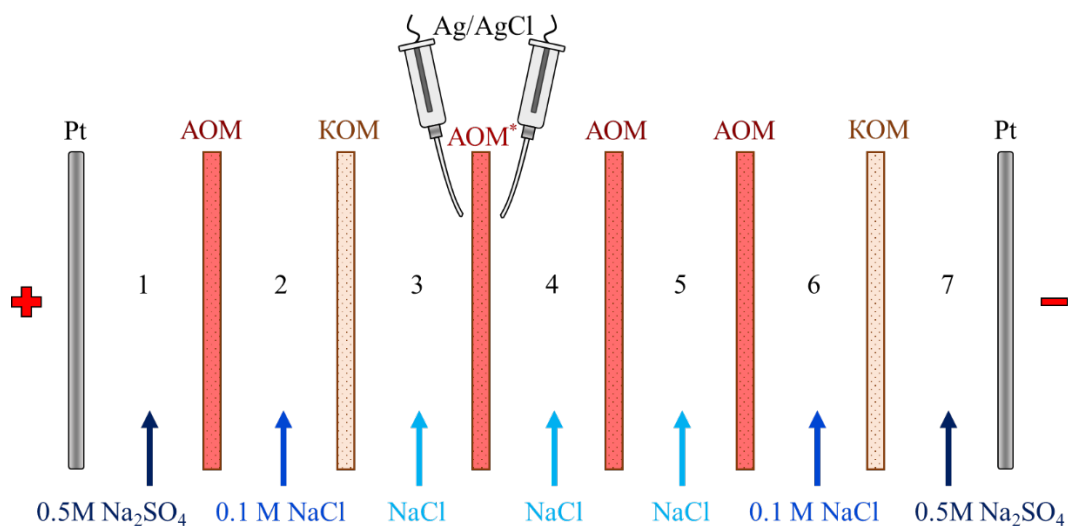


Рисунок 4.22. Схема экспериментальной проточной ЭД ячейки: АОМ\* – исследуемая мембрана; 1, 7 – электродные камеры; 2, 6 – камеры для предотвращения попадания продуктов электродных реакций; 3, 5 – вспомогательные камеры; 4 – исследуемая камера

Центральная (исследуемая) камера 4 образована двумя однотипными мембранами (анионообменными на Рисунке 4.22). Такая конструкция камеры обеспечивает одинаковую скорость генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов на межфазных границах мембрана/раствор, а также исключает изменение концентрации в середине мембранного канала и, как следствие выделение джоулева тепла в ядре потока. Для исключения влияния гравитационной конвекции на массоперенос, ячейку располагали горизонтально так, чтобы обедненный ДПС находился под исследуемой мембраной. Описанная экспериментальная система позволяет одновременно измерять ВАХ исследуемой мембраны и проводить визуализацию гидродинамических изменений в растворе вблизи межфазной границы. Параметры экспериментальной ячейки представлены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3. Параметры экспериментальной проточной ЭД ячейки

Межмембранное расстояние $h$ , см	0.20
Площадь рабочей поверхности мембраны $S$ , см <sup>2</sup>	10.1
Средняя скорость течения раствора в межмембранном канале $V_0$ , см/с	0.13
Длина межмембранного канала $L$ , см	4.20

ВАХ исследуемых мембран измерялись в гальваностатическом режиме. Предельная плотность тока,  $j_{lim}$ , и длина плато,  $\Delta\phi_{plat}$ , определялись методом касательных. Сопротивления омического участка, участка плато и сверхпредельной области ВАХ ( $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  соответственно) определялись по углу наклона кривой на соответствующем интервале. Значения вышеуказанных параметров ВАХ для исследуемых образцов мембран в 0.02 М растворе NaCl представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4. Параметры ВАХ для исследуемых мембран в 0.02 М NaCl [268]

Мембрана	$j_{lim}, \text{mA/cm}^2$	$\Delta\varphi_{plat},$ В	$R_1,$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_2,$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_3,$ Ом·см <sup>2</sup>	$R_3/R_1$
МА-40	3.20	6.50	200.0	889.4	458.3	2.29
МА-41	2.70	2.70	140.0	559.1	164.7	1.17
МК-40	0.70	1.25	357.1	1863.5	328.9	1.03
МК-41	0.72	1.95	300.0	1983.5	368.4	1.22

Визуализация ЭК проводилась методом лазерной интерферометрии (см. Раздел 2.4.1). Интерференционная картина регистрировалась видеокамерой на расстоянии  $y = 2.7$  см от входа раствора в исследуемую камеру ( $y = 0.64L$ ). С помощью интерференционных картин определялись места локализации и толщина области конвективной неустойчивости,  $d_{EC}$ . Последняя определяется расстоянием от поверхности мембраны, на котором интерференционные полосы (визуализирующие концентрационный профиль) имеют нестационарный и колебательный характер (расстояние между точками 0 и 1 на Рисунке 4.23).

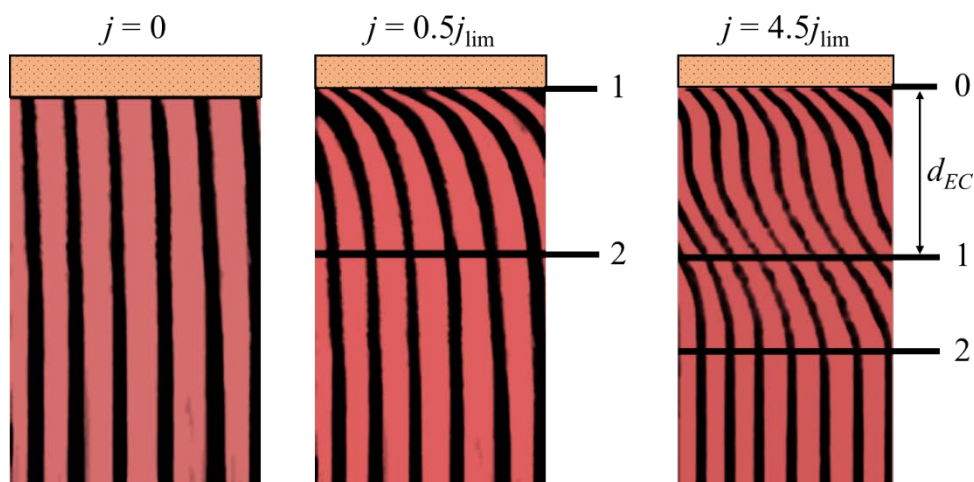


Рисунок 4.23. Интерферограммы раствора NaCl (исходная концентрация 0.01 М) вблизи поверхности мембраны МК-40 при различных плотностях тока [268]. Участки между точками 0 – 1 и 1 – 2 соответствуют неустойчивой (колеблющейся во времени) и устойчивой (не изменяющейся во времени) части концентрационного профиля

На Рисунке 4.24 представлены экспериментально измеренные ВАХ и график изменения размера области конвективной неустойчивости в системе МА-41 – 0.02 М NaCl. Полученная ВАХ имеет типичную форму, включающую три характерных участка: начальный линейный (называемый также «омическим») участок, наклонное плато длиной  $\Delta\varphi_{plat}$  и сверхпредельная область. На последнем участке имеются выраженные осцилляции скачка потенциала, свидетельствующие об электроконвективном перемешивании раствора у поверхности мембраны. Результаты анализа интерферограмм показали, что толщина области электроконвективной неустойчивости растет с ростом плотности тока (скачка потенциала) и достигает макроскопических масштабов.

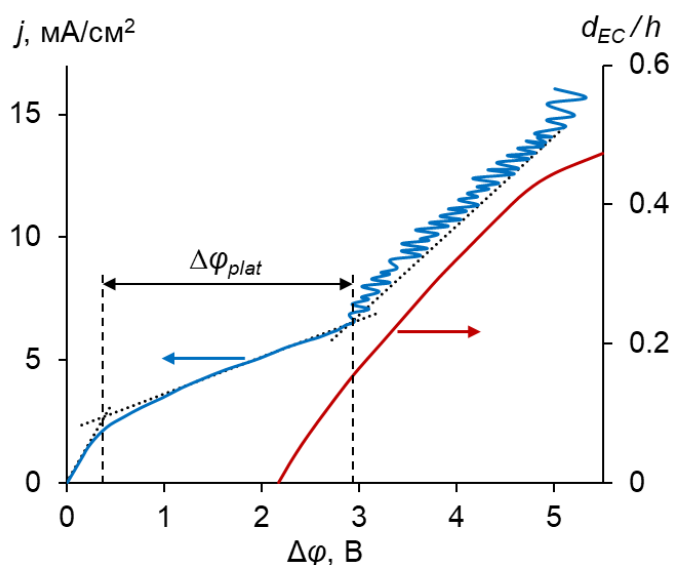


Рисунок 4.24. ВАХ (синяя линия) и зависимость толщины области конвективной неустойчивости от скачка потенциала (красная линия) в системе МА-41 – 0.02 М NaCl [268]

Сравнение ВАХ и толщин области конвективной неустойчивости исследуемых АОМ показано на Рисунке 4.25. Из Рисунка 4.25а и Таблицы 4.4 видно, что в случае мембраны МА-40 длина плато предельного тока составляет 6.5 В, что в 2.4 раза больше, чем в случае сильноосновной мембраны МА-41. Длину плато  $\Delta\varphi_{plat}$  можно интерпретировать как скачок потенциала, который нужно дополнительно приложить к системе, чтобы

перейти от диффузионного механизма переноса ионов (в предельном состоянии) к электроконвективному (в сверхпредельном состоянии). Иными словами, малые значения  $\Delta\varphi_{plat}$  (и как следствие, больший наклон самого плато) свидетельствуют о более интенсивной ЭК у поверхности мембраны и наоборот. Как было сказано выше, наибольшая длина плато и наименьший его наклон наблюдается на ВАХ мембраны МА-40 (Рисунок 4.25а), что указывает на меньшую интенсивность электроконвекции по сравнению с ВАХ мембраны МА-41. Помимо этого, разница между сопротивлениями сверхпредельного и омического участков в случае МА-40 составляет более 100%, что указывает на достаточно слабый перенос ионов в сверхпредельных токовых режимах.

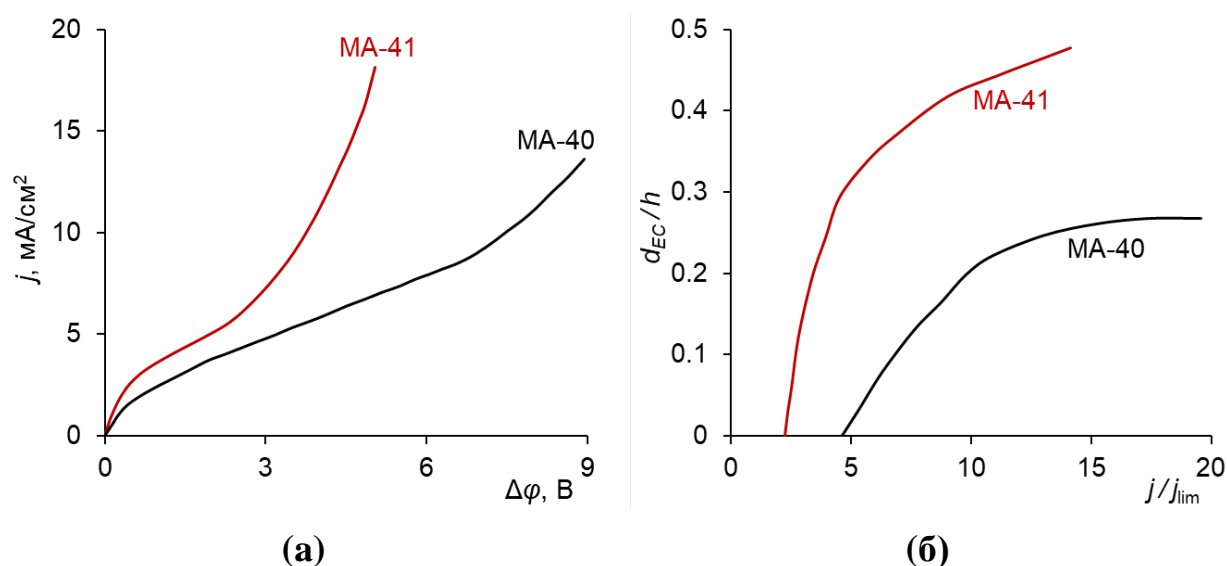


Рисунок 4.25. ВАХ (а) и зависимости толщины слоя конвективной неустойчивости от плотности тока (б) исследуемых АОМ в 0.02 М NaCl [268]

Следует заметить, что слабоосновные вторичные и третичные аминогруппы мембраны МА-40 обладают более высокой каталитической активностью в отношении реакции диссоциации воды, чем сильноосновные четвертичные аммониевые основания (группы триметилбензиламмония) мембраны МА-41 [59, 68, 335]. Т. е. полученные параметры ВАХ исследуемых АОМ (длина и наклон плато) указывают на следующую закономерность: чем выше каталитическая активность фиксированных групп исследуемых

мембран, тем менее интенсивно развивается ЭК в системе. Результаты измерения толщины области конвективной неустойчивости (Рисунок 2.25б) подтверждают эту закономерность. В случае МА-40 появление области конвективной неустойчивости на интерферограммах наступает при  $j = (4 - 5)j_{\text{lim}}$ , тогда как в случае МА-41 эта область наблюдается уже при  $j = (1.8 - 2.0)j_{\text{lim}}$ . Помимо этого, для МА-40 толщина области электроконвективной неустойчивости при достаточно больших плотностях тока  $(10-12)j_{\text{lim}}$  значительно меньше, чем для МА-41.

Что касается исследуемых КОМ МК-40 и МК-41, в предыдущем разделе было показано, что фосфорнокислотные группы мембраны МК-41 обладают значительно большей каталитической активностью в отношении реакции диссоциации воды, чем сульфогруппы мембраны МК-40. Интенсивная генерация  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов в системе с мембраной МК-41 увеличивает длину плато на ВАХ, по сравнению с системой МК-40 – 0.01 М NaCl (Рисунок 4.26а). Исследование методом лазерной интерферометрии показало, что формирование области электроконвективной неустойчивости в случае МК-40 происходит при плотности тока  $(1.2 - 1.5)j_{\text{lim}}$ , тогда как в случае МК-41 при  $j > 3j_{\text{lim}}$  (Рисунок 4.26б). Учитывая огромную разницу в каталитической активности фиксированных групп этих мембран (константы скорости диссоциации воды отличаются примерно на 5 порядков), разница в плотностях тока, соответствующих появлению области конвективной неустойчивости, и размерах этой области не сильно высокая. Причем с ростом плотности тока различие между значениями  $d_{\text{EC}}$  для обоих КОМ убывает. Наиболее вероятной причиной такого поведения мембранной системы является протонирование фосфорнокислотных групп мембраны МК-41 вследствие переноса продуктов диссоциации воды. В результате эти группы переходят из двухзарядной формы  $-\text{PO}_3^{2-}$  в однозарядную  $-\text{HPO}_3^-$ , каталитическая активность которых приблизительно такая же, как у сульфогрупп мембраны МК-40 [68].



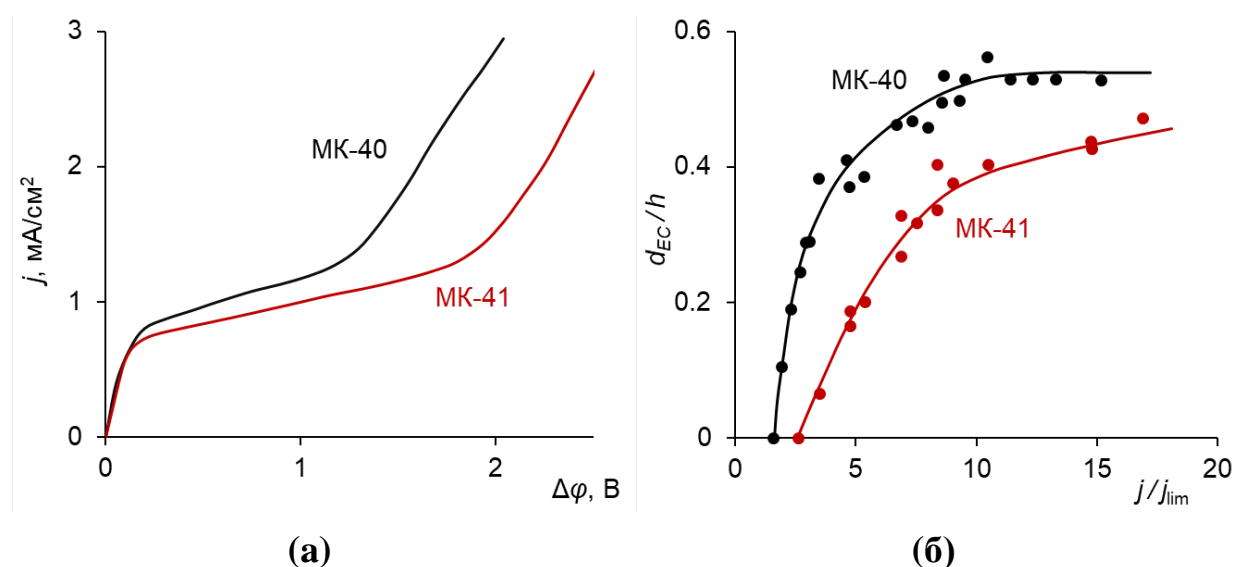


Рисунок 4.26. ВАХ (а) и зависимости толщины слоя конвективной неустойчивости от плотности тока (б) исследуемых катионообменных мембран в 0.01 М растворе NaCl [268]

Таким образом, полученные результаты демонстрируют отрицательную корреляцию между длиной плато на ВАХ исследуемых образцов и размерами области конвективной неустойчивости (Таблица 4.4): чем больше  $d_{EC}$  тем меньше  $\Delta\phi_{plat}$  и наоборот. Диссоциация воды приводит к появлению дополнительных носителей тока ( $H^+$  и  $OH^-$ ), которые переносятся через мембрану (в случае КОМ переносятся ионы  $H^+$ , а в случае АОМ –  $OH^-$ ), снижая сопротивление системы, а коионы (для КОМ – это ионы  $OH^-$ , для АОМ –  $H^+$ ) попадают в обедненный ДПС, уменьшая плотность пространственного заряда. Последнее снижает интенсивность ЭК, которая обеспечивает подвод «свежего» (необессоленного) раствора к обедненной ионами границе. Поэтому при сверхпредельных плотностях тока в системе с интенсивной ЭК сопротивление,  $R_3$ , ниже, чем в системе с интенсивной КДВ (Таблица 4.4).

#### 4.6 Влияние фаулинга поверхности гомогенной мембраны на развитие каталитической диссоциации воды и электроконвекции

Одним из перспективных направлений применения ЭД является винная промышленность, а именно, тартратная стабилизация вина и выделение

ценных компонентов (например, антоцианов) из отходов виноделия [104]. Тем не менее, виноматериалы содержат крайне большое число компонентов и взаимодействие большинства из них с ИОМ вызывает фаулинг ИОМ [150]. Фаулинг прежде всего изменяет свойства поверхности ИОМ [150], влияя тем самым на электрохимические характеристики мембран. Основной задачей работы, описываемой в данном разделе, было установление влияния фаулинга на закономерности КП и связанной с ней эффектов КДВ и ЭК. С практической точки зрения, актуальность работы была вызвана тем, что фаулинг снижает срок службы мембран и энергоэффективность ЭД.

В данном разделе, на примере гомогенной анионообменной мембраны АМХ-Sb (характеристики представлены в Таблице 2.1), контактировавшей с вином, рассмотрено влияние фаулинга и биофаулинга на КП в условиях ЭД обессоливания раствора NaCl [162].

Для того, чтобы поверхность мембраны подверглась загрязнению, исследуемые образцы помещали в двухкамерную проточную кювету [162] (Рисунок 4.27). В одной камере циркулировал 0.02 М раствор NaCl, а в другой красное вино. Были получены два образца: АМХ-Sbw10 (образец находился в контакте с вином в течение 10 часов) и АМХ-Sbw72 (72 часа контакта с вином). Также был подготовлен образец сравнения, уравновешенный только с раствором 0.02М раствором NaCl.

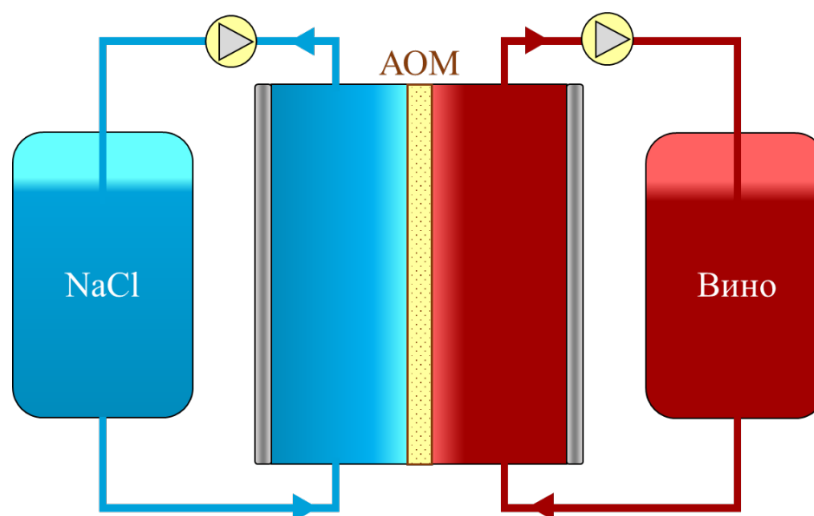


Рисунок 4.27. Схема проточной двухкамерной ячейки для загрязнения поверхности АОМ

Чтобы создать благоприятные условия для биофаулинга поверхности мембран, не принималось никаких специальных мер по предотвращению попадания микроорганизмов в тракты вина и раствора NaCl. На практике такие условия часто возникают при ЭД переработке жидких сред пищевой промышленности [150].

Визуализацию поверхности и поперечных срезов набухших мембран AMX-Sb проводили методом оптической микроскопии (см. Раздел 2.3.1). Оптические изображения загрязненных образцов, а также образца сравнения представлены на Рисунке 4.28.

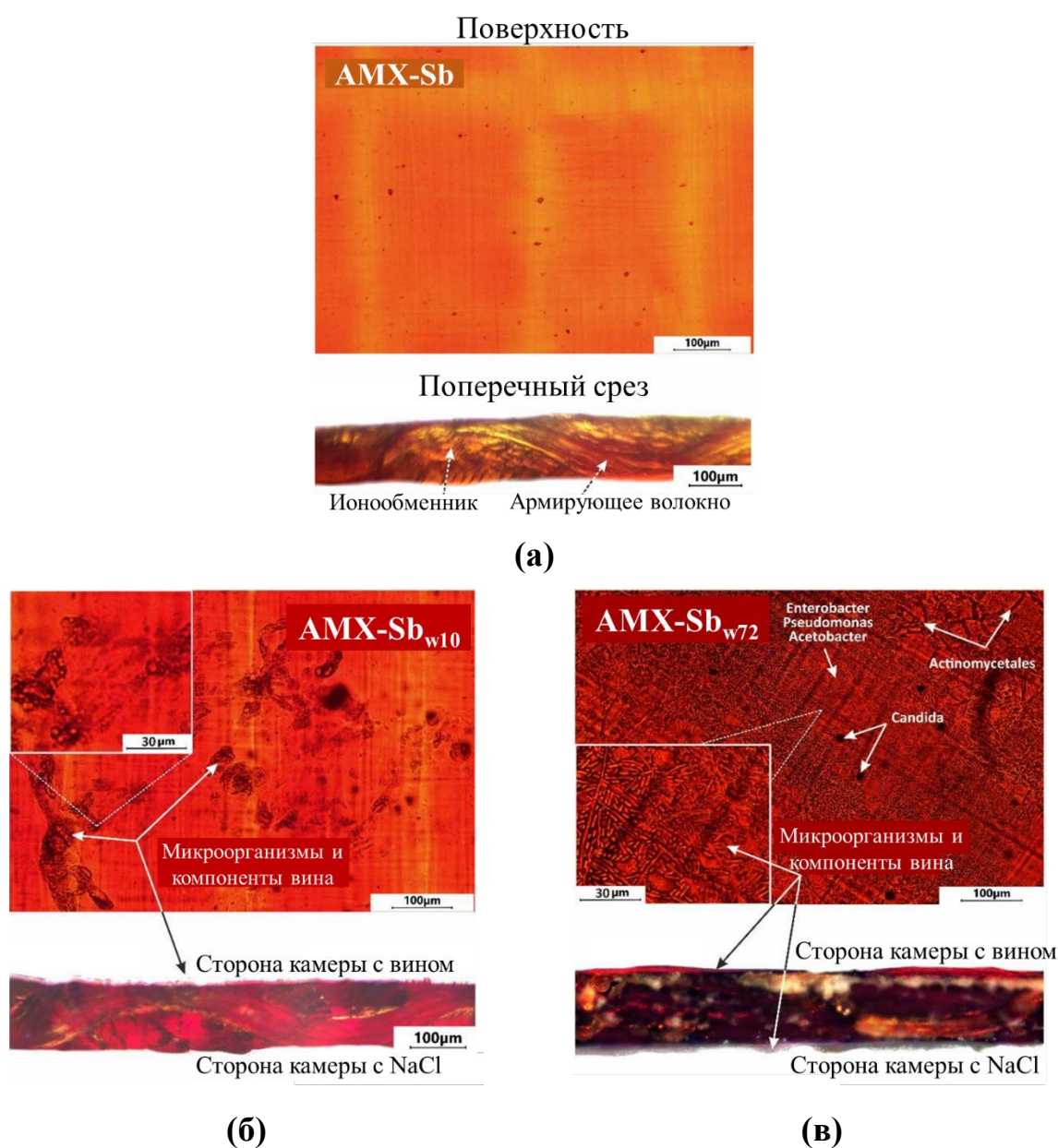
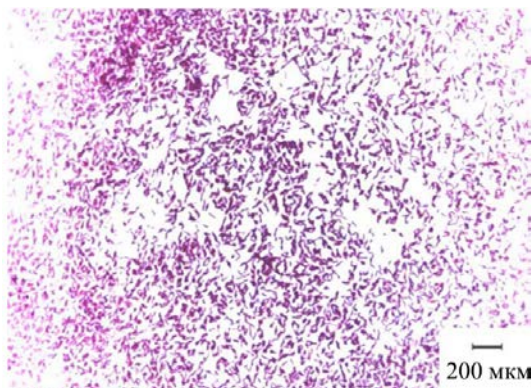


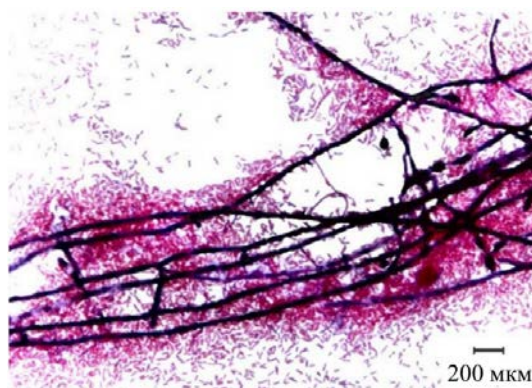
Рисунок 4.28. Оптические изображения поверхности и поперечного среза образцов: AMX-Sb (а); AMX-Sbw10 (б); AMX-Sbw72 (в) [162]

Из Рисунка 4.28б видно, что после 10 ч контакта с вином цвет поверхности и сечения образца исследуемой мембраны заметно отличаются от цвета исходного образца (Рисунок 4.28а). Это является показателем попадания антоцианов в объем мембраны [240]. Также на поверхности АМХ-Sbw10 наблюдаются «островные» структуры, которые состоят из высокомолекулярных компонентов вина [240]. После 72 ч контакта с вином (Рисунок 4.28в) цвет поверхности и сечения существенно потемнел, что указывает на насыщение объема образца мембраны дубильными веществами и антоциан-таниновыми соединениями. При этом, компоненты вина и микроорганизмы практически полностью покрывают поверхность образца АМХ-Sbw72, которая была направлена в сторону камеры с вином.

Со стороны камеры с NaCl также наблюдается тонкая прозрачная пленка (поперечный срез на Рисунке 4.28в). Микробиологический анализ этой поверхности (Рисунки 4.29а и б) показал присутствие грамтрицательных, неспорообразующих аэробных палочковидных бактерий (*Enterobacter*, *Pseudomonas* и *Acetobacter*). Наблюдаются и грамположительные бактерии *Actinomycetales*, обладающие способностью образовывать ветвящийся псевдомицелий, а также отдельные клетки микроскопических грибов рода *Candida*. На поверхности исследуемого образца, обращенной в камеру с вином были обнаружены те же представители микрофлоры, но в значительно меньшем количестве (Рисунок 4.29в,г). Значительная разница в темпах развития микрофлоры обусловлена наличием этанола в камере с вином, который подавляет размножение бактерий.



(а)



(б)



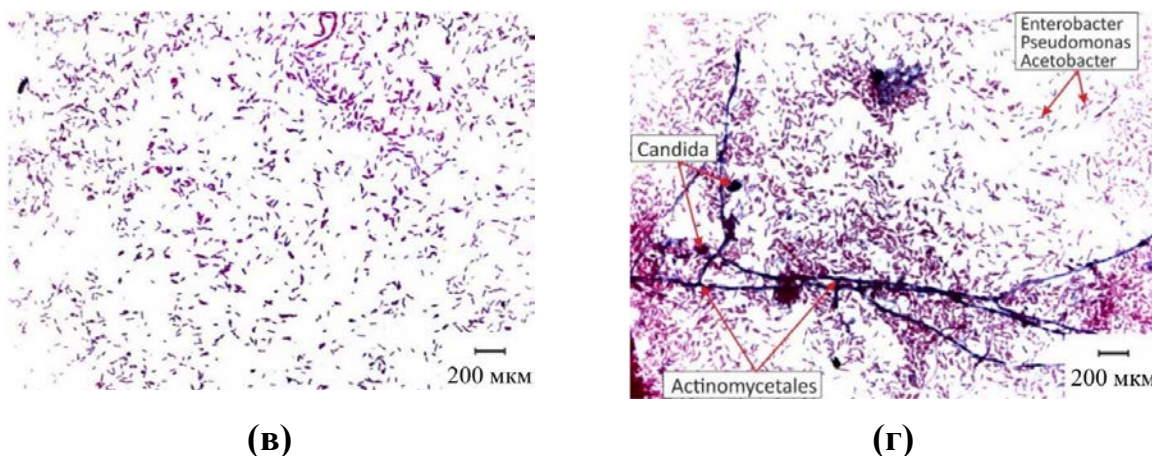


Рисунок 4.29. Оптические изображения посева из мазков с поверхностей AMX-Sbw72, обращенных к камере с NaCl (а и б) и к камере с вином (в и г) [162]

Анализ влияния изменений свойств объема и поверхности мембраны после контакта с вином на ее поведение в условиях ЭД обессоливания раствора NaCl проводили методом ЭИС (суть метода подробно описана в Разделе 2.4.5). Спектры электрохимического импеданса измеряли в проточной электрохимической ячейке (Рисунок 4.30), основные параметры которой указаны в Таблице 4.5.

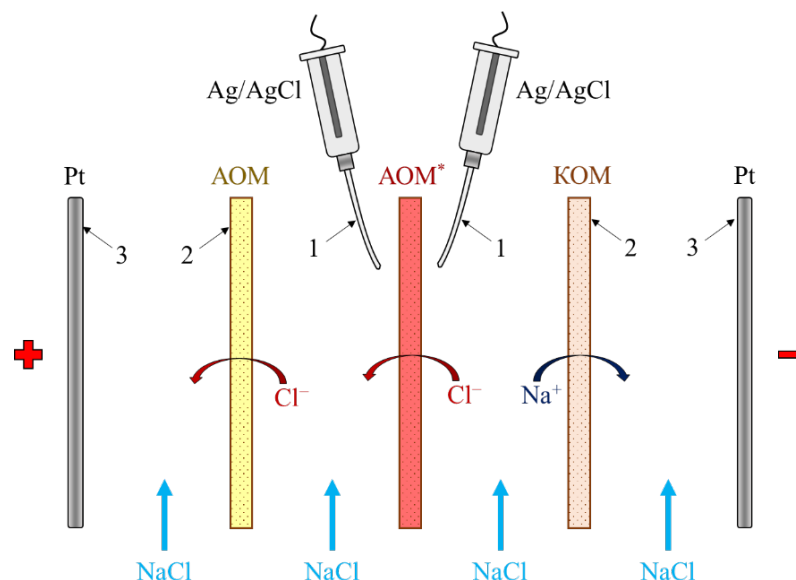


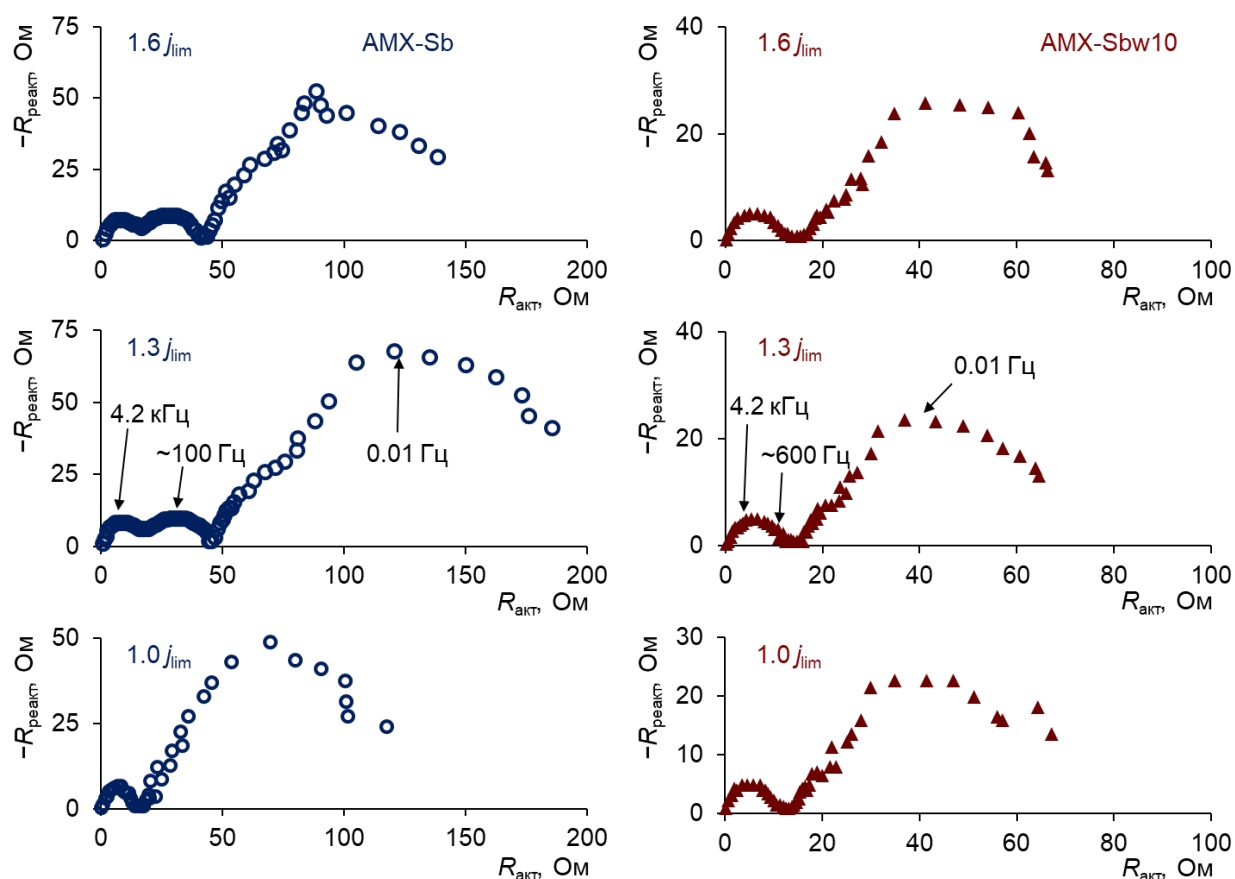
Рисунок 4.30. Схема проточной электрохимической ячейки, включающей исследуемую анионообменную мембрану (AOM\*), капилляры Луггина (1), вспомогательные мембраны (2) и поляризующие электроды (3)

Таблица 4.5. Параметры проточной ячейки для измерения спектров электрохимического импеданса исследуемой мембраны

Межмембранное расстояние $h$ , см	0.65
Площадь рабочей поверхности мембраны $S$ , см <sup>2</sup>	4.00
Средняя скорость течения раствора в межмембранном канале $V_0$ , см/с	0.40
Длина межмембранного канала $L$ , см	2.00

Предельная плотность тока,  $j_{lim}$ , рассчитанная по уравнению Левека (1.30), составляет 2.6 мА/см<sup>2</sup>. Импеданс мембраны и прилегающих к ней ДПС определяли вычитанием спектров, измеренных в системе с мембраной и без нее при соответствующих частотах.

Полученные спектры электрохимического импеданса для образцов АМХ-Sb и АМХ-Sbw10 при различных плотностях тока представлены Рисунке 4.31. Видно, что на всех диапазонах частот спектры образца, контактировавшего с вином, и спектры образца сравнения отличаются.



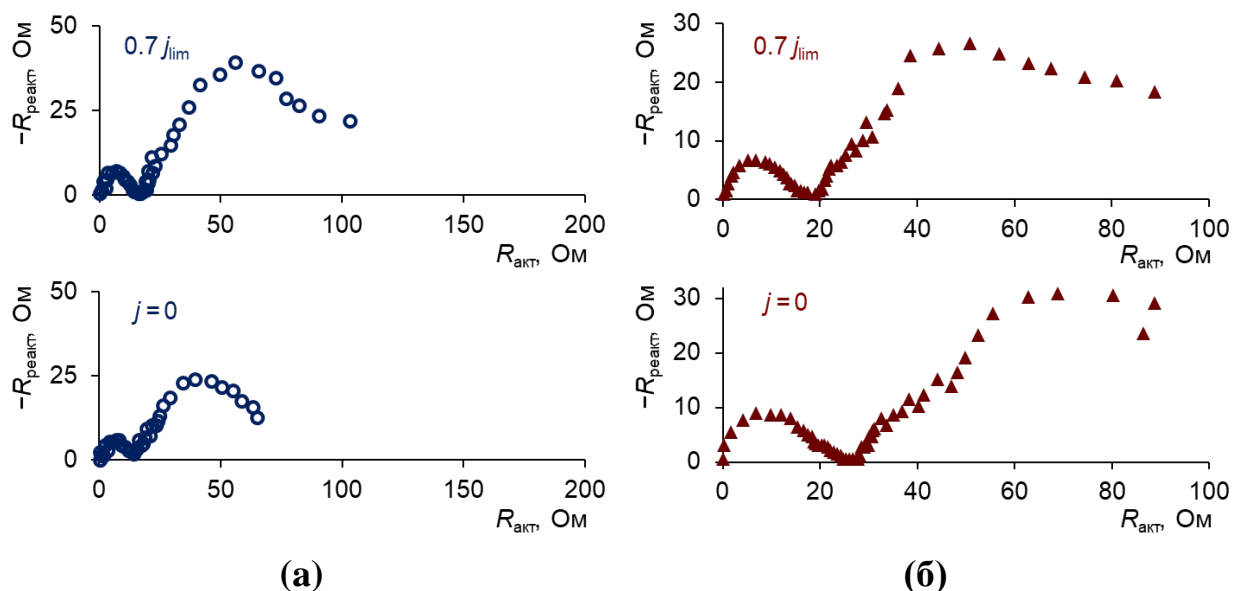


Рисунок 4.31. Спектры электрохимического импеданса образцов мембран AMX-Sb (а) и AMX-Sbw10 (мембрана AMX-Sb после 10 часов контакта с вином) (б) при различных плотностях тока [162]

Рассмотрим область высоких частот ( $10 - 1.3 \cdot 10^5$  Гц). В этой области спектры образца AMX-Sb имеют форму полукруга (Рисунок 4.31а и 4.32в). Таковую форму можно описать с помощью элемента  $R_{ohm}Cap$  в эквивалентной цепи (Рисунок 4.32а), где  $R_{ohm}$  – это омическое сопротивление мембраны, прилегающих ДПС и межфазных границ (сопротивления объема раствора и измерительных электродов не учитываются, поскольку они вычтены из спектров на этапе обработки экспериментальных данных), а  $Cap$  – эффективная электрическая емкость, определяемая емкостью ДЭС на межфазных границах и в определенной мере геометрической емкостью.

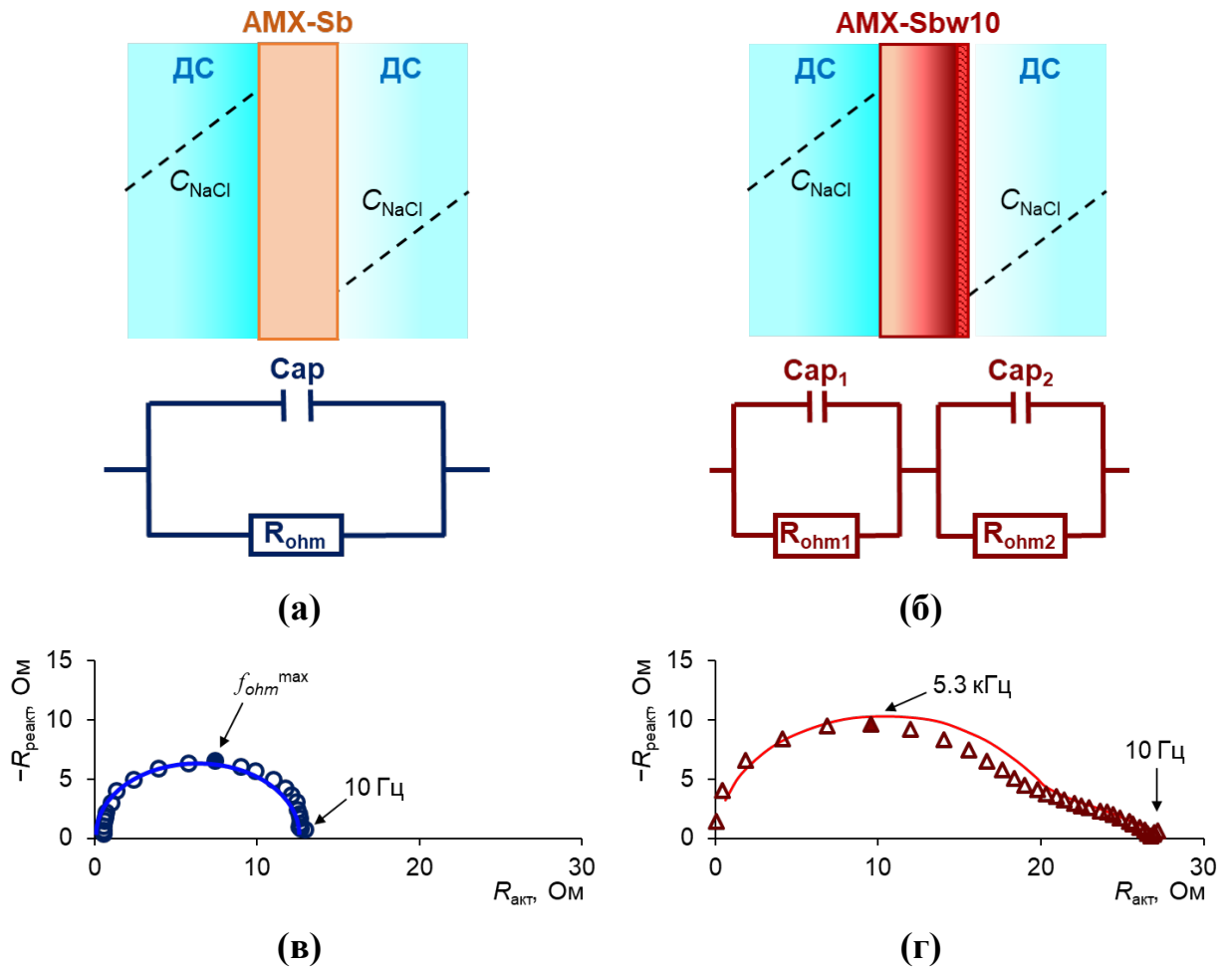


Рисунок 4.32. Эквивалентные электрические схемы для систем, включающих ДПС и образцы мембран AMX-Sb (а) и AMX-Sbw10 (б), а также спектры импеданса этих образцов (в и г соответственно) в высокочастотной области, полученные при  $j = 0$ : маркерами отмечены экспериментальные данные, сплошные линии – расчет по методу эквивалентных схем [162]

Форма спектров импеданса образца AMX-Sbw10 в высокочастотной области является более специфической (Рисунок 4.31б и 4.32г). Как правило, подобная форма регистрируется при наличии двух слоев с разными характеристиками переноса [288]. Схема такой системы и ее эквивалентная электрическая схема показаны на Рисунке 4.32 (б). Эквивалентная схема включает два  $R_{ohm}Cap$  элемента, где  $R_{ohm1}Cap_1$  описывает омическое сопротивление и эффективную электрическую емкость мембраны, межфазных границ и ДПС. Элемент  $R_{ohm2}Cap_2$  характеризует слой компонентов вина на поверхности этой мембраны. Результаты расчета сопротивлений  $R_{ohm}$  и



электрических емкостей  $Cap$  для исследуемых образцов при всех примененных плотностях тока представлены на Рисунке 4.33.

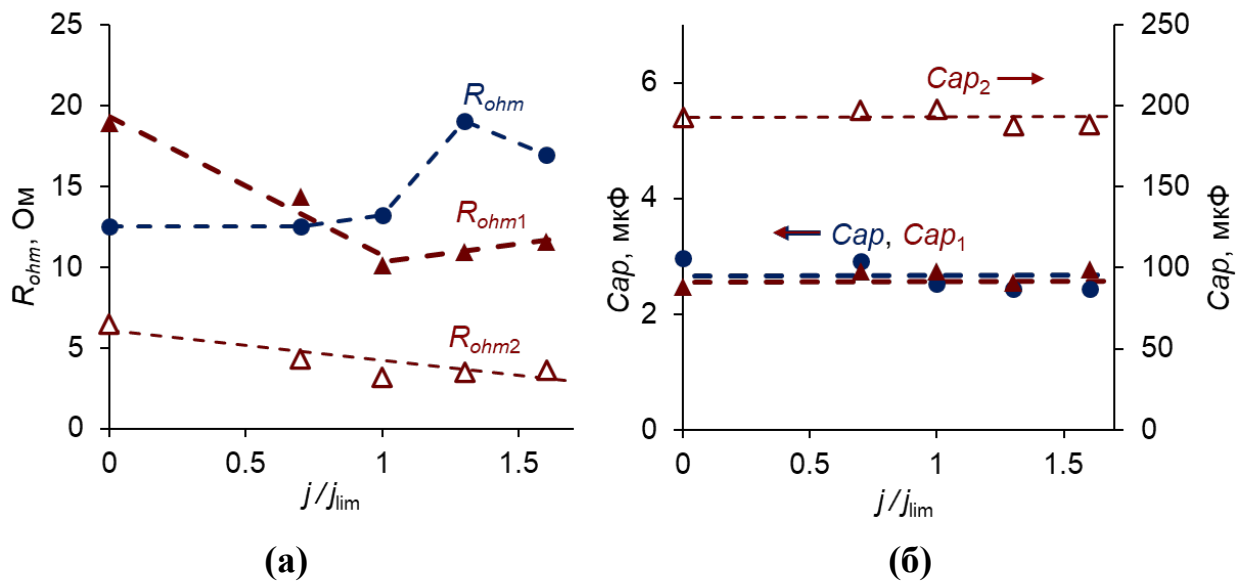


Рисунок 4.33. Зависимость сопротивлений (а) и эффективных электрических емкостей (б) образцов АМХ-Sb ( $R_{ohm}$  и  $Cap$ ) и АМХ-Sbw10 ( $R_{ohm1}$ ,  $Cap_1$  и  $R_{ohm2}$ ,  $Cap_2$ ) от плотности тока [162]

Из Рисунка 4.33а видно, что в допредельных токовых режимах ( $j/j_{lim} < 1$ ) сопротивление системы с образцом сравнения,  $R_{ohm}$ , медленно увеличивается, после чего наблюдается резкий рост. Такая зависимость обусловлена ростом сопротивления обедненного ДПС с увеличением плотности тока. Резкий скачок сопротивления связан с наступлением предельного состояния в системе, когда концентрация ионов (переносчиков тока) у поверхности мембраны достигает критически малых значений. В сверхпредельных токовых режимах на границе мембрана/раствор начинается КДВ, о чем свидетельствует наличие арки Гершера на спектрах импеданса (Рисунок 4.31а). КДВ, наряду с электроконвекцией, снижает сопротивление обедненного ДПС при  $j/j_{lim} > 1.3$ .

В случае системы с образцом АМХ-Sbw10 зависимости на Рисунке 4.33а заметно отличаются от полученных для образца сравнения. При допредельных токовых режимах значения  $R_{ohm1}$  довольно быстро уменьшаются с ростом

плотности тока и при  $j/j_{\text{lim}} \geq 1$  медленно возрастают. Такой вид зависимости, скорее всего, связан с частичным разрушением сложных коллоидных структур компонентов вина в порах АМХ-Sbw10, которое происходит в результате эффекта высаливания электролитом NaCl. При этом внешнее электрическое поле способствует удалению продуктов разрушения коллоидных структур, а высокая напряженность электрического поля не дает микроорганизмам прикрепиться к поверхности АОМ [337]. В результате подвижность противоионов в мембране увеличивается, а ее сопротивление уменьшается.

Сопротивление слоя компонентов вина,  $R_{ohm2}$ , на образце АМХ-Sbw10 постепенно уменьшается с ростом плотности тока (Рисунок 4.33а), что может быть связано с уменьшением толщины этого слоя. Скорее всего, удерживаемые там ван-дер-ваальсовыми силами антоцианы, которые содержат положительные хромофорные группы, под действием внешнего электрического поля начинают мигрировать к катоду. При этом определяющим фактором уменьшения толщины слоя является именно продолжительность действия электрического поля, а не его сила.

Что касается электрической емкости исследуемых образцов (Рисунок 4.33б), то значения  $Cap$  для АМХ-Sb и  $Cap_1$  для АМХ-Sbw10 слабо отличаются друг от друга и практически не меняются с ростом плотности тока. Учитывая, что в исследуемом диапазоне частот вклад геометрической емкости ДПС отсутствует, то и заряд поверхности мембран остается постоянным в течении эксперимента. Иными словами, выбранные условия получения спектров импеданса не вызывают изменений концентрации или состава фиксированных групп мембран.

Электрическая емкость слоя компонентов вина на поверхности АМХ-Sbw10,  $Cap_2$ , на два порядка выше, чем  $Cap$ , рассчитанное для АМХ-Sb. Вероятнее всего такие высокие значения связаны с увеличением коэффициента шероховатости и реальной площади границы раздела АМХ-Sbw10/раствор за счет появления пространственных коллоидных структур с распределенными положительными и отрицательными зарядами [240].

Следует отметить, что даже после достаточно длительного времени (более 20 ч) работы мембраны под током, часть компонентов вина остается на поверхности. Об этом свидетельствуют ненулевые значения  $R_{ohm2}$  (Рисунок 4.33а) и высокие значения  $Cap_2$  при  $j/j_{lim} = 1.6$  (Рисунок 4.33б).

Важно отметить, что на спектрах импеданса образца AMX-Sbw10 (Рисунок 4.31б и 4.34а) отсутствует арка Геришера. В случае образца сравнения (AMX-Sb) она появляется при  $j/j_{lim} > 1$  и растет при увеличении плотности тока в диапазоне частот 10 - 10<sup>3</sup> Гц (Рисунок 4.31а и 4.34а).

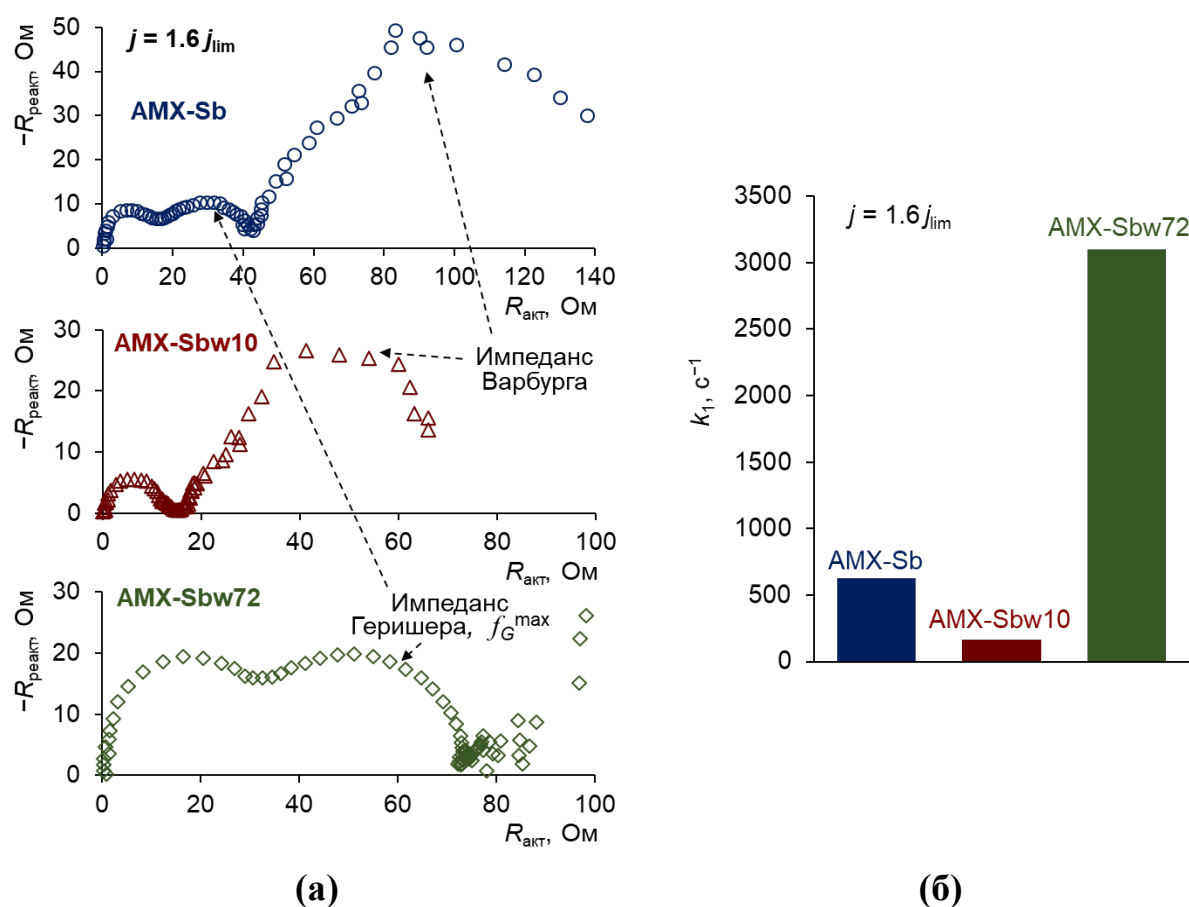


Рисунок 4.34. Спектры электрохимического импеданса образцов AMX-Sb, AMX-Sbw10 и AMX-Sbw72 (а) и значения эффективных констант скорости диссоциации воды (б), рассчитанные по частотам в точках максимума на импедансе Геришера (Уравнение 2.46) [162]

В Разделе 2.4.5 было сказано, что появление арки Геришера на спектре импеданса свидетельствует о наличии дополнительного сопротивления

протеканию тока в системе в результате протекания химических реакций [288]. Следовательно, можно предположить, что компоненты вина, присутствующие на поверхности образца AMX-Sbw10, частично экранируют каталитически активные фиксированные группы, снижая способность поверхности мембраны вступать в каталитическую реакцию диссоциации воды. Такой вывод подтверждают значения эффективных констант скорости КДВ,  $k_1$ , для исследуемых образцов, рассчитанные по Уравнению (2.46) из максимальных значений частоты в точках максимума импеданса Геришера (Рисунок 4.34б). Для AMX-Sb значения  $k_1$  находятся в диапазоне от  $250 \text{ с}^{-1}$  ( $j/j_{\text{lim}} = 1$ ) до  $700 \text{ с}^{-1}$  ( $j/j_{\text{lim}} = 1.6$ ), хорошо согласуется с литературными данными [291]. Для образца AMX-Sbw10 эти значения стремятся к нулю (Рисунок 4.34б).

В то же время, в системе с образцом AMX-Sbw72, контактировавшем с вином более длительное время (72 ч), диссоциация воды протекает наиболее интенсивно. В этом случае арка Геришера заметно больше по сравнению с образцами AMX-Sb и AMX-Sbw10 (Рисунок 4.34а), а значения  $k_1$  достигают  $3100 \text{ с}^{-1}$ , что в 8 раз больше, чем в случае с AMX-Sbw10 (Рисунок 4.34б). Вероятной причиной такой сильной диссоциации воды является наличие пленки микроорганизмов на поверхности AMX-Sbw72. Наружная мембрана бактерий состоит в основном из фосфорорганических соединений. В области нейтральных значений pH фосфатные группы депротонируются, приобретая отрицательный заряд. Это позволяет им вступить в электростатическое взаимодействие с положительно заряженными аминогруппами на поверхности мембраны. Иными словами, биофаулинг приводит к образованию биполярной границы, которая под действием электрического тока способствует генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов (Рисунок 4.35а). Аналогичное явление наблюдали Т. Bellon и соавт. [338] после сорбции поверхностью мембраны одноцепочной ДНК.

Важно отметить, что во время измерения спектров импеданса поверхность мембраны AMX-Sbw72, контактировавшая с вином, была

обращена в сторону камеры обессоливания. Это означает, что биофаулинг мог препятствовать переносу ионов соли, что способствует увеличению омического сопротивления образца. В этом случае, на биполярной границе поверхности возникает высокая напряженность электрического поля, способствующая развитию некаталитической диссоциации воды (второй эффект Вина).

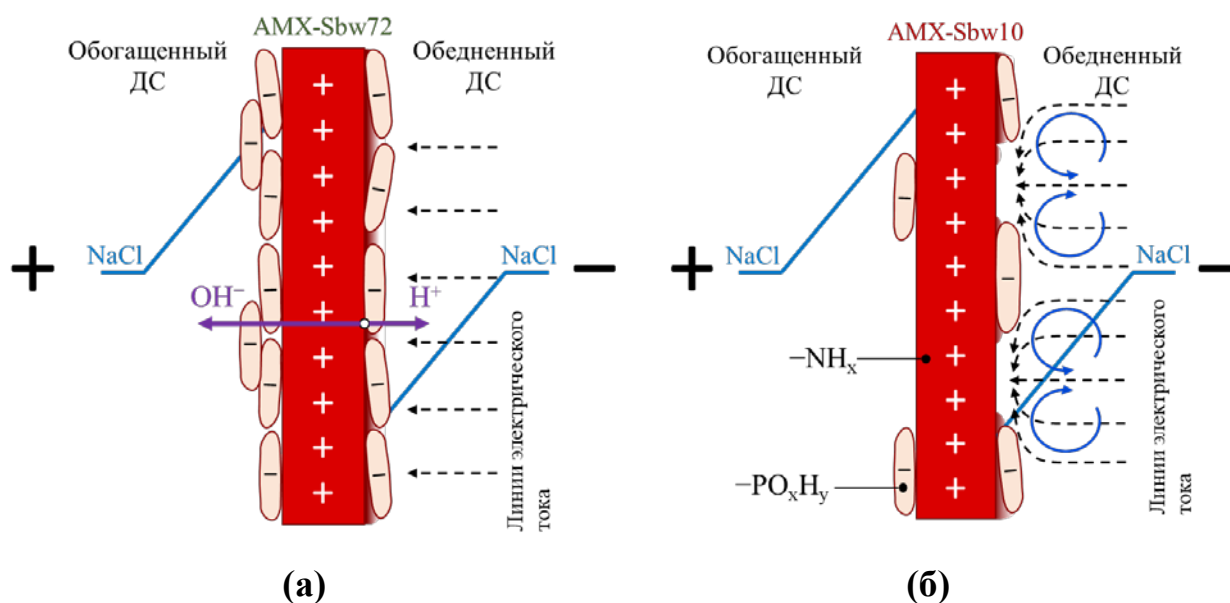


Рисунок 4.35. Схематическое изображения влияния фаулинга поверхности мембраны на диссоциацию воды (а) и электроконвекцию (б) [162]

Чтобы оценить влияние фаулинга поверхности исследуемых образцов на толщину ДПС был проведен анализ низкочастотной области спектров импеданса ( $10 - 3 \cdot 10^{-3}$  Гц). В случае образца AMX-Sbw72 в этой частотной области имеется существенный разброс точек спектра (Рисунок 4.33а), что связано с интенсивной генерацией  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов. В связи с этим, зависимости толщины обедненного ДПС,  $\delta$ , от плотности тока были получены только для образцов AMX-Sb и AMX-Sb2w10 (Рисунок 4.35). Данные зависимости были получены по разности значений активной составляющей импеданса Варбурга на высоких и низких частотах [162].

Из Рисунка 4.36 видно, что в обоих случаях (исходная мембрана и мембрана после 10 ч контакта с вином) наблюдается уменьшение толщины ДПС с ростом плотности тока. В предыдущих разделах было показано, что в условиях эксперимента причиной уменьшения толщины обедненного ДПС является электроконвекция. В случае образца AMX-Sbw10 это уменьшение является более существенным по сравнению с AMX-Sb, причем усиление электроконвекции происходит на фоне снижения заряда и гидрофильности поверхности (контактные углы смачивания для AMX-Sb, AMX-Sbw10 и AMX-Sbw72 равны  $58^\circ \pm 2^\circ$ ,  $50^\circ \pm 2^\circ$  и  $45^\circ \pm 2^\circ$  соответственно [240]). Эти условия противоречат тем, которые способствуют развитию электроконвекции [11]. По-видимому, определяющим фактором в случае AMX-Sbw10 является рост неоднородности электрического поля, обусловленный островным распределением более гидрофильных, но менее проводящих компонентов вина (Рисунок 4.35б) на достаточно гидрофобной поверхности мембраны.

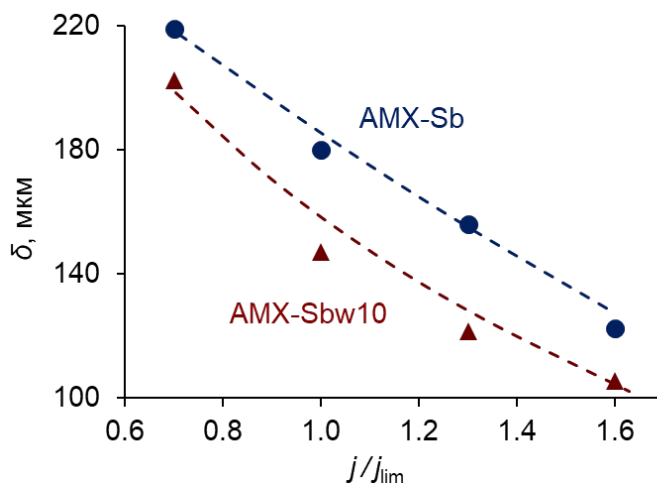


Рисунок 4.36. Зависимость толщины обедненного ДПС ( $\delta$ ) от плотности тока в системах с образцами AMX-Sb и AMX-Sbw10. Маркеры соответствуют точкам, рассчитанным по разности значений активной составляющей импеданса Варбурга на высоких и низких частотах; прерывистые линии – линии тренда [162]

Из литературы известно [117], что при определенной электрической неоднородности поверхности, когда непроводящие области образуют структуру с долей непроводящих «островков» 10-20%, сверхпредельный полезный массоперенос через мембрану может вырасти более чем в два раза по сравнению с той же мембраной, имеющей электрически однородную поверхность. Такого рода структура поверхности схематически представлена на Рисунке 4.35а. Рост интенсивности ЭК обеспечивает подвод «свежего» раствора к поверхности мембраны и увеличение концентрации ионов соли у ее поверхности при заданной плотности тока. Это приводит к снижению числа переноса ионов  $\text{H}^+$  в примембранной области раствора. В результате ионы воды почти не участвуют в переносе тока, поэтому ток почти не сдвигает равновесие реакции  $\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{H}^+ + \text{OH}^-$ , что и вызывает снижение скорости генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . Однако длительное выдерживание мембраны в вине ведет почти к полной блокировке поверхности и образованию биполярной границы (Рисунок 4.35б), что вызывает интенсивную диссоциацию воды, рост сопротивления и снижение скорости массопереноса.

#### Заключение к главе 4

Использование метода вращающегося диска, обеспечивающего равнодоступность поверхности исследуемой мембраны в диффузионном и гидродинамическом отношениях, позволило количественно подтвердить и детализировать сложившиеся к настоящему времени представления о природе сверхпредельного состояния в электромембранных системах. В случае разбавленных растворов электродиффузионный перенос ионов при  $j > j_{\text{lim}}$  осложнен сопряженными эффектами концентрационной поляризации. Среди этих эффектов основной вклад вносят электроконвекция и каталитическая диссоциация воды, протекающая с участием фиксированных групп мембраны.

Показано, что КДВ существенным образом влияет на процесс переноса ионов при сверхпредельных токовых режимах. Чем ниже концентрация

раствора, тем больше вклад данного явления. Так, для системы МК-40 – 0.001 М NaCl вклад переноса протонов в превышение плотности тока сверх предельного значения в рост плотности тока составляет примерно 35%, а эффекта экзальтации – 7-8%. В системе МК-41 – 0.001 М NaCl (с наиболее интенсивной каталитической диссоциацией воды) интенсивность ЭК существенно ниже, чем в системе МК-40 – 0.001 М NaCl. Об этом свидетельствуют результаты оценки эффективных значений толщины диффузионного слоя, а также измерения толщины слоя конвективной неустойчивости при заданных отношениях  $j/j_{lim}$ . Это объясняется тем, что при интенсивной КДВ, продукты диссоциации воды ( $H^+$  /  $OH^-$  ионы) попадают в ОПЗ и снижают ее заряд, тем самым препятствуя развитию электроконвекции.

С другой стороны, развитие электроконвекции снижает КДВ, так как ЭК обеспечивает подвод «свежего» раствора к поверхности мембраны и увеличение концентрации ионов соли у ее поверхности при заданной плотности тока. Это приводит к снижению числа переноса ионов продуктов диссоциации воды в примембранной области раствора, что подавляет генерацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .

Изучение параметров ВАХ ряда АОМ и КОМ (длина и наклон плато) указывает на то, что чем выше каталитическая активность фиксированных групп исследуемых мембран, тем менее интенсивно развивается ЭК в системе. Эта закономерность хорошо коррелирует с результатами измерений эффективной толщины диффузионного слоя и толщины области конвективной неустойчивости.

Формирование островной структуры слабо проводящих участков фаулинга на поверхности АОМ при ее контакте с вином приводит к росту ЭК и снижению КДВ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что явления генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и электроконвекции носят антагонистический характер: чем выше скорость КДВ (при увеличении каталитической активности функциональных групп в ИОМ), тем слабее ЭК; и наоборот, чем интенсивнее ЭК (например, при формировании определенной электрической неоднородности поверхности), тем меньше скорость КДВ.



## 5 Перенос ионов и молекул слабых кислот в системах с ионообменными мембранами

Закономерности развития явления КП в электромембранных системах, содержащих растворы слабых многоосновных кислот, довольно сильно отличаются от систем с растворами сильных электролитов. Об этом свидетельствует немалое число экспериментальных исследований, отмечающих нетривиальность параметров и форм электрохимических характеристик таких систем [16, 94, 97]. В Разделе 1.4.1 было также отмечено, что присутствие ионов слабых многоосновных кислот приводит к появлению дополнительного механизма генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов [16]. В отличие от КДВ с участием фиксированных групп ИОМ («water splitting» [15, 79]), развивающейся в сверхпредельных токовых режимах, этот механизм может наблюдаться и до наступления предельного состояния системы [16]. Эти особенности связаны со способностью анионов слабых многоосновных кислот вступать в реакции протонирования-депротонирования [339]. Эти же реакции являются причиной множественных предельных токов на ВАХ таких систем, механизм возникновения которых по-прежнему является предметом научных дискуссий.

Все это существенно усложняет поведение мембран в растворах слабых многоосновных кислот и требует углубленных теоретических и экспериментальных исследований, в которых особое внимание должно уделяться кинетике химических реакций, осложняющих процесс переноса ионов, а также природе множественных предельных плотностей тока на ВАХ.

В связи с этим в данной главе:

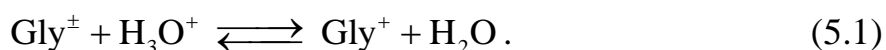
- проведено теоретическое (на основе математического моделирования) и экспериментальное исследование влияния замедленной химической реакции на процесс переноса ионов слабого электролита через КОМ. Получено хорошее качественное согласие результатов моделирования с экспериментальными данными;

- проведен анализ экспериментальных ВАХ гомогенной анионообменной мембраны АМХ в растворах солей различных слабых многоосновных кислот. Выявлены механизмы появления первого, второго и, в некоторых случаях, третьего предельного тока на ВАХ таких систем; получены уравнения для расчета этих токов.

### **5.1 Исследование влияния замедленной химической реакции на процесс переноса ионов слабых электролитов через ионообменные мембраны**

Реакция КДВ, протекающая с конечной скоростью в ЭМС при сверхпредельных плотностях электрического тока, предшествует переносу ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  через ИОМ. Такую реакцию называют «замедленной», поскольку именно она при определенных условиях лимитирует процесс переноса этих ионов, а также оказывает непосредственное влияние на скачок потенциала в ЭМС [79]. В этом случае реакционный слой локализуется в объеме мембраны и на межфазной границе.

В случае, когда в ИОМ находится в контакте с раствором слабого электролита, замедленная химическая реакция может протекать не только в мембране, но и в примембранном слое раствора. Так в работе [317] было обнаружено, что в системе с ВМД МФ-4СК в растворе  $\text{NaCl}$  и глицина парциальный предельный ток ионов глицина,  $j_{\text{Gly}}$ , практически не зависит от скорости вращения мембранного диска. Отсюда следует вывод, что величина  $j_{\text{Gly}}$  лимитируется скоростью протонирования его цвиттерионов в обедненном ДПС:



Иными словами, для исследования закономерностей развития КП в таких системах необходимо четко понимать, насколько быстро протекают химические реакции с участием ионов слабого электролита, где локализован реакционный слой и какова его структура. Эта информация позволяет

определить, какой именно процесс контролирует кинетику массопереноса в системе (замедленная гомогенная химическая реакция или электродиффузия).

Данный раздел посвящен исследованию закономерностей переноса ионов и молекул слабых кислот в ЭМС при электродиализе. Проведено экспериментальное исследование ВАХ электромембранных систем, содержащей мембран МК-40 в смеси растворов соляной и уксусной кислот. ВАХ получены с помощью установки с ВМД при разных скоростях вращения мембранного диска.

### 5.1.1 Математическая модель переноса слабого электролита через катионообменную мембрану в условиях замедленной химической реакции

Рассматриваемая модель разработана Заболоцким В.И., Лебедевым К.А. и Шельдешовым Н.В. [340]. Исследуемая система включает КОМ (толщиной  $d$ ) и прилегающий к ней обедненный ДПС (толщиной  $\delta$ ) с раствором слабой кислоты НА (Рисунок 5.1).

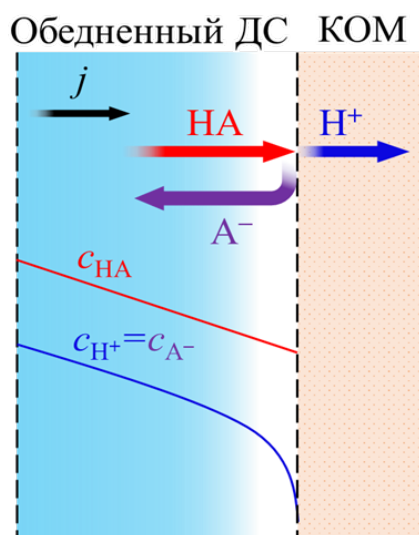
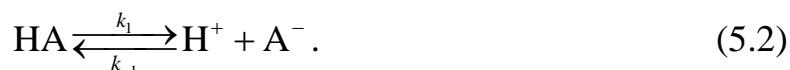


Рисунок 5.1. Схематическое изображение моделируемой системы. Красной и синей линиями показаны концентрационные профили молекулярной формы слабой кислоты (НА),  $c_{\text{НА}}$ , и ее ионов ( $\text{H}^+$ ,  $\text{A}^-$ ),  $c_i$ , соответственно; направление протекания электрического тока показано черной стрелкой

Толщина обедненного ДПС принимается постоянной и зависящей от скорости вращения мембранного диска в соответствии с уравнением (1.38). Предполагается, что интенсивное перемешивание обогащенного раствора (у правой границы мембраны) приводит к полному отсутствию диффузионных ограничений.

Диссоциация слабого электролита протекает в соответствии со следующим уравнением:



Константа равновесия ( $K_a$ ) такой реакции выражается через отношение произведения равновесных концентраций продуктов ( $c_{\text{H}^+}$  и  $c_{\text{A}^-}$ ) и исходного вещества ( $c_{\text{HA}}$ ) либо через отношение констант скорости реакции диссоциации ( $k_1$ ) и рекомбинации ( $k_{-1}$ ):

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} . \quad (5.3)$$

При протекании электрического тока ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$ , продукты диссоциации кислоты  $\text{HA}$ , выносятся из примембранной области обедненного раствора под действием внешнего электрического поля: ионы  $\text{H}^+$  уходят в КОМ, ионы  $\text{A}^-$  выделяются в обедненный раствор. В результате равновесие реакции (5.2) нарушается: произведение  $c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-}$  становится меньше величины  $K_a c_{\text{HA}}$ , что приводит к диссоциации молекул  $\text{HA}$  со скоростью  $v_r$ ,

$$v_r = k_1 c_{\text{HA}} - k_{-1} c_{\text{H}^+} c_{\text{A}^-} . \quad (5.4)$$

Массоперенос в исследуемой системе описывается уравнениями Нернста-Планка без учета конвективной составляющей (1.9) и материального баланса (1.3). В каждой точке системы предполагается выполнение условия локальной электронейтральности (1.6). Скорость диссоциации молекул слабой кислоты учитывается с помощью уравнения (5.4). Нарушение равновесия реакции (5.2) отражается на форме концентрационных профилей тем, что профиль концентрации молекул  $\text{HA}$  линейный, а на зависимости

$c_{\text{H}^+}(x) = c_{\text{A}^-}(x)$  имеется отклонение от линейности, резко увеличивающееся по мере приближения к поверхности мембраны.

Для упрощения задачи предполагалось, что исследуемая КОМ идеально селективная. Входные параметры модели представлены в Таблице 5.1. Полученная стационарная краевая задача решалась методом конечных элементов с использованием безразмерных параметров.

Таблица 5.1. Входные параметры модели

Параметр	Значение	Описание
pH	3	pH внешнего раствора
$D_{\text{H}^+}$	$10^{-8}$ м <sup>2</sup> /с	Коэффициенты диффузии соответствующих компонентов в растворе
$D_{\text{A}^-}$	$10^{-9}$ м <sup>2</sup> /с	
$D_{\text{HA}}$	$10^{-9}$ м <sup>2</sup> /с	
$\bar{D}_{\text{HA}}$	$10^{-10}$ м <sup>2</sup> /с	Коэффициент диффузии молекулярной формы слабой кислоты в растворе
$\delta$	100 мкм	Толщина ДПС
$d$	400 мкм	Толщина мембраны
$k_1$	$10^5$ 1/с	Константа скорости диссоциации
$k_{-1}$	$10^9$ л/(моль с)	Константа скорости рекомбинации
$c_{\text{HA}}^0$	0.1 моль/л	Концентрация молекул слабой кислоты в объеме раствора
$Q$	1 моль/л	Концентрация фиксированных групп АОМ

Из Рисунка 5.2а видно, что концентрации ионов слабого электролита в обедненном ДС у поверхности мембраны изменяются нелинейно, причем с ростом плотности тока эта нелинейность становится все более выраженной. В объеме раствора имеются ионы - продукты диссоциации слабой кислоты. Если в объеме раствора концентрация кислоты равна  $c_{\text{HA}}^0$ , то, как следует из

уравнения (5.3) и условия электронейтральности, концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$  равны между собой:

$$c_i^0 = \sqrt{K_a c_{\text{HA}}^0} = \sqrt{\frac{k_1 c_{\text{HA}}^0}{k_{-1}}}, \quad i = \text{H}^+, \text{A}^- \quad (5.5)$$

При достижении системой предельной плотности тока концентрации молекул кислоты и ионов у поверхности мембраны достигают критически малых (близких к нулю) значений. Аналогичным образом изменяется и концентрация молекул слабого электролита с той лишь разницей, что профили линейные (Рисунок 5.2б).

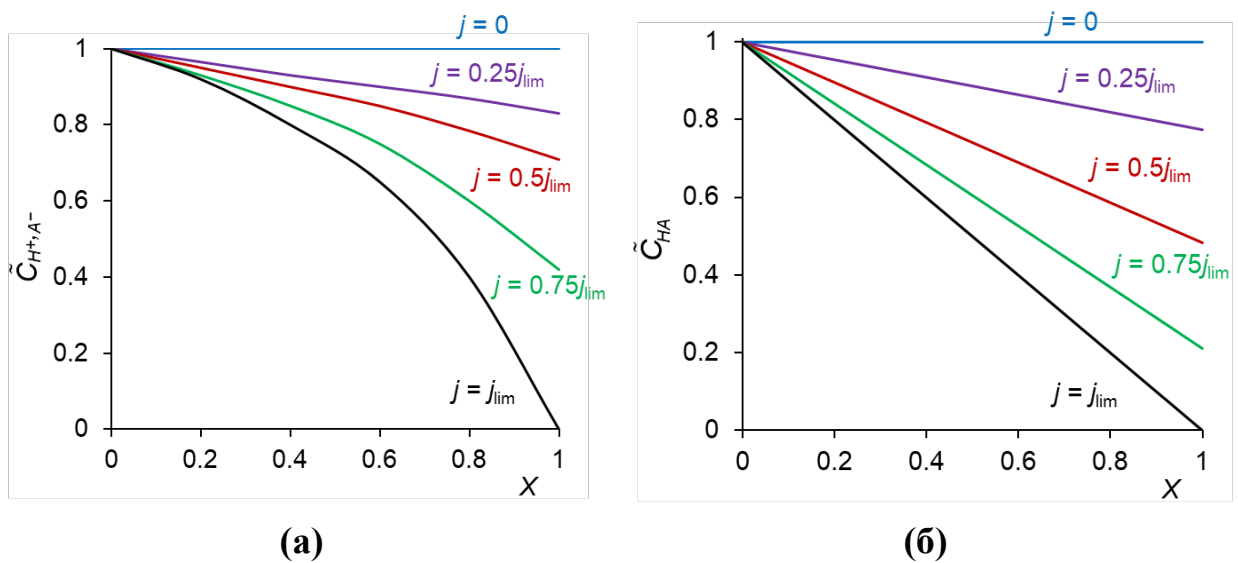


Рисунок 5.2. Теоретические концентрационные профили ионов (а) и молекул (б) слабого электролита в обедненном ДПС при различных плотностях тока;  $\tilde{C}_i = c_i/c_i^0$  – безразмерные концентрации компонентов раствора  $i$ ;  $X = x/\delta$  – безразмерная координата. Значения входных параметров представлены в Таблице 5.1

С ростом плотности тока потоки ионов  $\text{H}^+$  у поверхности мембраны возрастают, в то время как поток  $\text{HA}$  уменьшается (Рисунок 5.3).

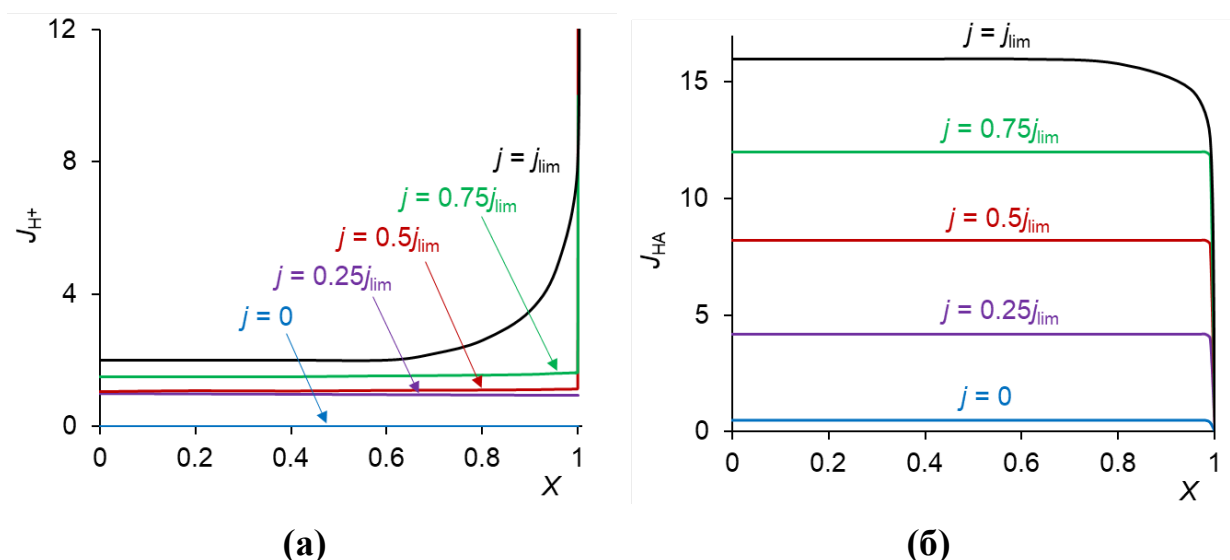


Рисунок 5.3. Изменение безразмерной плотности потока ионов  $H^+$  (а) и молекул НА (б) слабой кислоты в диффузионном слое при различных плотностях тока

Такая взаимосвязь объясняется увеличением скорости реакции диссоциации молекул слабого электролита в тонкой области (примерно 0.1 мкм) вблизи поверхности мембраны (Рисунок 5.4а). В этой области происходит нарушение равновесия химической реакции, обусловленное отводом продуктов реакции из реакционного слоя: катионы  $H^+$  под действием электрического поля переносятся через КОМ, а анионы  $A^-$  мигрируют обратно в ДС (Рисунок 5.1). Из Рисунка 5.4б видно, что на межфазной границе мембрана/обедненный ДПС ( $X = 1$ ) зависимость безразмерной скорости реакции диссоциации  $V_R$  от плотности тока имеет экстремальный характер. На интервале  $0 \leq j/j_{lim}^0 \leq 0.8$  рост плотности тока приводит к увеличению  $V_R$ , а поток молекул слабого электролита НА практически не меняется (Рисунок 5.3б). Затем при  $j/j_{lim}^0 > 0.8$  поток НА резко снижается, а концентрация достигает почти нулевых значений, что приводит к резкому уменьшению скорости реакции  $V_R$  (Рисунок 5.4б). В то же время, потоки ионов  $H^+$  и  $A^-$ , образующихся в реакционном слое, продолжают расти за счет расширения этого слоя (Рисунки 5.3а и 5.4а). За пределами реакционного слоя сохраняется химическое равновесие.

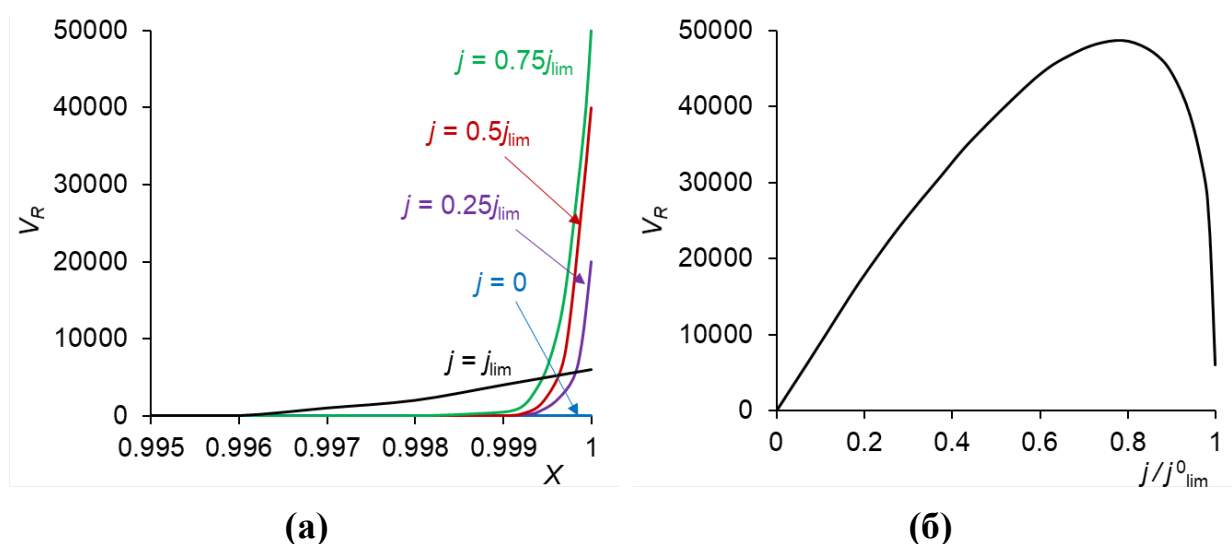


Рисунок 5.4. Изменение безразмерной скорости диссоциации слабого электролита  $V_R$  в обедненном ДПС при различных плотностях тока (а), а также зависимость локальной безразмерной скорости реакции на межфазной границе мембрана/обедненный ДПС от плотности тока (б)

Таким образом, нелинейность концентрационных профилей ионов слабой кислоты (Рисунок 5.2а) обусловлена протеканием в системе замедленной химической реакции.

Для определения вклада химической реакции в предельную плотность тока исследуемой системы,  $j_{lim}$ , вводится понятие предельного электродиффузионного тока,  $j_{lim}^0$ , то есть такого тока, который имел бы место в системе с сильным электролитом, концентрация которого в объеме раствора была равна  $c_i^0$ , Уравнение (5.5). Суммарная предельная плотность тока  $j_{lim}$  будет складываться из  $j_{lim}^0$  и кинетического предельного тока,  $j_{lim}^k$ , который определяется скоростью диссоциации молекул НА у поверхности КОМ. Согласно теории В.И. Заболоцкого, К.А. Лебедева и Н.В. Шельдешова [340],

$$j_{lim}^k = \frac{2F\sqrt{D}(k_1c_{HA}^0)^{3/4}}{\sqrt{3}t_{A^-}(k_{-1})^{1/4}}, \quad (5.6)$$

где  $t_{A^-} = \frac{D_{A^-}}{D_{H^+} + D_{A^-}}$  – электромиграционное число переноса аниона  $A^-$  в растворе.



Из Уравнения (5.6) видно, что в рамках принятых допущений  $j_{\text{lim}}^k$  зависит от концентрации электролита в объеме раствора, констант скорости диссоциации и рекомбинации, коэффициента диффузии кислоты в растворе и совершенно не зависит от толщины ДПС.

Сравнение величин  $j_{\text{lim}}$  и  $j_{\text{lim}}^0$  (Рисунок 5.5) показывает, что при малых значениях константы скорости диссоциации слабой кислоты,  $k_1$ , имеется значительная разница между  $j_{\text{lim}}$  и  $j_{\text{lim}}^0$ , причем обе величины очень малы. Однако с ростом  $k_1$  обе величины растут, причем  $j_{\text{lim}}^0$  растет медленнее, чем  $j_{\text{lim}}$ . Это обусловлено тем, что  $j_{\text{lim}}^0$  растет пропорционально  $k_1^{1/2}$  (Уравнение (5.5)), а  $j_{\text{lim}}^k$ , дающая основной вклад в  $j_{\text{lim}}$ , растет пропорционально  $k_1^{3/4}$  (Уравнение (5.6)). При  $k_1 > 10^9 \text{ с}^{-1}$  эти токи практически совпадают друг с другом. Таким образом, предельный ток, наблюдаемый в ЭМС со слабой кислотой, при малых  $k_1$  (очень слабая кислота) является преимущественно кинетическим,  $j_{\text{lim}}^k$ , а при больших значениях  $k_1$  (сильная кислота) – электродиффузионным,  $j_{\text{lim}}^0$ .

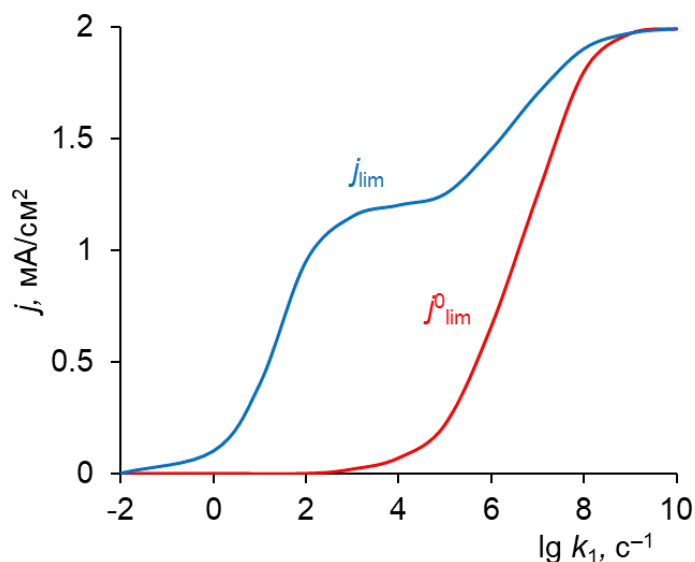


Рисунок 5.5. Зависимость предельного тока  $j_{\text{lim}}$  и предельного электродиффузионного тока  $j_{\text{lim}}^0$  (тока, который был бы в системе с сильным электролитом, если бы его концентрация равнялась  $c_{i0}$ ) от константы скорости диссоциации кислоты НА ( $\lg k_1$ )

Для того, чтобы понять, каким именно процессом (химической реакцией или электродиффузией) контролируется кинетика массопереноса в системе с ВМД, необходимо исследовать зависимости предельного тока от скорости вращения мембранного диска [27]. Такие зависимости предельного,  $j_{\text{lim}}$ , и электродиффузионного предельного,  $j_{\text{lim}}^0$ , токов были рассчитаны с помощью модели [340] при различных параметрах системы (концентрация и константа скорости диссоциации слабого электролита) и представлены на Рисунке 5.6. Из данного рисунка видно, что в случае электродиффузионного предельного тока такие зависимости линейны при любых значениях варьируемых параметров системы, что соответствует теории Левича [27]. В то же время, зависимости  $j_{\text{lim}}$  от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска являются нелинейными, что обусловлено протеканием химической реакции в исследуемой системе. При существенно малых скоростях вращения мембранного диска происходит практически линейное увеличение плотности тока с ростом скорости вращения мембранного диска (Рисунок 5.6). В таких условиях толщина обедненного ДПС существенно больше толщины реакционного слоя, и влияние реакции диссоциации слабого электролита на кинетику массопереноса незначительно. То есть на данном участке массоперенос лимитируется электродиффузией. По мере роста скорости вращения мембранного диска толщина ДПС уменьшается и перенос через диффузионный слой перестает лимитировать скорость процесса переноса. Это приводит к росту влияния химической реакции на массоперенос в системе. В результате зависимости на Рисунке 5.6 выходят на «плато»: толщина ДПС на данном участке больше не оказывает существенного влияния на предельную плотность тока. То есть в этом случае кинетика массопереноса в системе контролируется кинетикой протекания замедленной химической реакции. При больших скоростях вращения мембранного диска возникает турбулентный режим течения раствора, а толщина ДПС становится критически малой. В таких условиях предельная плотность тока снова начинает линейно расти (Рисунок 5.6б, в) за счет конвективного подвода

электролита к поверхности мембраны. Конвективные вихри также препятствуют формированию реакционного слоя, и кинетика процесса снова начинает контролироваться электродиффузией.

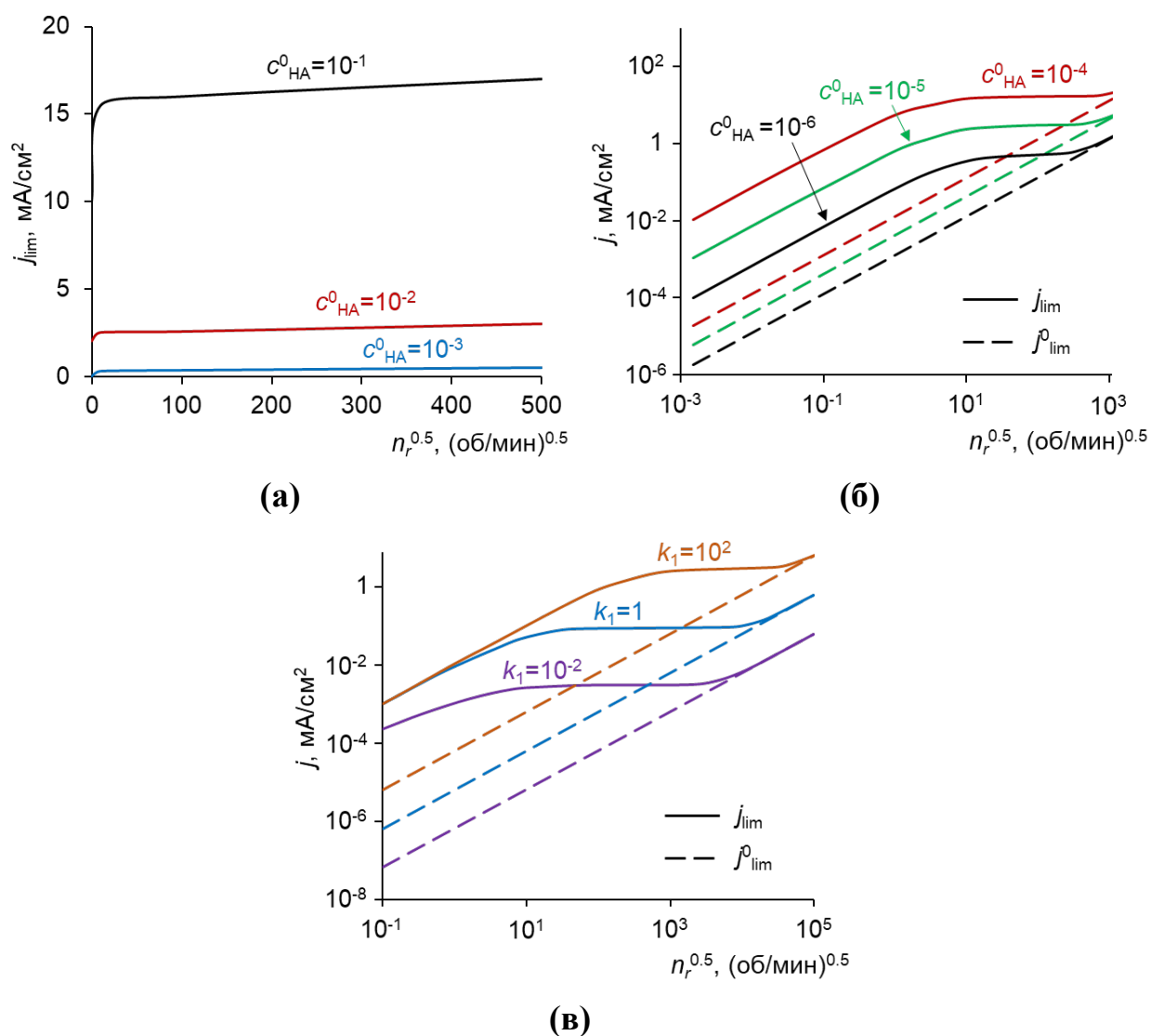
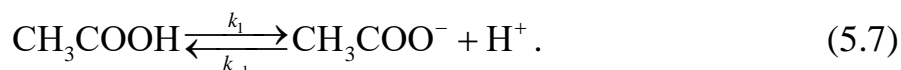


Рисунок 5.6. Расчетные зависимости предельной плотности тока  $j_{lim}$  и электродиффузионной предельной плотности тока  $j_{lim}^0$  от скорости вращения мембранного диска,  $n_r$ , при различных концентрациях  $c_{HA}^0$  (в моль/л) и  $k_1 = 100 \text{ с}^{-1}$  (а и б); при различных  $k_1$  (в с<sup>-1</sup>) и  $c_{HA}^0 = 0.1 \text{ М}$  (в)

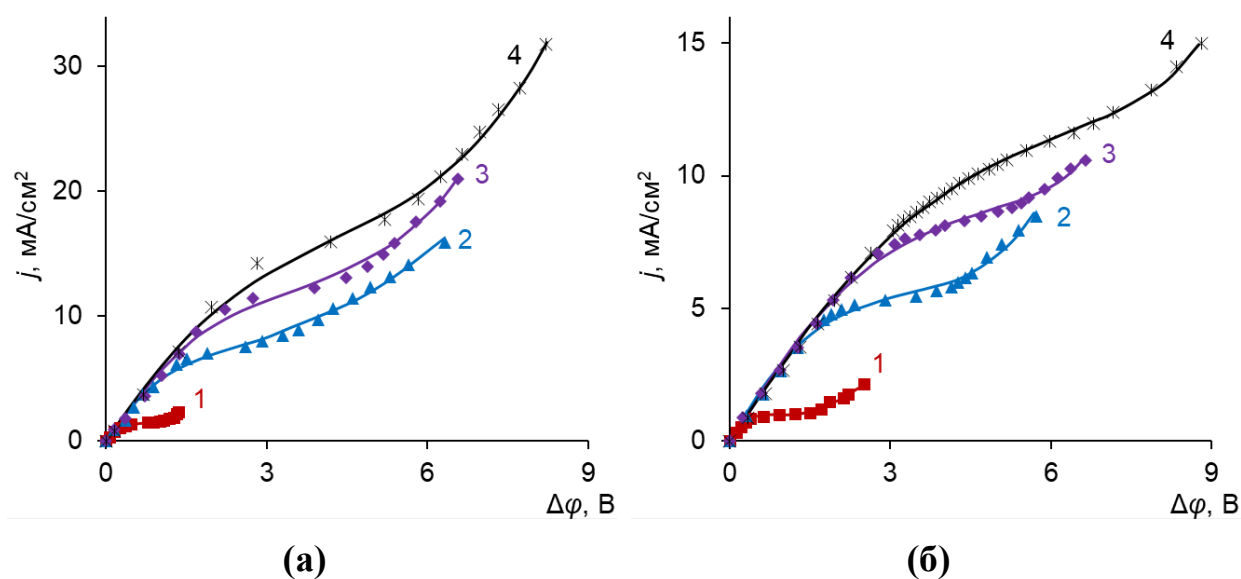
### 5.1.2 Экспериментальное исследование электромассопереноса ионов слабого электролита методом вращающегося мембранного диска

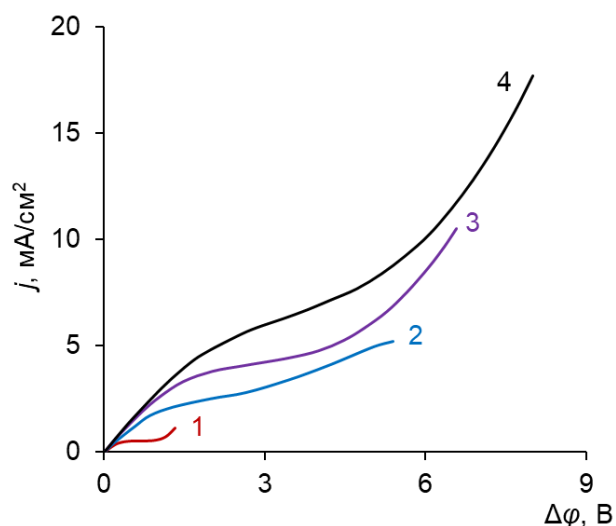
Для проведения экспериментального исследования в качестве слабого электролита был выбран раствор уксусной кислоты. Диссоциация этой кислоты протекает в одну стадию в соответствии обобщенным Уравнением (5.2):



Таким образом, выбор этого слабого электролита позволяет проводить качественное сравнение результатов эксперимента с результатами математического моделирования, описанными в предыдущем разделе. В то же время степень диссоциации слабых электролитов сильно зависит от pH раствора [339]. Это означает, что проведение экспериментов в присутствии только уксусной кислоты в камерах установки с ВМД приведет к некорректной интерпретации полученных результатов. В связи с этим, в камеры установки с ВМД также подавался 0.001 М раствор HCl для поддержания постоянного значения pH.

На первом этапе исследования были получены ВАХ мембраны МК-40 в смеси растворов слабой и сильной кислот 0.001 М HCl + 0.001 М CH<sub>3</sub>COOH при различных скоростях вращения мембранного диска (Рисунок 5.7а).





(в)

Рисунок 5.7. ВАХ мембраны МК-40 в растворах 0.001 М HCl + 0.001 М CH<sub>3</sub>COOH (а); 0.001 М HCl (б); 0.001 М CH<sub>3</sub>COOH (разность ВАХ смеси кислот и ВАХ HCl) (в) при различных скоростях вращения мембранного диска (об/мин): 1 – 0; 2 – 100; 3 – 300; 4 – 500. Маркерами отмечены экспериментальные данные; сплошные линии – расчет по аппроксимирующим уравнениям (3.1) и (3.2)

Далее были измерены аналогичные ВАХ (при той же скорости развертки электрического тока и тех же скоростях вращения диска) для системы МК-40 – 0.001 раствор HCl (Рисунок 5.7б). Эти данные позволили путем алгебраического вычитания определить вклад слабого электролита CH<sub>3</sub>COOH в суммарную плотность тока (Рисунок 5.7в). Из полученных ВАХ методом касательных были найдены экспериментальные предельные плотности тока для каждой системы. Зависимость этих токов от корня квадратного из скорости вращения мембранного диска и их сравнение с теорией Левича представлены на Рисунке 5.8.

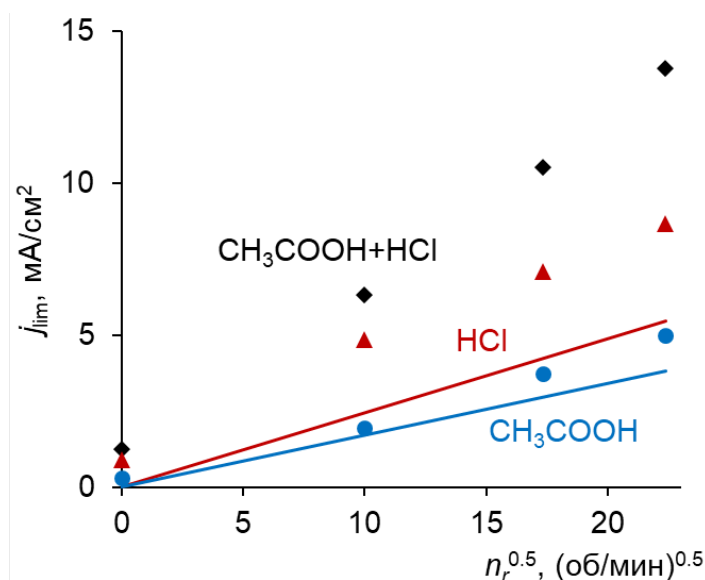


Рисунок 5.8. Зависимости предельной плотности тока от корня квадратного из скорости вращения мембранного диска,  $n_r$ , для мембраны МК-40 в растворах 0.001 М HCl + 0.001 М CH<sub>3</sub>COOH; 0.001 М HCl; 0.001 М CH<sub>3</sub>COOH. Маркерами отмечены экспериментальные данные; сплошные линии – расчет по уравнению Левича (1.39)

Полученные результаты показывают, что экспериментальные предельные плотности тока существенно превышают теоретические, рассчитанные по уравнению Левича (1.39). В Разделах 4.2 и 4.3 было показано, что в сильноразбавленных растворах такое расхождение эксперимента и теории может быть обусловлено развитием КДВ и электроконвекции в мембранной системе. В модели, представленной в предыдущем разделе, данные эффекты не учитываются. В связи с этим, сопоставление экспериментальной зависимости  $j_{lim} - \omega^{0.5}$  (Рисунок 5.8) с теоретическими (Рисунок 5.6) для определения типа кинетики в системе МК-40 – 0.001 М CH<sub>3</sub>COOH будет некорректным.

Чтобы снизить влияние вышеназванных эффектов были проведены эксперименты со смесями HCl + CH<sub>3</sub>COOH, с большей исходной концентрацией слабой кислоты CH<sub>3</sub>COOH (варьировалась от 0.005 М до 0.03 М). При этом, исходная концентрация HCl в таких смесях не менялась и оставалась равной 0.001 М. Последнее необходимо для определения вклада

ионов слабой кислоты в суммарную плотность тока путем алгебраического вычитания плотности тока в системе МК-40 – 0.001 М HCl (Рисунок 5.7б) из плотности тока на ВАХ МК-40 в исследуемых смесях (по аналогии с получением ВАХ на Рисунке 5.7в). Это позволило получить ВАХ мембраны МК-40 в растворах  $\text{CH}_3\text{COOH}$  различной концентрации, для которых по методу касательных были определены предельные плотности тока и построены зависимости  $j_{\text{lim}} - \omega^{0.5}$  (Рисунок 5.9). Полученные зависимости показывают, что при низкой концентрации слабого электролита (0.005 М) увеличение скорости вращения мембранного диска с 300 до 500 об/мин не приводит к существенному изменению предельной плотности тока. Иными словами, толщина диффузионного слоя перестает влиять на предельный ток, а кинетика массопереноса в такой системе лимитируется химической реакцией. При более высоких концентрациях  $\text{CH}_3\text{COOH}$  данное плато не наблюдается, но и форма полученных зависимостей не является линейной, что говорит о смешанном типе кинетики массопереноса в таких системах.

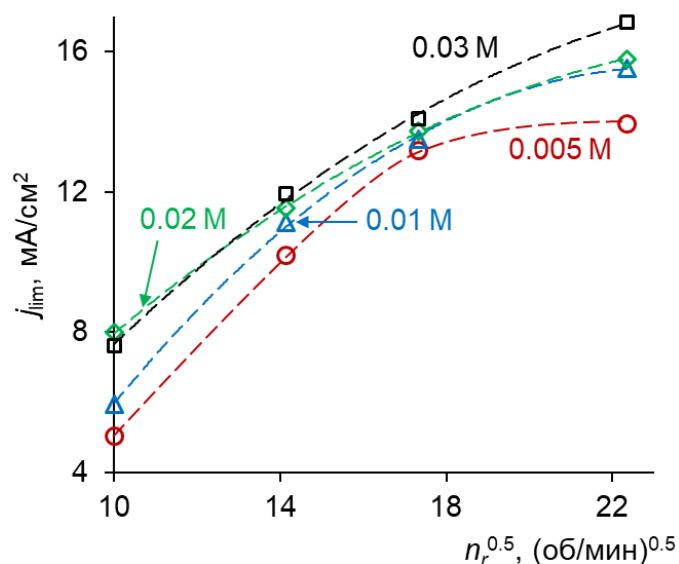


Рисунок 5.9. Зависимости предельной плотности тока мембраны МК-40 в растворах  $\text{CH}_3\text{COOH}$  различной концентрации (указаны на графиках) от корня квадратного из скорости вращения мембранного диска. Маркерами отмечены данные, найденные из экспериментальных ВАХ методом касательных; прерывистые линии – линии тренда

Видно, что существует интервал скоростей вращения ВМД, в котором имеется близкая к линейной зависимость  $j_{\text{lim}}$  от квадрата скорости вращения диска. Такой вид зависимости говорит о диффузионном контроле предельной плотности тока. Как следует из модели [340], скорость переноса ионов слабой кислоты через КОМ при низких скоростях вращения ВМД лимитируется диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны. Однако при увеличении скорости вращения диска кинетический контроль переходит к замедленной химической реакции – диссоциации молекул уксусной кислоты с образованием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$ . При этом  $j_{\text{lim}}$  слабо зависит от  $n_r$ , причем в случае концентрации кислоты 0.005 М эта зависимость почти исчезает. Такой характер зависимости перехода кинетического контроля от концентрации качественно согласуется с теорией: чем выше концентрация слабого электролита, тем сильнее изменение толщины диффузионного слоя влияет на предельную плотность тока в рассматриваемом диапазоне скоростей вращения мембранного диска (Рисунок 5.6).

Таким образом, имеется хорошее качественное согласие полученных экспериментальных данных и результатов моделирования, представленных в предыдущем разделе.

## **5.2 Предельные токи в мембранных системах с растворами многоосновных кислот**

Предельная плотность тока в ЭМС с растворами сильных электролитов обусловлена диффузионными ограничениями, возникающими в результате снижения концентрации электролита у поверхности мембраны до критически малых (близких к нулю) значений. Эту плотность тока можно рассчитать с помощью уравнения Левека (Уравнение 1.30),  $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , и в случае систем с сильными бинарными электролитами значение  $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  очень близко к экспериментальной плотности тока  $j_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ , найденному на ВАХ по методу касательных. В предыдущих разделах было неоднократно отмечено, что с



ростом плотности тока увеличивается скорость КДВ с участием фиксированных групп мембраны. Ионы  $H^+$ , образующиеся в результате этой реакции на границе АОМ и выделяющиеся в обедненный раствор (или ионы  $OH^-$  на границе КОМ / раствор) создают дополнительное электрическое поле, притягивающее противоионы из объема раствора к поверхности мембраны. Как описано выше (Разделы 1.4 и 4.2), этот эффект носит название экзальтация электрического тока, увеличивающего парциальный ток противоионов при предельной плотности тока в соответствии с уравнением Харкаца [67]:

$$(j_-)_{j_{lim1}} = (j_-^0)_{j_{lim1}} + \frac{D_-}{D_{H^+}} (j_{H^+})_{j_{lim1}}, \quad (5.8)$$

где  $(j_-^0)_{j_{lim1}}$  – парциальная плотность тока аниона в отсутствие эффекта экзальтации при  $j = j_{lim1}$ ;  $\frac{D_-}{D_{H^+}} (j_{H^+})_{j_{lim1}}$  – ток экзальтации (уравнение (5.8) записано для АОМ, поскольку в этом случае именно ионы  $H^+$  приводят к возникновению данного эффекта);  $(j_{H^+})_{j_{lim1}}$  – парциальный ток ионов  $H^+$  в растворе на границе АОМ / обедненный ДПС при  $j = j_{lim1}$ . Нижний индекс « $j_{lim1}$ » означает, что значение взято при предельной плотности тока, когда концентрация ионов раствора у поверхности мембраны значительно меньше их концентрации в объеме раствора.

В мембранных системах с растворами сильных электролитов такой предельный ток является единственным и проявляется в виде одного участка наклонного плато на ВАХ [1]. На ВАХ систем с растворами солей слабых многоосновных кислот участков наклонного плато может быть несколько [16, 94, 97]. В связи с этим, в дальнейшем величину  $j_{lim1}$  будем называть первой предельной плотностью тока.

Если генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в системе незначительна, то и ток экзальтации близок к нулю, а значит  $(j_-)_{j_{lim1}} = (j_-^0)_{j_{lim1}} = j_{lim1}^{Lev}$ . Если, помимо этого, учесть тот факт, что  $j_{lim1} = (j_-)_{j_{lim1}} + (j_{H^+})_{j_{lim1}}$ , то в соответствии с

Уравнением (5.8) можно получить уравнение для расчета первой предельной плотности тока:

$$j_{\text{lim}1} = j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} + \left(1 + \frac{D_-}{D_{\text{H}^+}}\right) (j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}1}}. \quad (5.9)$$

В Разделе 4.2 было показано, что в случае сильного электролита NaCl вклад эффекта экзальтации в (первую) предельную плотность тока незначительный. Учитывая специфический механизм генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов (см. Раздел 1.3), в мембранных системах с растворами солей слабых многоосновных кислот этот вклад должен быть значительно выше.

Рассмотрим систему с АОМ АМХ (основные характеристики представлены в Таблице 2.1) в 0.02 М растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (pH = 4.6). На Рисунке 5.10 видно, что ВАХ исследуемой системы имеет два участка наклонного плато, а следовательно, и две предельные плотности тока.

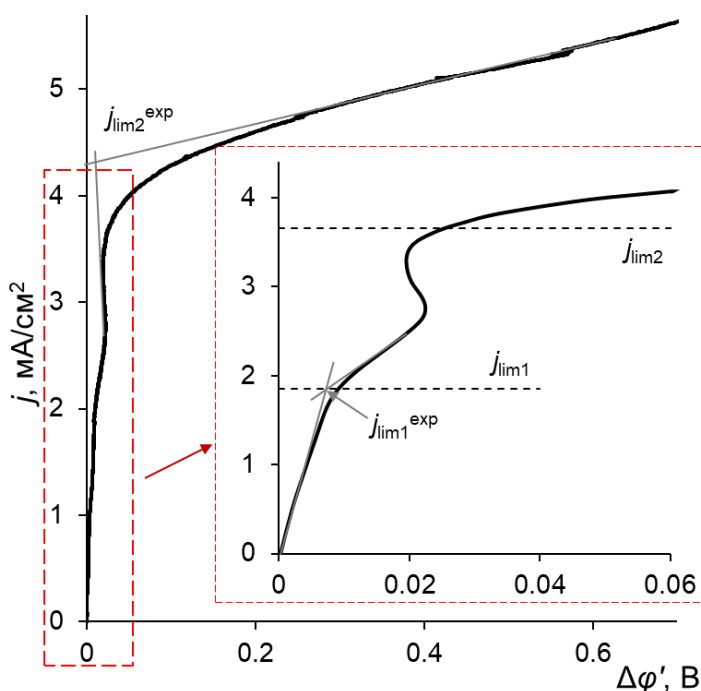


Рисунок 5.10. ВАХ системы АМХ – 0.02 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .  $j_{\text{lim}1(2)}^{\text{exp}}$  и  $j_{\text{lim}1(2)}$  – экспериментальные (найденные по методу касательных) и теоретические (рассчитанные по уравнениям (5.9) и (5.20)) предельные плотности тока соответственно [341]

Е.Д. Мельникова и соавт. [96], основываясь на результатах математического моделирования, показали, что при плотностях тока  $j \approx j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  концентрация однозарядных фосфат-анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  у поверхности мембраны приближается к нулю. В результате сопротивление системы увеличивается, что приводит к появлению небольшого наклонного плато на ВАХ и первой предельной плотности тока. То есть природа первого предельного состояния мембранной системы с растворами слабых многоосновных кислот такая же, как и в случае с сильными электролитами.

Как видно из Рисунка 5.10, значение  $j_{\text{lim}1}$ , рассчитанное по Уравнению (5.9) и равное  $1.93 \text{ mA/cm}^2$ , количественно согласуется с экспериментальным значением  $j_{\text{lim}1}^{\text{exp}}$ , найденным по пересечению касательных. Без учета переноса ионов  $\text{H}^+$  и эффекта экзальтации расчет по Уравнению (1.30) дает  $1.64 \text{ mA/cm}^2$ . Таким образом эти два эффекта в системе с фосфорной кислотой приносят существенный вклад (примерно 17%). При  $j \approx j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  парциальная плотность тока (Рисунок 5.11а) и числа переноса (Рисунок 5.11б) ионов  $\text{H}^+$  в обедненном ДПС достигают достаточно больших значений,  $1.62 \text{ mA/cm}^2$  и 0.16 соответственно.

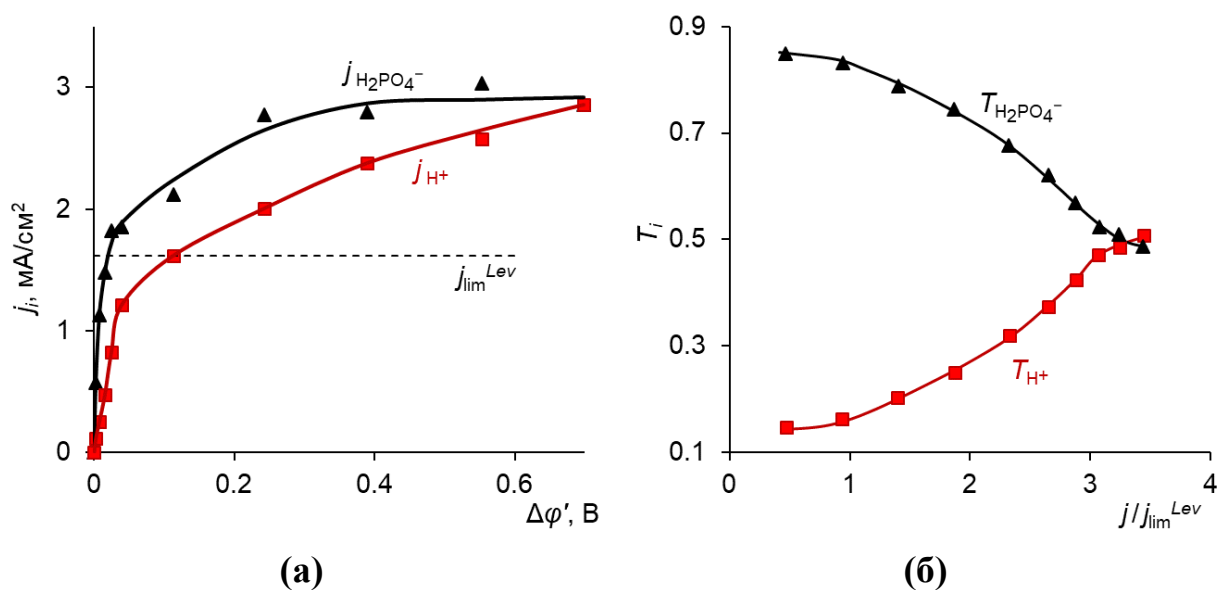


Рисунок 5.11. Парциальные ВАХ ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{H}^+$  (а), а также зависимости чисел переноса этих ионов в обедненном ДПС у поверхности мембраны от плотности тока (б) [341]

Согласно результатам моделирования [96], часть однозарядных анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , попадая в мембрану, диссоциирует до двухзарядного  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Образующиеся при этом протоны являются коионами для АОМ, из-за доннановского исключения они выделяются в обедненный ДПС. В результате, дальнейший рост скачка потенциала приводит к увеличению тока экзальтации, что является главной причиной роста парциального тока ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в обедненном ДПС у поверхности мембраны (Рисунок 5.11а). Рост тока вызывает разбавление раствора у поверхности мембраны, что обуславливает усиление доннановского исключения коионов [45]. Это, в свою очередь, приводит к росту pH внутреннего раствора мембраны и увеличению концентрации двухзарядных анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Когда концентрация анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  достигает значений равных обменной емкости мембраны, достигается вторая предельная плотность тока,  $j_{\text{lim}2}$  [16, 96]. Для дальнейшего увеличения плотности тока требуется новый источник  $\text{H}^+$  (или  $\text{OH}^-$ ) ионов, в качестве которого может выступать как КДВ, так и диссоциация анионов фосфорной кислоты по третьей ступени. Для мембранных систем с растворами солей фосфорной кислоты оба этих механизма требуют довольно больших скачков потенциала, чтобы преодолеть кинетические ограничения.

Схематичное изображение стадий концентрационной поляризации, соответствующих предельным токам  $j_{\text{lim}1}$ ,  $j_{\text{lim}2}$  и  $j_{\text{lim}3}$ , представлено на Рисунке 5.12. Как уже было сказано, значение  $j_{\text{lim}1}$  можно рассчитать с помощью Уравнения (5.9). Далее представим вывод аналитических выражений для расчета  $j_{\text{lim}2}$  и гипотетического третьего предельного тока  $j_{\text{lim}3}$ , возникновение которого предполагается при насыщении АОМ трехзарядными анионами слабой многоосновной кислоты.

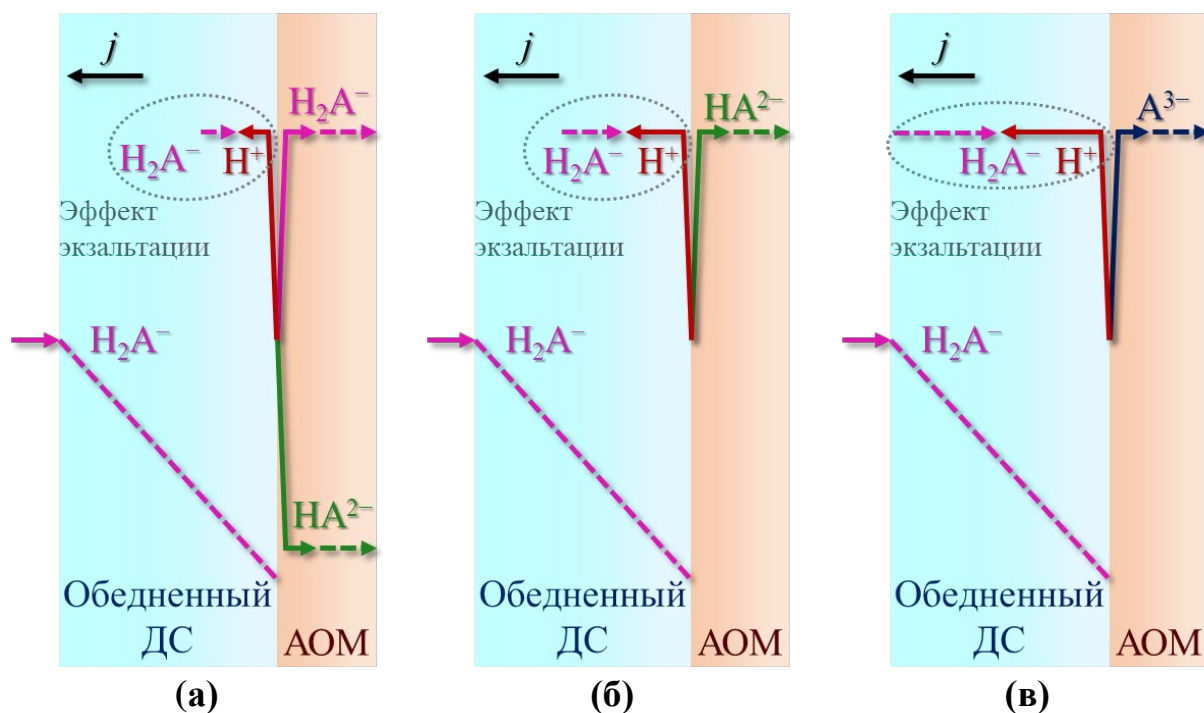


Рисунок 5.12. Схематическое изображение стадий концентрационной поляризации, соответствующих первому (а), второму (б) и третьему (б) предельным токам

Предположим, что в обедненном ДПС перенос тока осуществляется только двумя видами ионов: однозарядными анионами слабой кислоты (обозначим нижним индексом « $\leftarrow$ ») и ионами  $\text{H}^+$ :

$$j = j_{\leftarrow} + j_{\text{H}^+}. \quad (5.10)$$

Также предполагается, что переносчиками тока в мембране являются однозарядные анионы, поступающие из обедненного ДПС, а также двухзарядные анионы (обозначим индексом « $2\leftarrow$ »), образующиеся в результате диссоциации однозарядных:

$$j = \bar{j}_{\leftarrow} + \bar{j}_{2\leftarrow}. \quad (5.11)$$

Поскольку в обедненном ДПС двухзарядные анионы и ионы  $\text{H}^+$  образуются в результате одной и той же реакции, то их потоки равны:

$$J_{\text{H}^+} = \bar{J}_{2\leftarrow}, \quad (5.12)$$

$$2j_{\text{H}^+} = \bar{j}_{2\leftarrow}, \quad (5.13)$$

где  $j_i = z_i J_i F$ .

Полагая, что второй предельный ток возникает при полном насыщении АОМ двухзарядными ионами [96], получим:

$$(\bar{j}_-)_{j_{\text{lim}2}} = 0, \quad (5.14)$$

$$j_{\text{lim}2} = (\bar{j}_{2-})_{j_{\text{lim}2}}. \quad (5.15)$$

Из Уравнений (5.13) и (5.15) следует, что:

$$j_{\text{lim}2} = 2(j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}2}}. \quad (5.16)$$

Учитывая (5.10) и (5.16), получим, что  $(j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}2}} = (j_-)_{j_{\text{lim}2}}$ . Следовательно,

$$j_{\text{lim}2} = 2(j_-)_{j_{\text{lim}2}}. \quad (5.17)$$

Выведенное Уравнение (5.17) показывает, что величина второго предельного тока равна удвоенной парциальной плотности тока однозарядных анионов в ДПС при  $j = j_{\text{lim}2}$ . Значение  $(j_-)_{j_{\text{lim}2}}$  включает в себя предельный электродиффузионный ток этих ионов, который (учитывая принятые допущения) можно рассчитать по уравнению Левека (1.30), а также ток экзальтации при  $j = j_{\text{lim}2}$ :

$$(j_-)_{j_{\text{lim}2}} = j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} + \frac{D_-}{D_{\text{H}^+}} (j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}2}}. \quad (5.18)$$

Учтем равенство  $(j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}2}} = (j_-)_{j_{\text{lim}2}}$ :

$$(j_-)_{j_{\text{lim}2}} = \frac{j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}}{1 - D_- / D_{\text{H}^+}}. \quad (5.19)$$

Таким образом, подставив (5.17) в Уравнение (5.19) получим конечную форму уравнения для расчета второй предельной плотности тока [96]:

$$j_{\text{lim}2} = \frac{2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}}{1 - D_- / D_{\text{H}^+}}. \quad (5.20)$$

Третья ступень диссоциации слабой многоосновной кислоты приводит к появлению трехзарядных анионов в мембране:



Например, эта реакция потенциально может протекать в случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{Cit}$ . Важно отметить, что наряду с трехзарядным анионом лимонной кислоты  $\text{Cit}^{3-}$  может происходить образование двухзарядных анионов  $\text{NaCit}^{2-}$  [97], которые также переносят ток через мембрану. В результате протекания реакции (5.21) возможна ситуация, когда вся обменная емкость мембраны будет занята анионами  $\text{A}^{3-}$ , что приведет к достижению третьей предельной плотности тока  $j_{\text{lim}3}$ . Поскольку при диссоциации одного аниона  $\text{H}_2\text{A}^-$  по реакции (5.21) образуется два иона  $\text{H}^+$ , то ток переносимый этими ионами в обедненном ДПС будет в два раза больше тока  $\text{H}_2\text{A}^-$ :

$$(j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}3}} = 2(j_-)_{j_{\text{lim}3}}. \quad (5.22)$$

Тогда суммарная плотность тока в обедненном ДПС при  $j = j_{\text{lim}3}$  будет равна:

$$j_{\text{lim}3} = (j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}3}} + (j_-)_{j_{\text{lim}3}} = 3(j_-)_{j_{\text{lim}3}}. \quad (5.23)$$

По аналогии с  $(j_-)_{j_{\text{lim}2}}$ , значение  $(j_-)_{j_{\text{lim}3}}$  включает в себя предельный электродиффузионный ток и ток экзальтации при  $j = j_{\text{lim}3}$ :

$$(j_-)_{j_{\text{lim}3}} = j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} + \frac{D_-}{D_{\text{H}^+}}(j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}3}}. \quad (5.24)$$

Подставив в (5.24) Уравнения (5.22) и (5.23), получим конечную форму аналитического уравнения для расчета третьей предельной плотности тока [341]:

$$j_{\text{lim}3} = \frac{3j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}}{1 - 2D_- / D_{\text{H}^+}}. \quad (5.25)$$

Результаты расчетов предельных токов по Уравнениям (5.9), (5.20) и (5.25) для мембранных систем с 0.02 М растворами дигидрофосфата и дигидроцитрата натрия, а также гидротартрата калия представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2. Результаты расчетов предельных плотностей тока для мембраны АМХ в растворах солей различных слабых многоосновных кислот [341]

Электролит	$j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , МА/см <sup>2</sup> Ур-ие (1.30)	$j_{\text{lim1}}$ , МА/см <sup>2</sup> Ур-ие (5.9)	$j_{\text{lim2}}$ , МА/см <sup>2</sup> Ур-ие (5.20)	$j_{\text{lim3}}$ , МА/см <sup>2</sup> Ур-ие (5.25)
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.64	1.93	3.66	6.20
NaH <sub>2</sub> Cit	1.56	НР*	3.41	5.65
КНТ	1.68	НР*	3.70	–

\*НР – нет возможности рассчитать, поскольку в таких растворах присутствует сразу два вида анионов многоосновной кислоты

Из приведенных данных видно, что расчет по Уравнению (5.20) дает  $j_{\text{lim2}} \approx 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  для всех рассмотренных слабых кислот, так как коэффициенты диффузии их однозарядных анионов достаточно близки. Согласно Уравнению (5.25),  $j_{\text{lim3}} \approx 3.8j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  и  $j_{\text{lim3}} \approx 3.6j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  для растворов NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и NaH<sub>2</sub>Cit соответственно. Если не учитывать эффект экзальтации, то в обоих случаях было бы  $j_{\text{lim3}} = 3j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . То есть данный эффект обеспечивает прирост тока, почти равный одной предельной плотности тока  $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . Такой вклад тока экзальтации является гораздо более существенным, чем в случае мембранных систем с растворами сильных электролитов (см. Раздел 4.2).

Сравнение результатов расчета  $j_{\text{lim2}}$  и  $j_{\text{lim3}}$ , нормированных на  $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , с экспериментальными ВАХ для анионообменных мембран в растворах солей многоосновных кислот (Таблица 5.2) представлено на Рисунке 5.15.



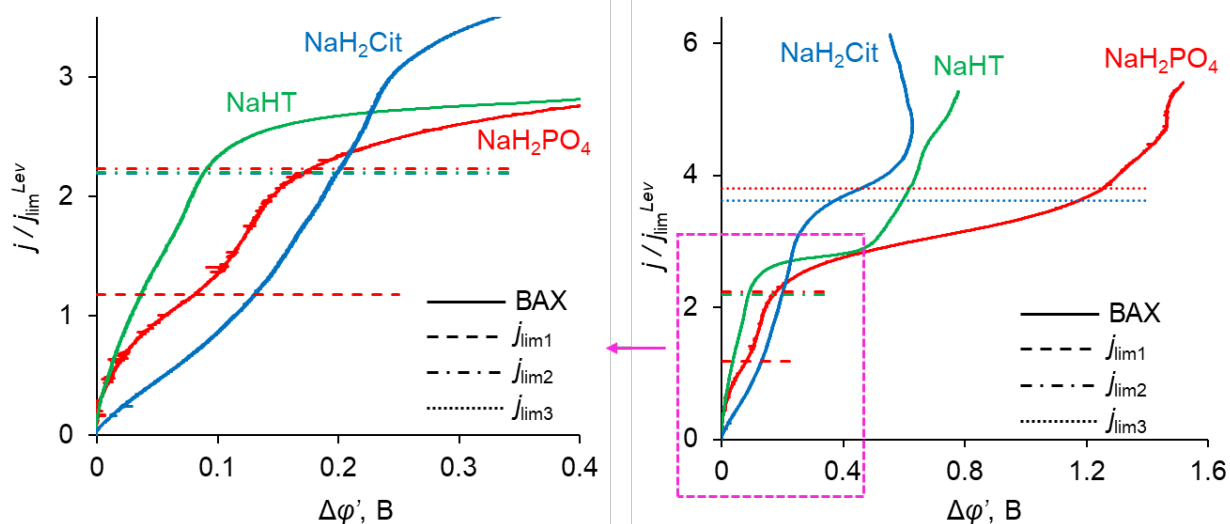


Рисунок 5.13. Экспериментальные приведенные ВАХ мембраны АМХ в 0.02 М растворах гидротартрата калия (рН = 3.7), дигидроцитрата (рН = 4) и дигидрофосфата (рН = 4.6) натрия [341]

На приведенных ВАХ (Рисунок 5.13) видно, что при относительно низких скачках потенциала плотность тока достигает  $1.8j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  в случае КНТ и до  $2.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  в случаях  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{Cit}$ . Как уже упоминалось, такое превышение электродиффузионного предельного тока связано с диссоциацией однозарядных анионов слабых кислот на границе мембрана/обедненный ДПС. Причем высокая скорость диссоциации, а также доступная для двухзарядных анионов обменная емкость мембраны обеспечивают высокую скорость образования протонов при относительно низких скачках потенциала. Следует отметить, что теоретическая оценка второй предельной плотности тока  $j_{\text{lim}2} \approx 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  подтверждается и в случае КНТ: при  $j > 1.9j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  небольшой рост плотности тока требует существенного увеличения скачка потенциала (Рисунок 5.13). В случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NaH}_2\text{Cit}$  плотность тока при низких скачках потенциала заметно выше, что коррелирует со скоростями генерации ионов  $\text{H}^+$  при  $j > 1.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . Однако теоретическая третья предельная плотность тока  $j_{\text{lim}3} \approx 3.6j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  реально достигается только в случае  $\text{NaH}_2\text{Cit}$ . По-видимому, низкая константа скорости третьей стадии диссоциации фосфорной кислоты не позволяет получить токовую же скорость образования протонов, как

в случае лимонной кислоты. При этом значение рН, соответствующее появлению в растворе трехзарядных анионов лимонной кислоты, примерно равно 5.5, а при рН = 9 эквивалентная доля  $\text{Cit}^{3-}$  достигает 1. В силу относительно низкого значения рН внутреннего раствора мембраны (равного 9), при котором вся обменная емкость занята трехзарядными ионами  $\text{Cit}^{3-}$  достигается при относительно низких значениях скачков потенциала. В случае фосфорной кислоты для достижения аналогичного состояния (емкость АОМ полностью занята трехзарядными ионами  $\text{PO}_4^{3-}$ ), необходимо очень высокое значение рН = 14, что гипотетически достижимо, но требует высоких скачков потенциала. Достижение такого состояния еще более усложняется с учетом низкой константы скорости третьей стадии диссоциации фосфат-анионов. В то же время, рост скачка потенциала приводит к значительному снижению концентрации анионов фосфорной кислоты у поверхности мембраны, что вызывает диссоциацию воды по каталитическому механизму. Именно этот механизм переноса тока, как и в случае сильных электролитов, включается, когда приведенный скачок потенциала достигает значения около 1 В. Таким образом, состояние системы с АОМ, соответствующее  $j_{\text{lim}3}$ , в случае раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  представляется недостижимым.

## Заключение к главе 5

Перенос ионов и молекул слабых кислот в ЭМС при электродиализе осложнен реакциями протолиза, протекающими вследствие изменения рН в системе при пересечении границы раздела раствор/мембрана. Из-за высокой концентрации фиксированных заряженных групп в мембране, одноименно заряженные ионы (в том числе ионы  $\text{H}^+$  в АОМ и  $\text{OH}^-$  в КОМ) выталкиваются из мембраны электростатическими силами (доннановское исключение коионов). В результате при наложении внешнего электрического поля молекулы слабой одноосновной кислоты НА (такой как уксусная кислота  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) диссоциируют на границе раствор/КОМ, при этом ион  $\text{H}^+$

переносится через мембрану, а анион  $A^-$  выделяется в раствор. Скорость переноса ионов слабой кислоты через мембрану может лимитироваться как диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, так и процессом их диссоциации у поверхности. Показано, что скорость переноса ионов в таких системах при низких скоростях вращения ВМД лимитируется диффузионной доставкой молекул кислоты. Однако при увеличении скорости вращения мембранного диска кинетический контроль переходит к замедленной химической реакции – диссоциации молекул уксусной кислоты с образованием ионов  $H^+$  и  $A^-$ . Характер перехода кинетического контроля от диффузии к химической реакции качественно согласуется с теорией, развитой В.И. Заболоцким, К.А. Лебедевым и Н.В. Шельдешовым.

В случае солей многоосновных кислот диссоциация может протекать в несколько стадий, что приводит к нескольким предельным токам. Первый предельный ток обусловлен приближением к нулю концентрации ионов соли у поверхности мембраны и может быть рассчитан по уравнению Левича (или Левека) с учетом генерации ионов  $H^+$  (или  $OH^-$ ) и эффекта экзальтации. Второй и третий предельные токи наступают вследствие насыщения АОМ двухзарядными и трехзарядными анионами кислоты, соответственно. Получено аналитическое выражение для плотности третьего предельного тока. Верифицированы выражения для всех трех предельных токов. Показано, что первый и второй предельные токи экспериментально наблюдаются в системах с АОМ в растворах  $NaH_2PO_4$ , однако третий предельный ток не достигается, так как генерация дополнительных переносчиков тока (ионов  $H^+$  и  $OH^-$ ) происходит в ходе КДВ по такому же механизму, как и в случае сильного электролита типа  $NaCl$ . Однако такой ток достигается в системе  $AMX - 0.02 M NaH_2Cit$ , в которой константа скорости диссоциации молекул кислоты по третьей ступени существенно выше, чем в случае фосфорной кислоты. Найдено, что в ЭМС с цитратом натрия расчетная величина плотности третьего предельного тока хорошо согласуется со значением, полученным в эксперименте.

## **6 Модифицирование мембран для повышения эффективности электродиализного обессоливания**

В настоящее время существует большое число коммерчески доступных ИОМ с различными свойствами (некоторые из этих ИОМ приведены в Таблице 2.1). Однако даже большое разнообразие не может удовлетворить растущие потребности науки и промышленности. Внутренняя логика науки требует разработки новых более совершенных мембран. В разных областях применения могут потребоваться разные наборы характеристик ИОМ. Например, при ЭД обессоливания разбавленных растворов большой интерес представляет способность мембраны к интенсификации ЭК [11, 12, 156]; в случае ЭД концентрирования необходимо, чтобы ИОМ имела достаточно низкую осмотическую и электроосмотическую проницаемость [164, 165]; в топливных элементах важно, чтобы протонообменные мембраны обладали высокой электропроводностью (слабо зависящей от влажности), низкой газопроницаемостью и высокой термической стабильностью [342] и др. Также во всех вышеприведенных случаях требуется высокая селективная проницаемость по отношению к противоионам.

Модификация поверхности или объема ИОМ дает возможность получать мембраны с различными свойствами на базе сравнительно недорогих коммерческих ИОМ [59, 157, 175, 292]. Как правило, это не требует больших количеств модификатора, что повышает экономическую эффективность метода. Таким образом, модифицирование ИОМ является достаточно перспективным направлением, но в то же время оно требует глубоких знаний структуры мембран и понимания процессов, протекающих в мембранных системах. Помимо этого, закономерности развития КП и сопряженных с ней эффектов в системах с модифицированными мембранами могут иметь свои особенности [20, 166, 179, 182], изучение которых позволит выявить дальнейшие направления развития мембранных материалов. В связи с этим,

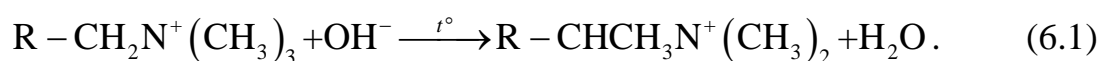
данное направление было выбрано как один из объектов исследования настоящей диссертации.

В этой главе методом ВМД изучены особенности КП в системе с модифицированными АОМ с подавленной каталитической активностью фиксированных групп, а также исследован процесс генерации  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ионов в системе с асимметричной биполярной мембраной; с помощью метода лазерной интерферометрии изучен эффект подавления КДВ на развитие ЭК; проведено исследование влияния профилирования мембран методом горячего прессования, разработанного в рамках настоящего диссертационного исследования, и определены оптимальные условия профилирования для этого метода.

### **6.1 Подавление каталитической диссоциации воды и стимулирование электроконвекции**

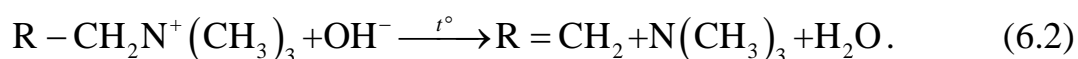
Как правило, скорость каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп АОМ выше, чем в случае КОМ. Причиной этому является высокая каталитическая активность вторичных и третичных аминогрупп, присутствующих не только в слабоосновных АОМ (например, МА-40) [68], но и в сильноосновных АОМ (например, АМХ или МА-41). Последние содержат преимущественно четвертичные аминогруппы, каталитическая активность которых существенно ниже. Однако длительная эксплуатация таких АОМ в интенсивных токовых режимах приводит к локальному нагреву поверхности и росту рН на границе мембрана/раствор [260]. В таких условиях происходит электрохимическая деградация четвертичных аминогрупп, которая может протекать в двух разных направлениях:

1) Деградация четвертичных аминогрупп в результате нуклеофильной атаки ионов  $\text{OH}^-$ , приводящая к алкильному смещению азота к углероду [343]:



Такая реакция протекает с образованием промежуточного продукта – иллада азота (нейтральные дипольные молекулы с положительным и отрицательным зарядом на соседних атомах). Этот продукт обычно перестраивается с образованием более стабильного третичного амина [343]. Повторная нуклеофильная атака ионов  $\text{OH}^-$  приводит к образованию вторичного амина.

2) Деградация с последующим отщеплением четвертичной аминогруппы (реакция Гофмана). Отщепление приводит к образованию алкена, амина и молекулы воды [343]:



Следует заметить, что реакция (6.2) возможна только при достаточно высоких температурах ( $> 60^\circ\text{C}$ ).

Интенсивная генерация  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов на АОМ в большинстве случаев является нежелательным процессом. Она приводит к снижению выхода по току в ЭД системе [65]. Кроме того, генерируемые протоны снижают рН в камере обессоливания, что усложняет извлечение анионов слабых кислот, которые не могут диссоциировать в кислой среде [16]. Ионы  $\text{OH}^-$ , проходящие через АОМ, подщелачивают раствор в камере концентрирования, увеличивая риск образования осадка солей жесткости на поверхности мембраны [140, 251]. Описанные негативные эффекты существенно сокращают срок службы мембранного пакета в ЭД установках, снижают его экономическую эффективность. В связи с этим, модифицирование ионообменных мембран с целью подавления КДВ является перспективным направлением [292, 344, 345].

### **6.1.1 Подавление каталитической диссоциации воды в системе со слабоосновной анионообменной мембраной МА-40**

В качестве слабоосновной АОМ была выбрана гетерогенная мембрана МА-40 (основные характеристики представлены в Таблице 2.1), содержащая преимущественно вторичные и третичные аминогруппы, обладающие высокой каталитической активностью в отношении реакции диссоциации

воды. В данной работе была изготовлена модифицированная мембрана МА-40М путем нанесения на поверхность МА-40 бифункционального полиэлектролитного комплекса (сополимер акрилонитрила и диметилдиаллилалламмонийхлорида) [346, 347]. Этот модификатор замещает слабоосновные фиксированные группы в поверхностном слое исходного образца на сильноосновные четвертичные аммониевые основания [344, 345]. Исследование исходного и модифицированного образцов проводилось на установке с ВМД, устройство и принцип работы которой описаны в Главе 3.

На Рисунке 6.1а представлены ВАХ мембран МА-40 и МА-40М в 0.01 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска. Как видно из этого рисунка, плотности тока на ВАХ модифицированной мембраны заметно выше, чем случае исходного образца. Рисунок 6.1б показывает, что парциальный ток ионов  $\text{OH}^-$  в системе с модифицированной мембраной близок к нулю и лишь немного увеличивается при скачке потенциала  $\Delta\varphi > 6$  В. В случае исходного образца МА-40 ток ионов гидроксила достаточно высокий и при  $\Delta\varphi = 6$  В его величина составляет примерно четверть суммарной плотности тока.

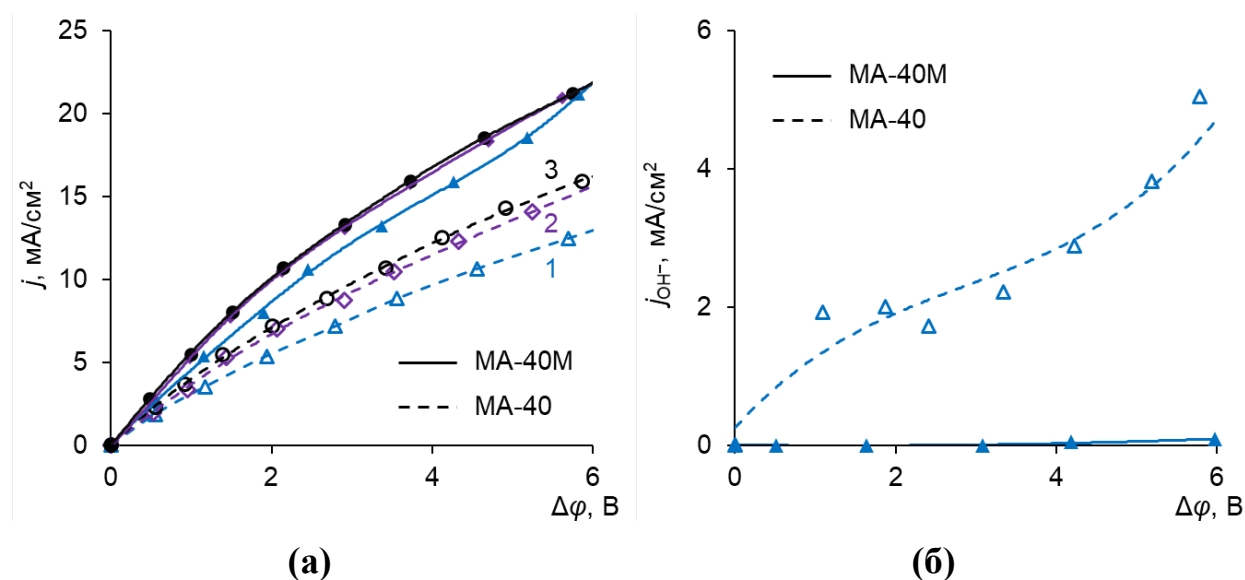


Рисунок 6.1. ВАХ мембран МА-40 и МА-40М в 0.01М NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска (а),  $n_r$ , об/мин: 1 – 100; 2 – 300; 3 – 500. Зависимости парциальных плотностей тока ионов  $\text{OH}^-$  через мембраны МА-40 и МА-40М от скачка потенциала при  $n_r$  равном 100 об/мин (б) [348]

Более интенсивная диссоциация воды в случае исходного образца может быть также связана с высокими значениями напряженности электрического поля у межфазной границы мембрана/ обедненный ДПС (второй эффект Вина [93]). Чтобы проверить эту гипотезу, с помощью математической модели Заболоцкого и соавт. [330] (см. Раздел 4.3) были рассчитаны профили напряженности электрического поля,  $E$ , в мембране и обедненном ДПС при различных плотностях тока (Рисунок 6.2). Видно, что значения  $E$  на межфазной границе достаточно высокие ( $> 5 \cdot 10^6$  В/см [15]), чтобы, по оценкам [93], в исследуемых системах могла развиваться некаталитическая диссоциация воды. Однако в случае исходной мембраны МА-40 (Рисунок 6.2а) и модифицированного образца МА-40М (Рисунок 6.2б) эти значения различаются слабо и лежат в пределах одного порядка. Такая разница не может обеспечить в системе с МА-40 существенный прирост плотности тока ионов  $\text{OH}^-$  по сравнению с МА-40М. Следовательно, различия в скорости диссоциации воды для исследуемых мембран определяются не влиянием электрического поля, а каталитической активностью фиксированных групп.

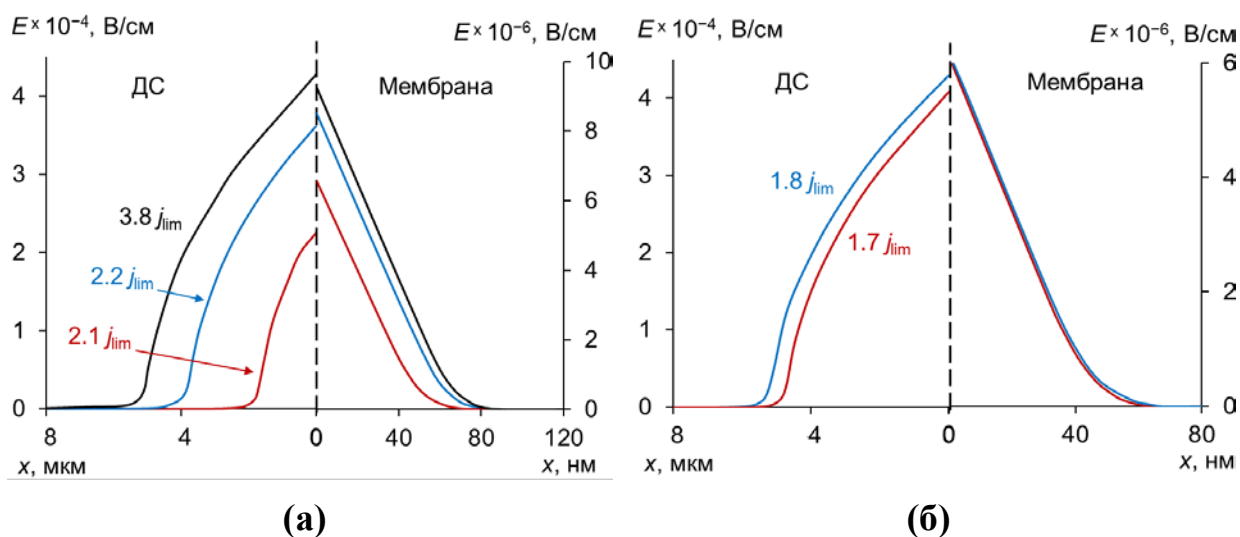


Рисунок 6.2. Профили напряженности в мембране (нм) и обедненном ДПС (мкм) для систем с мембранами МА-40 (а) и МА-40М (б) при различных плотностях тока и скорости вращения мембранного диска 100 об/мин [348]



Во введении к Разделу 6.1 было указано, что при длительной эксплуатации АОМ сильноосновные четвертичные аминогруппы могут подвергаться электрохимической деградации. Используемый для модификации полиэлектролитный комплекс также содержит эти фиксированные группы, однако из Рисунка 6.3 видно, что даже длительное время проработки мембраны МА-40М под током не оказывает существенного влияния на парциальные токи ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ . Это может быть обусловлено тем, что в используемом модификаторе четвертичные аммониевые основания бидентатно связаны с матрицей сополимера и имеют два метильных заместителя. Такая структура обладает повышенной устойчивостью к электрохимической деструкции, в отличие от структуры сильноосновных АОМ (например, МА-41, МА-41П, АМХ, и др.), в которой четвертичные аминогруппы привиты к матрице сополимера только одной связью и имеют три метильных заместителя [59, 344, 345].

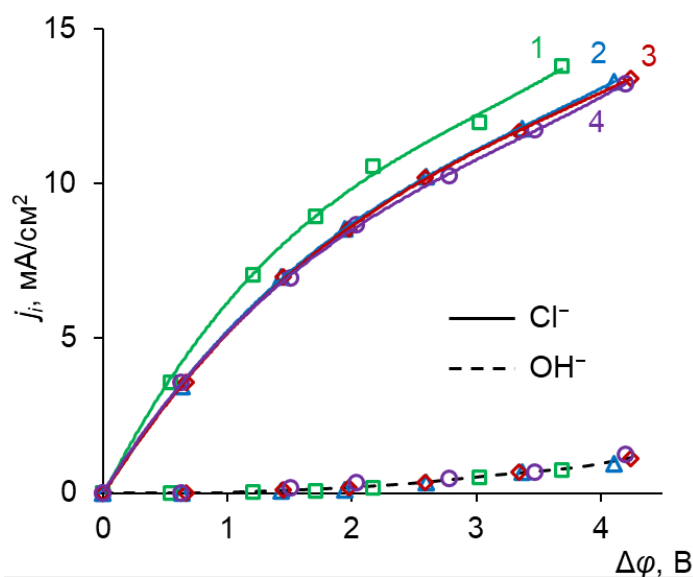


Рисунок 6.3. Зависимости парциальных токов ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  от скачка потенциала в системе МА-40М – 0.01 М при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин и разном времени проработки под током (ч):  
1 – 0; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 12 [348]

Таким образом, с помощью метода ВМД было показано, что модификация слабоосновной АОМ МА-40 сильным полиэлектролитным

комплексом обладает достаточно высокой химической стабильностью и способна практически полностью подавить КДВ в ЭМС [348].

Следует также заметить, что поскольку в системе с модифицированным образцом отсутствует КДВ, то вероятной причиной высокой плотности тока (по сравнению с исходным образцом) на ВАХ (Рисунок 6.1а) может быть более интенсивное развитие ЭК.

### **6.1.2 Подавление каталитической диссоциации воды в системе с сильноосновной анионообменной мембраной МА-41П**

Для исследования КДВ в системах с сильноосновными АОМ были выбраны гомогенная мембрана АМХ (характеристики представлены в Таблице 2.1) и гетерогенная мембрана МА-41П, содержащие преимущественно четвертичные аминогруппы. МА-41П представляет собой мембрану, полученную на основе слабосшитого анионита АВ-17-2П (с 2%-ным содержанием дивинилбензола). В работе была изготовлена модифицированная мембрана МА-41П-М, представляющая собой МА-41П с нанесенным на поверхность сильным полиэлектролитным комплексом (сополимером акрилонитрила и диметилдиаллиламмонийхлорида) [344, 345]. Подробно свойства этого модификатора были описаны в предыдущем подразделе (6.1.1). Изучение электропереноса в системах с выбранными мембранами проводились при помощи разработанной установки с ВМД (см. Главу 3) [239].

Сравнение ВАХ исследуемых мембран в 0.01 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин (Рисунок 6.4) показывает, что при  $\Delta\varphi < 0.7$  В суммарные плотности тока в случае исходного и модифицированного образцов (МА-41П и МА-41П-М) практически равны.

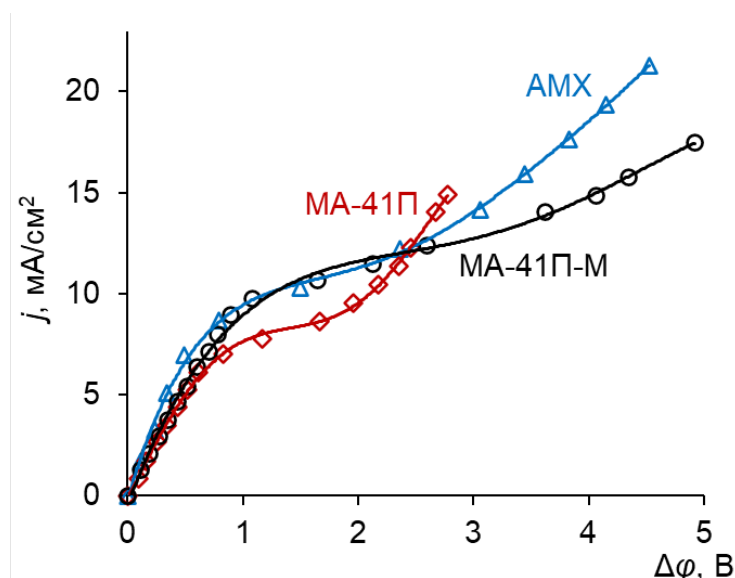


Рисунок 6.4. ВАХ мембран АМХ, МА-41П и МА-41П-М в 0.01 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин [239]

Этот результат объясняется тем, что модификация поверхности сильным полиэлектролитным комплексом не изменяет обменную емкость мембраны и не нарушает структуру ее объема. Следовательно, при равных условиях в допредельных токовых режимах поведение исходной и модифицированной мембран одинаковое. В этом же диапазоне значений  $\Delta\phi$  наибольшая плотность тока наблюдается в случае гомогенной мембраны АМХ, что обусловлено наименьшим омическим сопротивлением этой мембраны по сравнению с исследуемыми гетерогенными мембранами. При высоких скачках потенциала ( $\Delta\phi > 1.5$  В) наблюдается существенный прирост плотности тока для всех исследуемых мембран. Однако в случае АМХ и МА-41П-М такой прирост требует более высоких значений  $\Delta\phi$  по сравнению с немодифицированной мембраной МА-41П. Чтобы выяснить какими эффектами обусловлено такое поведение исследуемых мембранных систем, для каждого из рассмотренных случаев были построены зависимости парциальной плотности тока ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  от скачка потенциала (Рисунок 6.5).

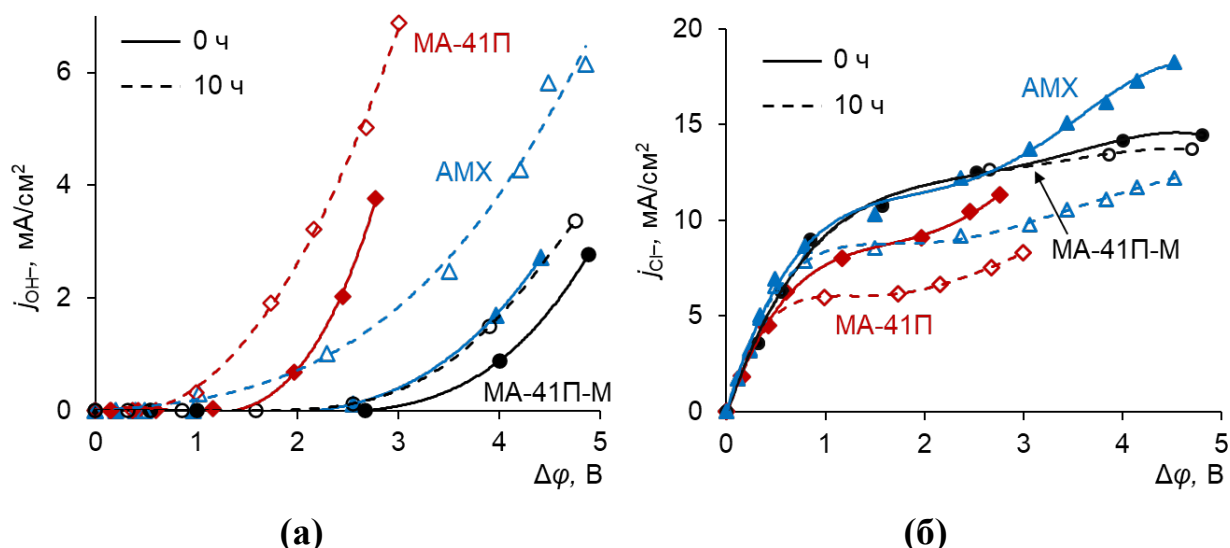


Рисунок 6.5. Зависимости парциальных токов ионов  $\text{OH}^-$  (а) и  $\text{Cl}^-$  (б) от скачка потенциала для мембран АМХ, МА-41П и МА-41П-М в 0.01 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин [239].

Сплошные линии соответствуют данным для «свежей» мембраны, прерывистые – для мембраны после 10 ч проработки в интенсивных токовых режимах при  $j = 2.5 j_{\text{lim}}$

Среди «свежих» (без предварительной проработки под током) образцов исследуемых мембран (сплошные линии на Рисунке 6.5) наибольшая парциальная плотность тока ионов  $\text{OH}^-$  наблюдается в случае МА-41П (Рисунок 6.5а). Причем генерация этих ионов начинается при  $\Delta\varphi \approx 1.5$  В, а при  $\Delta\varphi \approx 2.5$  В значение  $j_{\text{OH}^-}$  составляет около 20% от суммарной плотности тока в системе. Скорее всего такая интенсивная диссоциация воды связана с довольно быстрой химической деградацией сильноосновных четвертичных аминогрупп в третичные, обладающие большей каталитической активностью. В случае свежей мембраны АМХ значимый вклад диссоциации воды в суммарную плотность тока (>10%) наблюдается только при достаточно больших скачках потенциала (> 4 В). Отметим, что мембрана АМХ содержит такие же фиксированные группы, что и МА-41П, которые также подвергаются электрохимической деструкции в интенсивных токовых режимах [260]. Однако в случае АМХ диапазон значений  $\Delta\varphi$  при которых не протекает

диссоциация воды значительно больше. Это обусловлено более высокими транспортными характеристиками гомогенной мембраны по сравнению с гетерогенной, что хорошо видно из сравнения парциальных ВАХ по ионам  $\text{Cl}^-$  (Рисунок 6.5б). Наименее интенсивная генерация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  наблюдается в системе с модифицированной мембраной МА-41П-М. В предыдущем подразделе (6.1.1) было отмечено, что четвертичные аминогруппы исследуемого модификатора являются более устойчивыми к электрохимической деградации, чем четвертичные аминогруппы мембраны, за счет их бидентатных связей с матрицей сополимера. Именно поэтому нанесение такого модификатора на поверхность сильноосновной мембраны МА-41П позволяет практически полностью подавить КДВ в системе. Также из Рисунка 6.5а видно, что в системе с модифицированным образцом генерация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  начинается при довольно больших скачках потенциала ( $> 3 \text{ В}$ ). То есть, она может быть вызвана не столько каталитической активностью фиксированных групп, сколько высокой напряженностью электрического поля на границе мембрана / раствор. Помимо снижения КДВ, в системе с МА-41П-М заметно повысился полезный перенос ионов соли по сравнению с исходным образцом (Рисунок 6.5б), причем парциальные плотности тока ионов  $\text{Cl}^-$  для гомогенной мембраны АМХ и модифицированного образца МА-41П-М при  $\Delta\varphi < 2.5 \text{ В}$  практически равны. При  $\Delta\varphi > 2.5 \text{ В}$  значения  $j_{\text{Cl}^-}$  в системе с гомогенной мембраной становятся больше, чем в случае модифицированной гетерогенной. Это может быть обусловлено тем, что поверхность АМХ имеет ярко выраженную геометрическую неоднородность (волнистость), которая способствует более интенсивному развитию ЭК по сравнению с модифицированной мембраной МА-41П-М [117, 128, 143]. Интенсивность ЭК у поверхности МА-41П-М также должна быть высокой, о чем свидетельствует скорость полезного массопереноса через эту мембрану. В то же время, высокая скорость КДВ в случае исходной мембраны, по-видимому, подавляет ЭК и не позволяет достичь таких же значительных скоростей массопереноса как в случае МА-41П-М и АМХ.

Для оценки химической стабильности сильноосновных мембран, на Рисунке 6.5 добавлены парциальные токи ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  в системах исследуемыми мембранами после их десятичасовой работы при сверхпредельных плотностях тока  $j = 2.5 j_{\text{lim}}$  (прерывистые линии на Рисунке 6.5). Из Рисунка 6.5а видно, что в случае немодифицированных образцов МА-41П и АМХ длительная проработка под током приводит к существенному усилению КДВ в системе. Для этих мембран парциальный ток  $\text{OH}^-$  начинает расти уже при  $\Delta\varphi \approx 1$  В, однако в случае МА-41П этот рост более резкий и при  $\Delta\varphi \approx 2.5$  В доля тока переносимая  $\text{OH}^-$  анионами составляет около 40% от суммарной плотности тока в системе. Чтобы подтвердить предположение о химической деструкции сильноосновных ионогенных групп мембраны МА-41П при ее длительной эксплуатации в интенсивных токовых режимах проводился независимый эксперимент.

Образцы МА-41П помещали в лабораторную ЭД установку с мембранами МК-40 и в течении разных интервалов времени проводили электродиализ 0.01 М раствора NaCl при плотности тока  $j = 3 j_{\text{lim}}$ . Затем проработавшие образцы отмывали и 48 ч выдерживали в 1 М растворе  $\text{CuSO}_4$  при рН 4, чтобы ионы меди образовали химически прочные комплексные соединения со слабоосновными аминогруппами. Эти комплексы заметно выделяются на микрофотографиях образцов, что позволяет рассчитать содержание слабоосновных аминогрупп на поверхности поперечного среза исследуемой мембраны,  $\alpha_s$ :

$$\alpha_s = \frac{S_{\text{Cu}}}{S_0} \cdot 100\% , \quad (6.3)$$

где  $S_{\text{Cu}}$  – площадь поверхности поперечного среза мембраны, занимаемая комплексными соединениями меди со слабоосновными аминогруппами;  $S_0$  – общая площадь сканируемой поверхности.

Анализ нескольких образцов мембраны МА-41П, предварительно проработавших разное время в интенсивных токовых режимах (3, 10 и 30 ч), позволил по значениям параметра  $\alpha_s$  отследить динамику электрохимической

деградации фиксированных четвертичных аминогрупп в исследуемой мембране (Рисунок 6.6).

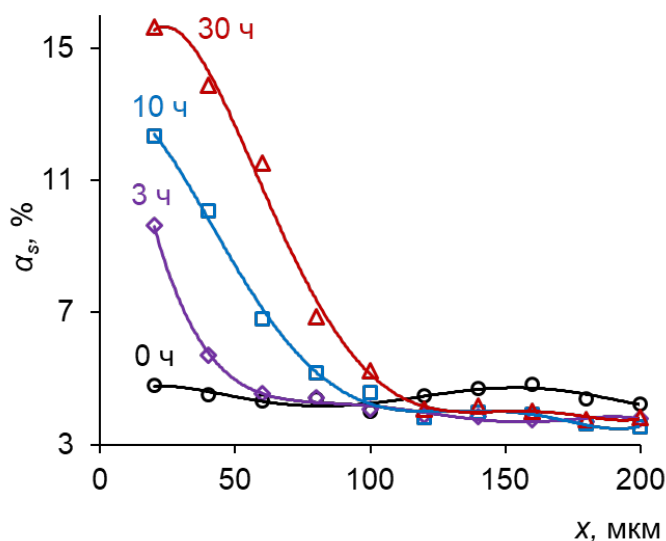


Рисунок 6.6. Распределение содержания слабоосновных аминогрупп на поверхности поперечного среза мембраны МА-41П вдоль поперечной координаты при различном времени предварительной работы (время указано на графике) в 0.01 NaCl в интенсивных токовых режимах [239]

У исходного образца МА-41П (без предварительной проработки под током) содержание вторичных и третичных аминогрупп составляет всего 5%, а их распределение по толщине поперечного среза почти равномерное. После 3 ч электродиализа значение  $\alpha_s$  около рабочей поверхности образца увеличилось до 10% при толщине слоя деградации 50 мкм. Более длительная эксплуатация мембраны приводит к увеличению  $\alpha_s$ , и после 30 ч проработки содержание вторичных и третичных аминогрупп составляет примерно 15%, а толщина слоя деградации достигает 100 мкм (примерно 1/5 от общей толщины мембраны). Результаты данного независимого эксперимента показывают, что химическая трансформация сильноосновных аминогрупп МА-41П в слабоосновные является основной причиной интенсификации КДВ в системе с этой мембраной после 10 ч работы в сверхпредельных токовых режимах (Рисунок 6.5а).

В случае мембраны АМХ длительная предварительная проработка под током также приводит к более интенсивной КДВ по сравнению со «свежим» образцом. Из Рисунка 6.5а видно в системе со «свежей» АМХ при  $\Delta\varphi \approx 2.5$  В парциальный ток ионов  $\text{OH}^-$  только начинает расти, а в случае предварительно отработавшего образца этот же скачок потенциала соответствует 20%-ному вкладу  $\text{OH}^-$  ионов в суммарную плотность тока. Такое поведение также обусловлено химической деструкцией фиксированных групп при длительной работе мембраны в сверхпредельных токовых режимах. Choi и Moon в работе [260] методом ИК-спектроскопии доказали, что поляризация гомогенной АОМ АМХ приводит к электрохимической деградации ее четвертичных аминогрупп.

Предварительная проработка модифицированного образца МА-41П-М оказала наименьшее влияние на парциальный ток ионов  $\text{OH}^-$  (Рисунок 6.5а), а ток ионов  $\text{Cl}^-$  практически не изменился (Рисунок 6.5б). В то же время полезный перенос ионов соли через проработавшие немодифицированные мембраны АМХ и МА-41П заметно снизился по сравнению с их «свежими» образцами. Таким образом, модификация поверхности сильноосновной гетерогенной АОМ сильным полиэлектролитным комплексом обеспечивает достаточно высокую химическую стойкость ее четвертичных аминогрупп к электрохимической деструкции.

На Рисунке 6.7 представлено сравнение зависимостей предельных плотностей тока «свежих» образцов исследуемых мембран в 0.01 М растворе NaCl от скорости вращения мембранного диска. В случае мембраны МА-41П экспериментальные значения  $j_{\text{lim}}$  заметно меньше теоретических значений, рассчитанных по теории Левича (сплошная линия на Рисунке 6.7). Дело в том, что поверхность данной мембраны обладает высокой электрической неоднородностью [137] и сопоставление ее предельных плотностей тока с теорией Левича является некорректным. Учесть влияние доли проводящих участков поверхности на предельную плотность тока позволяет Уравнение (1.56), полученное G. Valtrunas и соавт. [134] и адаптированное для систем с



ВМД [137]. Значения  $j_{lim}$  рассчитанные по этому уравнению показаны прерывистой линией на Рисунке 6.7. Сравнение полученных зависимостей показывает, что в исследуемом диапазоне скоростей вращения мембранного диска предельные токи модифицированной мембраны МА-41П-М существенно превышают предельные плотности тока немодифицированного образца МА-41П и в пределах погрешности эксперимента совпадают с данными для гомогенной АОМ АМХ.

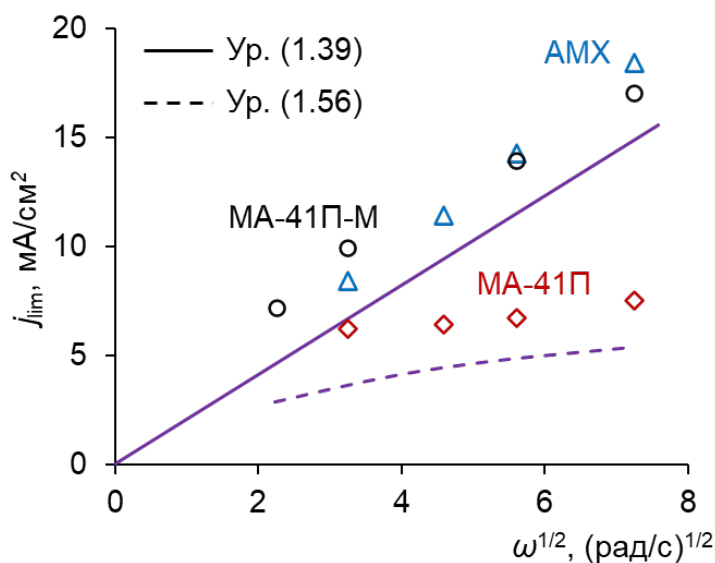


Рисунок 6.7. Зависимости предельных плотностей тока исследуемых АОМ в 0.01М растворе NaCl от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска [239]. Сплошная линия соответствует расчету по теории Левича (Уравнение 1.39); прерывистая линия – расчет по модифицированному уравнению G. Valtrunas и соавт. (1.56) [134, 137]; маркерами отмечены экспериментальные данные

Из проведенной работы следует, что полученная модифицированная гетерогенная мембрана МА-41П-М обладает меньшей каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды в сравнении с исходным образцом МА-41П и гомогенной мембраной АМХ, причем эта мембрана способна длительное время сохранять свои транспортные характеристики при сверхпредельных токовых режимах [239]. Более того, значения предельной плотности тока через МА-41П-М  $j_{lim}^{exp}$ , измеренные при

различных скоростях вращения мембранного диска, практически равны предельным токам для гомогенной мембраны. Для обеих мембран  $j_{\text{lim}}^{\text{exp}}$  выше, чем дает расчет по уравнению Левича, что указывает на возможный вклад ЭК, примерно равный для МА-41П-М и АМХ. Показано, что химическая стабильность МА-41П-М, обеспечивающая низкую скорость КДВ, выше, чем АМХ, что объясняется наличием бидентатных связей четвертичных аминогрупп мембраны МА-41П-М с матрицей сополимера.

### **6.1.3 Развитие электроконвекции у поверхности анионообменных мембран с подавленной каталитической активностью фиксированных групп**

В Разделе 4.5 на примере двух гетерогенных мембран МА-40 и МА-41 было показано, что интенсивная диссоциация воды в ЭМС препятствует развитию ЭК. В двух предыдущих подразделах было показано, что модификация поверхности этих АОМ сильным полиэлектролитным комплексом приводит не только к подавлению КДВ, но и увеличению массопереноса ионов соли по сравнению с исходными мембранами. Последнее может быть также связано с более интенсивным развитием ЭК у поверхности модифицированных образцов. Данный подраздел посвящен экспериментальному подтверждению этой гипотезы [268], а также проверке применимости выводов, сделанных в Разделе 4.5, к ЭМС с мембранами, модифицированными сильным полиэлектролитным комплексом (МА-40М и МА-41М).

Эксперименты проводились в проточной оптической ячейке (Рисунок 4.21), позволяющей одновременно измерять ВАХ исследуемых модифицированных мембран и визуализировать гидродинамические изменения в растворе вблизи их поверхности методом лазерной интерферометрии (устройство данной ячейки подробно описано в Разделе 4.5).

ВАХ и зависимости размеров области конвективной неустойчивости от плотности тока для исследуемых модифицированных мембран и их исходных образцов в 0.02 М растворе NaCl изображены на Рисунке 6.8. Параметры полученных ВАХ представлены в Таблице 6.1.

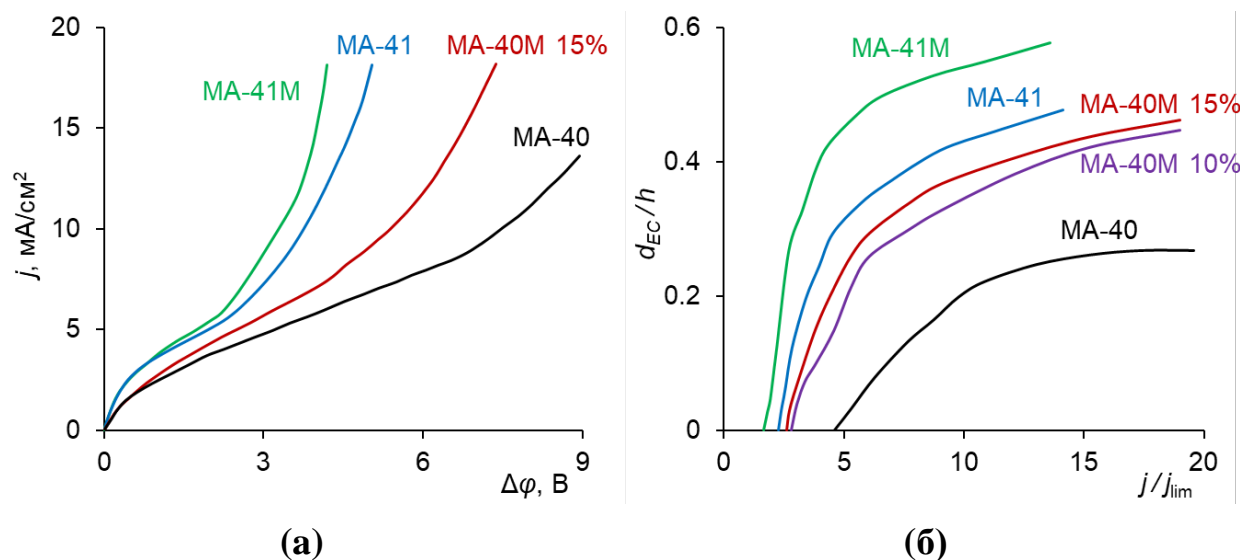


Рисунок 6.8. ВАХ (а) и зависимости толщины слоя конвективной неустойчивости от плотности тока (б) исследуемых модифицированных АОМ (МА-40М и МА-41М) и их исходных образцов (МА-40 и МА-41) в 0.02 М NaCl [268]. Обозначения «10%» и «15%» в случае образцов МА-40М указывают процентное содержание модифицирующего сополимера

Таблица 6.1. Параметры ВАХ для исследуемых мембран в 0.02 М NaCl [268]

Мембрана	$j_{lim}$ при $\Delta\phi = 2$ В, мА/см <sup>2</sup>	$\Delta\phi_{plat}$ , В	$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_3$ , Ом·см <sup>2</sup>	$R_3/R_1$
МА-40	3.8	6.50	200.0	889.4	458.3	2.29
МА-40М 15%	4.3	5.50	136.3	648.9	153.8	1.13
МА-41	5.0	2.70	140.0	559.1	164.7	1.17
МА-41М	5.4	1.80	178.6	559.2	200.6	1.11

Из Рисунка 6.8а и Таблицы 6.1 видно, что ВАХ модифицированных мембран имеют больший наклон и меньшую длину плато предельного тока по

сравнению с ВАХ их исходных образцов. При этом отношение сопротивлений сверхпредельного и омического участка в случае модифицированных мембран ниже. Все это указывает на то, что вблизи поверхности образцов МА-41М и МА-40М ЭК развивается более интенсивно, чем у поверхности МА-41 и МА-40 соответственно. Результаты на Рисунке 6.8б, показывающие зависимости толщины слоя конвективной неустойчивости от плотности тока, подтверждают этот вывод. Модификация поверхности АОМ сильным полиэлектролитным комплексом снижает плотность тока, при которой появляется область конвективной неустойчивости, примерно в 2 раза в случае МА-40 и в 0.5 раз в случае МА-41, а значения  $d_{EC}$  при одной и той же плотности тока заметно увеличиваются. Причем положительный эффект модификации усиливается с увеличением содержания модифицирующего сополимера с 10% до 15%. В случае МА-40М такой положительный эффект модификации обусловлен замещением слабоосновных вторичных и третичных аминогрупп на сильноосновные четвертичные аммониевые основания в поверхностном слое исходной мембраны. Последние обладают меньшей каталитической активностью, в результате чего скорость реакции диссоциации воды в системе снижается (см. Раздел 6.1.1), способствуя развитию ЭК у поверхности модифицированной АОМ.

Из Рисунка 6.8 и Таблицы 6.1 видно, что в случае сильноосновной АОМ МА-41 эффект от модификации ее поверхности не такой сильный, как в случае слабоосновной МА-40. Это связано с тем, что МА-41 содержит преимущественно четвертичные аминогруппы, и скорость КДВ на ее поверхности не такая высокая, как в случае МА-40. Более существенный положительный эффект модификации поверхности МА-41 сильным полиэлектролитным комплексом наблюдается при длительной эксплуатации этой мембраны в сверхпредельных токовых режимах. В таких условиях четвертичные аминогруппы сильноосновных АОМ подвергаются электрохимической деградации, но в модифицированной мембране этот процесс существенно замедляется за счет более прочной структуры

модификатора (см. Раздел 6.1.2). На Рисунке 6.9 представлены зависимости толщины области конвективной неустойчивости и потоков ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $J_{\text{Cl}^-}$ , от времени,  $t$ , в условиях длительной эксплуатации образцов МА-41 и МА-41М при плотности тока  $j = 3j_{\text{lim}}$ . Из Рисунка 6.9а видно, что в случае модифицированного образца МА-41М величина  $d_{\text{EC}}$  практически не меняется на протяжении всего времени эксперимента. Однако в случае исходного образца МА-41  $d_{\text{EC}}$  резко снижается после 3–4 ч эксплуатации, а после 10 ч значение  $d_{\text{EC}}$  становится в 3 раза ниже по сравнению с первоначальным. Аналогичным образом изменяются потоки ионов  $\text{Cl}^-$  в исследуемых системах (Рисунок 6.9б). То есть, химическая деструкция фиксированных групп исходного образца МА-41 приводит к более интенсивной КДВ в системе, которая сильно снижает интенсивность ЭК. Высокая химическая стойкость модификатора препятствует таким изменениям, в результате чего модифицированная АОМ МА-41М демонстрирует высокую стабильность своих транспортных характеристик в условиях проведения данного эксперимента.

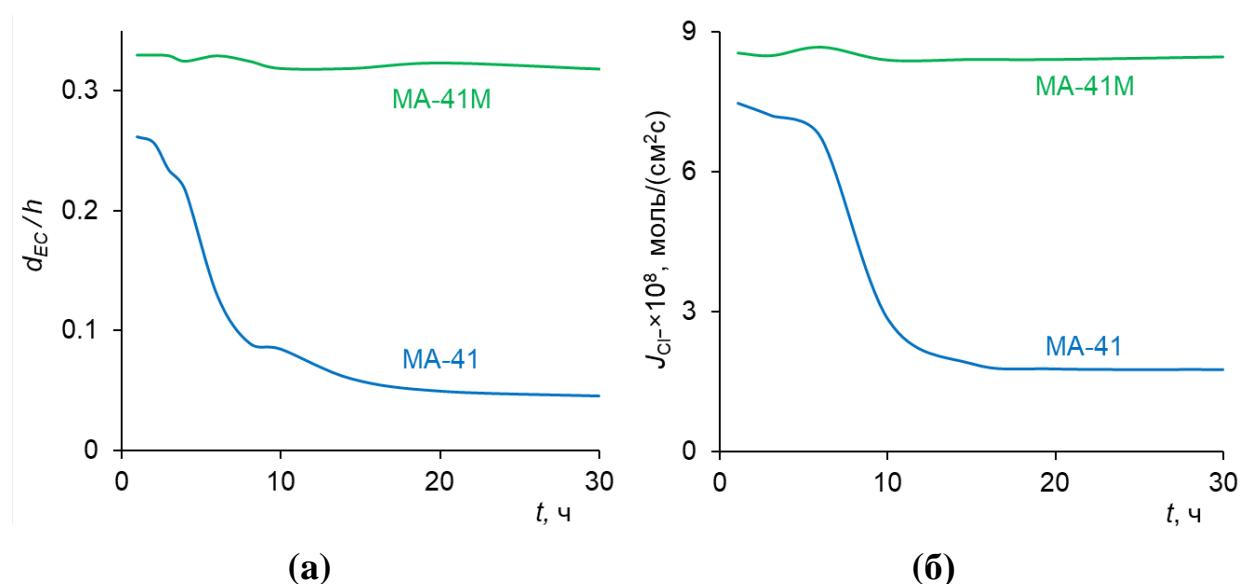


Рисунок 6.9. Изменение толщины области конвективной неустойчивости и потока ионов  $\text{Cl}^-$  во времени для образцов МА-41 и МА-41М в 0.02 М растворе NaCl при плотности тока  $j = 3j_{\text{lim}}$  [268]

Проведенный анализ параметров ВАХ и зависимостей размеров областей конвективной неустойчивости от плотности тока позволяют составить ряд каталитической активности фиксированных групп исследуемых АОМ по отношению к реакции диссоциации воды [268, 335]:

$$\text{МА-41М} < \text{МА-41} < \text{МА-40М 15\%} < \text{МА-40М 10\%} < \text{МА-40}. \quad (6.2)$$

Следует отметить, что, как и в Разделе 4.5, получена антибатная корреляция между длиной плато на ВАХ исследуемых АОМ и размерами области конвективной неустойчивости (Рисунок 6.10а). При этом, сопротивление сверхпредельного участка ВАХ,  $R_3$ , в системе с интенсивной ЭК ниже, чем в системе с интенсивной КДВ (Рисунок 6.10б).

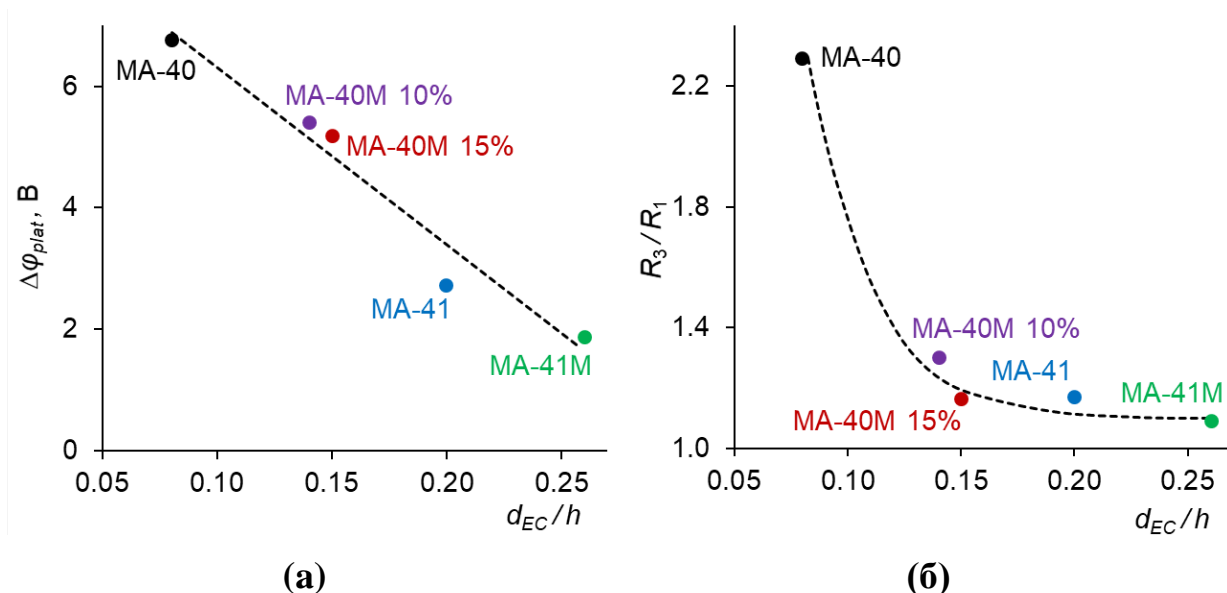


Рисунок 6.10. Взаимосвязь между толщиной области конвективной неустойчивости и длиной плато предельного тока (а) / сопротивлением системы в сверхпредельной области ВАХ (б) для исследуемых АОМ в 0.02 М NaCl [268]. Точки соответствуют экспериментальным данным для различных АОМ; прерывистые линии – линии тренда

Таким образом, экспериментально показано, что выводы, сделанные в Разделе 4.5, справедливы и для систем с модифицированными АОМ с подавленной каталитической активностью фиксированных групп: интенсивная диссоциация воды в ЭМС снижает интенсивность ЭК; ослабление КДВ приводит к росту интенсивности электроконвекции.

## **6.2 Интенсификация диссоциации воды в системах с асимметричными биполярными мембранами**

Как правило, генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов в ЭМС является паразитным процессом, приводящим к ряду негативных эффектов [65, 251, 341]. В то же время существуют области применения электродиализа, в которых наряду с удалением определенных ионов, требуется еще и подкисление/подщелачивание перерабатываемого раствора. Совокупность этих свойств часто необходима в пищевой промышленности для одновременного обессоливания и подкисления молочной сыворотки или для снижения кислотности фруктовых соков [104]. Также такие свойства необходимы при обработке природных вод для использования на теплоэлектростанциях [349]: в такой воде необходимо поддерживать высокие значения рН ( $> 8$ ), чтобы обеспечить диссоциацию слабых кислот (кремниевой, угольной и др.) с последующим удалением их анионов наряду с удалением катионов жесткости. В настоящее время для этих целей используются гибридные технологии включающие традиционный ЭД с монополярными и биполярными мембранами [69, 349]. Другим перспективным и развивающимся направлением является создание мембранных пакетов, включающих композиционные асимметричные биполярные мембраны (АБПМ) [218, 350]. Такие мембраны получают путем нанесения на поверхность монополярной ИОМ противоположно заряженной ионообменной пленки. В результате, получаемая модифицированная мембрана сохраняет селективную проницаемость по отношению к противоионам, обеспечиваемую слоем-подложкой и в то же время обеспечивает контролируемую генерацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Основным преимуществом такой мембраны является возможность регулировать соотношение ее транспортных свойств и способности к диссоциации воды путем изменения толщины модифицирующего слоя [218, 350].

Данный раздел посвящен исследованию методом ВМД процесса электропереноса ионов 0.01 М раствора NaCl через АБПМ, состоящую из АОМ-подложки Ralex АМН (характеристики представлены в Таблице 2.1) и катионообменного слоя МФ-4СК толщиной 10 и 30 мкм [351, 352].

Перед нанесением катионообменной пленки поверхностный слой полиэтилена мембраны АМН обрабатывался уксусной кислотой, чтобы обеспечить его набухание и разрыхление. Далее наносился раствор мембраны МФ-4СК, также содержащий уксусную кислоту. В результате гидрофобные части матрицы МФ-4СК переплетаются с цепями полиэтилена мембраны АМН, образуя промежуточный слой с высокой адгезией.

ВАХ и зависимости парциальных плотностей тока ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  от скачка потенциала АБПМ (АМН + слой МФ-4СК толщиной 30 мкм) в 0.01 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин представлены на Рисунке 6.11.

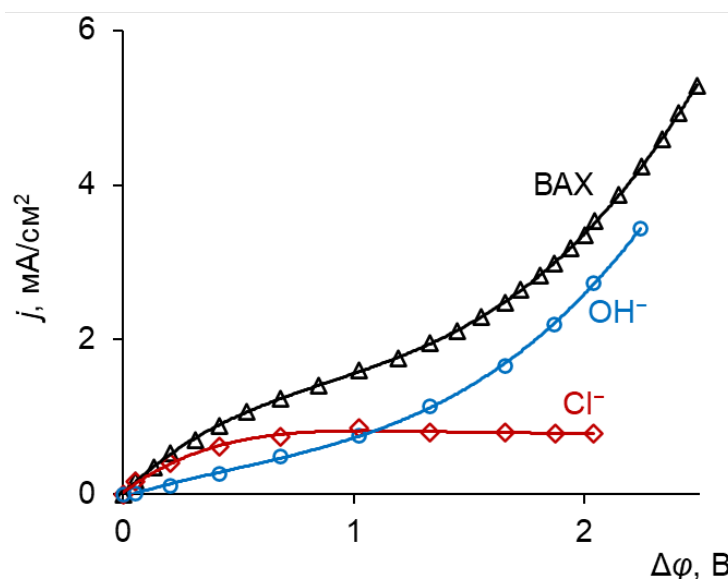


Рисунок 6.11. ВАХ и зависимости парциальных плотностей тока ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  от скачка потенциала в системе АБПМ (АМН + МФ-4СК 30 мкм) – 0.01 М NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин [351, 352]

При высоких скачках потенциала парциальная плотность тока ионов  $\text{Cl}^-$  практически не изменяется, что указывает на отсутствие механизмов,



обеспечивающих интенсификацию их переноса в системе. При этом основной вклад в прирост плотности тока вносит перенос ионов ОН<sup>-</sup>. Следовательно, диссоциация воды в исследуемой системе является доминирующим процессом при сверхпредельных токовых режимах.

На Рисунке 6.12 представлены зависимости предельных токов (найденных методом касательных) от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска для систем с АБПМ с толщиной КОМ слоя 10 и 30 мкм, а также мембран АМН и МФ-4СК. Для более удобного сравнения этих данных предельный ток каждой мембраны был разделен на коэффициент диффузии противоиона,  $D_{counter}$ . Результаты для мембраны с идеальным электрохимическим поведением должны лечь на прерывистую прямую, рассчитанную по уравнению Левича, независимо от природы противоиона. Полученные зависимости показывают, что в случае отдельно взятых мембран, составляющих АБПМ (графики 1 и 2 на Рисунке 6.12), приведенные предельные токи равны в пределах погрешности эксперимента; соответствующие точки лежат немного выше линии, рассчитанной по теории Левича. Это говорит о том, что в исследуемых системах массоперенос лимитируется электродиффузией; превышение значений тока над расчетом может быть связано с вкладом ЭК в предельную плотность тока исследуемых мембран.

В случае исследуемых АБПМ (графики 3 и 4 на Рисунке 6.12) предельные токи в 5–15 раз ниже, чем для отдельно взятых мембран. Данная разница обусловлена тем, что катионообменный слой создает дополнительное сопротивление на пути анионов к АОМ-подложке за счет эффекта доннановского исключения коионов [45]. В результате сопротивление системы увеличивается, а плотность тока уменьшается. Причем, чем больше толщина катионообменного слоя, тем больше это сопротивление. Также следует отметить, что в случае исследуемых АБПМ значения  $j_{lim}$  практически не зависят от скорости вращения мембранного диска, а значит кинетика

массопереноса в этих системах лимитируется кинетикой протекающей реакции диссоциации воды.

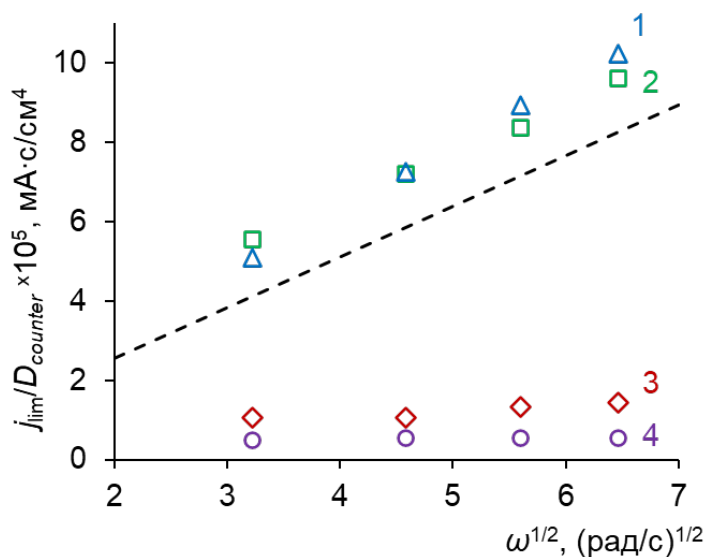


Рисунок 6.12. Зависимости предельной плотности тока от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска для различных мембран: 1 – МФ-4СК; 2 – АМН; 3 – АБПМ со слоем МФ-4СК толщиной 10 мкм; 4 – АБПМ со слоем МФ-4СК толщиной 30 мкм. Результаты получены для 0.01 М раствора NaCl [351, 352]. Прерывистая линия соответствует расчету по теории Левича (Уравнение 1.39)

Для подтверждения выводов, сделанных на основании результатов вольтамперометрии, был проведен анализ спектров электрохимического импеданса исследуемых АБПМ, измеренных с помощью разработанной установки с ВМД (методика измерений описана в Разделе 3.3.4).

Спектры ЭИС АБПМ со слоем МФ-4СК толщиной 30 мкм в 0.01М растворе NaCl при различной силе протекающего тока и отсутствии вращения мембранного диска, а также при различных скоростях вращения мембранного диска и разных значениях постоянного тока представлены на Рисунках 6.13а и 6.13б.

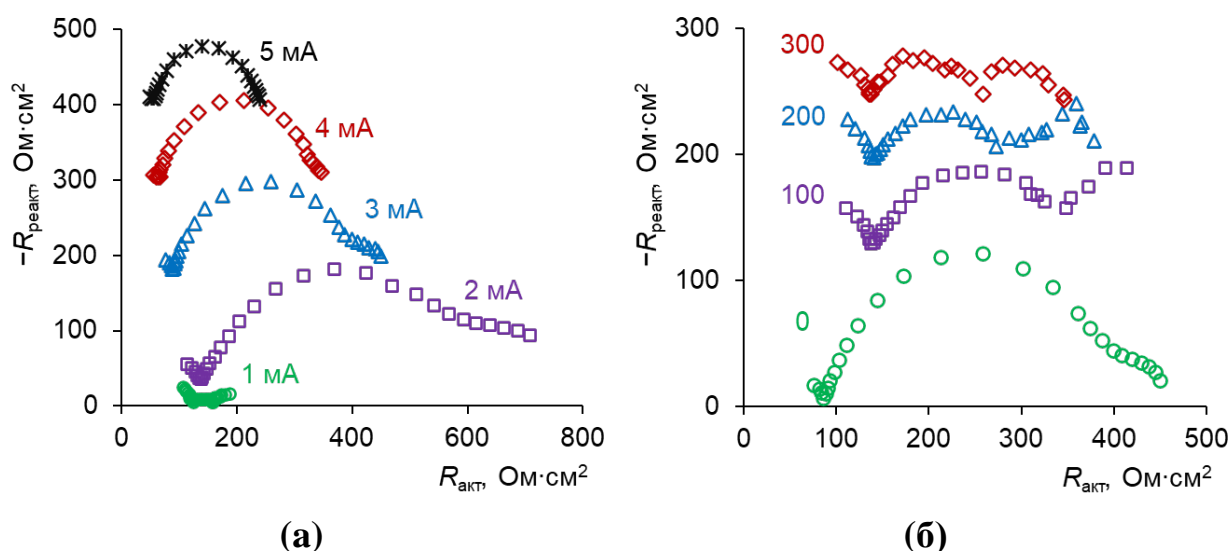


Рисунок 6.13. Спектры электрохимического импеданса АБПМ со слоем МФ-4СК толщиной 30 мкм в 0.01М растворе NaCl при различной силе тока и отсутствии вращения мембранного диска (а), а также при различных скоростях вращения мембранного диска (показана цифрами на графике, об/мин) и силе постоянного тока 3 мА (б) [351, 352]. Диапазон частот переменного тока составляет 50 мГц – 1 МГц

Из Рисунка 6.13а видно, что при увеличении силы постоянного тока с 1 до 2мА спектр ЭИС расширяется и наблюдается искажение полукруга годографа, что связано с выводом ионов соли из биполярной области. Дальнейшее увеличение силы тока приводит к постепенному сужению спектра из-за снижения сопротивления системы, вызванного появлением новых переносчиков тока в результате диссоциации воды. Иными словами, увеличение тока приводит к росту вклада химической реакции (импеданс Герингера) в перенос заряда и снижению вклада электродиффузионного переноса ионов соли (импеданс Варбурга). При силе тока 5 мА и выше реакция диссоциации воды становится доминирующим процессом и перенос продуктов диссоциации полностью подавляет перенос ионов соли (Рисунок 6.13а).

Увеличение скорости вращения мембранного диска приводит к формированию трех четко выраженных участков спектра ЭИС (Рисунок

6.13б). Первый участок (неполная арка годографа слева) является частью высокочастотного полукруга Рэндлса-Эршлера, причем точка касания горизонтальной оси соответствует омической составляющей сопротивления АБПМ. Вторая арка относится к импедансу Геришера, который в данном случае показывает сопротивление, обусловленное реакцией диссоциации воды на биполярной границе. Последняя арка соответствует импедансу Варбурга, описывающему электродиффузионный транспорт ионов в исследуемой мембране и прилегающих ДПС.

Из Рисунка 6.13б видно, что увеличение скорости вращения мембранного диска приводит к сужению арки импеданса Варбурга, что связано с уменьшением толщины ДПС и, как следствие, уменьшением его сопротивления и увеличению характерной частоты. Вклад импеданса Геришера с увеличением скорости вращения мембранного диска практически не меняется, что подтверждается также результатами вольтамперометрии (Рисунок 6.12): скорость диссоциации воды в системе с исследуемой АБПМ не зависит от толщины ДПС (скорости вращения мембранного диска).

Результаты вольтамперометрии и ЭИС исследуемой АБПМ [351, 352] показывают, что кинетика массопереноса в системе лимитируется скоростью диссоциации воды на биполярной границе. В этом отношении поведение АБПМ схоже с коммерческими БПМ [69]. В то же время перенос ионов соли через АБПМ существенно выше. Об этом свидетельствуют достаточно высокие значения парциального тока ионов  $\text{Cl}^-$ , которые сопоставимы с парциальным током ионов  $\text{OH}^-$  (Рисунок 6.11), а также появление арки импеданса Варбурга на спектрах ЭИС (Рисунок 6.13б). Следует заметить, что появления этой арки в случае коммерческих БПМ, как правило, не происходит [69]. Иными словами, разработанная АБПМ на основе мембраны Ralex АМН с нанесенным на поверхность тонким слоем МФ-4СК является бифункциональной, поскольку способна интенсифицировать диссоциацию воды в системе наряду с удалением ионов соли.

### 6.3 Профилирование мембран

Одной из ключевых задач в области ЭД переработки жидких сред является разработка способов увеличения массопереноса (потока ионов целевого компонента) в расчете на один электродиализатор. Этого можно добиться увеличением числа парных камер электродиализатора. Другим способом является использование ионообменных смол (гранул, волокон) в камерах обессоливания ЭД аппарата или применение профилированных мембран [156].

Профилированные мембраны имеют бóльшую площадь активной поверхности, по сравнению с гладкими мембранами, а их геометрически неоднородная поверхность способствует развитию ЭК в системе [11, 12]. Эти положительные эффекты позволяют существенно повысить массоперенос в мембранной системе. Известные в литературе оценки [10] показывают, что искривление поверхности на 10% приводит к примерно 30%-ному увеличению массопереноса благодаря более интенсивному развитию ЭК. Помимо этого, камеры ЭД, образованные профилированными мембранами, обладают более низким гидродинамическим и электрическим сопротивлением, а геометрическая форма профиля поверхности способствует фиксации межмембранного расстояния. Последнее упрощает технологию сборки ЭД модулей за счет исключения инертного сепаратора (конструктивного элемента ЭД для турбулизации потока раствора камерами [353]).

Профилированные мембраны могут успешно применяться для повышения полезной выходной мощности обратного ЭД [354] в ЭД системах получения сверхчистой воды [4], а также для снижения органических и неорганических загрязнений поверхности мембран [355].

Перспективность и эффективность таких мембран послужила мотивацией к разработке, в рамках настоящего диссертационного исследования, методики профилирования поверхности гетерогенных мембран методом горячего прессования. Данная методика разработана и запатентована

совместно с доцентом кафедры физической химии ФГБОУ ВО «КубГУ» С.А. Лозой [356].

### **6.3.1 Методика профилирования поверхности гетерогенных мембран и методы исследования получаемых образцов**

Как было сказано выше, суть разработанной технологии заключается в изготовлении профилированных мембран методом горячего прессования, то есть путем воздействия на мембрану высоким давлением и повышенной температурой. Такое воздействие можно охарактеризовать как физическую модификацию, приводящую к изменению геометрии поверхности. Для такой модификации использовался гидравлический пресс марки П-474А с подогреваемыми пресс-формами. Чтобы изготавливаемые образцы подходили для тестирования в опытно-промышленных ЭД аппаратах, размеры используемых пресс форм составляли  $4 \times 12$  см $\times$ см и  $20 \times 20$  см $\times$ см. Рисунок профиля получаемых образцов представлял собой массив полусфер радиусом 0.5 мм, расположенных в шахматном порядке на расстоянии 1.5 мм друг от друга.

Для профилирования поверхности образец сухой мембраны помещается на предварительно нагретую до определенной температуры пресс-форму. Температура контролировалась прибором Mastech MY-62 с термопарой (погрешность измерений 1%). Затем сверху помещается прокладка из прессованной бумаги и резины для предотвращения повреждения непрофилируемой поверхности ИОМ. Прессование проводится в течение фиксированного времени при заданном давлении, которое контролируется манометром.

Для определения оптимальных условий вышеописанного процесса испытания проводились на отечественных гетерогенных мембранах МА-40 и МК-40. Температура прессования варьировалась от 20 до 140 °С в диапазоне давлений 10–13 МПа, а время выдержки под давлением составляло от 10 с до

10 мин. Эти параметры процесса являются ключевыми, поскольку от их значений зависят не только параметры получаемого профиля поверхности, но основные характеристики (обменная емкость, влагоемкость, диффузионная проницаемость и электропроводность) полученных профилированных образцов. Так, например, слишком высокие температуры могут привести к термической деструкции мембраны, возникновению микротрещин и появлению сквозных пор. Особой чувствительностью к термодеструкции обладают АОМ. Для сравнения, отщепление сульфогрупп МК-40 происходит при температуре 200 °С, тогда как аминогруппы в мембране МА-40 подвергаются термодеструкции при 140 °С. Однако термическая деградация физико-химических свойств этих мембран может происходить и при меньших температурах [357].

Исследование профилированных образцов и соответствующих им исходных ИОМ проводилось в две стадии: стабилизация структуры путем химического кондиционирования и исследование свойств объема и поверхности.

Определение обменной емкости и влагоемкости образцов проводилось по стандартным методикам [214]; электропроводность измерялась ртутно-контактным методом (см. Раздел 2.1.1) в диапазоне частот 50-200 кГц. Анализ наличия/отсутствия сквозных пор (микроразрывов) полученных образцов определялся по результатам измерения диффузионной проницаемости (см. Раздел 2.1.3). Причем эти измерения проводились не только для профилированных и исходных мембранах, но и для искусственно поврежденных мембран (с 1 и 5 сквозными отверстиями диаметром 0.15 мм) с целью дальнейшего сравнения полученных результатов. Параметры профиля поверхности исходных и профилированных образцов исследовались методом оптической микроскопии (см. Раздел 2.3.1).

Важным требованием к профилированным мембранам, изготавливаемым для составления мембранного пакета ЭД аппарата, является равномерность высоты профиля по всей рабочей поверхности этих мембран.

Это необходимо для получения фиксированного межмембранного расстояния по всей длине камеры обессоливания. Для контроля соблюдения такого требования был разработан оптический метод измерения толщины мембраны при помощи микроскопа МИР-3 с микрометрической линейкой (погрешность измерений 1%). На мембране между выступами профиля делался срез по диагонали таким образом, чтобы не повредить эти выступы. Затем срезы образцов помещали в специальную оптическую ячейку из оргстекла и делали микрофотографии их профиля с помощью фотокамеры Sony-TRV340. На полученных снимках в 20 точках (с интервалом 1 см) по всей длине среза измерялась общая толщина образцов,  $d$ , и высота выступов профиля их поверхности,  $d_h$ . Параллельно проводились измерения с помощью микрометра. Разница результатов измерений микрометром и оптическим методом составляла не более 10%, что указывает на их хорошее количественное согласие.

Еще одним требованием к профилированным мембранам для их применения в ЭД аппаратах является достаточно высокая механическая прочность. Прочность на разрыв исследуемых сухих и набухших образцов измеряли на разрывной машине РПМ-50У с маятниковым силоизмерителем (погрешность измерений 1%). Поскольку мембраны МА-40 и МК-40 армированы капроновым волокном, то измерения прочности проводились как вдоль, так и поперек армирующих волокон. Расчет прочностных и деформационных характеристик проводился по уравнениям (6.4) и (6.5):

$$\sigma_r = \frac{F_s}{S_{init}}, \quad (6.4)$$

$$E_r = \frac{\Delta L_{0r}}{L_0} \cdot 100\%, \quad (6.5)$$

где  $\sigma_r$  – прочность при разрыве;  $F_s$  – сила, приложенная для разрыва;  $S_{init}$  – начальная площадь поперечного сечения мембраны,  $E_r$  – относительное удлинение при разрыве,  $\Delta L_{0r}$  – удлинение образца при разрыве;  $L_0$  – начальная длина образца.



### 6.3.2 Анализ физико-химических свойств профилированных гетерогенных ионообменных мембран

Снимки поверхности профилированных и исходных ИОМ МК-40 и МА-40 при различной температуре прессования представлены на Рисунке 6.14. Для различения профилированные образцы обозначены нижним индексом «пр»: МК-40<sub>пр</sub> и МА-40<sub>пр</sub>.

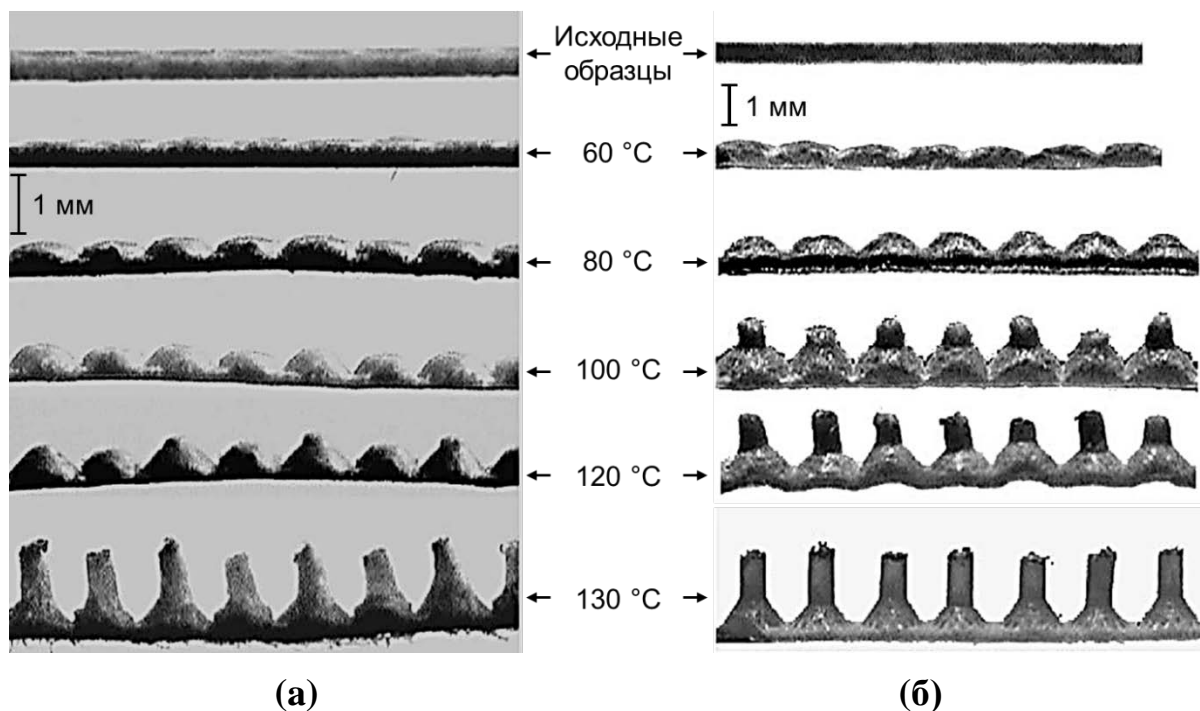


Рисунок 6.14. Снимки поперечных срезов исходных и профилированных мембран МК-40 (а) и МА-40 (б), при различных температурах прессования (показана на рисунках). Давление и время прессования составляли 13 МПа и 30 с соответственно [358]

Видно, что увеличение температуры прессования,  $T_{\text{пресс}}$ , приводит к росту высоты профиля,  $d_h$ , в то же время такая зависимость не является линейной (Рисунок 6.15). Оптимальная высота профиля достигается при температурах выше температуры текучести,  $T_{\text{тек}}$ , но ниже температуры плавления,  $T_{\text{плав}}$ . Дело в том, что когда мембрана находится в рабочих условиях, полиэтилен, входящий в ее состав, находится в состоянии смеси кристаллической и аморфной форм [248]. Кристаллическая форма придает прочность и жесткость

полимеру, а аморфная – пластичность. При  $T_{\text{пресс}} < T_{\text{тек}}$  чрезмерная жесткость мембраны не позволяет добиться необходимой высоты профиля, а при  $T_{\text{пресс}} > T_{\text{плав}}$  происходит прилипание мембран к пресс-форме и образуются механические разрывы, видимые при просвете образца. В диапазоне температур  $T_{\text{тек}} < T_{\text{пресс}} < T_{\text{плав}}$  мембрана сохраняет свою пластичность, которая позволяет практически полностью избежать механических разрывов и нежелательных дефектов.

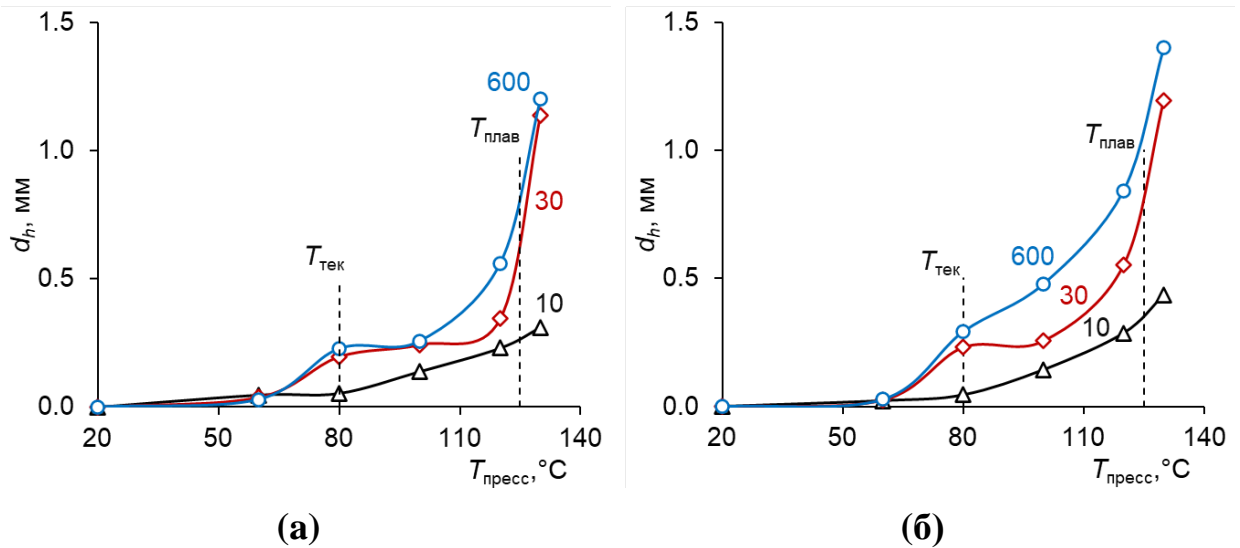


Рисунок 6.15. Зависимость высоты профиля исследуемых образцов МК-40<sub>пр</sub> (а) и МА-40<sub>пр</sub> (б) от температуры прессования при давлении 13 МПа и различном времени прессования (показано цифрами на графике, с) [358]. Вертикальными прерывистыми линиями показаны температуры плавления,  $T_{\text{плав}}$ , и текучести,  $T_{\text{тек}}$ , полиэтилена

Графики изменения высоты профиля поверхности по длине образца при различном времени прессования,  $t_{\text{пресс}}$ , представлены на Рисунке 6.16. Видно, что с увеличением времени прессования, высота профиля растет, однако ее распределение по длине профилируемого образца становится менее равномерным.

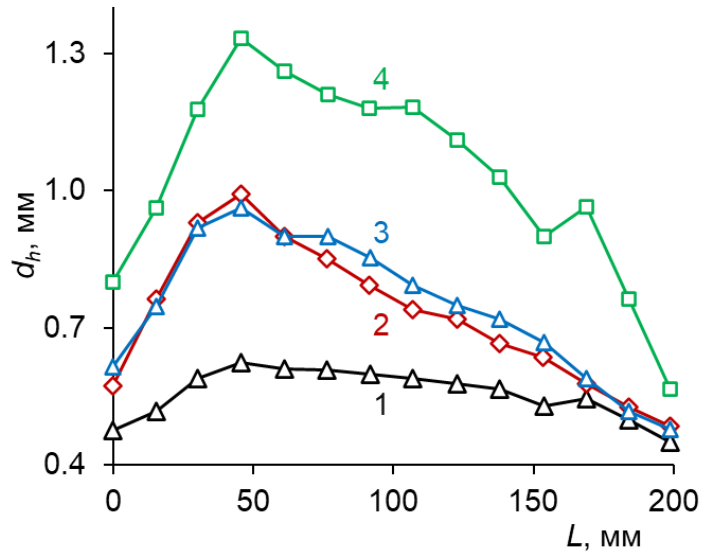


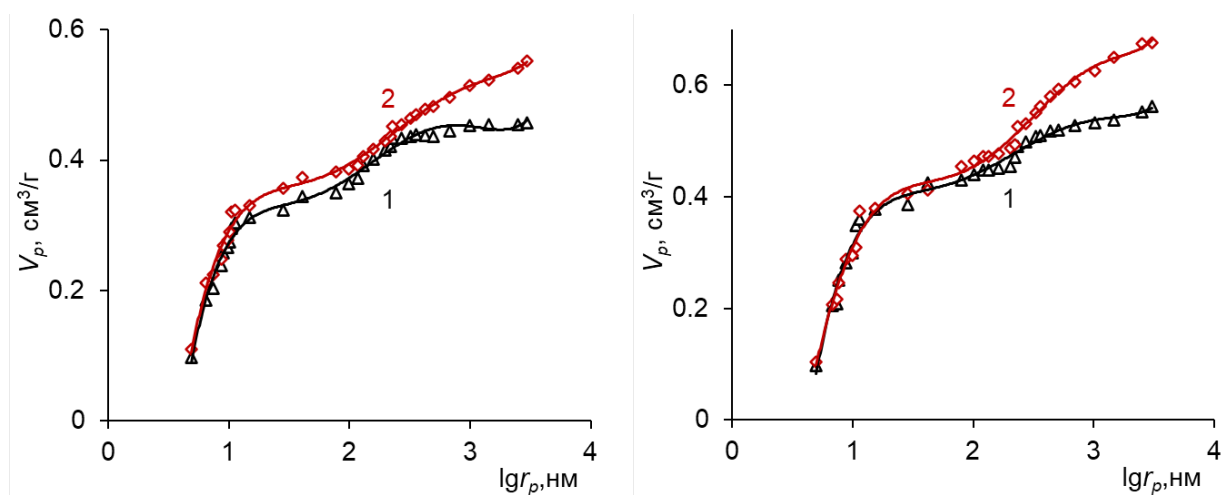
Рисунок 6.16. Изменение высоты профиля поверхности по длине образца мембраны МА-40<sub>пр</sub> при различных условиях прессования ( $T_{\text{пресс}}$ , °С и  $t_{\text{пресс}}$ , с):  
1 – 100 и 30; 2 – 100 и 600; 3 – 120 и 30; 4 – 120 и 600 [358]

#### *Обменная емкость и влагоемкость профилированных ИОМ*

Как было сказано ранее, в процессе профилирования мембран может происходить их термическая деструкция и, как следствие, уменьшение их обменной емкости,  $Q$ , и изменение влагоемкости,  $W$ . Данные измерений этих характеристик при различных временах и температурах прессования (Таблица 6.2) показывают, что при  $T_{\text{пресс}} = 120$  °С изменение обменной емкости образцов лежит в пределах погрешности измерений. Однако при высоких температурах (160 °С) происходит потеря обменной емкости на 10% в случае КОМ и в среднем на 16% в случае АОМ. Также из Таблицы 6.2 видно, что влагоемкость профилированных мембран выше, чем в случае исходных (непрофилированных) образцов. Это косвенно свидетельствует об увеличении их пористости, что подтверждают результаты порометрии. Рисунок 6.17 показывает, что набухшие профилированные мембраны имеют заметно больший объем мезо- и макропор (радиусом более 5 нм), приходящихся на грамм материала,  $V_p$ , чем набухшие исходные образцы.

Таблица 6.2. Влагоемкость,  $W$ , и обменная емкость,  $Q$ , исходных и профилированных образцов КОМ и АОМ при различных условиях прессования.  $\Delta W$  и  $\Delta Q$  – изменение соответствующих характеристик мембран после профилирования (относительно исходного образца), % [358]

Мембрана	$T_{\text{пресс}}$ и $t_{\text{пресс}}$	$W$ , %	$\Delta W$ , %	$Q$ , мг-экв/г	$\Delta Q$ , %
МК-40 (исходный образец)	–	32.6	–	1.56	–
МК-40 <sub>пр</sub>	120 °С и 30 с	34.3	+5	1.46	–6
	160 °С и 300 с	39.8	+22	1.40	–10
	160 °С и 1800 с	36.5	+12	1.40	–10
МА-40 (исходный образец)	–	37.2	–	2.43	–
МА-40 <sub>пр</sub>	120 °С и 30 с	40.6	+9	2.39	–1.6
	160 °С и 300 с	44.4	+19	2.01	–17.3
	160 °С и 1800 с	43.8	+18	2.08	–14.4



(a)

(б)

(a): 1 – МК-40; 2 – МК-40<sub>пр</sub> (120 °С, 60 с)(б): 1 – МА-40; 2 – МА-40<sub>пр</sub> (110 °С, 30 с)

Рисунок 6.17. Зависимость удельного объема пор,  $V_p$ , от их радиуса,  $r_p$ , в набухших профилированных и исходных КОМ (а) и АОМ (б) [358]. Данные получены совместно с профессором кафедры физической химии ФГБОУ ВО «КубГУ» Н.А. Кононенко

*Электросопротивление профилированных ИОМ*

Результаты измерения поверхностного сопротивления  $R_m$  (сопротивление мембраны, имеющей единичную площадь поверхности) профилированных и исходных ИОМ при различных температурах прессования представлены в Таблице 6.3.

Таблица 6.3. Поверхностное сопротивление исходных и профилированных (при различной температуре) ИОМ в 0.5М NaCl, измеренное ртутно-контактным методом. Профилированные образцы получены при давлении 13 МПа и времени прессования 60 с [358].

Мембрана	$T_{\text{пресс}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{мм}$	$R_s, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	$\kappa_{iso}, \text{мСм/см}$
МК-40	–	0.54	7.5	4.6
МК-40 <sub>пр</sub>	100	0.72	10.2	4.2
	120	0.85	10.4	
	130	1.01	11.2	
МА-40	–	0.51	5.9	2.6
МА-40 <sub>пр</sub>	100	0.63	6.0	1.9
	120	0.73	6.8	
	130	1.15	10.0	

Полученные данные показывают, что поверхностное сопротивление профилированных мембран заметно выше сопротивления исходных образцов, причем оно возрастает с увеличением температуры прессования. Эти результаты также подтверждаются рассчитанными значениями удельной электропроводности в точке изоэлектропроводности,  $\kappa_{iso}$ : в случае профилированных КОМ значения  $\kappa_{iso}$  на 9% ниже, чем в случае исходного образца; в случае АОМ эта разница составляет примерно 27% (Таблица 6.3).

Важно отметить, что профилированные мембраны обладают большей площадью активной поверхности и, как было показано выше, большей влагоемкостью (Таблица 6.2) и пористостью (Рисунок 6.17) по сравнению с

исходными образцами. Как правило, это должно приводить к уменьшению поверхностного сопротивления ИОМ [214], но полученные результаты говорят об обратном. Дело в том, что при горячем прессовании полиэтилен переходит в вязко-текучее состояние и образует непроводящую пленку поверх зерен ионита, снижая долю проводящей поверхности мембраны. Данное явление при изготовлении профилированных ИОМ было подтверждено методом СЭМ в работе [359] и носит название эффекта капсулирования.

#### *Диффузионная проницаемость профилированных ИОМ*

Результаты измерения диффузионной проницаемости исходных, искусственно поврежденных (1 и 5 сквозных отверстий диаметром 0.15 мм) и профилированных ИОМ представлены в Таблице 6.4. Диффузионная проницаемость профилированных мембран зависит от их ориентации в измерительной ячейке, поэтому измерения плотности диффузионных потоков проводились для обоих случаев: мембрана обращена профилированной поверхностью к деионизованной воде ( $J_{dif1}$ ) или к 0.5 М раствору NaCl ( $J_{dif2}$ ).

Таблица 6.4. Плотности диффузионных потоков ионов через исходные, искусственно поврежденные и профилированные ИОМ из 0.5 М раствора NaCl в воду [358].

Мембрана	$d$ , мм	$J_{dif1} \times 10^{10}$ , моль/(см <sup>2</sup> с)	$J_{dif2} \times 10^{10}$ , моль/(см <sup>2</sup> с)
МК-40	0.54	7.4	–
МК-40 (1 отверстие)	0.54	9.7	–
МК-40 (5 отверстий)	0.54	33.2	–
МК-40 <sub>пр</sub>	0.82	7.4	8.4
	0.85	9.1	9.9
	1.13	7.7	9.7

МА-40	0.51	9.1	–
МА-40 <sub>пр</sub>	0.71	22.3	14.1
	0.82	30.1	23.9
	1.31	34.2	28.2

Полученные результаты показывают, что исследуемые профилированные КОМ и АОМ обладают большей диффузионной проницаемостью, по сравнению с их исходными образцами, причем увеличение высоты выступов на поверхности приводит к росту  $J_{dif1}$  и  $J_{dif2}$ . Как было сказано ранее, это может быть связано с изменением и/или частичным повреждением структуры ИОМ в процессе горячего прессования. Другим фактором может выступать сокращение пути диффузии ионов за счет областей с малой толщиной профилированной ИОМ: на Рисунке 6.14 хорошо видно, что по мере увеличения высоты профиля происходит уменьшение толщины ИОМ в области «впадин» (участков между выступами профиля).

Из Таблицы 6.4 видно, что диффузионный поток  $J_{dif1}$  через профилированную КОМ МК-40<sub>пр</sub> возрастает несущественно относительно исходной мембраны МК-40 и меньше, чем в случае искусственно поврежденного образца. Это свидетельствует об отсутствии сквозных пор и дефектов в структуре полученных образцов МК-40<sub>пр</sub>. В случае профилированных АОМ МА-40<sub>пр</sub> значения  $J_1$  в 2.5-3.8 раз выше, чем у исходного образца МА-40. Существенная разница в изменении диффузионной проницаемости профилированных КОМ и АОМ может быть связана с более высокой пористостью последних (Рисунок 6.17). Также в работе [359] было показано, что мембраны МА-40 менее склонны к капсулированию в процессе горячего прессования, чем МК-40. Тем не менее, даже такое большое увеличение диффузионного потока МА-40<sub>пр</sub> по сравнению с исходным образцом (Таблица 6.4) оказывается на порядок меньше, чем в случае мембраны МА-40 с искусственно проделанными отверстиями. То есть

существенные дефекты в структуре полученных профилированных АОМ МА-40<sub>пр</sub>, как и в случае МК-40<sub>пр</sub>, отсутствуют.

### *Прочность профилированных ИОМ*

Результаты измерения прочности на разрыв,  $\sigma_r$ , и относительного удлинения,  $E_r$ , исследуемых ИОМ в сухом и набухшем состоянии представлены в Таблице 6.5.

Таблица 6.5. Прочность при разрыве и относительное удлинение профилированных и исходных образцов КОМ и АОМ [358]

Мембрана	Состояние мембраны	$\sigma_r$ , МПа	$E_r$ , %	$\sigma_r$ , МПа	$E_r$ , %
		Разрыв вдоль волокон		Разрыв поперек волокон	
МК-40	Сухая	17.3	51.9	7.9	19.4
МК-40 <sub>пр</sub>		10.6	32.5	4.6	18.1
МА-40		18.5	35.0	6.0	26.3
МА-40 <sub>пр</sub>		18.0	40.6	5.4	34.4
МК-40	Набухшая	13.7	38.8	3.8	32.5
МК-40 <sub>пр</sub>		7.4	40.0	2.7	22.5
МА-40		15.0	47.5	6.3	41.3
МА-40 <sub>пр</sub>		12.5	52.3	3.8	47.5

У всех исследуемых образцов значения  $\sigma_r$  и  $E_r$  в продольном направлении существенно выше, чем в поперечном. Дело в том, что в первом случае основная нагрузка при разрыве приходится на армирующие волокна, прочность которых больше, чем у матрицы мембраны, на которую приходится основная нагрузка при разрыве в поперечном направлении. Также из Таблицы 6.5 видно, что как вдоль, так и поперек армирующих волокон прочность сухой профилированной КОМ МК-40<sub>пр</sub> примерно на 40% меньше, чем в случае исходного образца МК-40. Снижение прочности сухой профилированной АОМ МА-40<sub>пр</sub> гораздо меньше (на 3% вдоль и на 10% поперек волокон).



Поскольку при работе в ЭД аппаратах мембраны находятся в набухшем состоянии, то их прочность в этом состоянии представляет больший практический интерес. У набухших профилированных ИОМ также наблюдается снижение прочности по сравнению с исходными образцами. Причем это снижение заметно сильнее, по сравнению с соответствующими сухими ИОМ. Несмотря на это, значения прочностных характеристик набухших мембран МК-40<sub>пр</sub> и МА-40<sub>пр</sub>, представленные в Таблице 6.5, являются достаточными для практического применения этих мембран в ЭД аппаратах.

Проведенный анализ физико-химических и прочностных характеристик профилированных ИОМ позволил выявить следующие оптимальные параметры процесса профилирования поверхности методом горячего прессования [358]:

- МК-40: давление 13 МПа, температура прессования 115-120 °С, время прессования 30-60 с;

- МА-40: давление 13 МПа, температура прессования 100-105 °С, время прессования 15-30 с.

Соблюдение этих условий позволяет получать соответствующие мембраны с наибольшей и равномерно распределенной высотой профиля поверхности (0.3–0.5 мм) без существенных потерь первоначальных физико-химических свойств (обменная емкость, влагоемкость, электропроводность и диффузионная проницаемость). Следует отметить, что конструкция камер некоторых электродиализаторов (например, экспериментальные установки и ЭД аппараты с малым межмембранным расстоянием) не позволяет вмещать мембраны с высоким профилем. Для таких случаев горячее прессование можно проводить и при меньших температурах, позволяющих получить ИОМ с меньшей гетерогенностью поверхности.

### 6.3.3 Теоретическое и экспериментальное исследование электромассопереноса в системах с профилированными мембранами

Экспериментальное исследование электромассопереноса в системе с профилированной мембраной проводилось методом вольтамперометрии с помощью разработанной установки с ВМД (см. Главу 3). В качестве объекта исследования была выбрана профилированная катионообменная мембрана МК-40<sub>пр</sub>, полученная методом горячего прессования при  $T_{\text{пресс}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Рисунок 6.14а) [358].

ВАХ исследуемой профилированной (МК-40<sub>пр</sub>) и исходной (МК-40) мембраны в 0.001 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска представлены на Рисунке 6.18.

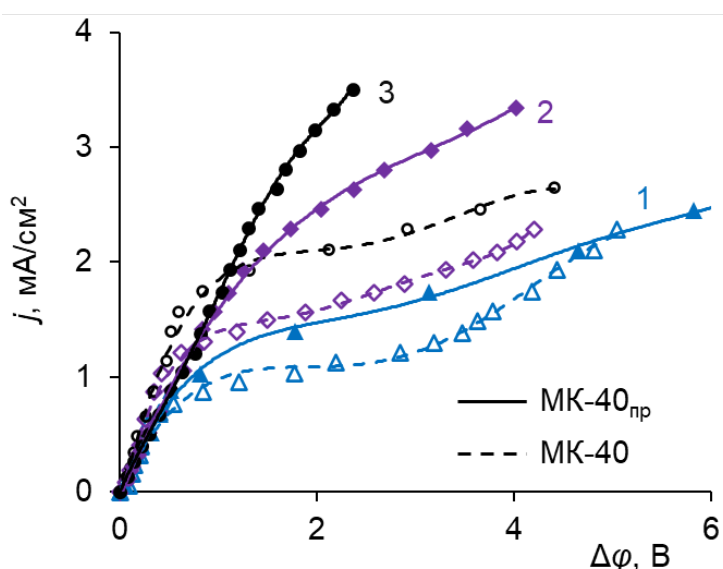


Рисунок 6.18. ВАХ мембран МК-40<sub>пр</sub> и МК-40 в 0.001 М растворе NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска, об/мин: 1 – 100; 2 – 300; 3 – 500 [358]. Маркерами обозначены экспериментальные данные; линии – расчет по аппроксимирующим уравнениям (3.1) и (3.2)

Полученные результаты показывают, что при малых скачках потенциала ( $\Delta\phi < 1.5\text{ В}$ ) плотности тока в системах с профилированной (МК-40<sub>пр</sub>) и исходной (МК-40) мембранами приблизительно равны (Рисунок 6.18). Однако в сверхпредельном состоянии (при  $\Delta\phi > 1.5\text{ В}$ ) при одинаковых значениях  $\Delta\phi$

плотность тока в системе с профилированной значительно выше, чем в случае с исходным образцом. Причем чем выше скорость вращения мембранного диска и, как следствие, чем меньше диффузионные ограничения в системе, тем больше расхождение между ВАХ исходной и профилированной мембраны (Рисунок 6.18).

Как было показано в главе 4, в сильноразбавленных растворах рост тока в сверхпредельном состоянии мембранной системы может обеспечиваться как развитием ЭК, так и КДВ. Для того, чтобы выявить причину роста плотности тока выше предельного значения в системе с исследуемой профилированной мембраной МК-40<sub>пр</sub>, были измерены рассчитаны парциальные плотности тока ионов  $H^+$  и  $Na^+$  при скорости вращения мембранного диска 300 об/мин (Рисунок 6.19).

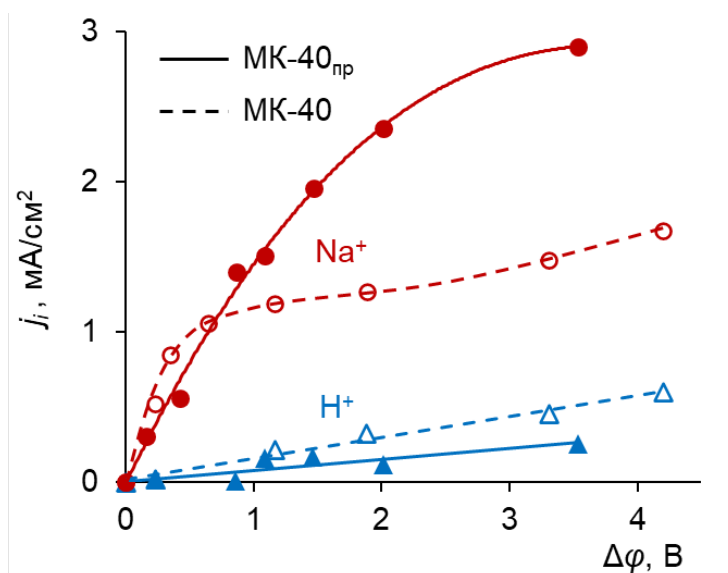


Рисунок 6.19. Зависимости парциальных плотностей тока ионов  $H^+$  и  $Na^+$  от скачка потенциала в системах с мембранами МК-40<sub>пр</sub> и МК-40 в 0.001 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 300 об/мин [358]. Маркеры соответствуют экспериментальным данным; линии – линии тренда

Из Рисунка 6.19 видно, что в системе с МК-40<sub>пр</sub> основной причиной роста тока в сверхпредельном состоянии является перенос ионов соли. Вклад КДВ в суммарную плотность тока в этой системе незначительный (менее 7%) и заметно меньше, чем в случае системы с исходной мембраной МК-40 (около

25%). Таким образом, профилирование поверхности исследуемой КОМ позволило подавить каталитическую диссоциацию воды в системе. По-видимому, механизмом подавления КДВ является электроконвекция. Благодаря тому, что поверхность выступов является наклонной по отношению к плоскости мембраны, у этой поверхности появляется тангенциальная составляющая напряженности электрического поля [10]. Такая составляющая вызывает скольжение области пространственного заряда обедненного раствора вдоль поверхности (электроосмос), что значительно облегчает развитие электроконвекции.

Для более детального изучения влияния геометрической неоднородности поверхности профилированных мембран на процесс переноса ионов, было проведено математическое моделирование этого процесса. Результаты моделирования были получены совместно с сотрудником кафедры физической химии ФГБОУ ВО «КубГУ» А.Д. Горобченко. Расчеты выполнялись с использованием так называемой «базовой модели» [40], которая в работе [128] была адаптирована для мембран с геометрически неоднородной поверхностью. Последнее позволяет качественно охарактеризовать структуру вихревого движения жидкости у такой поверхности, а также оценить ее вклад в сверхпредельный массоперенос. Модель основана на двумерных уравнениях Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса и учитывает ЭК перенос ионов и объема жидкости. В рамках модели предполагается, что мембрана является идеально селективной (число переноса коионов равно 0); диссоциации воды в системе не учитывается.

Рассматривалась область раствора между КОМ и серединой проточного канала обессоливания длиной  $L = 6$  мм и шириной  $h = 1.5$  мм (Рисунок 6.20). Моделируемая КОМ имеет волнистую форму профиля поверхности с высотой выступов 0.33 мм и расстоянием между ними 1.5 мм (Рисунок 6.20б), что приблизительно соответствует параметрам поверхности экспериментально исследованного профилированного образца МК-40<sub>пр</sub> (Рисунок 6.14а,  $T_{\text{пресс}} = 80$  °С). Расчеты проводились для раствора сильного бинарного

электролита NaCl с концентрацией на входе в канал  $c_0 = 0.01$  моль/м<sup>3</sup>. Средняя скорость течения жидкости в канале обессоливания  $v_0 = 0.5$  мм/с. Такие низкие значения  $c_0$  и  $v_0$  были взяты для уменьшения времени численного расчета [125]. Чтобы более наглядно представить влияние профилированной поверхности ИОМ на сверхпределный массоперенос, для сравнения были проведены аналогичные расчеты с геометрически однородной (гладкой) поверхностью мембраны (Рисунок 20а).

Численное решение данной задачи получено методом конечных элементов с использованием коммерчески доступного программного обеспечения COMSOL Multiphysics 5.6.

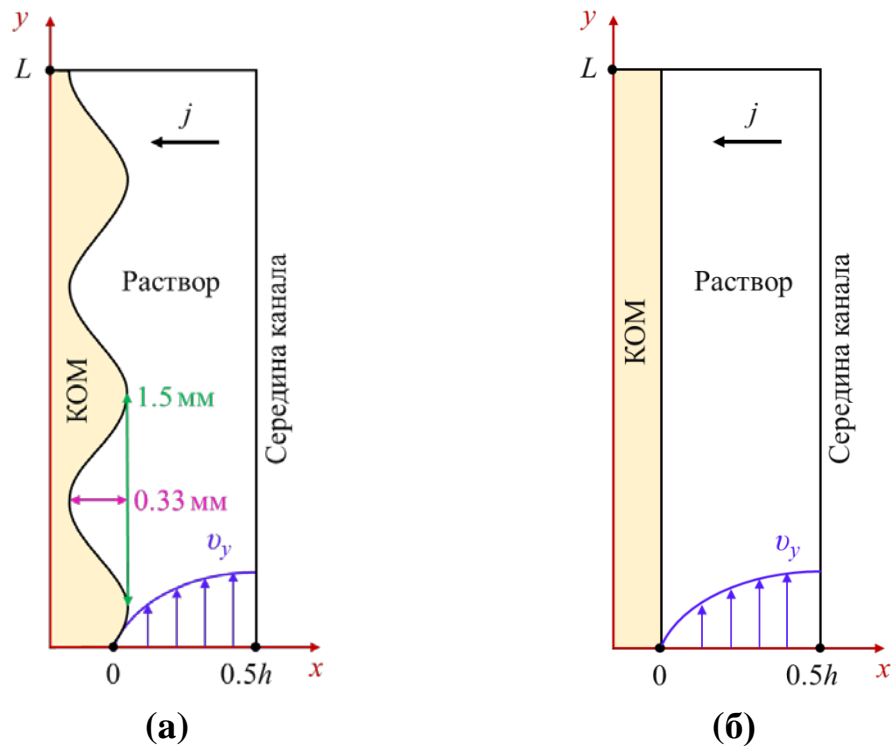


Рисунок 6.20. Схематическое изображение моделируемой системы с гладкой (а) и волнистой (б) поверхностью мембраны

На Рисунке 6.21 представлены смоделированные ВАХ исследуемой системы. Поскольку предполагается, что мембрана идеально селективная, а диссоциация воды не учитывается, то рост тока в системе обеспечивается только переносом ионов  $\text{Na}^+$  через КОМ. Сравнение полученных

теоретических ВАХ (Рисунок 6.21) с экспериментальными парциальными ВАХ по ионам  $\text{Na}^+$  (красные кривые на Рисунке 6.19) показывает качественное согласие результатов моделирования и эксперимента.

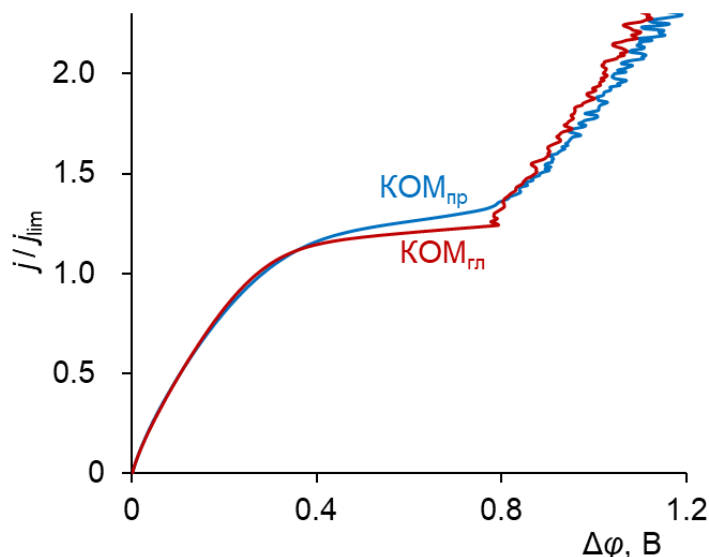


Рисунок 6.21. Теоретические ВАХ систем с профилированной (синяя кривая «КОМ<sub>пр</sub>») и гладкой (красная кривая «КОМ<sub>гл</sub>») катионообменными мембранами.  $j_{\text{lim}}$  – предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека (1.30)

Чтобы подробнее охарактеризовать вид полученных вольтамперных кривых, был проведен анализ концентрационных профилей, рассчитанных при различных значениях скачка потенциала / плотностях тока (Рисунок 6.22). Из Рисунка 6.21 видно, при  $\Delta\varphi < 0.11$  В ВАХ моделируемых систем совпадают, а концентрационная поляризация в этих системах только начинает развиваться (Рисунок 6.22а,б). На интервале  $0.11$  В  $< \Delta\varphi < 0.35$  В плотность тока в случае с профилированной мембраной становится немного ниже, что указывает на более высокое сопротивление по сравнению со случаем с гладкой поверхностью мембраны. Сравнение теоретических концентрационных профилей при  $\Delta\varphi = 0.25$  В (Рисунок 6.22в,г) показывает, в системе с профилированной мембраной между выступами профиля образуются области, где толщина ДПС существенно больше, чем около других участков поверхности. Это обусловлено тем, что в таких областях скорость

конвективного течения раствора, «размывающего» ДПС, значительно ниже, чем у поверхности выступов. В случае мембраны с гладкой поверхностью области со ослабленным конвективным течением отсутствуют и средняя толщина обедненного ДПС немного ниже, чем в случае профилированной мембраной.

В области сверхпредельных токовых режимов ( $\Delta\varphi > 0.35$  В) плотность тока в системе с профилированной мембраной становится заметно выше, чем в случае с гладкой мембраной (Рисунок 6.21). Увеличение полезного переноса ионов соли в данном диапазоне плотностей тока обеспечивается ЭК, которая развивается более интенсивно у геометрически неоднородной поверхности (см. Раздел 1.4.3). Полученные теоретические концентрационные профили подтверждают этот эффект. На Рисунке 6.22д-е видно, что в сверхпредельных токовых режимах размеры ЭК вихрей у поверхности профилированной мембраны заметно больше. Как было сказано выше, сравнительно низкая скорость вынужденного конвективного течения между выступами профилированной поверхности приводит к более быстрому снижению концентрации ионов. Как следствие, в этой зоне быстрее формируется ОПЗ, на которую действует тангенциальная составляющая электрического поля. В результате образуются крупные стационарные ЭК вихри, локализующиеся на поверхности выступа вблизи «дна» впадины, образуя периодическую структуру (Рисунок 6.22е). Данные вихри обеспечивают доставку свежего (не обессоленного) раствора из объема потока к поверхности мембраны, отводя от нее более разбавленный (обессоленный) раствор. В случае с гладкой мембраной конвективное течение препятствует формированию ЭК вихрей (Рисунок 6.22д) и требуются более высокие значения скачка потенциала для их образования (Рисунок 6.22ж).

Более высокие плотности тока (скачки потенциала) приводят к формированию крупных вихревых кластеров – сложные системы парных вихрей, вращающихся в противоположных направлениях (Рисунок 6.22ж,з). В системе с гладкой мембраной эти кластеры постоянно движутся вдоль

поверхности под действием вынужденной конвекции (Рисунок 6.22ж). В случае профилированной мембраны конвективное течение перемещает лишь небольшие одиночные вихри. Крупные вихревые кластеры остаются неподвижными, что позволяет им увеличиваться до размеров, сопоставимых с высотой профиля поверхности (Рисунок 6.22з).

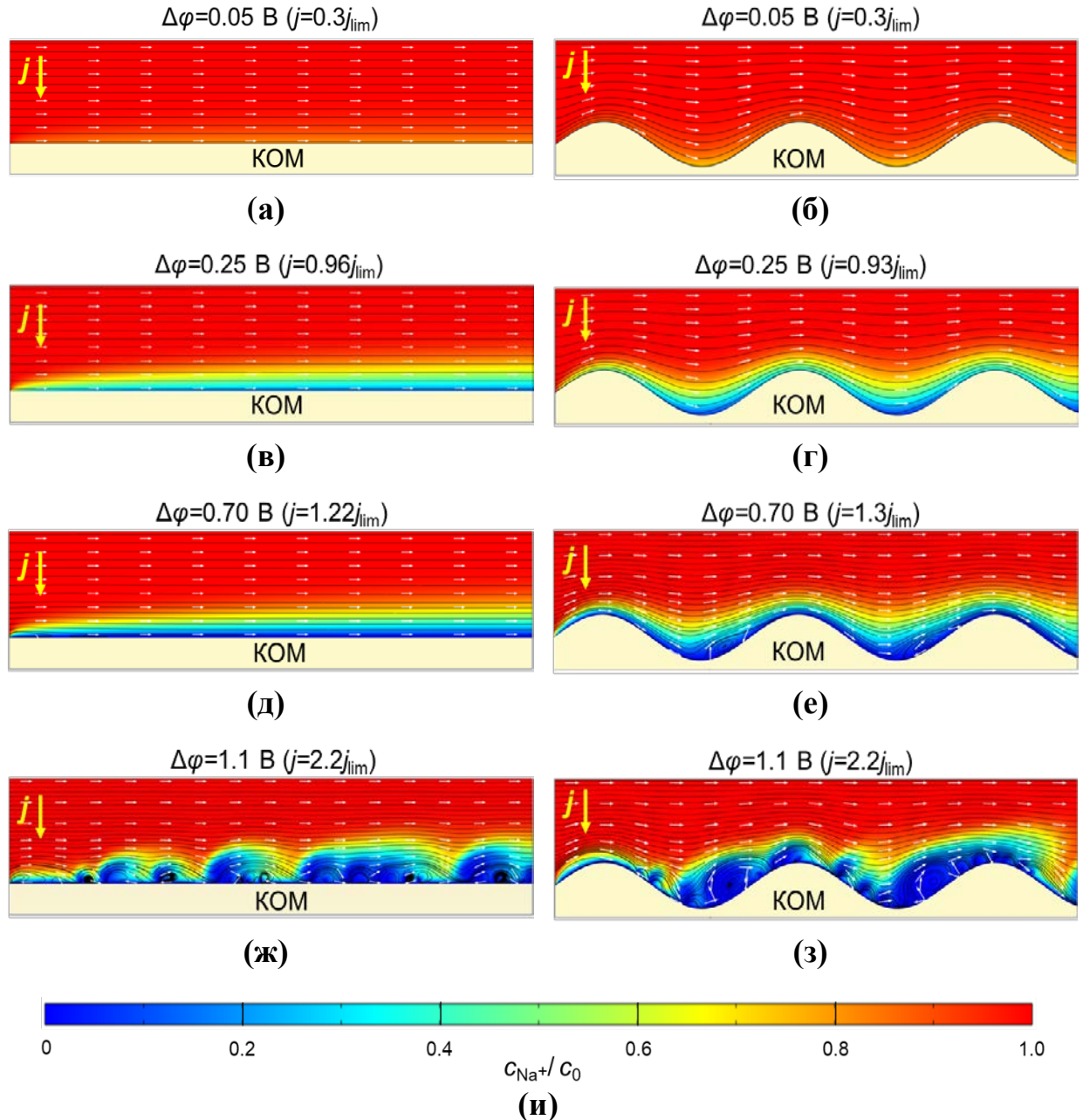


Рисунок 6.22. Концентрационные профили ионов  $\text{Na}^+$  в системе с гладкой (а, в, д, ж) и профилированной КОМ (б, г, е, з) при различных значениях скачка потенциала (указаны на рисунках). Черные линии – линии тока жидкости, направление которого показано белыми стрелками. Большая желтая стрелка показывает направление тока в системе. Значения локальной безразмерной концентрации показаны цветом в соответствии с цветовой шкалой (и)



## Заключение к главе 6

В данной главе представлены результаты по модифицированию ИОМ с целью снижения КП и интенсификации массопереноса в процессах электродиализного обессоливания.

Впервые предложен подход к повышению скорости массопереноса путем такой модификации ИОМ, которая приводит к снижению КДВ. Получены и исследованы модификации анионообменных мембран МА-40 и МА-41 бифункциональным полиэлектролитным комплексом (сополимер акрилонитрила и диметилдиаллиламмонийхлорида). Этот модификатор замещает слабоосновные вторичные и третичные фиксированные аминогруппы, обладающие высокой каталитической активностью, на сильноосновные четвертичные аммониевые основания, которые не являются катализаторами реакций переноса протона, ускоряющих диссоциацию воды. В результате происходит подавление КДВ и рост скорости массопереноса в системах с модифицированными мембранами МА-40М и МА-41-М.

Показано, что рост массопереноса через модифицированные мембраны достигается благодаря явлению ЭК. Наличие интенсивной ЭК у поверхности МА-40М и МА-41-М подтверждается измерениями толщины слоя конвективной неустойчивости у поверхности исходной и модифицированных мембран, проведенными в совместном исследовании с В.И. Васильевой.

Проведено исследование химической стабильности модифицированных мембран. Установлено, что химическая стабильность мембраны МА-41П-М, демонстрирующей низкую скорость КДВ, выше, чем у коммерческой гомогенной мембраны АМХ, что объясняется наличием бидентатных связей допированных четвертичных аминогрупп мембраны МА-41П-М с матрицей сополимера.

Хотя в большинстве случаев КДВ является паразитным процессом, поскольку приводит к появлению дополнительных носителей тока ( $H^+$  и  $OH^-$ ), существуют области применения электродиализа, в которых наряду с удалением определенных ионов, требуется еще и

подкисление/подщелачивание перерабатываемого раствора. Для решения такого рода задач были получены и впервые исследованы методом ВМД композиционные асимметричные биполярные мембраны (АБПМ) на основе подложки гетерогенной АОМ Ralex АМН и катионообменного слоя МФ-4СК разной толщины 10 и 30 мкм. Основным преимуществом такой мембраны является возможность контроля соотношения между ее транспортными свойствами и способностью к диссоциации воды.

Важным направлением модификации ИОМ является получение профилированных мембран путем физического воздействия на мембрану (высокие значения давления и температуры). В данной работе были получены и исследованы ИОМ, на поверхности которых сформированы выпуклости в виде конусов высотой около 0.35 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 1 мм. Результаты экспериментальных работ и моделирования показывают, что профилирование поверхности ИОМ приводит к увеличению полезного переноса ионов соли в сверхпредельных токовых режимах более чем в два раза. Причиной роста массопереноса является интенсивное развитие ЭК в растворе, прилегающем к наклонной поверхности выпуклостей на поверхности профилированной мембраны. Рост ЭК вызывает также подавление каталитической диссоциации воды в системе с профилированными мембранами.

## 7 Управление конкурентным переносом

### 7.1 Зависимость селективной проницаемости бислойной ИОМ от плотности тока

Разделение противоионов различного сорта представляет собой важную практическую задачу (см. Раздел 1.5.3). Управление конкурентным переносом предполагает создание специальных условий в системе, обеспечивающих преимущественный перенос конкретных видов ионов, которые необходимо выделить из разделяемой смеси. На практике большой интерес представляет выделение однозарядных ионов из смеси с многозарядными. Например, извлечение лития из промышленных растворов [360]; удаление NaCl и KCl из молочной сыворотки [104]; удаление ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  при обработке подземных вод для орошения [171] и др. Решить такие практические задачи можно путем проведения электродиализа с использованием специальных ИОМ, обладающих высокой селективной проницаемостью по отношению к однозарядным ионам. Принципиальная схема процесса разделения представлена на Рисунке 7.1.

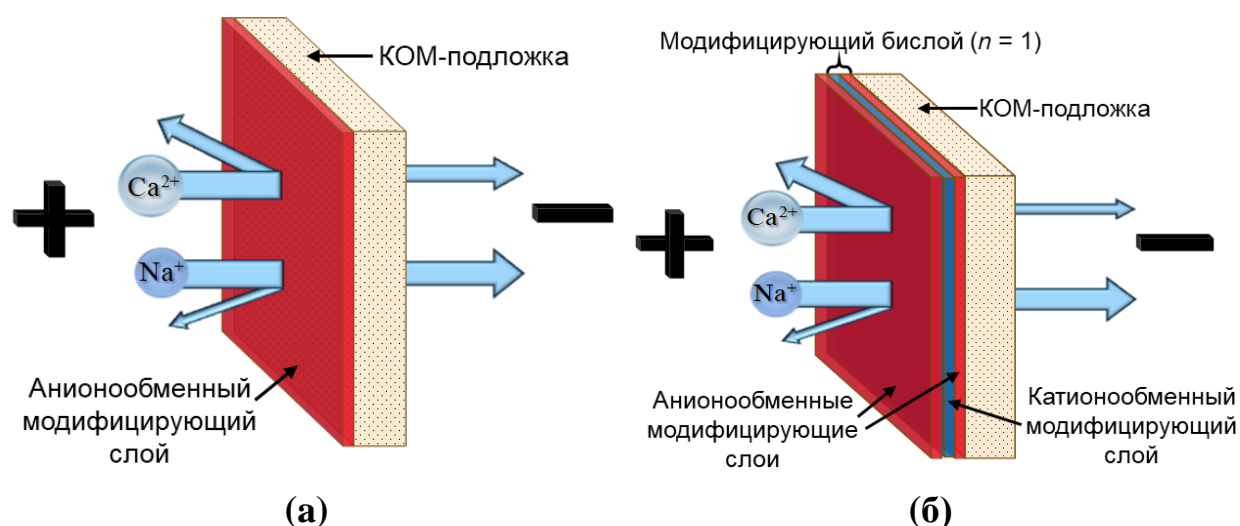


Рисунок 7.1. Схема переноса ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  через бислойную (а) и многослойную (б) КОМ. Толщина синих стрелок схематически показывает величину потока соответствующих ионов.

В качестве примера показана КОМ, выполняющая роль мембраны подложки, не пропускающей через композитную мембрану анионы. Двухзарядные катионы в значительной степени задерживаются тонким анионообменным слоем, который сравнительно легко преодолим для однозарядных катионов.

Количественно свойство мембраны селективно пропускать через себя ионы определенного сорта описывается коэффициентом специфической селективной проницаемости,  $P_{1/2}$ , смысл которого был подробно раскрыт в Разделе 1.5.3 (см. Уравнение 1.61).

$$P_{1/2} = \frac{J_1 c_2^0}{J_2 c_1^0} = \frac{j_1 C_2^0}{j_2 C_1^0} = \frac{T_1 C_2^0}{T_2 C_1^0}, \quad (1.61)$$

где  $c_i^0$  и  $C_i^0 = |z_i| c_i^0$  – соответственно молярная и эквивалентная концентрации иона  $i$  в объеме раствора; индексами 1 и 2 обозначены однозарядный и двухзарядный ионы соответственно.

В Разделе 1.5.3 были описаны методы модификации поверхности ИОМ, позволяющие повысить их селективную проницаемость в отношении однозарядных ионов. Однако для того, чтобы эффективно контролировать перенос однозарядных ионов через модифицированные ИОМ, недостаточно просто знать механизмы действия той или иной модификации. Большой интерес представляет то, как зависит коэффициент специфической селективной проницаемости мембранной системы от плотности электрического тока. До недавнего времени считалось, что какую бы модификацию мембраны ни проводили, данная зависимость будет монотонной (как в случае монополярных мембран [1]) и рост тока всегда приводит к потере  $P_{1/2}$ . Однако недавно С. Jiang и соавторы [262], а также Д.В. Голубенко и А.Б. Ярославцев [182] экспериментально показали, что для бислойной мембраны (модифицированной тонким противоположно заряженным слоем) зависимость  $P_{1/2}$  (Уравнение 1.61) от плотности тока  $j$  проходит через точку максимума. Такой же результат следует из экспериментальных данных, представленных в работе Z. Cui и соавторов

[361]. Д.В. Голубенко и А.Б. Ярославцев [182] впервые предложили математическую модель, которая описывает экстремальный ход кривой зависимости  $P_{1/2}(j)$ .

Для более глубокого анализа такой закономерности зависимости  $P_{1/2}(j)$  в настоящей работе разработана (совместно с А.Д. Горобченко) математическая модель, отличающаяся от модели [182] тем, что в предлагаемой модели используются активности, а не концентрации [20, 362]. Модель основана на системе уравнений Нернста-Планка и Пуассона, селективная сорбция отдельных сортов ионов мембраной учитывается через константу ионообменного равновесия (константу Никольского) [1, 45]. Граничные условия предусматривают непрерывность активностей и электрического потенциала при переходе через границы мембрана-раствор. Генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на биполярной границе не учитывалась, в отличие от модели [182], в которой такой учет был сделан. Более подробное описание математической постановки задачи представлено в работе [20].

Типичный вид теоретической зависимости  $P_{1/2}(j)$  представлен на Рисунке 7.2. Анализ модели позволяет предложить следующую интерпретацию максимума на зависимости  $P_{1/2}(j)$ . При малых токах, когда концентрационная поляризация еще не оказывает заметного влияния на перенос ионов, лимитирующей стадией является перенос через мембрану-подложку, селективную к двухзарядным противоионам,  $P_{1/2} < 1$  (Рисунок 7.2). С ростом тока концентрация соли в примембранном обедненном растворе убывает, что вызывает резкое снижение концентрации двухзарядных анионов в модифицирующем катионообменном слое (эффект Доннана), контактирующим с обедненным раствором. Это создает высокий барьер для переноса этих анионов через слой и двухслойную мембрану в целом. Такой барьер не препятствует росту потока однозарядных ионов, тогда как поток двухзарядных в данном интервале токов (полоса зеленого цвета на Рисунок 7.2) близок к нулю, вследствие чего  $P_{1/2}$  быстро возрастает.

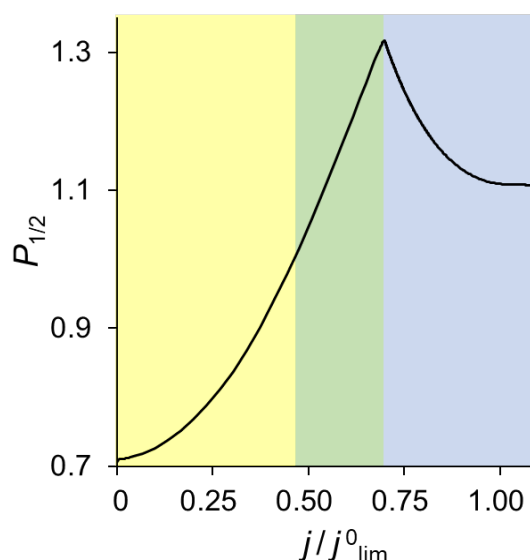


Рисунок 7.2. Теоретическая зависимость  $P_{1/2}$  от плотности тока  $j$  для двуслойной ИОМ с анионообменной подложкой и тонким катионообменным слоем. Цвет заштрихованных областей показывает диапазон электрического тока, в котором один из слоев контролирует перенос конкурирующих катионов: желтый – мембрана-подложка; зеленый – модифицирующий слой; синий – обедненный диффузионный слой. Расчет сделан при следующих параметрах: толщина и концентрация фиксированных групп для подложки равны 180 мкм и 1.86 моль/л, соответственно; для модифицирующего слоя – 20 нм и 0.5 моль/л, соответственно [20, 362]

Однако вместе с ростом переноса однозарядных ионов растет концентрационная поляризация обедненного раствора, и когда концентрация однозарядных ионов у поверхности мембраны приближается к нулю, их поток и величина  $P_{1/2}$  достигают максимума. При дальнейшем увеличении скачка потенциала (полоса голубого цвета на Рисунке 7.2) происходит рост потока двухзарядных ионов и кинетический контроль переходит к диффузионному слою, а  $P_{1/2}$  снижается. При достижении предельной плотности тока селективность переноса полностью перестает зависеть от свойств мембраны и определяется только коэффициентами диффузии конкурирующих ионов в обессоливаемом растворе; парциальный ток ионов  $i$  может быть рассчитан по формуле:

$$j_{\text{lim}}^0 = \frac{F}{\delta} \sum z_i c_i^0 D_i \left( 1 - \frac{z_i}{z_A} \right), \quad i = 1, 2 \quad (7.1)$$

Уравнение (7.1) является частным случаем Уравнения (1.22), когда переносом коионов можно пренебречь ( $J_{A \text{ lim}} = 0$ ).

Переход от одного слоя, контролирующего кинетику разделения ионов, к другому обусловлен изменением дифференциального сопротивления слоев,  $R_{dif}$ : чем выше величина  $R_{dif}$  данного слоя, тем больше его вклад в формирование парциальных потоков конкурирующих ионов. Рисунок 7.3 показывает значения  $R_{dif}$  обедненного диффузионного слоя, модифицирующего анионообменного слоя и катионообменной мембраны-подложки, рассчитанные при разных значениях отношения  $j/j_{\text{lim}}$ . Как видно из этого рисунка, при малых значениях  $j/j_{\text{lim}}$  наибольшее сопротивление имеет мембрана-подложка; при  $j/j_{\text{lim}} = 0.7$  (точка максимума на Рисунке 7.2) наибольшее сопротивление имеет модифицирующий слой, который контролирует перенос ионов при этом токе; при  $j/j_{\text{lim}} = 1.05$  (плотность тока немного больше  $j_{\text{lim}}$ , найденного при использовании Уравнения (7.1)), обедненный диффузионный слой является наиболее трудно преодолимым для катионов.

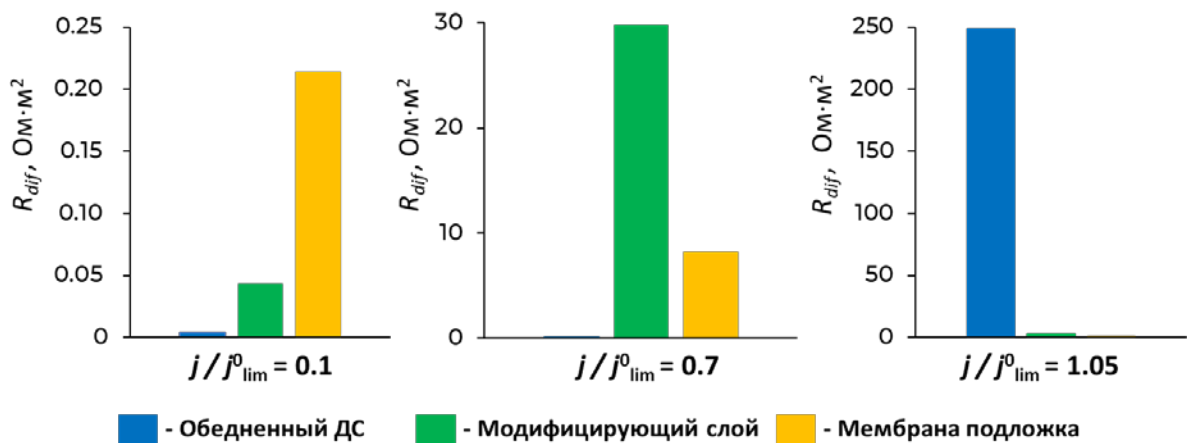


Рисунок 7.3. Дифференциальное сопротивление ( $R_{dif}$ ) разных слоев мембранной системы. Расчет сделан при тех же параметрах, что и кривая на Рисунке 7.2

В работе экспериментально исследованы двуслойные мембраны, основой которых служила АОМ МА-41, а в качестве модифицирующего слоя использовался катионообменный слой МФ-4СК толщиной  $d$ . Исходная мембрана МА-41 при малых токах является селективно проницаемой для двухзарядных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , тогда как модифицированная мембрана селективно проницаема для  $\text{NO}_3^-$  (Рисунок 7.4б). При приближении тока к своему предельному значению коэффициент селективной проницаемости  $P_{1/2}$  монотонно стремится к значению, близкому к единице, что означает потерю селективности. Такой вид зависимости  $P_{1/2}$  от тока наблюдался многими авторами.

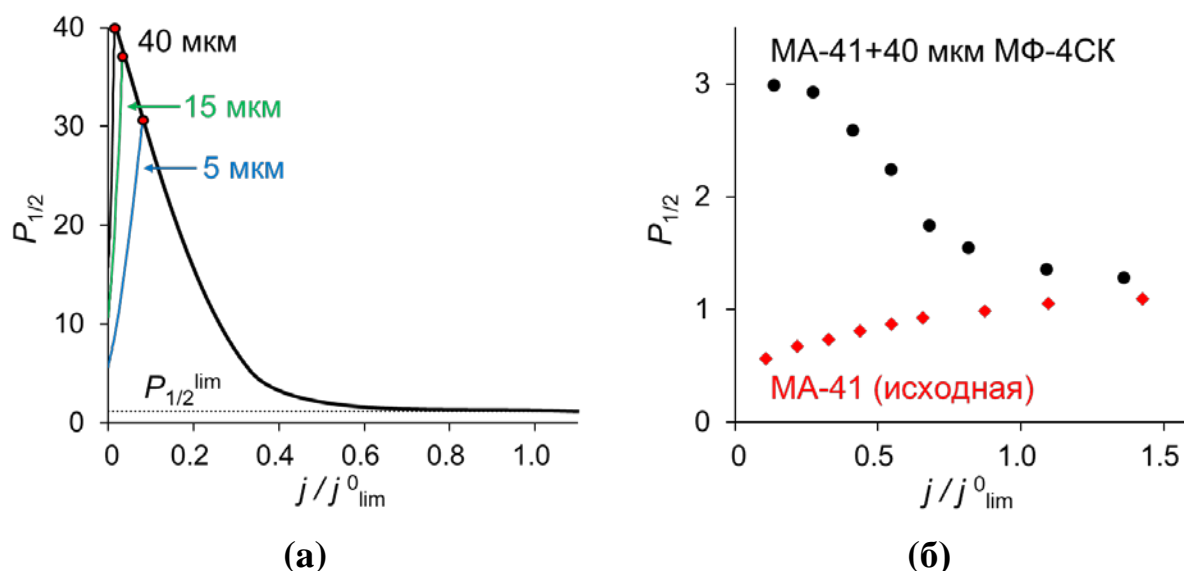


Рисунок 7.4. Теоретические (а) и экспериментальные (б) зависимости  $P_{1/2}(j)$  в случае ИОМ, модифицированных одним противоположно заряженным слоем толщиной 40 мкм. Красные точки на рисунке (а) соответствуют точкам максимума селективной проницаемости,  $P_{1/2}^{max}$ ; черная пунктирная линия показывает предельное значение селективной проницаемости  $P_{1/2}^{lim}$ , рассчитанное по Уравнению (1.63). Экспериментальные данные опубликованы в статье [363]

Сравнение Рисунков 7.4а и 7.4б показывает качественное согласие экспериментальной и расчетной зависимости  $P_{1/2}(j)$  для двуслойной мембраны при токах  $j > 0.1j_{lim}$ . В обоих случаях величина  $P_{1/2}$  с ростом  $j$  монотонно



стремится к значению  $P_{1/2}^{\text{lim}}$ , близкому к 1, что согласуется с Уравнением (1.63). Тем не менее можно заметить, что теоретическая зависимость  $P_{1/2}(j)$  проходит через максимум, а экспериментальная нет. Возможно, в эксперименте максимум не проявился потому, что он очень близко расположен к началу координат  $j = 0$ . В этой области токов ошибка измерения парциальных токов резко возрастает, процесс измерения весьма трудоемкий.

Результаты математического моделирования показывают, что если на КОМ нанести один противоположно заряженный слой, то чем больше толщина модифицирующего слоя,  $d_{ML}$ , тем ближе максимум на кривой  $P_{1/2}(j)$ ,  $P_{1/2}^{\text{max}}$ , расположен к началу координат (Рисунок 7.4а). При толщине  $d_{ML} = 40$  мкм точка максимума находится на расстоянии  $0.02j/j^0_{\text{lim}}$  от начала координат. Вместе с тем, максимальное значение, которое может достигнуть параметр  $P_{1/2}$  для бислойной мембраны, растет с увеличением  $d_{ML}$ .

Как было показано в Разделе 6.2, рост тока через бислойную мембрану АБПМ с противоположно заряженными слоями КОМ и АОМ приводит к интенсивной диссоциации воды. Данного процесса следует избегать при ЭД разделении, поскольку интенсивная генерация ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в мембранной системе приводит к снижению выхода по току [65] и образованию осадков соединений катионов жесткости [140, 251].

Уменьшение толщины модифицирующего слоя позволяет повысить плотность тока, соответствующую точке  $P_{1/2}^{\text{max}}$ , однако само значение  $P_{1/2}^{\text{max}}$  уменьшается (Рисунок 7.5), что согласуется с принципом компромисса между селективностью и проницаемостью мембран [167, 188].

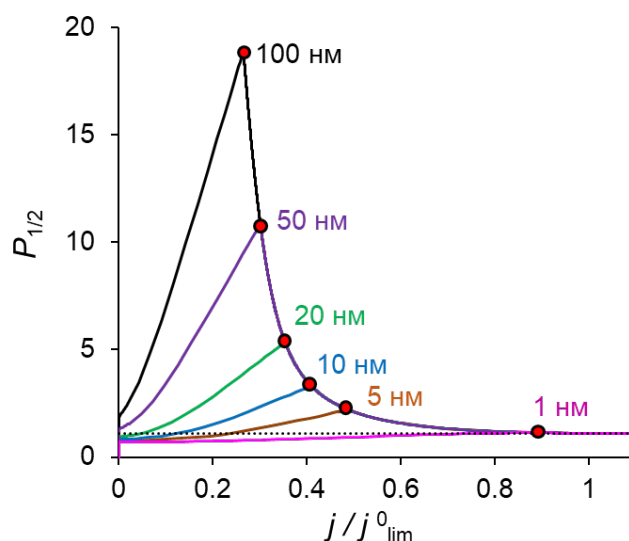


Рисунок 7.5. Теоретические зависимости  $P_{1/2}(j)$  в случае КОМ, модифицированных одним тонким анионообменным слоем (толщина слоя указана на графиках). Красные точки на рисунке соответствуют точкам максимума селективной проницаемости,  $P_{1/2}^{max}$ ; черная пунктирная линия показывает предельное значение селективной проницаемости  $P_{1/2}^{lim}$ , рассчитанное по Уравнению (1.63). Расчет сделан при толщине подложки 180 мкм; концентрация фиксированных групп в подложке и модифицирующем слое 1.86 моль/л и 3 моль/л соответственно

Расчеты показывают, что оптимальное соотношение плотности тока и специфической селективной проницаемости в мембранной системе наблюдается в случае, когда толщина противоположно заряженного слоя составляет 5–50 нм. При таких толщинах значения  $P_{1/2}^{max}$  достигаются при плотностях тока от 0.3 до 0.5 предельного тока (Рисунок 7.5). Нанесение слоя очень малой толщины (менее 5 нм) не оказывает существенного влияния на специфическую селективную проницаемость мембраны и зависимость  $P_{1/2}(j)$  близка к монотонной (Рисунок 7.6). Фактически роль такого слоя сводится к тому, что он нейтрализует или даже изменяет на противоположный по знаку заряд фиксированных групп в тонком поверхностном слое мембраны-подложки. Так В.Д. Титорова и соавт. [157] экспериментально показали, что очень тонкий слой ионов  $Ca^{2+}$ , адсорбированных поверхностью гомогенной

КОМ СМХ, способен изменить ее дзета-потенциал ее поверхности с отрицательного на положительный, увеличив при этом его абсолютное значение.

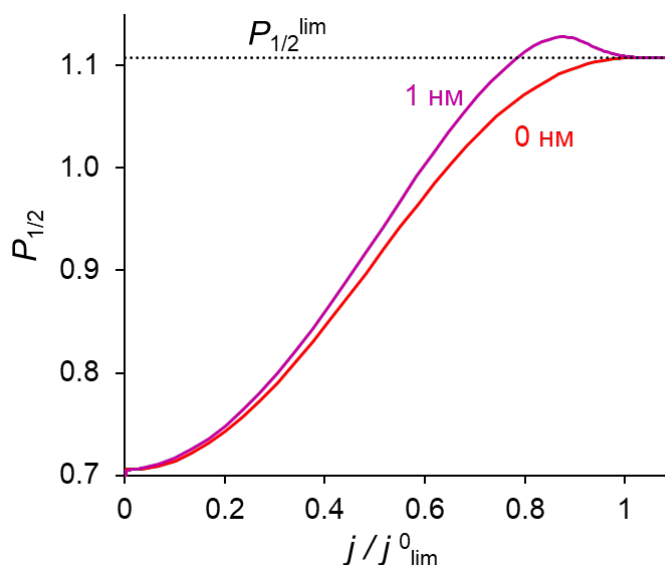


Рисунок 7.6. Теоретические зависимости  $P_{1/2}(j)$  в случае исходной КОМ (кривая 0 нм) и КОМ, модифицированной очень тонким (1 нм) анионообменным слоем. Черная пунктирная линия показывает предельное значение селективной проницаемости  $P_{1/2}^{lim}$ , рассчитанное по Уравнению (1.63)

## 7.2 Зависимость селективной проницаемости многослойной ИОМ от числа модифицирующих бислоев

Добиться более высокой селективной проницаемости мембраны по отношению к однозарядным ионам позволяет модификация методом LbL – нанесение чередующихся анионообменных и катионообменных поверхностных слоев (см. Раздел 1.5.3). J. White и соавт. [364] показали, что нанесение нескольких чередующихся слоев поли-4-стиролсульфоната/протонированного полиаллиламина на поверхность коммерческой катионообменной мембраны Nafion 115 позволяет достичь селективности электродиализного разделения ионов  $K^+/Mg^{2+} > 1000$ . Такие модифицированные мембраны способны разделять эквимольные смеси  $K^+$  и

$Mg^{2+}$  или  $Li^+$  и  $Mg^{2+}$  с получением 99.5 % содержания однозарядных ионов [187]. Однако создание мембран с чрезвычайно высокой специфической селективной проницаемостью не всегда является целесообразным с практической точки зрения. Дело в том, что обычно с ростом селективности мембраны увеличивается ее сопротивление переносу всех противоионов. Данная корреляция носит название компромисса (trade off) между селективностью и проницаемостью мембран [167, 188]. Для практических целей необходимо, чтобы модифицированные мембраны обладали не только достаточно высокой селективностью по отношению к однозарядным ионам, но и имели сравнительно невысокое сопротивление. Для этого необходимо знать, какая толщина модифицирующего слоя и какое число этих слоев обеспечат выполнение вышеназванных условий. Важное значение имеет также подложка – ИОМ, обеспечивающая преимущественный перенос ионов одного знака заряда.

Для проведения анализа поведения мембранной системы при разделении одно- и двухзарядных катионов ( $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ ) бислойной/многослойной композитной ИОМ (Рисунок 7.1) использовалась описанная выше одномерная стационарная модель [20, 362]. Исследуемый раствор содержит два вида катионов ( $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ ) и один вид анионов ( $Cl^-$ ); эквивалентная концентрация каждого из сортов катионов равна 0.02 моль-экв/л.

Параметры моделируемой композитной мембраны представлены в Таблице 7.1. Параметры слоя-подложки ( $Q$  и  $d$ ) были взяты такими же, как у коммерческой гомогенной КОМ Neosepta CMX [234]. Значение концентрации фиксированных групп в анионообменном модифицирующем слое (имеющего противоположный заряд по отношению к слою-подложке),  $Q_{AEL}$ , выбрано равным 3 моль/л, как наибольшее значение, приемлемое в случае ионообменных мембран и смол [1, 45]. Толщина анионообменного (противоположно заряженного) слоя,  $d_{AEL}$ , и количество бислоев на поверхности ИОМ,  $n$ , варьировались с целью анализа поведения мембранной

системы. Концентрация фиксированных групп в катионообменном модифицирующем слое (имеющего одноименный заряд по отношению к слою-подложке),  $Q_{CEL}$ , такая же, как у коммерческой мембраны Nafion 117 [303] или МФ-4СК [214]. Данный выбор обусловлен тем, что слои полиэлектролита Nafion или МФ-4СК легко формируются из одноименных растворов полиэлектролита и показывают удовлетворительные характеристики при их использовании в модифицировании поверхности мембран [365, 366]. J. Austing и соавт. [365] показали, что толщина пленок Nafion при модификации поверхности методом LbL может достигать нескольких десятков нанометров. В связи с этим в нашей модели толщина катионообменных слоев,  $d_{CEL}$ , принята равной 50 нм.

Таблица 7.1. Параметры многослойной композитной мембраны

Параметр	Значение	Описание
$Q$	1.86 моль/л мембраны	Концентрация фиксированных групп в КОМ-подложке
$Q_{AEL}$	3.0 моль/л	Концентрация фиксированных групп в анионообменном модифицирующем слое
$Q_{CEL}$	1.1 моль/л	Концентрация фиксированных групп в катионообменном модифицирующем слое
$d$	180 мкм	Толщина КОМ-подложки
$d_{AEL}$	*	Толщина анионообменного слоя
$d_{CEL}$	50 нм	Толщина катионообменного слоя
$n$	*	Число модифицирующих бислоев

\* варьируемые параметры

Поскольку из всех рассмотренных в предыдущем разделе случаев слои толщиной 5–50 нм обеспечивают наилучшее соотношение между специфической селективной проницаемостью и плотностью тока, то было решено провести теоретический анализ применимости таких слоев в

модификации методом LbL [362]. Для этого анионообменные модифицирующие слои чередовались с катионообменными, параметры которых представлены в Таблице 7.1. Схематическое изображение такой многослойной мембраны представлено на Рисунке 7.1б, а число модифицирующих бислоев,  $n$ , варьировалось от 0.5 до 5.5.

Результаты моделирования показывают, что увеличение числа бислоев приводит к росту значения  $P_{1/2}^{\max}$  (Рисунок 7.7а) и уменьшению плотности тока, соответствующей точке  $P_{1/2}^{\max}$  (Рисунок 7.7б). Выходит, что чем выше число бислоев и/или  $d_{AEL}$ , тем выше сопротивление мембранной системы. Однако это сопротивление в большей степени влияет на поток двухзарядных ионов (из-за эффекта доннановского исключения коионов) и в меньшей степени на поток однозарядных. В результате специфическая селективная проницаемость мембранной системы растет, но снижаются плотности потока обоих ионов через мембрану. Такая корреляция полностью соответствует принципу компромисса между проницаемостью и селективностью мембран [167, 188].

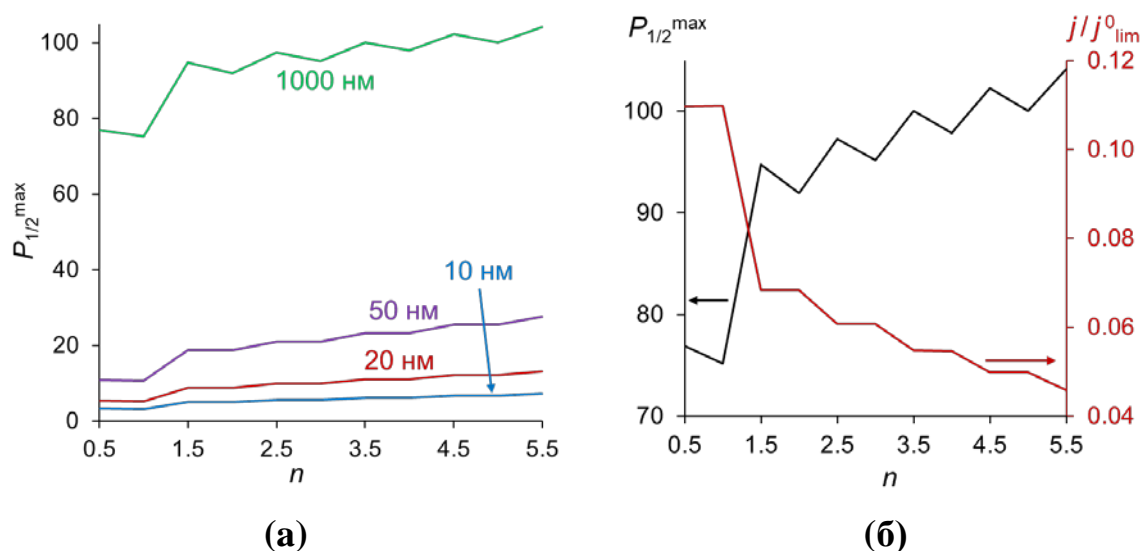


Рисунок 7.7. Теоретические зависимости максимального значения коэффициента специфической селективной проницаемости,  $P_{1/2}^{\max}$ , от числа модифицирующих бислоев,  $n$ , при различной толщине анионообменного модифицирующего слоя,  $d_{AEL}$  (а), а также зависимость  $P_{1/2}^{\max}$  и приведенной плотности тока, отвечающей точке максимума, от  $n$  при толщине анионообменного слоя 1000 нм (б) [362]

На Рисунке 7.7а видно, что когда слой, граничащий с раствором, является анионообменным (при  $n = 0.5, 1.5, \dots, 5.5$ ), специфическая селективная проницаемость модифицированной мембраны заметно увеличивается. Однако при переходе от нечетного количества слоев к четному (когда с раствором граничит катионообменный слой) специфическая селективная проницаемость немного уменьшается. Такие зависимости качественно согласуются с известными экспериментальными [184] и теоретическими [185] данными (Рисунок 7.8).

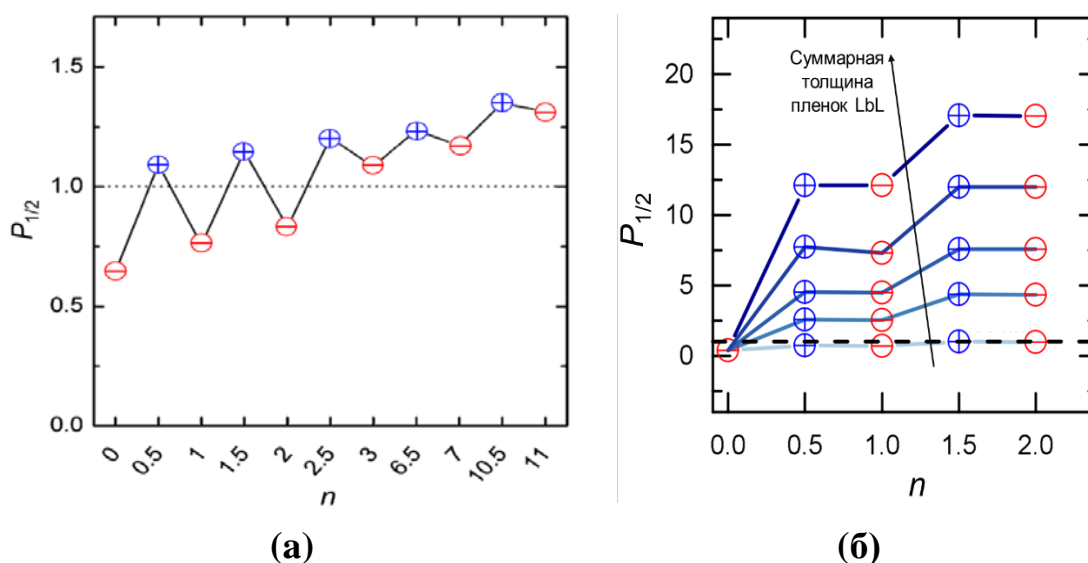


Рисунок 7.8. Экспериментальные [184] (а) и теоретические [185] (б) зависимости специфической селективной проницаемости КОМ от числа модифицирующих слоев (в красных и синих кружках на кривых показан знак заряда слоя, граничащего с обедненным ДПС).

## Заключение к главе 7

Экспериментально и теоретически изучен конкурентный перенос ионов через композитную мембрану, состоящую из сравнительно толстой ИОМ-подложки и по крайней мере одного тонкого модифицирующего слоя, заряд фиксированных ионов которого противоположен заряду подложки. Показано, что коэффициент специфической селективной проницаемости такой мембраны зависит от плотности тока, причем эта зависимость имеет максимум. Максимум достигается тогда, когда модифицирующий слой истощается в отношении конкурирующих ионов, которые являются для него коионами. Электрическое сопротивление слоя при этом значительно превышает сопротивление мембраны-

подложки и обедненного диффузионного слоя. Можно сказать, что имеет место высокая концентрационная поляризация данного слоя, что обуславливает его кинетический контроль переноса ионов в ЭМС. При более высокой плотности тока сопротивление обедненного диффузионного слоя становится наиболее высоким, его концентрационная поляризация и его роль в формировании потоков ионов становятся доминирующими. Поскольку диффузионный слой создает примерно равное сопротивление для транспорта обоих конкурирующих ионов, мембранная система теряет селективность.

Таким образом, представляет смысл ввести в рассмотрение понятие о концентрационной поляризации модифицирующего пограничного слоя мембраны. Если сравнивать между собой роль этого слоя и обедненного диффузионного слоя, то степень концентрационной поляризации этих слоев (выражаемая в их дифференциальном сопротивлении) определяет их вклад в формирование потоков ионов через композитную ИОМ: чем выше концентрационная поляризация слоя, тем значительнее его роль в формировании потоков ионов.

Таким образом, концентрационная поляризация в многослойной мембранной системе играет важную роль в формировании потоков ионов. Ее усиление в определенных слоях системы обуславливает переход кинетического контроля от одного слоя к другому; соответственно, при этом изменяется соотношение между потоками через мембрану ионов разного сорта.

Проведенное исследование показывает также, что разработка и применение многослойных композитных ИОМ является весьма перспективным направлением развития мембранных технологий. Мембраны такого рода могут иметь весьма высокую селективность и при этом обеспечивать высокую плотность потока предпочтительно проницаемого иона. Они могут успешно применяться для решения многих практически важных задач, как например извлечение лития из морской воды [367], соленых озер [368] или промышленных растворов [360]; денитрификация питьевой воды [369]; удаление NaCl и KCl из молочной сыворотки [104]; удаление ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  при обработке подземных вод для орошения [171] и в других процессах разделения [168].



## **8 Особенности концентрационной поляризации в процессах электродиализного концентрирования**

### **8.1 Проблема ЭД концентрирования, роль КП и риски осадкообразования**

Появление градиентов концентрации у межфазных границ мембрана-раствор при протекании тока приводит к обессоливанию раствора с одной стороны мембраны и концентрированию с другой. Последнее позволяет осуществлять процесс ЭД концентрирования. При этом основной задачей является достижение максимальной концентрации раствора электролита в камере концентрирования при его минимальном объеме [163]. Применение стандартных ЭД установок с проточными камерами концентрирования для решения такой задачи в общем случае приводит к утечке электрического тока через гидравлические коллекторы. Это крайне негативно влияет на эффективность процесса, приводя к снижению выхода по току и сильному нагреву (иногда даже прожиганию) мембран вблизи гидравлических коллекторов [163]. Устранить такой технический недостаток позволяют аппараты особой конструкции – электродиализаторы-концентраторы [163, 164], оснащенные непроточными камерами концентрирования, заполнение которых происходит за счет переноса воды и ионов соли через ИОМ (см. Раздел 1.5.2).

Помимо технических тонкостей, при ЭД концентрировании также следует учитывать особенности КП в растворах с высокой концентрацией электролита. Как правило, при традиционном ЭД не достигаются сильно высокие концентрации в КК, поэтому осмотический и электроосмотический перенос воды через мембраны пренебрежимо мал [370]. При ЭД концентрировании эти эффекты играют очень важную роль и, наряду с обратной диффузией и электромиграцией, определяют максимально достижимую концентрацию рассола в КК [164]. Осмос, электроосмос и

обратная диффузия ионов соли приводят к снижению концентрации раствора в КК. Следовательно, общей стратегией повышения эффективности процесса ЭД концентрирования является увеличение электромиграционного потока ионов соли при уменьшении потока воды (растворителя) через ИОМ [164]. Рассчитать эти потоки можно с помощью Уравнений (8.1) и (8.2) [1]:

$$J_s = -\hat{P}(c_{CC} - c_{DC}) + (1 - t_+^A - t_-^C) \frac{j}{F}, \quad (8.1)$$

$$J_w = \hat{\beta}_{os}(c_{CC} - c_{DC}) + (t_w^A + t_w^C) \frac{j}{F}, \quad (8.2)$$

где  $J_s$  и  $J_w$  – плотности потока ионов соли и воды соответственно;  $\hat{P} = P^A + P^C$  и  $\hat{\beta}_{os} = \beta_{os}^A + \beta_{os}^C$  – коэффициенты диффузионной и осмотической проницаемости мембранной пары соответственно (верхний индекс А – относится к АОМ, С – к КОМ);  $c_{CC}$  и  $c_{DC}$  – концентрации электролита в КК и КО соответственно;  $t_i^{A(C)}$  и  $t_w^{A(C)}$  – соответственно электромиграционные числа переноса ионов и числа переноса воды через соответствующие ИОМ. Первое слагаемое в правой части Уравнения (8.1) описывает диффузионный поток ионов соли, направленный из КК в КО (обратная диффузия), поэтому перед слагаемым стоит знак «–». Второе слагаемое Уравнения (8.1) описывает электромиграционный поток. Аналогичным образом, только без знака «–», описываются осмотический и электроосмотический потоки в Уравнении (8.2).

Важно понимать, что плотность тока в процессе ЭД концентрирования также ограничена явлением КП. Во-первых, при протекании тока концентрация соли у поверхности мембраны, обращенной в камеры концентрирования существенно выше, чем в объеме этой камеры. Высокие концентрации ионов соли, превышающие предел ее растворимости, могут стать причиной осадкообразования в КК. Это обстоятельство следует иметь в виду при оценке риска осадкообразования. Во-вторых, использование сверхпределных токовых режимов может привести к интенсивной диссоциации воды в КО. Этот эффект не только вызывает снижение выхода по

току [65], но и сдвиг рН во всей электромембранной системе, что сильно повышает риск осадкообразования [140, 251]. Основные ионы, образующие отложения на поверхности мембраны при ЭД обработке их растворов, включают магний, кальций, барий, бикарбонаты и сульфаты [30, 157].

## 8.2 ЭД концентрирование сокового пара аммиачной селитры

Одной из важных прикладных областей применения процесса ЭД концентрирования является переработка конденсата сокового пара, образующегося при переработке аммиачной селитры. Аммиачную селитру получают путем нейтрализации азотной кислоты аммиаком. Образовавшееся тепло реакции (145 кДж/моль) используют для последующего выпаривания полученного раствора нитрата аммония [371]. В результате получается раствор аммиачной селитры с концентрацией 83%. Далее этот раствор выпаривают, и содержание аммиачной селитры достигает 95–99.5% в зависимости от марки конечного продукта. На втором этапе выпаривания образуется вторичный (соковый) пар, содержащий примеси аммиачной селитры, аммиака или азотной кислоты. На каждую тонну полученного продукта образуется 650 кг вторичного пара [371]. В зависимости от состояния оборудования и технологических режимов концентрация аммиачной селитры в конденсате вторичного пара изменяется от 1 до 7 г/л [371]. Такой конденсат не может быть повторно использован в производстве без предварительной подготовки: очистки и концентрирования. Чтобы эти процессы были экономически эффективными, минерализация обессоленного конденсата должна быть около 0.01 г/л и менее, а минерализация концентрата более 200 г/л.

Отсутствие в конденсате солей жесткости и ионов тяжелых металлов, а также высокая подвижность ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  являются основой для успешной его переработки методом ЭД концентрирования [372]. Однако эффективность данного метода не определяется лишь свойствами рабочего

раствора. Огромную роль в этом отношении играют свойства применяемых ИОМ. Если говорить о коммерческих гетерогенных КОМ, то несмотря на большое число производителей, в основном эти мембраны представляют собой сильноокислотный сульфированный полистирол, сшитый дивинилбензолом (см. Таблицу 2.1). В случае гетерогенных АОМ разнообразие немного больше. Например, наиболее распространенными на российском рынке являются МА-40 и МА-41, ионогенные группы которых имеют разную химическую стойкость и способность к КДВ (см. Раздел 6.1). В связи с этим, в данной работе было решено исследовать массообменные характеристики экспериментального ЭД модуля с различными АОМ в растворе аммиачной селитры для оценки применимости этих АОМ в процессе ЭД концентрирования [373]. Мембранный пакет модуля состоял из чередующихся гетерогенных КОМ МК-40 и АОМ. Были использованы последовательно следующие АОМ: МА-40, МА-41, Ralex АМН и профилированных образцов МА-41<sub>пр</sub>.

Профилированные образцы МА-41<sub>пр</sub> изготавливались методом горячего прессования (см. Раздел 6.3) мембран МА-41 при следующих условиях:  $T_{\text{пресс}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пресс}} = 30 \text{ с}$ , давление 13 МПа. СЭМ изображения поверхности и поперечного сечения профилированной мембраны представлены на Рисунке 8.1.

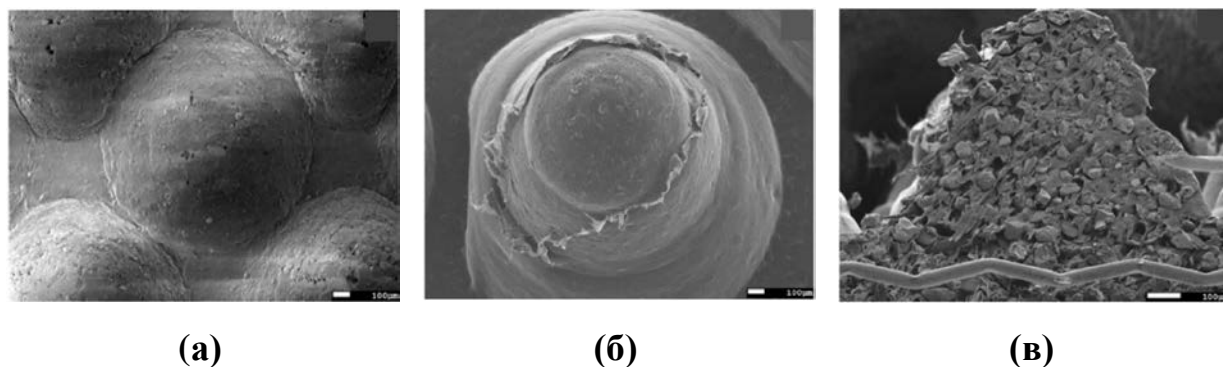


Рисунок 8.1. СЭМ изображения поверхности (а, б) и поперечного среза (в) профилированной мембраны МА-41<sub>пр</sub> [373]

Поскольку в данном исследовании во всех экспериментах использовались одни и те же КОМ (МК-40), то и все различия в поведении ЭД модуля обусловлены свойствами анионообменных мембран.

Определение обменной емкости и влагоемкости исследуемых АОМ проводилось по стандартным методикам [214]; электропроводность измерялась разностным методом с использованием пинцетной ячейки (см. Раздел 2.1.1) в диапазоне частот  $10^5$ –10 Гц. Результаты измерений представлены в Таблице 8.1.

Таблица 8.1. Основные характеристики исследуемых АОМ

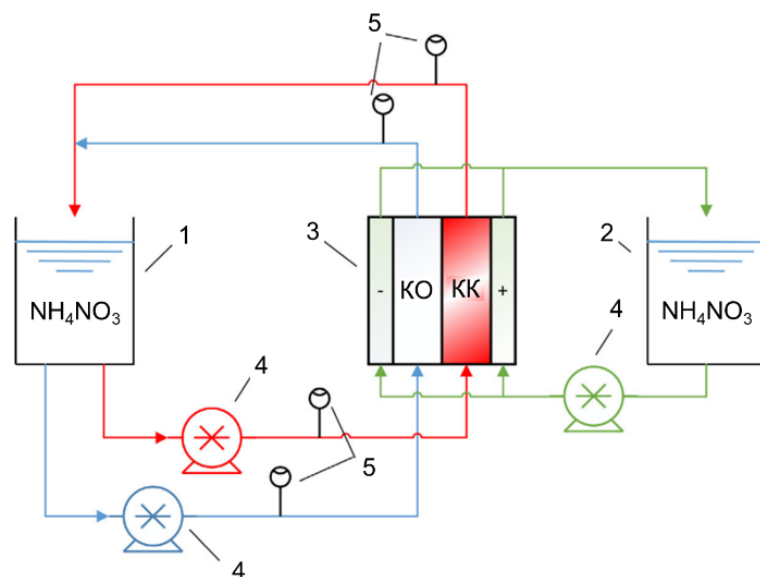
Характеристика мембраны	МА-40	МА-41	МА-41 <sub>пр</sub>	АМН
Обменная емкость, $Q$ , ммоль/г наб.	2.22	0.91	0.91	0.86
Влагоемкость, $W$ , %	34.6	38.0	45.0	45.2
Толщина, $d$ , мкм	480	520	780	550
Поверхностное сопротивление*, $R_s$ , Ом·см <sup>2</sup>	9.1	8.6	7.6	16.1
Потенциометрическое число переноса противоионов**, $t_1^e$ б	> 0.98	> 0.94	–	> 0.95

\* Данные измерены в 0.5 М растворе NaCl;

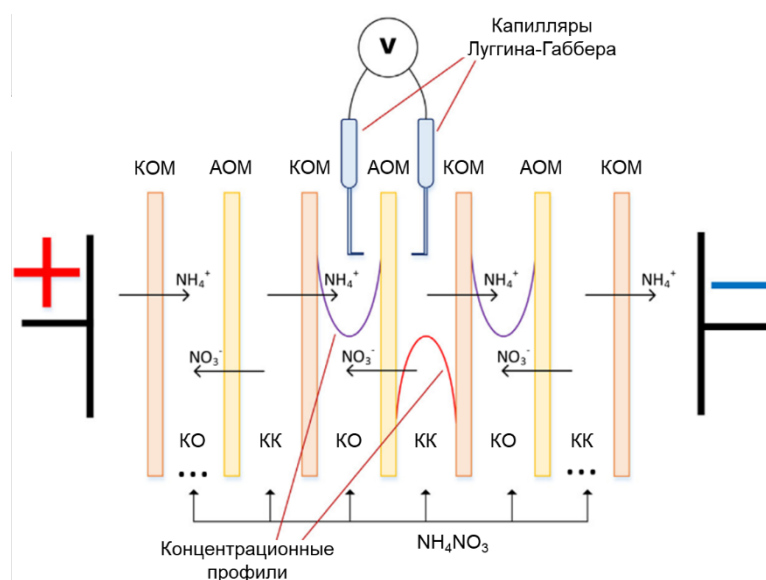
\*\* Информация из каталога производителя

Схема лабораторной установки, включающая экспериментальный ЭД модуль, представлена на Рисунке 8.2. В КО и КК модуля подавался раствор аммиачной селитры с исходной концентрацией 5 г/л. Для обеспечения постоянного состава питающего раствора выходные потоки дилуата и концентрата смешивались и возвращались в бак с исходным раствором. В электродных камерах отдельно прокачивался раствор аммиачной селитры того же состава. Объемные скорости течения раствора в КО и КК составляли 40 л/ч (линейная скорость 6.2 см/с); в электродных камерах – 20 л/ч (линейная скорость 6.9 см/с). Камеры ЭД модуля оснащались сетками-сепараторами для

турбулизации потока раствора и предотвращения изгиба мембран во внутрь каналов. Объемы емкостей с исходным раствором для КО/КК и электродных камер составляли 4 л и 1 л соответственно. Геометрические параметры и некоторые характеристики экспериментального ЭД модуля представлены в Таблице 8.2.



(а)



(б)

Рисунок 8.2. Схема лабораторной установки для исследования массообменных характеристик ИОМ (а): 1, 2 – емкости с исходным раствором для КО/КК и электродных камер соответственно; 3 – экспериментальный ЭД модуль (схема показана на рисунке б); 4 – насосы; 5 – измерительные приборы

Таблица 8.2. Геометрические параметры и характеристики экспериментального ЭД модуля

Число парных камер	5
Площадь одной мембраны, см <sup>2</sup>	100
Доля активной поверхности мембраны в камере	0.81
Материал сетки-сепаратора	ПЭ
Длина одного рабочего канала, см	20
Ширина одного рабочего канала, см	5
Межмембранное расстояние, см	0.09

Поток ионов соли через КОМ и АОМ в камеру концентрирования,  $J_s$ , выход по току,  $\eta$ , и удельная потребляемая мощность,  $W_{ED}$ , рассчитывались по Уравнениям (8.3), (8.4) и (8.5) соответственно:

$$J_s = \frac{\Delta C_{DC} \omega_V M_r}{n_{ED} S}, \quad (8.3)$$

$$\eta = \frac{J_s F}{j M_r}, \quad (8.4)$$

$$W_{ED} = \frac{j U_{pc}}{J_s M_r}, \quad (8.5)$$

где  $n_{ED}$  – число парных камер ЭД модуля;  $j$  – плотность тока;  $S$  – площадь мембраны;  $\Delta C_{DC}$  – разность концентраций на входе и на выходе камеры обессоливания;  $\omega_V$  – объемная скорость течения раствора;  $U_{pc}$  – скачок потенциала, в расчете на одну парную камеру;  $M_r$  – молярная масса соли.

Следует отметить, что величина  $J_s$  определяется различными вкладами диффузионного и электромиграционного потоков, описываемых Уравнением (8.1); величина  $J_w$  определяется вкладами осмотического и электроосмотического потоков, описываемых Уравнением (8.2).

Эксперименты показывают, что во всем диапазоне применяемых плотностей тока мембраны Ralex АМН и МА-41<sub>пр</sub> обладают лучшими массообменными характеристиками по сравнению с МА-40 и МА-41 (Рисунок 8.3).

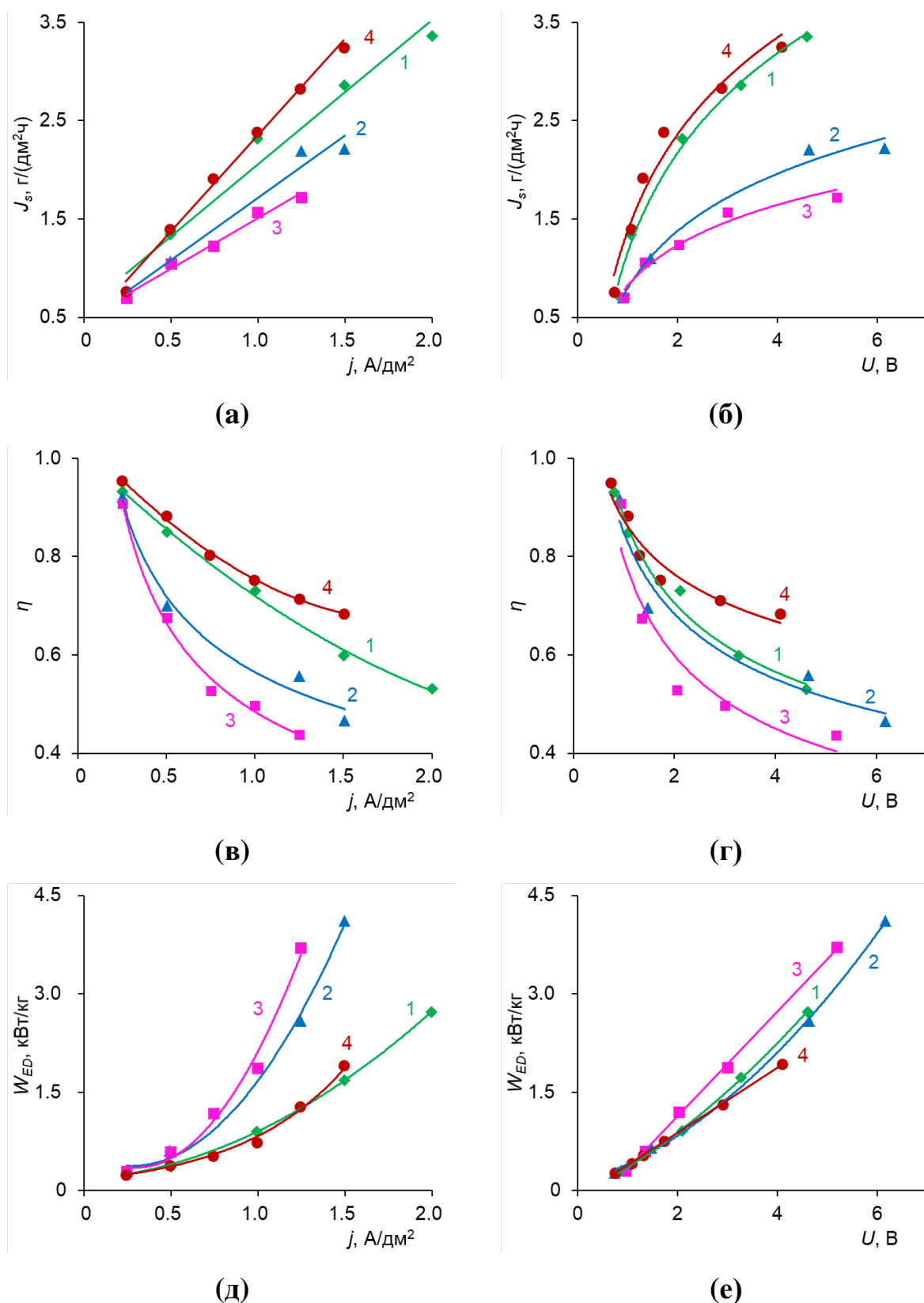


Рисунок 8.3. Зависимости потоков ионов соли и воды (а, б), выхода по току (в, г) и удельной потребляемая мощность (д, е) от плотности тока (а, в, д) и скачка потенциала (б, г, е), полученные для модуля ЭД с различными анионообменными мембранами: 1 – Ralex AMH, 2 – MA-41, 3 – MA-40, 4 – MA-41<sub>пр</sub> [373]



При малых скачках потенциала (0.6 – 1 В) выход по току для всех исследуемых АОМ различается незначительно и находится в диапазоне 0.85 – 0.95 (Рисунок 8.3г). С ростом скачка потенциала / плотности тока происходит резкое уменьшение  $\eta$ , причем в случае мембран МА-40 и МА-41 это снижение более резкое, чем в случае АМН и МА-41<sub>пр</sub>.

Поскольку концентрации на выходе из камер обессоливания,  $c_{DC}^{out}$ , и концентрирования,  $c_{CC}^{out}$ , известны, то можно оценить вклад диффузионного потока ионов соли  $J_{dif}$ , выражение для которого дает первое слагаемое в правой части Уравнения (8.1):

$$J_{dif} = \hat{P}(c_{CC}^{out} - c_{DC}^{out}) / d. \quad (8.6)$$

Согласно литературным данным, коэффициент диффузионной проницаемости сильно зависит от типа, марки и партии мембран, а также от природы и концентрации исследуемого раствора [189, 190, 213, 214, 245]. В связи с этим, в наших расчетах для всех мембран принимается, что  $\hat{P} = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, как наибольшее значение в случае коммерческих гетерогенных ИОМ в растворах солей аммония [1, 95].

Результаты расчетов показывают, что даже при максимально большой диффузионной проницаемости мембран, вклад обратной диффузии (Рисунок 8.4) в суммарный поток ионов соли (Рисунок 8.3а) пренебрежимо мал. Результаты проведенной оценки согласуются с литературными данными [1]. Следовательно, в процессах ЭД концентрирования КП не приводит к высокому потоку обратной диффузии, но в то же время она является причиной КДВ, приводящей к нежелательному сдвигу рН в системе.

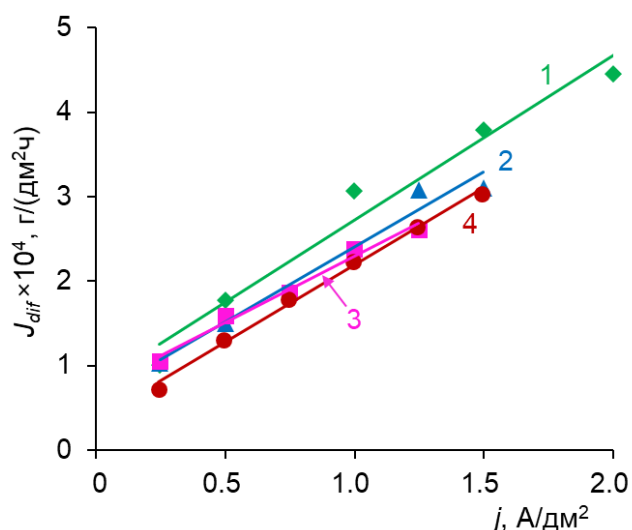


Рисунок 8.4. Зависимости обратного диффузионного потока ионов соли от плотности тока, рассчитанные для модуля ЭД с различными анионообменными мембранами: 1 – Ralex АМН, 2 – МА-41, 3 – МА-40, 4 – МА-41<sub>пр</sub>

Полученные зависимости суммарного потока ионов соли  $J_s$  от скачка потенциала (Рисунок 8.3б) хорошо коррелируют с результатами измерения ВАХ отдельных анионообменных мембран в камере обессоливания ЭД модуля (Рисунок 8.5).

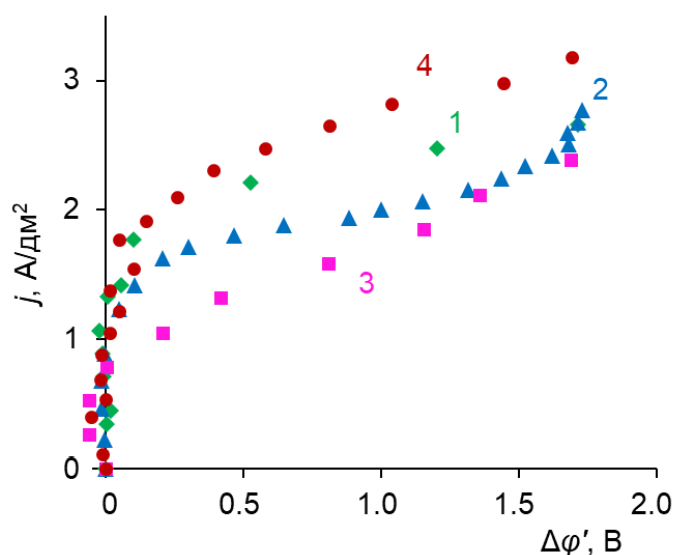


Рисунок 8.5. ВАХ исследуемых АОМ в 5 г/л раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : 1 – АМН; 2 – МА-41; 3 – МА-40; 4 – МА-41<sub>пр</sub> [373]

Следует отметить, что вид полученных ВАХ характерен для мембранных систем с достаточно разбавленными растворами. В растворах с более высокой концентрацией участок предельного тока на ВАХ мембран почти незаметен (см. Раздел 4.1, Рисунок 4.1).

В исследуемом диапазоне плотностей тока (до  $2 \text{ А/дм}^2$ ) предельное состояние достигается только в системах с мембранами МА-41 и МА-40. Значения предельных токов, найденных методом касательных, для этих мембран составляют  $1.7$  и  $1.1 \text{ А/дм}^2$  соответственно. Для Ralex АМН и профилированной мембраны МА-41<sub>пр</sub> значения  $j_{\text{lim}}$  существенно выше ( $2.1$  и  $2.2 \text{ А/дм}^2$  соответственно). В случае профилированных мембран этот эффект можно объяснить интенсивным развитием электроконвекции из-за ее геометрической неоднородности, что приводит к резкому уменьшению толщины ДПС (см. Разделы 1.4.3 и 6.3.3). В случае мембраны АМН более высокое значение предельной плотности тока может быть связано с большей площадью активной поверхности мембраны (поверхности, занимаемой частицами ионообменной смолы) [235].

Довольно резкий рост плотности тока в сверхпредельных токовых режимах в случае мембран МА-40 и МА-41 объясняется результатами измерения рН раствора в КО (Рисунок 8.6). Видно, что при  $j > j_{\text{lim}}$  происходит резкий скачок рН, указывающий на развитие КДВ в системе с этими АОМ. Данный эффект связан с химической природой фиксированных групп этих мембран (см. Раздел 6.1). В системе с мембранами АМН и МА-41<sub>пр</sub> изменения рН очень слабые (Рисунок 8.6) несмотря на то, что они имеют такие же ионогенные группы, как у МА-41. Такая разница в поведении, по-видимому, обусловлена большей площадью активной поверхности АМН и МА-41<sub>пр</sub> и развитием электроконвекции. По этой причине значения предельных токов для этих мембран высокие; предельное состояние в системах с этими мембранами не достигается в исследуемом диапазоне плотностей тока.

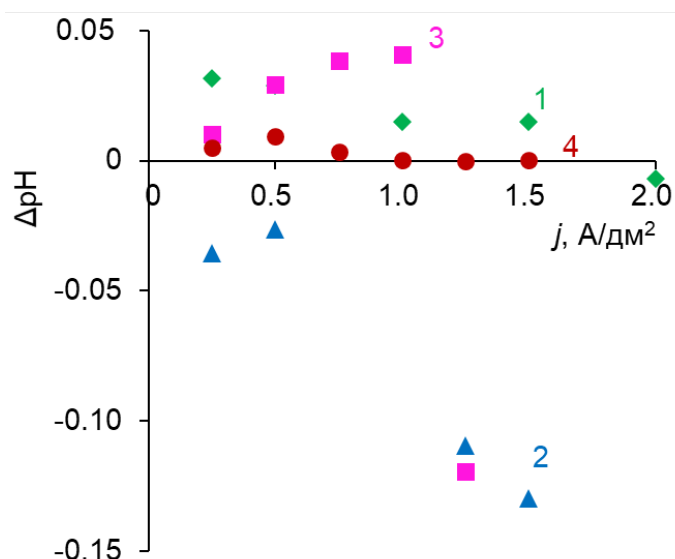


Рисунок 8.6. Зависимость разности рН на выходе и входе в КО от плотности тока в экспериментальном ЭД модуле с различными анионообменными мембранами с использованием 5 г/л раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : 1 – Ralex AMH; 2 – MA-41; 3 – MA-40; 4 – MA-41<sub>пр</sub> [373]

Значения предельной плотности тока  $j_{\text{lim}}$  и критической плотности тока  $j_{\text{cr}}$ , при которой начинается интенсивная генерация  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на АОМ, представлены в Таблице 8.3.

Таблица 8.3. Предельная плотность тока  $j_{\text{lim}}$  и критическая плотность тока  $j_{\text{cr}}$  (начало интенсивной генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на АОМ) для исследуемых АОМ

	AMH	MA-41	MA-40	MA-41 <sub>пр</sub>
$j_{\text{lim}}, \text{A}/\text{дм}^2$	2.1	1.7	1.1	2.2
$j_{\text{cr}}, \text{A}/\text{дм}^2$	> 2	1.25	1.25	> 2

Чтобы подтвердить гипотезу о том, что доля активной (проводящей) поверхности мембраны AMH больше, чем у MA-40 и MA-40, проведено исследование поверхности и поперечных срезов этих мембран методом СЭМ (Рисунок 8.7). Из полученных снимков видно, что структура мембраны AMH довольно плотная и гранулы ионита расположены близко друг к другу (Рисунок 8.7а,б). На поверхности имеются большие полости вблизи

армирующей сетки (Рисунок 8.7а), в которые может легко проникать раствор, и которые, по-видимому, являются причиной высокой влагоемкости этой АОМ (Таблица 8.1). Внутри мембраны отсутствуют крупные полости и макропоры (Рисунок 8.7б), что вкупе с плотной структурой делает объем этой мембраны более однородным.

В случае мембран МА-40 (Рисунок 8.7в,г) и МА-41 (Рисунок 8.7д,е) ситуация несколько обратная: большая часть поверхности занята полиэтиленом и видна лишь небольшая часть, занятая ионитом; расстояние между гранулами довольно велико и не всегда имеется прямой контакт между ними; некоторые гранулы ионита окружены макроскопическими кавернами.

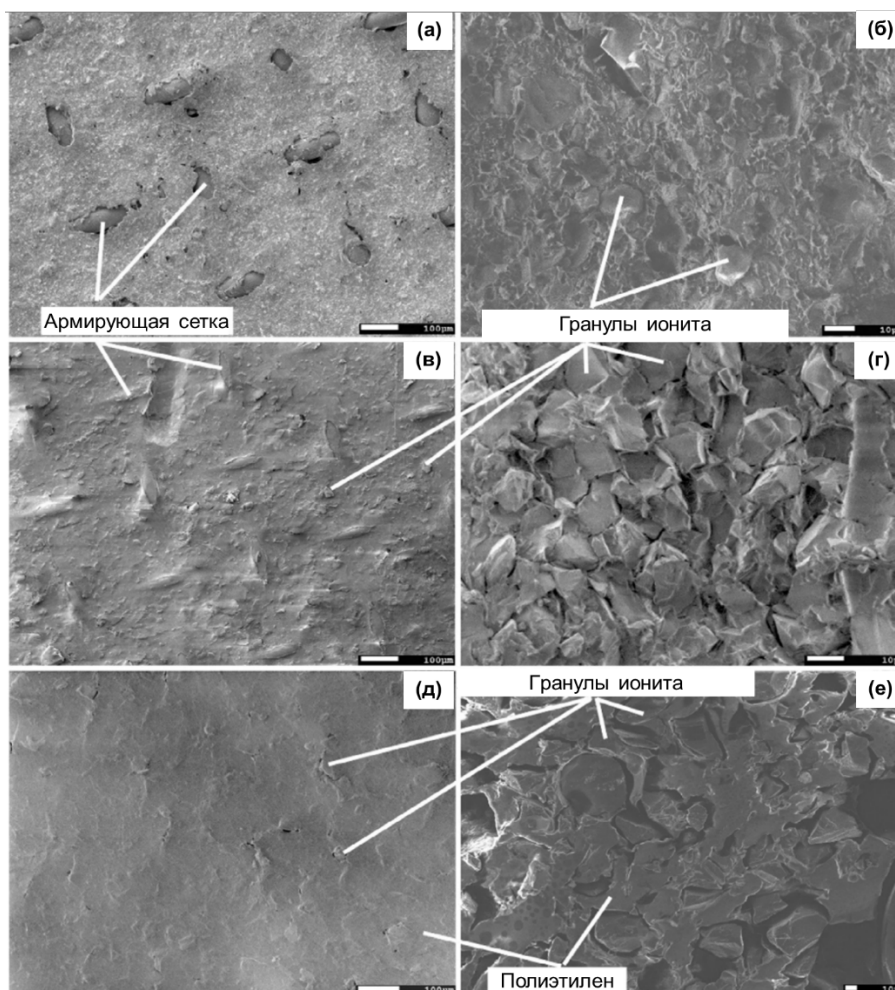


Рисунок 8.7. СЭМ-изображения поверхностей (а, в, д) и поперечных срезов (б, г, е) АОМ Ralex АМН (а, б), МА-40 (в, г) и МА-41 (д, е) [373]

Путем контрастирования СЭМ-изображений были определены доля проводящей поверхности и распределение гранул ионита по размерам на поверхности мембран (Рисунок 8.8 и Таблица 8.4).

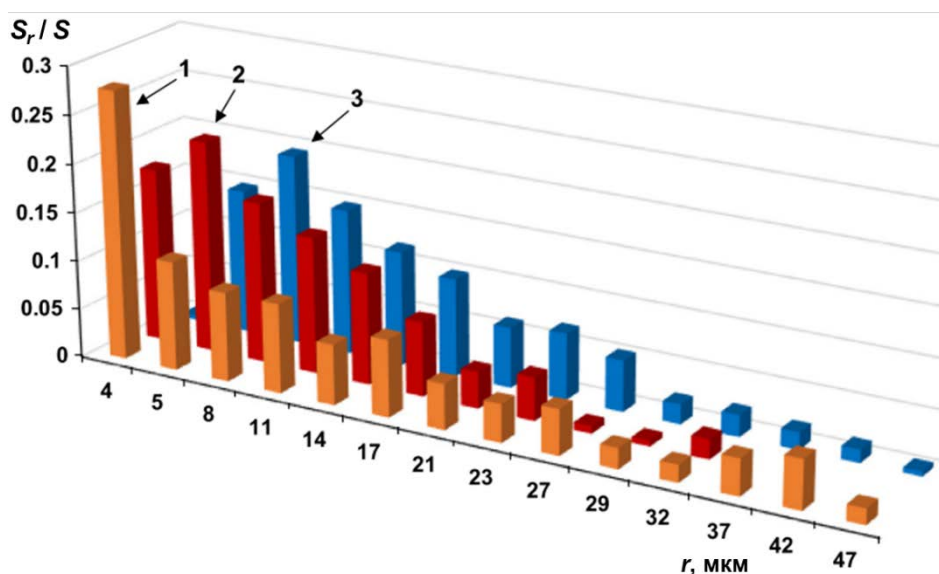


Рисунок 8.8. Зависимость доли поверхности мембраны, занимаемой гранулами ионита от эффективного радиуса этих гранул для исследуемых АОМ: 1 – Ralex АМН; 2 – МА-41; 3 – МА-40.  $S_r$  – площадь поверхности мембраны, занимаемая гранулами ионита радиусом  $r$ ;  $S$  – суммарная площадь поверхности мембраны [373]

Таблица 8.4. Результаты анализа СЭМ-изображений поверхности мембран [373]

Мембрана	Средний радиус зерен ионита $\bar{r}$ , мкм	Доля проводящей поверхности $\varepsilon_c$	Расстояние между гранулами ионита $\bar{l}$ , мкм
АМН	9.5	0.27	4-5
МА-40	19.6	0.18	9-10
МА-41	18.7	0.18	9-10

Из Таблицы 8.4 видно, что средний радиус частиц ионита на поверхности мембраны Ralex АМН меньше, а доля активной поверхности больше по сравнению с мембранами МА-41 и МА-40. Вероятнее всего эти

различия связаны со спецификой первой стадии изготовления мембраны – измельчением ионообменной смолы в порошок. Из исследования следует, что бóльшая доля ионообменной смолы приводит к лучшим электрохимическим характеристикам мембраны.

Влияние доли проводящей поверхности мембраны на величину предельного тока обсуждалось в разделе 6.1.2. Данные, представленные в Таблице 8.4, позволяют при помощи уравнения Valtrunas и соавт. (1.56) [134] рассчитать значение предельного тока для мембран АМН и МА-41. Учитывая, что раствор и гидродинамические условия одинаковы для обеих мембран, получаем, что предельный ток для мембраны Ralex АМН должен быть в 1.25 раз выше, чем для мембраны МА-41. Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными (Рисунок 8.5).

### **8.3 Технико-экономическая оценка ЭД концентрирования сокового пара аммиачной селитры**

Общая стоимость технологии электродиализа может сильно различаться в зависимости от объема и состава обрабатываемого раствора, свойств отдельных мембран, а также требований, предъявляемых к продукту. Экономическая оценка производилась для технологических условий предприятия ОАО «Невинномысский Азот» (г. Невинномысск, Россия): раствор аммиачной селитры с объемным расходом 30 м<sup>3</sup>/ч и концентрацией 2 г/л необходимо обработать для получения первичного концентрата с концентрацией  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  3.5 г/л для последующего предельного концентрирования в ЭД концентраторе; обессоленный раствор с концентрацией  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  0.5 г/л направляется на электродеионизацию. Исходный раствор, поступающий на переработку, не содержит сторонних ионных примесей и предварительной обработки не требует. Также предполагалось, что процесс с использованием промышленных электродиализаторов имеет такие же характеристики (поток ионов соли и

воды, выход по току, удельная мощность) как и экспериментальный ЭД модуль (Рисунок 8.3).

Суммарные финансовые расходы включают в себя как капитальные, так и эксплуатационные затраты. К капитальным затратам относится приобретение ЭД установок, электрооборудования, насосов, резервуаров и трубопроводов с запорной арматурой, приборов контроля и управления. Все капитальные затраты могут быть рассчитаны как функция стоимости мембран. Зная поток ионов соли из камеры обессоливания в камеру концентрирования в системе и общую площадь мембран, необходимую для проведения процесса, можно рассчитать из Уравнения (8.3):

$$S = \frac{\Delta C^{DC} \omega_v M_r}{n_{ED} J_s}. \quad (8.7)$$

Число необходимых ЭД модулей можно рассчитать, учитывая их конструктивные особенности (количество парных камер и соотношение площади активной поверхности мембран к общей площади). Исходя из практики применения ЭД технологии, считается, что стоимость одного блока ЭД равна удвоенной стоимости мембран, необходимых для формирования мембранного пакета (зависит от конфигурации каналов, геометрии каналов и активной площади мембраны). Стоимость периферийного оборудования, включая насосы, резервуары, трубопроводы, источники питания и оборудование, необходимое для управления и автоматизации технологических процессов, составляют половину от стоимости ЭД модулей. Тогда капитальные затраты в пересчете на один килограмм получаемого продукта,  $C_{cap}$ , можно рассчитать по следующему уравнению [373]:

$$C_{cap} = 3SC_{mb} / m, \quad (8.8)$$

где  $C_{mb}$  – цена за 1 м<sup>2</sup> мембраны;  $m$  – масса соли, удаленной за время эксплуатации установки.

Эксплуатационные затраты включают в себя расходы на электричество для ЭД установки; заработную плату персонала; замену мембран и химикаты для их регенерации; сменные части установки; платежи по кредитам. Общее



энергопотребление для технологии ЭД, включающее потребление насосами, модулями ЭД, источником постоянного тока и периферийным оборудованием (управление и автоматика), можно рассчитать по следующей формуле:

$$W = \sum_{i=1}^n W_{ED,i} + \frac{W_{pump} + W_{per}}{m}, \quad (8.9)$$

где  $\sum_{i=1}^n W_{ED,i}$  – суммарная удельная мощность, потребляемая на проведение  $n$  стадий электродиализа;  $W_{pump}$  и  $W_{per}$  – удельная мощность, потребляемая насосами и периферийным оборудованием соответственно. Удельная мощность, потребляемая на одну стадию ЭД зависит от выхода по току для конкретной пары мембран и может быть найдена экспериментально (Рисунок 8.3д, е). Полученное значение выражается в кВт·ч/кг  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Удельную мощность, потребляемую насосами при непрерывном однопроходном процессе, можно рассчитать по уравнению Бернулли:

$$W_{pump} = \frac{100}{m} \sum_{k=1}^n \frac{\Delta p_k \omega}{\eta_{pump,k}}, \quad (8.10)$$

где  $\Delta p_i$  – перепад давления на каждой ступени перекачки  $k$  (от 1 до  $n$ );  $\eta_{pump,k}$  – КПД насоса. КПД источника постоянного тока и центробежного насоса могут варьироваться в диапазоне 70–99% и 60–80% соответственно.

Что касается стоимости замены мембран, затраты на эту процедуру сильно зависят от качества и состава подаваемого раствора. Основными причинами необходимости замены мембран являются образование отложений солей жесткости, повышение сопротивления мембран за счет сорбции ионов многозарядных ионов, деградация анионообменных мембран в щелочной среде и деградация мембран вблизи анодной камеры из-за окисления продуктами реакции электролиза. В случае исследуемого технологического процесса вышеперечисленные эффекты незначительны (или вовсе отсутствуют) и предполагается необходимость замены 20% мембран ежегодно.

Таким образом общие эксплуатационные затраты можно рассчитать по следующей формуле:

$$C_{op} = WC_e + 0.2SC_{mb} / m, \quad (8.11)$$

где  $C_e$  – цена за 1 кВт ч электроэнергии.

Важно отметить, что в рамках настоящего исследования не учитывались такие затраты, как выплата заработной платы, арендная плата, взносы по кредитам и другие, поскольку они не зависят от используемой технологии или мембран. Параметры процесса ЭД переработки аммиачной селитры, используемые в экономических расчетах приведены в Таблице 8.5.

Таблица 8.5. Параметры процесса ЭД переработки аммиачной селитры.

Параметр	Значение
Объемная скорость течения конденсата, $\omega$	27 м <sup>3</sup> /ч
Концентрация соли на входе в КО	2 г/л
Концентрация соли на выходе из КО	0.5 г/л
Масса аммиачной селитры, получаемая в КК за 1 час, $m$	54 кг/ч
Время эксплуатации, $t$	8000 ч/год
Срок службы ЭД модуля	5 лет
Цена на электричество, $C_e$	0.07 евро/(кВт ч)
КПД источника постоянного тока	85 %
КПД насосов	60 %

Результаты расчета капитальных (Уравнение 8.8), эксплуатационных (Уравнение 8.11) и суммарных затрат при различных значениях плотности тока в системе МК-40 – Ralex АМН представлены на Рисунке 8.9. Видно, что эксплуатационные затраты нелинейно возрастают с ростом плотности тока. Поскольку основной их составляющей являются расходы на электроэнергию для ЭД процесса, то в первую очередь этот нелинейный рост связан с нелинейностью зависимостей скачка потенциала на мембране (Рисунок 8.5) и потребляемой мощности (Рисунок 8.3д) от плотности тока. В то же время

капитальные затраты уменьшаются с ростом плотности тока. Таким образом, общая стоимость технологии электродиализа проходит через точку минимума, которая показывает оптимальный (с экономической точки зрения) токовый режим для исследуемого процесса.

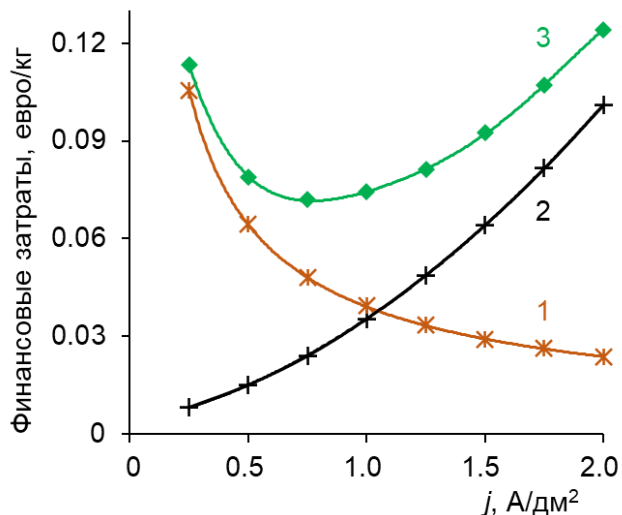


Рисунок 8.9. Зависимость капитальных (1), эксплуатационных (2) и суммарных (3) финансовых затрат на процесс ЭД концентрирования 2 г/л раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  от плотности тока (рассчитано для мембранного пакета с АОМ Ralex АМН) [373]

Процесс ЭД можно проводить как при постоянном токе (гальваностатический режим), так и при постоянном напряжении (потенциостатический режим). В связи с этим были рассчитаны суммарные финансовые затраты в зависимости от обоих вышеперечисленных параметров (Рисунок 8.10). Из Рисунка 8.10а видно, что в зависимости от марки АОМ минимальная стоимость ЭД концентрирования 2 г/л раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  достигается при следующих плотностях тока: АМН – 0.7 А/дм<sup>2</sup> ( $0.33j/j_{\text{lim}}$ ); МА-41 – 0.5 А/дм<sup>2</sup> ( $0.3j/j_{\text{lim}}$ ); МА-40 – 0.5 А/дм<sup>2</sup> ( $0.47j/j_{\text{lim}}$ ); МА-41<sub>пр</sub> – 0.7 А/дм<sup>2</sup> ( $0.31j/j_{\text{lim}}$ ). Следует отметить, что, несмотря на значительно лучшие массообменные характеристики мембраны Ralex АМН по сравнению с МА-41 и МА-40, общая стоимость процесса электродиализа с этими АОМ примерно

одинаковая. Причиной этого является более высокая стоимость мембран АМН, которая почти в 2 раза превышает стоимость МА-40 и МА-41.

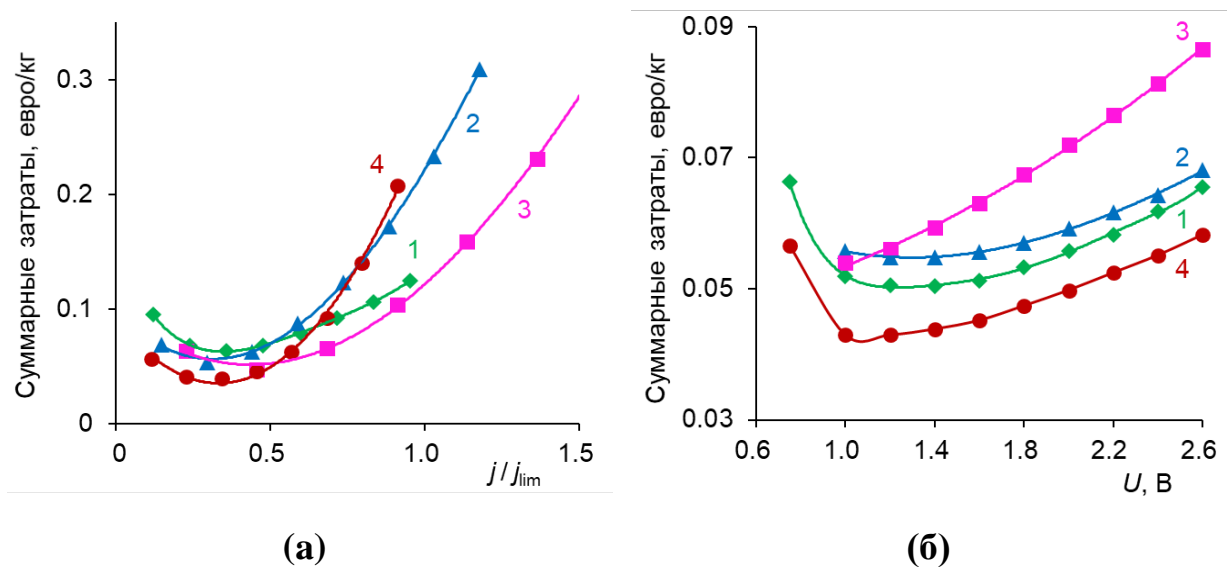


Рисунок 8.10. Суммарная стоимость ЭД концентрирования раствора аммиачной селитры в зависимости от плотности тока (а) и напряжения (б) с использованием мембранной пары, содержащей МК-40 и одну из следующих АОМ: 1 – Ralex АМН, 2 – МА-41, 3 – МА-40, 4 – МА-41<sub>пр</sub> [373]

При потенциостатическом режиме (Рисунок 8.10б) разница между мембранами в суммарных затратах также незначительная. Для всех мембран минимальная стоимость технологии находится в пределах 0.9–1.0 В, кроме профилированной ( $\approx 1.2$  В).

Таким образом, наилучшие результаты (с экономической точки зрения) достигаются в случае мембранной пары с профилированной АОМ МА-41<sub>пр</sub>, которая по массообменным характеристикам аналогична Ralex АМН, а по стоимости лишь на 20 % выше гладкой мембраны МА-41. В то же время стоимость переработки сокового пара аммиачной селитры с сильноосновной мембраной МА-41 лишь незначительно выше, чем с мембранами Ralex АМН.

Из полученных результатов видно, что концентрационная поляризация раствора играет важную роль не только в процессах ЭД обессоливания, но и в процессах ЭД концентрирования. В отличие от ЭД обессоливания, где оптимальными плотностями тока являются значения, близкие к предельной

плотности тока,  $j_{lim}$ , при ЭД концентрировании целесообразно использовать плотности тока около  $0.5j_{lim}$  (Рисунок 8.10), поскольку относительно высокие концентрации обессоливаемого раствора обуславливают высокие значения  $j_{lim}$ . Вклад энергозатрат в суммарную себестоимость продукта существенно выше, чем в случае ЭД обессоливания. Так как энергозатраты быстро растут при приближении к  $j_{lim}$ , суммарная себестоимость продукта становится чувствительной к выбору значения оптимального тока.

Результаты лабораторных испытаний и технико-экономического анализа показывают применимость мембран АМН, МА-41 и МА-41<sub>пр</sub> в составе мембранных пакетов промышленных ЭД установок для предельного концентрирования и обессоливания конденсата сокового пара аммиачной селитры. Примером возможной технологической схемы является система, состоящая из ЭД модуля (ЭД-Л [373]) для умеренного концентрирования и обессоливания, блока электродеионизации (ЭДИ) для глубоко обессоливания и электродиализатора концентратора для предельного концентрирования (ЭДК) (Рисунок 8.11) [163, 373].

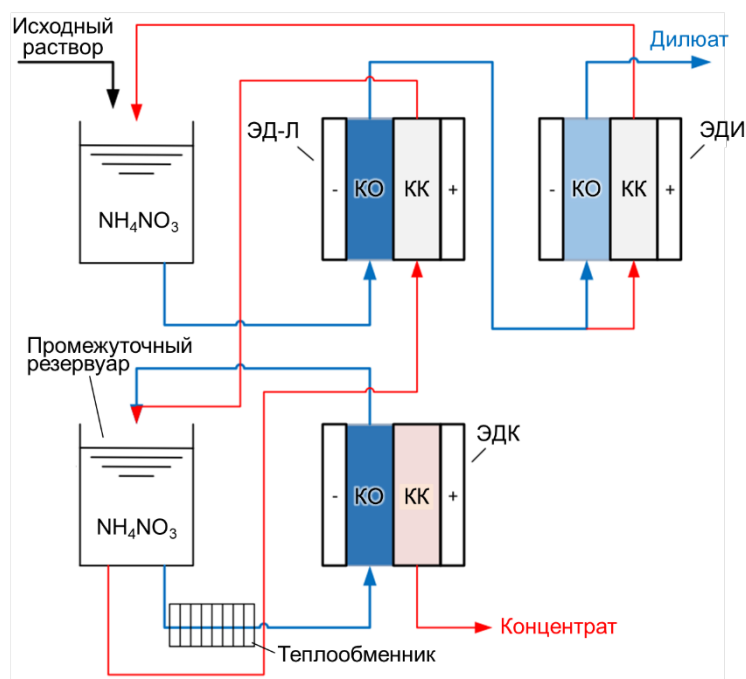


Рисунок 8.11. Технологическая схема ЭД переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры, включающая блоки умеренного и предельного концентрирования (ЭД-Л и ЭДК соответственно) и глубокого обессоливания (ЭДИ)

В данной установке исходный раствор последовательно проходит через каналы обессоливания ЭД-Л и ЭДИ. Около 10 % объема раствора, выходящего из камер обессоливания ЭД-Л направляется в камеры концентрирования ЭДИ, а затем возвращается в емкость с исходным раствором. Такое технологическое решение немного снижает производительность установки, но повышает эффективность повторного обессоливания за счет уменьшения обратного переноса коионов из камер концентрирования ЭДИ. Раствор из промежуточной емкости постоянно подается в камеры концентрирования ЭДМ модуля для его умеренного концентрирования, после чего возвращается обратно. Из этой же емкости часть умеренно концентрированного раствора периодически подается в камеры обессоливания ЭДК для его предельного концентрирования. Чтобы предотвратить джоулев нагрев этого раствора, он подается через теплообменник. Наличие промежуточной емкости позволяет контролировать значение концентрации компонентов в растворе, подаваемом на вторую ступень концентрирования. Это также исключает скачки концентрации, характерные для исходного конденсата, поступающего на ЭД переработку.

Технологическая схема, представленная на Рисунке 8.11, обеспечивает получение на выходе концентрата аммиачной селитры, который может использоваться в качестве сырья для последующих этапов производства, а также очищенной воды, которую можно вернуть обратно в производственный цикл [163, 373].

#### **8.4 Модифицирование ионообменных мембран с целью повышения эффективности электродиализного концентрирования**

Во введении к настоящей главе было сказано, что эффективной стратегией повышения эффективности процессах ЭД концентрирования растворов является увеличение электромиграционного потока ионов соли в камеры концентрирования при уменьшении потока воды (растворителя) через ИОМ. Следовательно, мембраны, применяемые в таких процессах, должны

обладать не только высокой электропроводностью и низкой диффузионной проницаемостью, но и низкими числами переноса воды.

Одной из лучших коммерческих мембран на сегодняшний день является гомогенная мембрана Nafion. Она обладает достаточно высокими массообменными характеристиками, а также окислительной и термической стойкостью. Ее отечественным аналогом является мембрана МФ-4СК, обладающая сходными характеристиками (см. Таблицу 2.1). Однако применение этих мембран в процессах ЭД концентрирования ограничено их высокой гидрофильностью и, как следствие, высокими числами переноса воды. Это указывает на актуальность разработки способа модификации этих мембран с целью уменьшения их влагосодержания и электроосмотической проницаемости при сохранении высоких массообменных характеристик.

Н.А. Кононенко и соавт. [374] был предложен способ модификации, сущность которого состоит в насыщении объема мембраны МФ-4СК ионами поверхностно-активных веществ, в частности галогенидами тетраэтил- ( $\text{TЭА}^+$ ) и тетрабутиламмония ( $\text{ТБА}^+$ ). Данный способ позволяет существенно понизить гидрофильность мембраны и числа переноса воды, причем эффект модификации возрастает с увеличением степени насыщения объема мембраны модификатором. Однако даже при двухкратном снижении электроосмотической проницаемости, электропроводность мембраны снижается на 3 порядка. Такой эффект неприемлем для процесса ЭД концентрирования и приведет к 1000-кратному возрастанию удельных энергозатрат.

В рамках настоящего диссертационного исследования, совместно с К.В. Протасовым, был разработан и запатентован метод объемной модификации ИОМ тетраэтоксисиланом ( $\text{ТЭОС}$ ) для повышения эффективности ЭД концентрирования растворов [375, 376]. Сущность метода заключается в выдерживании мембраны в спиртовом растворе  $\text{ТЭОС}$  (соотношение спирта и  $\text{ТЭОС}$  – 1 : 2) в течение 72 ч. После чего при интенсивном перемешивании в раствор с мембраной добавляется вода в соотношении  $\text{ТЭОС} : \text{H}_2\text{O}$  1 : 4.

Соблюдение этого соотношения очень важно, поскольку меньшее количество воды приведет к полному гидролизу ТЭОС, а большее – к сильному разбавлению раствора). Помимо воды в раствор также добавляется концентрированная соляная кислота. Для инициирования и обеспечения высокой скорости реакции поликонденсации ТЭОС рН должно поддерживаться в диапазоне значений от 1 до 2. Далее мембрана выдерживается в полученном растворе в течение 24 ч при комнатной температуре. В результате вышеперечисленных манипуляций исходная ИОМ насыщается продуктами гидролитической поликонденсации ТЭОС – силикагелем. Затем, для дополнительной сшивки силикагеля в матрице мембраны, ее подвергают термической обработке при температуре от 25 до 180 °С. Термообработку необходимо продолжать до тех пор, пока масса мембраны не уменьшится до постоянного значения.

Исследование мембран МФ-4СК, модифицированных вышеописанным методом (МФ-4СК<sub>ТЭОС</sub>), проводилось в процессе ЭД концентрирования 0.6 М раствора NaCl в паре с мембранами МА-40 [376]. Для сравнения, измерения проводились для исходного (немодифицированного) образца МФ-4СК. Результаты измерения концентрации, достигаемой в КК электродиализатора-концентратора при плотностях тока 5 и 10 А/дм<sup>2</sup>, а также при разных температурах термообработки модифицированных образцов представлены в Таблице 8.6.

Таблица 8.6. Предельные концентрации раствора NaCl в КК электродиализатора-концентратора с модифицированными и исходными КОМ [376]

Мембрана	$j$ , А/дм <sup>2</sup>	Температура термообработки, °С							
		Без термообработки	25	50	80	100	120	150	180
			Концентрация NaCl в КК, моль/л						
МФ-4СК исходная	5	2.87	–	–	–	–	–	–	–
	10	3.35	–	–	–	–	–	–	–
МФ-4СК <sub>ТЭОС</sub>	5	2.78	3.21	3.15	3.58	4.05	4.12	3.79	3.51
	10	3.30	3.37	3.51	3.90	4.35	4.30	3.89	3.64



Из полученных данных (Таблица 8.6) видно, что даже сравнительно невысокой температуре термообработки (25-50 °С) модифицированной мембраны достаточно для достижения более высоких показателей при ЭД концентрировании по сравнению с исходным образцом МФ-4СК. Однако наиболее высокая концентрация раствора в КК достигается с модифицированными мембранами, температура термообработки которых составляла 100-120 °С. При этих температурах происходит полная сшивка силикагеля в матрице мембраны, что позволяет добиться максимального эффекта от вышеописанной модификации. При температурах < 100 °С этот процесс протекает не полностью и максимальный эффект не достигается. При температурах > 120 °С начинается окислительно-термическая деструкция матрицы мембраны, которая усиливается с ростом температуры, и мембрана начинает терять свои проводящие свойства.

Результаты измерения влагоемкости и чисел переноса воды модифицированной (термообработка при 100 °С) и исходной мембран показали (Таблица 8.7), что разработанная модификация позволяет снизить перенос воды примерно на 20%. Причем эффект модификации сохраняется даже после 100 часов работы мембраны в процессе ЭД концентрирования раствора NaCl, что говорит о достаточно высокой стабильности модификатора.

Таблица 8.7. Влагоемкость и числа переноса воды исходной и модифицированной мембран МФ-4СК [376]

Характеристика	МФ-4СК исходная	МФ-4СК <sub>ТЭОС</sub> (термообработка при 100 °С)	Δ, %
$W, \%$	16	12	25
$t_w$	6.5	5	23

Δ – разница в % между характеристиками исходной и модифицированной мембран.

Испытание разработанного модификатора проводилось также на опытной партии мембран с условным названием МФ-4СКп.29, обладающих повышенной влагоемкостью [376]. Результаты измерений концентрационных зависимостей чисел переноса воды исходной и модифицированной мембран показали высокую эффективность кремнийорганического модификатора (Таблица 8.8).

Таблица 8.8. Числа переноса воды исходной и модифицированной мембран МФ-4СКп.29 при различных концентрациях рабочего раствора NaCl [376]

Исходная концентрация раствора NaCl, М	МФ-4СКп.29 $t_w$ , моль H <sub>2</sub> O/F	МФ-4СКп.29 <sub>ТЭОС</sub> $t_w$ , моль H <sub>2</sub> O/F
0.2	17.6	9.97
0.4	12.4	7.93
0.6	11.8	7.86
0.8	11.1	8.00
1.0	9.83	7.53
1.5	9.77	7.07
2.0	8.93	8.34
2.5	7.23	7.64
3.0	6.39	5.74

Таким образом, модификация мембран МФ-4СК с использованием тетраоксисилана с последующей термообработкой позволяет значительно снизить ее водопроницаемость и повысить селективность переноса противоионов. Это обусловлено тем, что оксид кремния образует трехмерную сетку в полимерных материалах и таким образом обеспечивает их дополнительную сшивку. Размер пор при этом уменьшается, что затрудняет перенос воды и коионов соли. Использование модифицированных мембран при электродиализе с непроточными камерами концентрирования позволяет получить почти двукратный прирост степени концентрирования хлорида натрия (Рисунок 8.12).

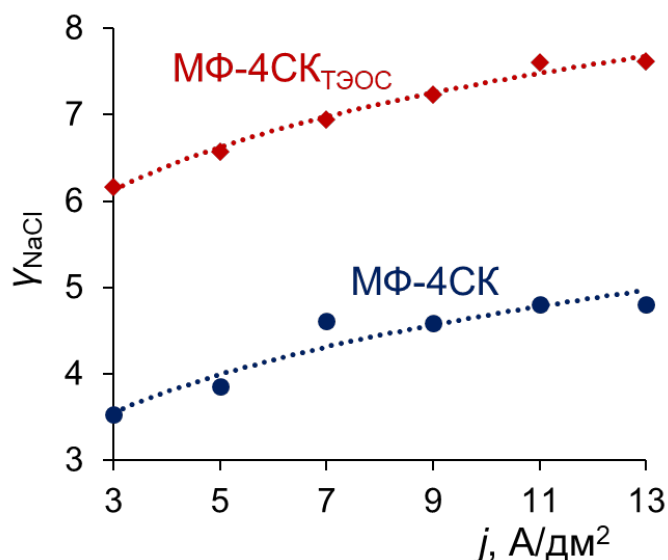


Рисунок 8.12. Зависимость степени концентрирования раствора NaCl от плотности тока при ЭД с непроточными камерами концентрирования с использованием мембран МФ-4СК и их модификации ТЭОСом. Концентрация соли в камерах обессоливания 0.6 М

Одним из возможных прикладных направлений применения мембран, модифицированных ТЭОС, является ЭД концентрирование LiCl из его раствора в *n,n*-диметилацетамиде, который является побочным продуктом производства упрочненных полиарамидных волокон [377]. В работе, выполненной совместно с К.В. Протасовым [377], было показано, что применение мембран МФ-4СК<sub>ТЭОС</sub> в составе мембранного пакета электродиализатора концентратора позволяет более, чем в 5 раз сконцентрировать исходный раствор LiCl. Причем такой результат более чем на 20% превышает степень концентрирования с применением исходных мембран МФ-4СК.

### Заключение к главе 8

При предельном ЭД концентрировании (в аппарате с непроточной камерой концентрирования) эффекты осмотического и электроосмотического переноса воды играют очень важную роль и, наряду с обратной диффузией и

электромиграцией, определяют максимально достижимую концентрацию рассола в КК. Осмос, электроосмос и обратная диффузия ионов соли приводят к снижению концентрации раствора в КК. Следовательно, общей стратегией повышения эффективности процесса ЭД концентрирования является увеличение электромиграционного потока ионов соли при снижении обратного переноса коионов и уменьшении потока воды (растворителя) из КО в КК.

Таким образом, особенностью концентрационной поляризации в процессах ЭД концентрирования является необходимость учета влияния переноса воды через ИОМ на формирование концентрационных полей в камерах обессоливания и концентрирования. Другой особенностью является то, что предельная плотность тока при концентрировании сравнительно более высокая, чем при ЭД обессоливания. Хотя концентрация питающего раствора в КО существенно выше, чем при ЭД обессоливания, при ЭД концентрировании необходимо контролировать ток, чтобы его плотность всегда была заметно ниже  $j_{lim}$  (примерно  $0.3 - 0.5 j_{lim}$ ), поскольку приближение к  $j_{lim}$  приводит к резкому росту энергозатрат. Интересно, что величину  $j_{lim}$  довольно трудно определить из ВАХ, однако скорость генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  весьма чувствительна к отношению  $j/j_{lim}$ .

Показано, что модификация мембраны МФ-4СК с использованием ТЭОС позволяет значительно снизить ее водопроницаемость и повысить селективность переноса противоионов. Это обусловлено тем, что оксид кремния образует трехмерную сетку в полимерных материалах и таким образом обеспечивает их дополнительную сшивку. Размер пор при этом уменьшается, что затрудняет перенос воды и коионов соли. Использование модифицированных мембран при ЭД с непроточными камерами концентрирования позволяет получить почти двукратный прирост степени концентрирования хлорида натрия.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана система физико-химической характеристики ИОМ, позволяющая однозначно определять совокупность параметров, ответственных за электрохимическое поведение ИОМ и развитие концентрационной поляризации в процессах электродиализа. Представлен алгоритм определения таких параметров, как толщина диффузионного слоя, сопротивление мембраны, парциальные токи и числа переноса ионов. Разработан и запатентован электрохимический комплекс с ВМД для установления закономерностей развития концентрационной поляризации и получения новых знаний о транспорте ионов и молекул в сложных ЭМС, а также явлений, возникающих на межфазных границах под действием электрического поля. Определен гидродинамический режим, в котором разработанный комплекс обеспечивает равнодоступность поверхности мембраны в отношении массопереноса, когда толщина диффузионного слоя может быть рассчитана по уравнению Левича.

2. Установлено, что генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в ЭМС, содержащих раствор соли сильной одноосновной кислоты, обусловлена главным образом каталитической диссоциацией воды (КДВ) с участием фиксированных функциональных групп. Впервые показано, что зависимость скорости диссоциации воды у поверхности монополярных мембран МК-40 и МК-41 и в биполярных мембранах МБ-1 и МБ-3 от скачка потенциала в области пространственного заряда имеет один и тот же вид для пар МК-40 и МБ-1, МК-41 и МБ-3. Это доказывает каталитический характер диссоциации воды с учетом того, что МК-40 и катионообменный слой МБ-1 содержат сульфогруппы, а МК-41 и МБ-3 – фосфорнокислотные группы.

3. Обнаружено, что интенсивность электроконвекции в случае МК-41 слабее, чем в случае МК-40, что объясняется подавлением электроконвекции продуктами диссоциации воды, снижающими заряд примембранной области обедненного раствора. Установлено также, что имеется и обратный эффект: формирование электрически неоднородной поверхности ИОМ с островным распределением непроводящих областей приводит к росту электроконвекции, которая подавляет КДВ. Таким образом, сопряженные явления

концентрационной поляризации КДВ и электроконвекции носят антагонистический характер.

4. В системах с ИОМ и растворами, содержащими молекулы и анионы слабых кислот, генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  может протекать не только по механизму КДВ, но и в результате диссоциации молекул и анионов многоосновной кислоты на границе обедненный раствор/мембрана. Показано, что скорость переноса ионов уксусной кислоты через КОМ при относительно низких скоростях вращения ВМД лимитируется диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, а при относительно больших скоростях – замедленной химической реакцией диссоциации молекул кислоты.

5. Экспериментально верифицированы уравнения для расчета трех возможных предельных плотностей тока в ЭМС с АОМ в растворах солей многоосновных кислот; исследованы ЭМС с мембраной АМХ в растворах натриевых/калиевых солей фосфорной, винной и лимонной кислот; получено новое уравнение для третьей предельной плотности тока. Впервые показано, что явление третьей предельной плотности тока имеет место в ЭМС с раствором цитрата натрия, но отсутствует в системе с фосфатом натрия, в которой каталитическая диссоциация воды начинается при меньших скачках потенциала.

6. Разработаны способы управления концентрационной поляризацией, а также сопряженными эффектами каталитической диссоциации воды и электроконвекции в ЭМС. Показано, что эффективным способом повышения скорости массопереноса при ЭД обессоливания может быть модификация ИОМ, приводящая к снижению КДВ путем замещения каталитически активных функциональных групп (вторичных и третичных аминогрупп) на неактивные в отношении диссоциации воды группы (сильноосновные четвертичные аммониевые основания). Получены АОМ на основе МА-40 и МА-41, характеризующиеся очень низкой скоростью генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и высокой скоростью массопереноса.

7. Установлено, что перспективным подходом к совершенствованию ИОМ, эффективных как в процессах ЭД обессоливания, так и ЭД

концентрирования, является формирование геометрического профиля (выступов) на поверхности мембран. Развитие активной поверхности и интенсификация электроконвекции позволяют увеличить предельную плотность тока и снизить скорость КДВ.

8. Впервые исследованы с помощью метода ВМД асимметричные биполярные мембраны (АБПМ) на основе подложки гетерогенной АОМ Ralex АМН и модифицирующего катионообменного слоя МФ-4СК. Показано, что модифицированная мембрана сохраняет высокую селективную проницаемость по отношению к анионам, а изменение толщины модифицирующего слоя позволяет регулировать скорость генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

9. Разработаны теоретические основы управления конкурентным переносом ионов в случае, когда задержка многозарядных ионов осуществляется с помощью тонкого слоя, заряд которого противоположен заряду мембраны-подложки. Показано, что, изменяя толщину и число модифицирующих слоев, можно контролировать величину коэффициента специфической селективной проницаемости,  $P_{1/2}$ . Теоретически проанализирован компромисс между селективностью и сопротивлением мембраны, связанный с тем, что рост селективности достигается повышением сопротивления мембраны, поскольку требуется увеличивать число и/или толщину модифицирующих слоев. Впервые экстремальный характер зависимости  $P_{1/2}$  от плотности тока рассмотрен с точки зрения перехода кинетического контроля от одного слоя многослойной ЭМС к другому, что в свою очередь обусловлено изменением степени концентрационной поляризации этих слоев при увеличении плотности тока. Предложено обобщенное понятие концентрационной поляризации и введено в рассмотрение представление о концентрационной поляризации пограничного слоя мембраны.

10. Установлено, что концентрационная поляризация обессоливаемого раствора в процессах ЭД концентрирования также играет важную роль. В отличие от ЭД обессоливания, где оптимальными плотностями тока являются значения, близкие к предельной плотности тока,  $j_{\text{lim}}$ , при ЭД концентрировании целесообразно использовать плотности тока около  $0.5j_{\text{lim}}$ , поскольку

относительно высокие концентрации обессоливаемого раствора обуславливают высокие значения  $j_{lim}$ , и энергозатраты быстро растут при приближении к  $j_{lim}$ . Показано, что модифицирование катионообменной мембраны МФ-4СК с помощью ТЭОС, выполняющего роль «сшивающего» агента, приводит к снижению влагосодержания и водопроницаемости мембраны, а также к увеличению ее селективности к переносу противоионов. В результате скорость процесса ЭД концентрирования раствора NaCl при использовании непроточных камер концентрирования возрастает почти в два раза по сравнению со случаем, когда в ЭД процессе используется исходная мембрана.

11. На основе экспериментального исследования с использованием различных АОМ проведена оптимизация процесса электромембранного концентрирования на примере ЭД раствора аммиачной селитры. Показано, что в условиях умеренной степени концентрирования наряду с  $j_{lim}$ , важным параметром является критическая плотность тока,  $j_{cr}$ , при которой начинается интенсивная КДВ. Тестирование нескольких АОМ в процессе ЭД концентрирования аммиачной селитры показало, что наименьшая стоимость получаемой соли достигается в случае профилированной мембраны МА-41<sub>пр</sub>. Наличие у нее геометрического профиля обеспечивает наибольшие значения  $j_{lim}$  и  $j_{cr}$ . Важными параметрами мембран являются также радиус частиц ионита на поверхности гетерогенной мембраны и доля ее активной поверхности. Установлено, что чем больше величины  $j_{lim}$  и  $j_{cr}$ , тем при большей плотности тока экономически целесообразно проводить ЭД процесс и тем меньшая площадь мембран требуется для обеспечения заданной производительности установки.



**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.
2. Cooke, B.A. Concentration polarization in electro dialysis-I. The electrometric measurement of interfacial concentration / B.A. Cooke // *Electrochimica Acta*. – 1961. – Vol. 3. – P. 307–317.
3. Koros, W.J. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996) / W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu // *Pure and Applied Chemistry*. – 1996. – Vol. 68. – P. 1479–1489.
4. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. – 2010. – Vol. 264. – P. 268–288.
5. Zabolotsky, V.I. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electro dialysis / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – Vol. 119. – P. 171–181.
6. Rybalkina, O.A. Influence of gravitational convection on current–voltage characteristics of an electromembrane stack in sodium dihydrogen phosphate solution / O.A. Rybalkina, E.D. Melnikova, A.V. Pismenskiy // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – № 2. – P. 114–120.
7. Ganchenko, N. Modes of thermogravitational convection and thermoelectrokinetic instability under joule heating in electrolyte between electric membranes / N. Ganchenko, E. Demekhin // *Microgravity Science and Technology*. – 2020. – Vol. 32. – P. 119–127.
8. Belloň, T. Overlimiting convection at a heterogeneous cation-exchange membrane studied by particle image velocimetry / T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 643. – P. 120048.

9. Mishchuk, N.A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane / N.A. Mishchuk // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1998. – Vol. 140. – P. 75–89.
10. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review E*. – 2000. – Vol. 62. – P. 2238–2251.
11. Nikonenko, V.V. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review) / V.V. Nikonenko, S.A. Mareev, N.D. Pis'menskaya, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, G. Pourcelly // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – P. 1122–1144.
12. Mani, A. Electroconvection near electrochemical interfaces: experiments, modeling, and computation / A. Mani, K.M. Wang // *Annual Review of Fluid Mechanics*. – 2020. – Vol. 52. – P. 509–529.
13. Kressman, T.R.E. The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes / T.R.E. Kressman, F.L. Tye // *Discussions of the Faraday Society*. – 1956. – Vol. 21. – P. 185–192.
14. Frilette, V.J. Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes / V.J. Frilette // *Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – Vol. 60. – P. 435–439.
15. Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1984. – Vol. 29. – P. 151–158.
16. Pismenskaya, N.D. Generation of  $H^+$  and  $OH^-$  ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy / N.D. Pismenskaya, O.A. Rybalkina, A.E. Kozmai, K.A. Tsygurina, E.D. Melnikova, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 601. – P. 117920.
17. Ibanez, R. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes / R. Ibanez, D.F. Stamatialis, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 239. – P. 119–128.

18. Sístat, P. Effect of pulsed electric field on electro dialysis of a NaCl solution in sub-limiting current regime / P. Sístat, P. Huguet, B. Ruiz, G. Pourcelly, S.A. Mareev, V.V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2015. – Vol. 164. – P. 267–280.
19. Mareev, S.A. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction / S.A. Mareev, E. Evdochenko, M. Wessling, O.A. Kozaderova, S.I. Niftaliev, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 603. – P. 118010.
20. Gorobchenko, A. Mathematical modeling of monovalent permselectivity of a bilayer ion-exchange membrane as a function of current density / A. Gorobchenko, S. Mareev, V. Nikonenko // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2022. – Vol. 23. – P. 4711.
21. Guiver, M.D. Membrane terminology / M.D. Guiver, E.M.V. Hoek, V.V. Nikonenko, V.V. Tarabara, A.L. Zydney // *Encyclopedia of membrane science and technology*. – Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., – 2013. P. 2219–2228.
22. Strathmann, H. Ion-exchange membrane separation processes / H. Strathmann. – Elsevier, 2004. – 360 p.
23. Parker, S.P. McGraw-Hill dictionary of scientific and technical terms, 6th ed. / S.P. Parker. – New York: McGraw-Hill, 2003. – 2380 p.
24. Bard, A.J. Electrochemical dictionary / A.J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2012. – 991 p.
25. Długolecki, P. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations / P. Długolecki, B. Anet, S.J. Metz, K. Nijmeijer, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 346. – P. 163–171.
26. Newman, J.S. *Electrochemical Systems*, 4th ed. / J.S. Newman, N.P. Balsara. – John Wiley & Sons, 2021. – 608 p.

27. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М: Государственное Издательство Физико-Математической Литературы, 1959. – 700 с.
28. Larchet, C. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection / C. Larchet, S. Nouri, B. Auclair, L. Dammak, V. Nikonenko // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – P. 45–61.
29. Dammak, L. A review on ion-exchange membrane fouling during the electro dialysis process in the food industry, part 1: types, effects, characterization methods, fouling mechanisms and interactions / L. Dammak, J. Fouilloux, M. Bdiri, C. Larchet, E. Renard, L. Baklouti, V. Sarapulova, A. Kozmai, N. Pismenskaya // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – P. 789.
30. Apel, P.Y. Fouling and membrane degradation in electromembrane and baromembrane processes / P.Y. Apel, S. Velizarov, A.V. Volkov, T.V. Eliseeva, V.V. Nikonenko, A.V. Parshina, N.D. Pismenskaya, K.I. Popov, A.B. Yaroslavtsev // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – Vol. 4. – № 2 – P. 69–92.
31. Nikonenko, V. Modelling of ion transport in electromembrane systems: Impacts of membrane bulk and surface heterogeneity / V. Nikonenko, A. Nebavsky, S. Mareev, A. Kovalenko, M. Urtenov, G. Pourcelly // *Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 9. – P. 25.
32. Zourmand, Z. Mass transfer modeling of desalination through an electro dialysis cell / Z. Zourmand, F. Faridirad, N. Kasiri, T. Mohammadi // *Desalination*. – 2015. – Vol. 359. – P. 41–51.
33. Volgin, V.M. Ionic transport through ion-exchange and bipolar membrane / V.M. Volgin, A.D. Davydov // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – Vol. 259. – P. 110–121.
34. Titorova, V.D. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes / V.D. Titorova, S.A. Mareev, A.D. Gorobchenko, V.V. Gil, V.V. Nikonenko, K.G. Sabbatovskii, N.D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 624. – P. 119036.

35. Uzdenova, A. 1D mathematical modelling of non-stationary ion transfer in the diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane in galvanostatic mode / A. Uzdenova, A. Kovalenko, M. Urtenov, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2018. – Vol. 8. – P. 84.
36. Sonin, A.A. A hydrodynamic theory of desalination by electrodialysis / A.A. Sonin, R.F. Probstein // *Desalination*. – 1968. – Vol. 5. – P. 293–329.
37. Zabolotskii, V.I. Convective-diffusion model of electrodialytic desalination. Distribution of the concentration and current density. / V.I. Zabolotskii, N.P. Gnusin, V.V. Nikonenko, M.K. Urtenov // *Soviet electrochemistry*. – 1985. – Vol. 21. – № 3. – P. 269–275.
38. Campione, A. Electrodialysis for water desalination: A critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications / A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo, G. Micale, A. Tamburini, A. Cipollina // *Desalination*. – 2018. – Vol. 434. – P. 121–160.
39. Pham, V.S. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / V.S. Pham, Z. Li, K.M. Lim, J.K. White, J. Han // *Physical Review E*. – 2012. – Vol. 86. – P. 046310.
40. Urtenov, M.K. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells / M.K. Urtenov, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Vasil'eva, P. Sistat, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 447. – P. 190–202.
41. Mareev, S.A. The nature of two transition times on chronopotentiograms of heterogeneous ion exchange membranes: 2D modelling / S.A. Mareev, A.V. Nebavskiy, V.S. Nichka, M.K. Urtenov, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 575. – P. 179–190.
42. Uzdenova, A.M. Effect of electroconvection during pulsed electric field electrodialysis. Numerical experiments / A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko,

M.K. Urtenov, V.V. Nikonenko // *Electrochemistry Communications*. – 2015. – Vol. 51. – P. 1–5.

43. Pham, S.V. Helical vortex formation in three-dimensional electrochemical systems with ion-selective membranes / S.V. Pham, H. Kwon, B. Kim, J.K. White, G. Lim, J. Han // *Physical Review E*. – 2016. – Vol. 93. – P. 033114.

44. Stockmeier, F. Direct 3D observation and unraveling of electroconvection phenomena during concentration polarization at ion-exchange membranes / F. Stockmeier, M. Schatz, M. Habermann, J. Linkhorst, A. Mani, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 640. – P. 119846.

45. Helfferich F. *Ion Exchange* / F. Helfferich. – McGraw-Hil, New York, 1962. – 624 p.

46. Mareev, S.A. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 500. – P. 171–179.

47. Wills, G.B. Membrane selectivity / G.B. Wills, E.N. Lightfoot // *AIChE Journal*. – 1961. – Vol. 7. – P. 273–276.

48. Ugrozov, V.V. Determination of the differential resistance of a bilayer ion-exchange membrane according to the theoretical current–voltage curve / V.V. Ugrozov, A.N. Filippov // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – Vol. 4. – № 2. – P. 111–117.

49. Лебедев, К.А. Стационарная электродиффузия трех сорос ионов через ионообменную мембрану / К.А. Лебедев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин // *Электрохимия*. – 1986. – Т. 22. – № 5. С. 638–643.

50. Safronova, E.Y. Donnan-potential sensors based on zirconia-modified nafion membranes treated under different conditions for the determination of amino acids with several nitrogen-containing groups / E.Y. Safronova, A.V. Parshina,

E.A. Ryzhkova, D.V. Safronov, O.V. Bobreshova, A.B. Yaroslavtsev // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – № 13. – P. 1250–1257.

51. Choi, J.H. Direct measurement of concentration distribution within the boundary layer of an ion-exchange membrane / J.H. Choi, J.S. Park, S.H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2002. – Vol. 251. – P. 311–317.

52. Sarapulova, V.V. Transport characteristics of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions / V.V. Sarapulova, V.D. Titorova, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – Vol. 1. – P. 168–182.

53. Hill, T.L. General discussion / T.L. Hill, G. Scatchard, B.A. Pethica, I.J. Straub, R. Schlögl, G. Manecke, R. Schlögl, M. Nagasawa, I. Kagawa, P. Meares, K. Sollner, F.L. Tye, A. Despiá, G.J. Hills, F. Helfferich, J.E. Salmon, R.J.P. Williams, A.M. Peers, F. Bergsma, A.J. Staverman, N. Krishnaswamy, F. Runge, F. Wolf, E. Glueckauf, D. Reichenberg, R. Neihof, R.D. Keynes, A.R. Ubbelohde, R.M. Barrer // *Discussions of the Faraday Society*. – 1956. – Vol. 21. – P. 117–140.

54. Poiseuille, J.L. Recherches experimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de tres-petits diametres / J.L. Poiseuille. – Imprimerie Royale, 1844. – 111 p.

55. Hagen, G. ueber die bewegung des wassers in engen cylindrischen röhren / G. Hagen // *Annals of Physics*. – 1839. – Vol. 122. – P. 423–442.

56. Leveque, M.A. Les Lois de la transmission de chaleur par convection / M.A. Leveque. – Dunod, 1928. – 193 p.

57. Gnusin, N.P. Convective-diffusion model of electro-dialytic desalination. Limiting current and diffusion layer / N.P. Gnusin, V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko, M.K. Urtenov // *Soviet electrochemistry*. – 1986. – Vol. 23. – P. 273–278.

58. Nikonenko, V.V. Analysis of electro-dialysis water desalination costs by convective-diffusion model / V.V. Nikonenko, A.G. Istoshin, M.K. Urtenov,

V.I. Zabolotsky, C. Larchet, J. Benzaria // *Desalination*. – 1999. – Vol. 126. – P. 207–211.

59. Pismenskaya, N.D. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? / N.D. Pismenskaya, E.V. Pokhidnia, G. Pourcelly, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 566. – P. 54–68.

60. Kármán, T.V. Über laminare und turbulente Reibung / T.V. Kármán // *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*. – 1921. – Vol. 1. – P. 233–252.

61. Cochran, W.G. The flow due to a rotating disc / W.G. Cochran // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. – 1934. – Vol. 30. – P. 365–375.

62. Плесков, Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. – М: Наука, 1972. – 344 с.

63. Bobreshova, O.V. Electromembrane systems in conditions of concentration polarization: new developments in the rotating membrane disk method / O.V. Bobreshova, P.I. Kulintsov, E.M. Balavadze // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – Vol. 101. – P. 1–12.

64. Письменская, Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05 // Письменская Наталья Дмитриевна. – Краснодар, 2004. – 405 с.

65. Nikonenko, V.V. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova, P. Sizat, P. Huguet, G. Pourcelly, C. Larchet // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 160. – P. 101–123.

66. Forgacs, C. Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis / C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz, J. Sinkovic, K.S. Spiegler // *Desalination*. – 1972. – Vol. 10. – P. 181–214.

67. Kharkats, Y.I. Theory of the exaltation effect and the effect of correlation exaltation of migration current / Y.I. Kharkats // *Journal of*



Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1979. – Vol. 105. – P. 97–114.

68. Zabolotskii, V.I. Dissociation of water molecules in systems with ion-exchange membranes / V.I. Zabolotskii, N.V. Shel'deshov, N.P. Gnusin // *Russian Chemical Reviews*. – 1988. – Vol. 57. – P. 801–808.

69. Pärnamäe, R. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications / R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko, S. Melnikov, N. Sheldeshov, V. Zabolotskii, H.V.M. Hamelers, M. Tedesco // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 617. – P. 118538.

70. Urtenov, M.A.K. Decoupling of the Nernst–Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M.A.K. Urtenov, E.V. Kirillova, N.M. Seidova, V.V. Nikonenko // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 14208–14222.

71. Pismensky, A.V. Model and experimental studies of gravitational convection in an electromembrane cell / A.V. Pismensky, M.K. Urtenov, V.V. Nikonenko, P. Sistat, N.D. Pismenskaya, A.V. Kovalenko // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 48. – P. 756–766.

72. Barros, K.S. Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique / K.S. Barros, M.C. Martí-Calatayud, T. Scarazzato, A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa, V. Pérez-Herranz // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – Vol. 293. – P. 102439.

73. Bethe, A. Über elektrolytische vorgänge an diaphragmen / A. Bethe, T. Toropoff // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1914. – Vol. 88. – P. 686–742.

74. Jialin, L. Membrane catalytic deprotonation effects / L. Jialin, W. Yazhen, Y. Changying, L. Guangdou, S. Hong // *Journal of Membrane Science*. – 1998. – Vol. 147. – P. 247–256.

75. Wilson, J. Demineralization by electrodialysis / J. Wilson. – London: Butterworths Scientific Publications, 1960. – 378 p.

76. Forgacs, C. Interferometric study of concentration profiles in solutions near membrane surfaces / C. Forgacs, J. Leibovitz, R.N. O'Brien, K.S. Spiegler // *Electrochimica Acta*. – 1975. – Vol. 20. – P. 555–563.

77. Гнусин, Н.П. Электрохимия ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая. – Новосибирск: Наука, 1972. – 200 с.

78. Rosenberg, N.W. Limiting currents in membrane cells / N.W. Rosenberg, C.E. Tirrell // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1957. – Vol. 49. – P. 780–784.

79. Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // *Nature*. – 1979. – Vol. 280. – P. 824–826.

80. Mandersloot, W.G.B. Electrodialytic demineralization using permselective membranes—II. An anomaly in the permselectivity of some ion-exchange resin membranes / W.G.B. Mandersloot // *Electrochimica Acta*. – 1964. – Vol. 9. – P. 395–400.

81. Lerche, D. Quantitative characterisation of current-induced diffusion layers at cation-exchange membranes. I. investigations of temporal and local behaviour of concentration profile at constant current density / D. Lerche, H. Wolf // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1975. – Vol. 2. – P. 293–302.

82. Гребень, В.П. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран / В.П. Гребень, Н.Я. Пивоваров, Н.Я. Коварский, Г.З. Нефедова // *Журнал физической химии*. – 1978. – Т. 52. – С. 2641–2645.

83. Urtenov, M.K. Mathematical modeling of ion transport and water dissociation at the ion-exchange membrane/solution interface in intense current regimes / M.K. Urtenov, A.V. Pismensky, V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – P. 121–129.

84. Eigen, M. Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis. Part I: Elementary processes / M. Eigen // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1964. – Vol. 3. – P. 1–19.

85. Tanaka, Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 350. – P. 347–360.
86. Umnov, V.V. Current-voltage curve for the space charge region of a bipolar membrane / V.V. Umnov, N.V. Shel'Deshov, V.I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 1999. – Vol. 35. – P. 871–878.
87. Van Soestbergen, M. Diffuse-charge effects on the transient response of electrochemical cells / M. Van Soestbergen, P.M. Biesheuvel, M.Z. Bazant // *Physical Review E*. – 2010. – Vol. 81. – P. 021503.
88. Biesheuvel, P.M. Imposed currents in galvanic cells / P.M. Biesheuvel, M. Van Soestbergen, M.Z. Bazant // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 4857–4871.
89. Ortega, A. Modelling water dissociation, acid-base neutralization and ion transport in bipolar membranes for acid-base flow batteries / A. Ortega, L.F. Arenas, J.J.H. Pijpers, D.L. Vicencio, J.C. Martínez, F.A. Rodríguez, E.P. Rivero // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 641. – P. 119899.
90. Hurwitz, H.D. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes / H.D. Hurwitz, R. Dibiani // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 228. – P. 17–43.
91. Danielsson, C.O. A model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes / C.O. Danielsson, A. Dahlkild, A. Velin, M. Behm // *Electrochimica Acta*. – 2009. – Vol. 54. – P. 2983–2991.
92. Mafe, S. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane / S. Mafe, P. Ramirez, A. Alcaraz, S. Spain // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Vol. 294. – P. 406–412.
93. Onsager, L. Deviations from Ohm's law in weak electrolytes / L. Onsager // *Journal of Chemical Physics*. – 1934. – Vol. 2. – P. 599–615.
94. Rybalkina, O. Partial fluxes of phosphoric acid anions through anion-exchange membranes in the course of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution electro dialysis / O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova, S. Mareev, I. Moroz, V. Nikonenko,

N. Pismenskaya // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – Vol. 20. – P. 3593.

95. Melnikova, E.D. Influence of protonation–deprotonation reactions on the diffusion of ammonium chloride through anion-exchange membrane / E.D. Melnikova, K.A. Tsygurina, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2021. – Vol. 3. – P. 324–333.

96. Melnikova, E.D. Effect of ampholyte nature on current-voltage characteristic of anion-exchange membrane / E.D. Melnikova, N.D. Pismenskaya, L. Bazinet, S. Mikhaylin, V.V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 285. – P. 185–191.

97. Martí-Calatayud, M.C. Tracking homogeneous reactions during electro dialysis of organic acids via EIS / M.C. Martí-Calatayud, E. Evdochenko, J. Bär, M. García-Gabaldón, M. Wessling, V. Pérez-Herranz // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 595. – P. 117592.

98. Volgin, V.M. Natural-convective instability of electrochemical systems: A review / V.M. Volgin, A.D. Davydov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 42. – № 6. – P. 567–608.

99. Guyon, E. Physical hydrodynamics / E. Guyon, J.P. Hulin, L. Petit, C. Mitescu, D. Jankowski // *Applied Mechanics Reviews*. – 2002. – Vol. 55. – P. B96–B97.

100. Rubinstein, I. Electric fields in and around ion-exchange membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, O. Kedem // *Journal of Membrane Science*. – 1997. – Vol. 125. – P. 17–21.

101. de Valença, J.C. Influence of Rayleigh-Bénard convection on electrokinetic instability in overlimiting current conditions / J.C. de Valença, A. Kurniawan, R.M. Wagterveld, J.A. Wood, R.G.H. Lammertink // *Physical Review Fluids*. – 2017. – Vol. 2. – P. 033701.

102. Shaposhnik, V.A. Diffusion boundary layers during electro dialysis / V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, O.V. Grigorochuk // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 42. – P. 1202–1207.

103. Belloň, T. Experimental observation of phenomena developing on ion-exchange systems during current-voltage curve measurement / T. Belloň, P. Polezhaev, L. Vobecká, M. Svoboda, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 572. – P. 607–618.

104. Bazinet, L. Electrodialytic processes: Market overview, membrane phenomena, recent developments and sustainable strategies / L. Bazinet, T.R. Geoffroy // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – P. 221.

105. Vessler, G.R. Etude optique et électrochimique des structures dissipatives dans des solutions d'électrolytes / G.R. Vessler, V.S. Krylov, P. Shvarts, K. Linde // *Èlektrohimiâ*. – 1986. – Vol. 22. – № 5. – P. 623–628.

106. Shaposhnik, V.A. Concentration fields of solutions under electro dialysis with ion-exchange membranes / V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, D.B. Praslov // *Journal of Membrane Science*. – 1995. – Vol. 101. – P. 23–30.

107. Budnikov, E.Y. Space and time correlations in a dissipative structure emerging in an electrochemical system with a cation-exchange membrane / E.Y. Budnikov, A.V. Maksimychev, A.V. Kolyubin, S.F. Timashev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2001 – Vol. 37. – P. 80–87.

108. Pismenskaia, N. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes / N. Pismenskaia, P. Sístat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Vol. 228. – P. 65–76.

109. Левич, В.Г. Теория неравновесного двойного слоя / В.Г. Левич // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1949. – Т. 67. – № 2. – С. 309.

110. Духин, С.С. Электрофорез / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М: Наука, 1976. – 328 с.

111. Графов, Б.М. Теория прохождения постоянного тока через раствор бинарного электролита / Б.М. Графов, А.А. Черненко // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1962. – Т. 146. – № 1. – С. 135–138.

112. Smyrl, W.H. Double layer structure at the limiting current / W.H. Smyrl, J. Newman // *Transactions of the Faraday Society*. – 1967. – Vol. 63. – P. 207–216.

113. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // *Journal of the Chemical Society*. – 1979. – Vol. 75. – P. 231.

114. Rubinstein, I. Extended space charge in concentration polarization / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 159. – № 2. – P. 117–129.

115. Rubinstein, I. Equilibrium electroconvective instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 114. – № 11. – P. 114502.

116. Духин, С.С. Концентрационная поляризация двойного слоя дисперсной частицы при больших числах Пекле / С.С. Духин, Н.А. Мищук, Э.К. Жолковский // *Коллоидный журнал*. – 1987. – Т. 49. – С. 865.

117. Zyryanova, S. How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electro dialysis / S. Zyryanova, S. Mareev, V. Gil, E. Korzhova, N. Pismenskaya, V. Sarapulova, O. Rybalkina, E. Boyko, C. Larchet, L. Dammak, V. Nikonenko // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21. – P. 973.

118. Gorobchenko, A.D. Influence of electro dialyzer channel parameters on chronopotentiometric transition time / A.D. Gorobchenko, E.D. Skolotneva, S.A. Mareev // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – Vol. 4. – P. 153–161.

119. Andersen, M.B. Confinement effects on electroconvective instability / M.B. Andersen, K.M. Wang, J. Schiffbauer, A. Mani // *Electrophoresis*. – 2017. – Vol. 38. – P. 702–711.

120. Zholkovskij, E.K. Electrokinetic instability of solution in a plane-parallel electrochemical cell / E.K. Zholkovskij, M.A. Vorotyntsev, E. Staude // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. – Vol. 181. – P. 28–33.

121. Bruinsma, R. Theory of electrohydrodynamic instabilities in electrolytic cells / R. Bruinsma, S. Alexander // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 92. – P. 3074.

122. Александров, Р.С. Численное исследование электроконвективной неустойчивости бинарного электролита в ячейке с плоскими параллельно расположенными электродами / Р.С. Александров, А.П. Григин, А.Д. Давыдов // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38. – С. 1216–1222.

123. Рубинштейн, И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования “запредельного” тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец, К. Линдер // *Электрохимия*. – 2002. – Т. 38. – С. 956–967.

124. Cortelezzi, L. On the formation of the counter-rotating vortex pair in transverse jets / L. Cortelezzi, A.R. Karagozian // *Journal of Fluid Mechanics*. – 2001. – Vol. 446. – P. 347–373.

125. Druzgalski, C.L. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface // C.L. Druzgalski, M.B. Andersen, A. Mani // *Physics of Fluids*. – 2013. – Vol. 25. – P. 110804.

126. Pismenskaya, N. Influence of electroconvection on chronopotentiograms of an anion-exchange membrane in solutions of weak polybasic acid salts / N. Pismenskaya, O. Rybalkina, I. Moroz, S. Mareev, V. Nikonenko // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22. – P. 13518.

127. Гиль, В.В. Влияние чисел гидратации противоиона на развитие электроконвекции у поверхности гетерогенной катионообменной мембраны, модифицированной пленкой МФ-4СК / В.В. Гиль, М.А. Андреева, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, К. Ларше, Л. Даммак // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2016. – Т. 6. – С. 181–192.

128. Rybalkina, O.A. Development of electroconvection at the undulate surface of an anion-exchange membrane in sodium chloride and sodium hydrogen tartrate solutions / O.A. Rybalkina, I.A. Moroz, A.D. Gorobchenko,

N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – Vol. 4. – P. 31–38.

129. Zabolotsky, V.I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotsky, L. Novak, A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, M.H. Urtenov, K.A. Lebedev, A.Y. But // *Petroleum Chemistry*. – 2017. – Vol. 57. – P. 779–789.

130. de Valença, J. Confined Electroconvective Vortices at Structured Ion Exchange Membranes / J. de Valença, M. Jögi, R.M. Wagterveld, E. Karatay, J.A. Wood, R.G.H. Lammertink // *Langmuir*. – 2018. – Vol. 34. – P. 2455–2463.

131. Roghmans, F. 2D patterned ion-exchange membranes induce electroconvection // F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier, S. Schneider, A. Smailji, R. Tiwari, A. Mikosch, E. Karatay, A. Kühne, A. Walther, A. Mani, M. Wessling // *Advanced Materials Interfaces*. – 2019. – Vol. 6. – P. 1801309.

132. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface/ I. Rubinstein // *Physics of Fluids A Fluid Dynamics*. – 1991. – Vol. 3. – P. 2301–2309.

133. Mareev, S.A. Chronopotentiometric response of an electrically heterogeneous permselective surface: 3D modeling of transition time and experiment / S.A. Mareev, V.S. Nichka, D.Y. Butylskii, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, P.Y. Apel, V.V. Nikonenko // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120. – P. 13113–13119.

134. Baltrūnas, G. Identification of electrode surface blocking by means of thin-layer cell / G. Baltrūnas, R. Valiūnas, G. Popkirov // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52. – P. 7091–7096.

135. Scheller, F. Gesetzmässigkeit für den diffusionsgrenzstrom an teilweise blockierten modellelektroden / F. Scheller, S. Müller, R. Landsberg, H.J. Spitzer // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1968. – Vol. 19. – P. 187–198.

136. Tokuda, K. Voltammetry at partially covered electrodes: Part III. Faradaic impedance measurements at model electrodes / K. Tokuda, T. Gueshi,



H. Matsuda // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1979. – Vol. 102. – P. 41–48.

137. Бугаков, В.В. Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя / В.В. Бугаков, В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Vol. 10. – P. 870–879.

138. Sand, H.J.S. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid / H.J.S. Sand // Philosophical Magazine Series. – 1901. – Vol. 1. – P. 45–79.

139. Choi, J.-H. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions / J.-H. Choi, S.-H. Moon // Journal of Membrane Science. – 2001. – Vol. 191. – P. 225–236.

140. Andreeva, M.A. Effect of homogenization and hydrophobization of a cation-exchange membrane surface on its scaling in the presence of calcium and magnesium chlorides during electrodialysis / M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, L. Dammak, C. Larchet, D. Grande, N.A. Kononenko // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 540. – P. 183–191.

141. Belashova, E.D. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E.D. Belashova, N.A. Melnik, N.D. Pismenskaya, K.A. Shevtsova, A.V. Nebavsky, K.A. Lebedev, V.V. Nikonenko // Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 59. – P. 412–423.

142. Korzhova, E. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin, O. Baranov, L. Dammak, V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 2016. – Vol. 500. – P. 161–170.

143. Nebavskaya, K.A. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents

/ K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy, V.D. Sobolev, N.D. Pismenskaya, P. Sizat, M. Cretin, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 523. – P. 36–44.

144. Mishchuk, N.A. Intensification of electro dialysis by applying a non-stationary electric field / N.A. Mishchuk, L.K. Koopal, F. Gonzalez-Caballero // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 176. – P. 195–212.

145. Lee, H.J. Effects of pulsed electric fields on membrane fouling in electro dialysis of NaCl solution containing humate / H.J. Lee, S.H. Moon, S.P. Tsai // *Separation and Purification Technology*. – 2002. – Vol. 27. – P. 89–95.

146. Zyryanova, S.V. Effect of parameters of pulsed electric field on average current density through Nafion 438 membrane in electro dialysis cell / S.V. Zyryanova, D.Y. Butyl'skii, S.A. Mareev, N.D. Pis'menskaya, V.V. Nikonenko, G. Pourcelly // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54. – P. 775–781.

147. Arshad, R.N. Effective valorization of food wastes and by-products through pulsed electric field: A systematic review / R.N. Arshad, Z. Abdul-Malek, U. Roobab, M.I. Qureshi, N. Khan, M.H. Ahmad, Z. Liu, R.M. Aadil // *Journal of Food Process Engineering*. – 2021. – Vol. 44. – P. e13629.

148. Dufton, G. Systematic study of the impact of pulsed electric field parameters (Pulse/pause duration and frequency) on ED performances during acid whey treatment / G. Dufton, S. Mikhaylin, S. Gaaloul, L. Bazinet // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – P. 14.

149. Martí-Calatayud, M.C. Trade-off between operating time and energy consumption in pulsed electric field electro dialysis: A comprehensive simulation study / M.C. Martí-Calatayud, M. Sancho-Cirer Poczatek, V. Pérez-Herranz // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – P. 43.

150. Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol. 229. – P. 34–56.

151. Gao, Q. Application of pulsed electric field in antifouling treatment of sodium gluconate mother liquor by electrodialysis / Q. Gao, Z. Li, C. Lei, R. Fu, W. Wang, Q. Li, Z. Liu // *Materials*. – 2020. – Vol. 13. – P. 1–13.

152. Cifuentes-Araya, N. Water splitting proton-barriers for mineral membrane fouling control and their optimization by accurate pulsed modes of electrodialysis / N. Cifuentes-Araya, G. Pourcelly, L. Bazinet // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 447. – P. 433–441.

153. Lemay, N. Voltage spike and electroconvective vortices generation during electrodialysis under pulsed electric field: Impact on demineralization process efficiency and energy consumption / N. Lemay, S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2019. – Vol. 52. – P. 221–231.

154. Butylskii, D. Effect of surface inhomogeneity of ion-exchange membranes on the mass transfer efficiency in pulsed electric field modes / D. Butylskii, I. Moroz, K. Tsygurina, S. Mareev // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – P. 40.

155. Tanaka, Y. Ion exchange membranes: fundamentals and applications. Vol. 12 / Y. Tanaka. The Netherlands, Amsterdam: Elsevier Science, 2015. – 522 p.

156. Nikonenko, V.V. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, N.D. Pismenskaya, J. Han, P. Sistat, G. Pourcelly // *Desalination*. – 2014. – Vol. 342. – P. 85–106.

157. Titorova, V.D. How bulk and surface properties of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electrodialysis of a  $\text{Ca}^{2+}$  containing solution // V.D. Titorova, I.A. Moroz, S.A. Mareev, N.D. Pismenskaya, K.G. Sabbatovskii, Y. Wang, T. Xu, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 644. – P. 120149.

158. Min, K.J. Influence of linear flow velocity and ion concentration on limiting current density during electrodialysis / K.J. Min, E.J. Oh, G. Kim, J.H. Kim,

J.H. Ryu, K.Y. Park // *Desalination and Water Treatment*. – 2020. – Vol. 175. – P. 334–340.

159. Nazif, A. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review / A. Nazif, H. Karkhanечи, E. Saljoughi, S.M. Mousavi, H. Matsuyama // *Journal of Water Process Engineering*. – 2022. – Vol. 47. – P. 102706.

160. Długołęcki, P. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis / P. Długołęcki, J. Dąbrowska, K. Nijmeijer, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 347. – P. 101–107.

161. Franken, A.C.M. Prevention and control of membrane fouling: practical implications and examining recent innovations / A.C.M. Franken. Membraan Applicatie Centrum Twente b.v., 2009. – 47 p.

162. Kozmai, A. Electrochemical impedance spectroscopy of anion-exchange membrane AMX-Sb Fouled by red wine components / A. Kozmai, V. Sarapulova, M. Sharafan, K. Melkonian, T. Rusinova, Y. Kozmai, N. Pismenskaya, L. Dammak, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2020. – Vol. 11. – P. 2.

163. Письменский, В.Ф. Совершенствование электроионитных аппаратов для глубокой деминерализации и предельного концентрирования растворов электролитов: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.03 / Письменский Владимир Федорович. – Краснодар, 1982. – 244 с.

164. Melnikov, S.S. Study of electrodialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electrodialysis // S.S. Melnikov, O.A. Mugtamoв, V.I. Zabolotsky // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 235. – P. 116198.

165. Protasov, K.V. Composite sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electrodialysis / K.V. Protasov, S.A. Shkirskaya, N.P. Berezina, V.I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – Vol. 46. – P. 1131–1140.

166. Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 555. – P. 429–454.
167. Stenina, I. Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: relationship with the structure and methods for its improvement / I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko, A. Yaroslavtsev // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – Vol. 21. – P. 5517.
168. Sata, T. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis / T. Sata, T. Sata, W. Yang // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 206. – P. 31–60.
169. Nikonenko, V.V. Effect of stationary external electric fields on ion-exchange-membrane selectivity / V.V. Nikonenko, V.I. Zabolotskii, N.P. Gnusin // *Soviet Electrochemistry*. – 1980. – Vol. 16. – P. 472–479.
170. Zabolotsky, V.I. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte / V.I. Zabolotsky, A.R. Achoh, K.A. Lebedev, S.S. Melnikov // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 608. – P. 118152.
171. Cohen, B. Upgrading groundwater for irrigation using monovalent selective electrodialysis / B. Cohen, N. Lazarovitch, J. Gilron // *Desalination*. – 2018. – Vol. 431. – P. 126–139.
172. Ge, L. Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments and perspectives / L. Ge, B. Wu, D. Yu, A.N. Mondal, L. Hou, N.U. Afsar, Q. Li, T. Xu, J. Miao, T. Xu // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2017. – Vol. 25. – P. 1606–1615.
173. Van der Bruggen, B. Ion-exchange membrane systems – electrodialysis and other electromembrane processes / B. Van der Bruggen // *Fundamental Modeling of Membrane Systems*. – Elsevier, 2018. – P. 251–300.
174. Zhang, Y. Selectrodialysis: Fractionation of divalent ions from monovalent ions in a novel electrodialysis stack / Y. Zhang, S. Paepen, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – Vol. 88. – P. 191–201.

175. Khoiruddin, Surface modification of ion-exchange membranes: Methods, characteristics, and performance / Khoiruddin, D. Ariono, Subagjo, I.G. Wenten // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2017. – Vol. 134. – P. 45540.

176. Sata, T. Modification of properties of ion-exchange membranes. IV. Change of transport properties of cation-exchange membranes by various polyelectrolytes / T. Sata // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1978. – Vol. 16. – P. 1063–1080.

177. Osipov, A.K. Ion transfer asymmetry in Nafion membranes with gradient distribution of acid salts of heteropoly acids / A.K. Osipov, A.O. Volkov, E.Y. Safronova, A.B. Yaroslavtsev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 62. – P. 723–728.

178. Filippov, A. Transport asymmetry of novel bi-layer hybrid perfluorinated membranes on the base of MF-4SC modified by halloysite nanotubes with platinum / A. Filippov, D. Petrova, I. Falina, N. Kononenko, E. Ivanov, Y. Lvov, V. Vinokurov // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10. – P. 366.

179. Kozmai, A. Is it possible to prepare a “super” anion-exchange membrane by a polypyrrole-based modification? / A. Kozmai, M. Porozhnyy, V. Ruleva, A. Gorobchenko, N. Pismenskaya, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13. – P. 103.

180. Salmeron-Sanchez, I. Chemical physics insight of PPy-based modified ion exchange membranes: A fundamental approach / I. Salmeron-Sanchez, J. Asenjo-Pascual, J.R. Avilés-Moreno, J.C. Pérez-Flores, P. Mauleón, P. Ocón // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 643. – P. 120020.

181. Pan, J. Preparation of a monovalent selective anion exchange membrane through constructing a covalently crosslinked interface by electro-deposition of polyethyleneimine / J. Pan, J. Ding, R. Tan, G. Chen, Y. Zhao, C. Gao, B. Van der Bruggen, J. Shen // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 539. – P. 263–272.

182. Golubenko, D.V. Effect of current density, concentration of ternary electrolyte and type of cations on the monovalent ion selectivity of surface-

sulfonated graft anion-exchange membranes: modelling and experiment / D.V. Golubenko, A.B. Yaroslavtsev // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 635. – P. 119466.

183. Roghmans, F. On the permselectivity of cation-exchange membranes bearing an ion selective coating / F. Roghmans, E. Evdochenko, M.C. Martí-Calatayud, M. Garthe, R. Tiwari, A. Walther, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 600. – P. 117854.

184. Abdu, S. Layer-by-Layer modification of cation exchange membranes controls ion selectivity and water splitting / S. Abdu, M.C. Martí-Calatayud, J.E. Wong, M. García-Gabaldón, M. Wessling // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – P. 1843–1854.

185. Femmer, R. Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multilayers / R. Femmer, A. Mani, M. Wessling // *Scientific Reports*. – 2015. – Vol. 5. – P. 11583.

186. Rijnaarts, T. Layer-by-layer coatings on ion exchange membranes: Effect of multilayer charge and hydration on monovalent ion selectivities / T. Rijnaarts, D.M. Reurink, F. Radmanesh, W.M. de Vos, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 570. – P. 513–521.

187. Ding, D. Electrodialysis through Nafion membranes coated with polyelectrolyte multilayers yields 99% pure monovalent ions at high recoveries / D. Ding, A. Yaroshchuk, M.L. Bruening // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 647. – P. 120294.

188. Park, H.B. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity / H.B. Park, J. Kamcev, L.M. Robeson, M. Elimelech, B.D. Freeman // *Science*. – 2017. – Vol. 356. – P. 1138–1148.

189. Davydov, D. Use of the microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of generating electricity from a concentration gradient / D. Davydov, E. Nosova, S. Loza, A. Achoh, A. Korzhov, M. Sharafan, S. Melnikov // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – P. 406.

190. Melnikov, S. Peculiarities of transport-structural parameters of ion-exchange membranes in solutions containing anions of carboxylic acids / S. Melnikov, D. Kolot, E. Nosova, V. Zabolotskiy // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 557. – P. 1–12.
191. Pismenskaya, N. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids / N. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2001. – Vol. 181. – P. 185–197.
192. Niftaliev, S.I. Electroconductance of heterogeneous ion-exchange membranes in aqueous salt solutions / S.I. Niftaliev, O.A. Kozaderova, K.B. Kim // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 794. – P. 58–63.
193. Hills, G.J. Determination of the electrical conductivity of crosslinked polyelectrolytes, resins, and gels / G.J. Hills, A.O. Jakubovic, J.A. Kitchener // *Journal of Polymer Science*. – 1956. – Vol. 19. – P. 382–384.
194. Kamcev, J. Salt concentration dependence of ionic conductivity in ion exchange membranes / J. Kamcev, R. Sujanani, E.S. Jang, N. Yan, N. Moe, D.R. Paul, B.D. Freeman // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 547. – P. 123–133.
195. Larchet, C. Caracterisation et modelisation des membranes échangeuses d'ions / C. Larchet. DHR, Paris XII, 1994.
196. Karpenko, L.V. Comparative study of methods used for the determination of electroconductivity of ion-exchange membranes / L.V. Karpenko, O.A. Demina, G.A Dvorkina, S.B. Parshikov, C. Larchet, B. Auclair, N.P. Berezina // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2001. – Vol. 37. – P. 287–293.
197. Zabolotsky, V.I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – Vol. 79. – P. 181–198.
198. Дворкина, Г.А. Дифференциальный разностный метод измерения электросопротивления мембран / Г.А. Дворкина, А.И. Мешечков, Н.П. Гнусин, В.И. Заболоцкий // *Электрохимия*. – 1984. – Т. 20. – С. 85–89.



199. Кононенко, Н.А. Методы исследования и характеристика синтетических полимерных мембран / Н.А. Кононенко, Н.П. Березина // Мембраны и Мембранные Технологии, –М: Научный мир, 2013. – С. 402–455.
200. Гребенюк, В.Д. Свойства и применение ионитовых мембран селективных к однозарядным противоионам / В.Д. Гребенюк, Р.Д. Чеботарева, Л.Х. Жигинас // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9. – № 5. – С. 395.
201. Заболоцкий, В.И. Прецизионный метод измерения чисел переноса ионов в ионообменных мембранах / В.И. Заболоцкий, Л.Ф. Ельникова, Н.В. Шельдешов, А.В. Алексеев // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – С. 1626–1629.
202. Шарафан, М.В. Механизм транспорта ионов и диссоциации воды в мембранных системах с вращающимся мембранным диском: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Шарафан Михаил Владимирович. – Краснодар, 2006. – 152 с.
203. Заболоцкий, В.И. Исследование процесса электродиализного обессоливания разбавленного раствора электролита в мембранных каналах / В.И. Заболоцкий, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – С. 707.
204. Donnan, F.G. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology / F.G. Donnan // Journal of Membrane Science. – 1995. – Vol. 100. – P. 45–55.
205. Scatchard, G. Ion exchanger electrodes / G. Scatchard // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – Vol. 75. – P. 2883–2887.
206. Gangrade, A.S. Permselectivity of ionene-based, Aemion® anion exchange membranes / A.S. Gangrade, S. Cassegrain, P. Chandra Ghosh, S. Holdcroft, C. Ghosh, S. Holdcroft // Journal of Membrane Science. – 2022. – Vol. 641. – P. 119917.
207. Huang, Y. Review: Measurement of partial electrical conductivities and transport numbers of mixed ionic-electronic conducting oxides / Y. Huang, R. Qiu,

W. Lian, L. Lei, T. Liu, J. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Huang, F. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2022. – Vol. 528. – P. 231201.

208. Golubenko, D.V. Novel anion exchange membrane with low ionic resistance based on chloromethylated/quaternized-grafted polystyrene for energy efficient electromembrane processes / D.V. Golubenko, B. Van der Bruggen, A.B. Yaroslavtsev // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – Vol. 137. – P. 48656.

209. Auclair, B. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes / B. Auclair, V. Nikonenko, C. Larchet, M. Métayer, L. Dammak // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – Vol. 195. – P. 89–102.

210. Larchet, C. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterisation / C. Larchet, L. Dammak, B. Auclair, S. Parchikov, V. Nikonenko // *New Journal of Chemistry*. – 2004. – Vol. 28. – P. 1260.

211. Szczepański, P. Donnan dialysis – A new predictive model for non-steady state transport / P. Szczepański, G. Szczepańska // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 525. – P. 277–289.

212. Kozmai, A. Neutralization dialysis for phenylalanine and mineral salt separation. simple theory and experiment / A. Kozmai, E. Goleva, V. Vasil'eva, V. Nikonenko, N. Pismenskaya // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – P. 171.

213. Kingsbury, R.S. Influence of water uptake, charge, manning parameter, and contact angle on water and salt transport in commercial ion exchange membranes / R.S. Kingsbury, K. Bruning, S. Zhu, S. Flotron, C.T. Miller, O. Coronell // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58. – P. 18663–18674.

214. Berezina, N.P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina, N.P. Gnusin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – P. 3–28.

215. Sarapulova, V. Transport Characteristics of CJMAED<sup>TM</sup> Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions /

V. Sarapulova, N. Pismenskaya, V. Titorova, M. Sharafan, Y. Wang, T. Xu, Y. Zhang, V. Nikonenko // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22. – P. 1415.

216. Пат. 100275 Российская Федерация, МПК G01N 27/40. Устройство для измерения диффузионных характеристик мембран / В.В. Никоненко, Е.Е. Ведерникова, Н.Д. Письменская; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2010121195/28; заявл. 25.05.2010; опубл. 10.12.2010. – 11 с.: ил.

217. Nazyrova, E.V. Comparative study of electroosmotic permeability of ion exchange membrane by volumetric and gravimetric methods / E.V. Nazyrova, N.A. Kononenko, S.A. Shkirskaya, O.A. Demina // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – Vol. 4. – P. 145–152.

218. Melnikov, S. Transport properties of bilayer and multilayer surface-modified ion-exchange membranes / S. Melnikov, S. Shkirskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 590. – P. 117272.

219. Mackie, J.S. The diffusion of electrolytes in a cation-exchange resin membrane I. Theoretical / J.S. Mackie, P. Meares // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1995. – Vol. 232. – P. 498–509.

220. Narębska, A. Diffusion of electrolytes across inhomogeneous permselective membranes / A. Narębska, R. Wódzki // *Die Angewandte makromolekulare Chemie*. – 1979. – Vol. 80. – P. 105–118.

221. Гнусин, Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк. – Киев: Наукова думка, 1972. – 180 с.

222. Narębska, A. Composition and structure of the cation permselective membranes I. Evaluation of the electrochemical models / A. Narębska, R. Wódzki, S. Koter // *Die Angewandte makromolekulare Chemie*. – 1980. – Vol. 86. – P. 157–170.

223. Hsu, W.Y. Morphological effects on the physical properties of polymer composites / W.Y. Hsu, T.D. Gierke, C.J. Molnar // *Macromolecules*. – 1983. – Vol. 16. – P. 1945–1947.

224. Gnusin, N.P. Development of the generalized conductance principle to the description of transfer phenomena in disperse systems under the acting of different forces / N.P. Gnusin, V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, A.I. Meshechkov // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 1980. – Vol. 54. – P. 1518–1522.

225. Nichka, V.S. Modified microheterogeneous model for describing electrical conductivity of membranes in dilute electrolyte solutions / V.S. Nichka, S.A. Mareev, M.V. Porozhnyy, S.A. Shkirskaia, E.Y. Safronova, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – Vol. 1. – P. 190–199.

226. Kozmai, A.E. Modelling of anion-exchange membrane transport properties with taking into account the change in exchange capacity and swelling when varying bathing solution concentration and pH / A.E. Kozmai, V.V. Nikonenko, S. Zyryanova, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, L. Baklouti // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 590. – P. 117291.

227. Kamcev, J. Ion activity coefficients in ion exchange polymers: applicability of manning's counterion condensation theory / J. Kamcev, D.R. Paul, B.D. Freeman // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – P. 8011–8024.

228. Manning, G.S. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions I. Colligative properties / G.S. Manning // *Journal of Chemical Physics*. – 1969. – Vol. 51. – P. 924–933.

229. Kamcev, J. Ion diffusion coefficients in ion exchange membranes: significance of counterion condensation / J. Kamcev, D.R. Paul, G.S. Manning, B.D. Freeman // *Macromolecules*. – 2018. – Vol. 51. – P. 5519–5529.

230. Sedkaoui, Y. A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes / Y. Sedkaoui, A. Szymczyk, H. Lounici, O. Arous // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 507. – P. 34–42.

231. Demina, O.A. New approach to the characterization of ion-exchange membranes using a set of model parameters / O.A. Demina, N.A. Kononenko, I.V. Falina // *Petroleum Chemistry*. – 2014. – Vol. 54. – P. 515–525.

232. Shel'deshov, N.V. Structural and mathematical models for pressure-dependent electrodiffusion of an electrolyte through heterogeneous ion-exchange membranes: Pressure-dependent electrodiffusion of NaOH through the MA-41 anion-exchange membrane / N.V. Shel'deshov, V.V. Chaika, V.I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 44. – P. 1036–1046.

233. Khoiruddin, K. Structure and transport properties of polyvinyl chloride-based heterogeneous cation-exchange membrane modified by additive blending and sulfonation / K. Khoiruddin, D. Ariono, S. Subagjo, I. Wenten // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 873. – P. 114304.

234. Sarapulova, V. Transport characteristics of Fujifilm ion-exchange membranes as compared to homogeneous membranes AMX and CMX and to heterogeneous membranes MK-40 and MA-41 / V. Sarapulova, I. Shkorkina, S. Mareev, N. Pismenskaya, N. Kononenko, C. Larchet, L. Dammak, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – P. 84.

235. Choi, J.H. Heterogeneity of ion-exchange membranes: The effects of membrane heterogeneity on transport properties / J.H. Choi, S.H. Kim, S.H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – Vol. 241. – P. 120–126.

236. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1991. – Vol. 87. – P. 2079–2087.

237. Glueckauf, E. Non-uniformity of cross-linking in ion-exchange polymers / E. Glueckauf, R.E. Watts // *Nature*. – 1961. – Vol. 191. – P. 904–905.

238. Mareev, S.A. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya, C. Larchet, L. Dammak, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 563. – P. 768–776.

239. Заболоцкий, В.И. Механизм массопереноса и химическая стабильность сильноосновных анионообменных мембран при сверхпредельных токовых режимах / В.И. Заболоцкий, Р.Х. Чермит, М.В. Шарафан // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50. – С. 45–52.

240. Sarapulova, V. Characterization of bulk and surface properties of anion-exchange membranes in initial stages of fouling by red wine / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, X. Nebavskaya, A. Kozmai, D. Aleshkina, G. Pourcelly, V. Nikonenko, N. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 559. – P. 170–182

241. Güell, C. Monitoring and visualizing membrane-based processes / C. Güell, M. Ferrando, F. López. – John Wiley & Sons, 2009. – 387 p.

242. Gil, V.V. Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current–voltage characteristics in NaCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> solutions / V.V. Gil, M.A. Andreeva, L. Jansezian, J. Han, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, C. Larchet, L. Dammak // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 281. – P. 472–485.

243. Asraf-Snir, M. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electro dialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 520. – P. 176–186.

244. Butylskii, D.Y. Examination of the equations for calculation of chronopotentiometric transition time in membrane systems / D.Y. Butylskii, E.D. Skolotneva, S.A. Mareev, A.D. Gorobchenko, M.K Urtenov, V.V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2020. – Vol. 353. – P. 136595.

245. Falina, I. Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline / I. Falina, N. Loza, S. Loza, E. Titskaya, N. Romanyuk // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – P. 227.

246. Rybalkina, O.A. Evolution of current–voltage characteristics and surface morphology of homogeneous anion-exchange membranes during the electro dialysis desalination of alkali metal salt solutions / O.A. Rybalkina, K.A. Tsygurina, V.V. Sarapulova, S.A. Mareev, V.V. Nikonenko,

N.D. Pismenskaya // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – Vol. 1. – P. 107–119.

247. Goldstein, J.I. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, 4th edition / J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy. – Springer, 2017. – 1241 p.

248. Vasil'eva, V.I. Effect of thermochemical treatment on the surface morphology and hydrophobicity of heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Vasil'eva, N.D. Pismenskaya, E.M. Akberova, K.A. Nebavskaya // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – Vol. 88. – P. 1293–1299.

249. Volodina, E. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Vol. 285. – P. 247–258.

250. Patterson, D.A. Membrane characterisation by SEM, TEM and ESEM: The implications of dry and wetted microstructure on mass transfer through integrally skinned polyimide nanofiltration membranes / D.A. Patterson, A. Havill, S. Costello, Y. Hsiang See-Toh, A.G. Livingston, A. Turner // *Separation and Purification Technology*. – 2009. – Vol. 66. – P. 90–97.

251. Andreeva, M.A. Mitigation of membrane scaling in electro dialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application / M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, N.A. Kononenko, C. Larchet, D. Grande, V.V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 549. – P. 129–140.

252. Asraf-Snir, M. Scaling of cation exchange membranes by gypsum during Donnan exchange and electro dialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 567. – P. 28–38.

253. Vasil'eva, V.I. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / V.I. Vasil'eva, N.A. Kranina, M.D. Malykhin, E.M. Akberova, A.V. Zhiltsova // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – Vol. 7. – P. 144–153.

254. Vobecká, L. Heterogeneity of heterogeneous ion-exchange membranes investigated by chronopotentiometry and X-ray computed microtomography / L. Vobecká, M. Svoboda, J. Beneš, T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. –2018. – Vol. 559. – P. 127–137.

255. Güler, E. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electro dialysis / E. Güler, W. van Baak, M. Saakes, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. –2014. –Vol. 455. – P. 254–270.

256. БУТЫЛЬСКИЙ, Д.Ю. Исследование морфологии поверхности ионообменных мембран и ее влияния на электрохимические характеристики: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / БУТЫЛЬСКИЙ Дмитрий Юрьевич. – Краснодар, 2019. – 129 с.

257. Haris, P.I. Does Fourier-transform infrared spectroscopy provide useful information on protein structures? / P.I. Haris, D. Chapman // *Trends in Biochemical Sciences*. – 1992. – Vol. 17. – P. 328–333.

258. Langevin, M.E. Ion-exchange membrane fouling by peptides: A phenomenon governed by electrostatic interactions / M.E. Langevin, L. Bazinet // *Journal of Membrane Science*. –2011. – Vol. 369. – P. 359–366.

259. Bukhovets, A. Fouling of anion-exchange membranes in electro dialysis of aromatic amino acid solution / A. Bukhovets, T. Eliseeva, Y. Oren // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 364. – P. 339–343.

260. Choi, J.H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / J.H. Choi, S.H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. –Vol. 265. – P. 93–100.

261. Golubenko, D.V. The way to increase the monovalent ion selectivity of FujiFilm® anion-exchange membranes by cerium phosphate modification for electro dialysis desalination / D.V. Golubenko, A.D. Manin, Y. Wang, T. Xu, A.B. Yaroslavl'tsev // *Desalination*. –2022. –Vol. 531. – P. 115719.

262. Jiang, C. Fouling deposition as an effective approach for preparing monovalent selective membranes / C. Jiang, D. Zhang, A.S. Muhammad,



M.M. Hossain, Z. Ge, Y. He, H. Feng, T. Xu // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 580. – P. 327–335.

263. Vigano, C. Attenuated total reflection IR spectroscopy as a tool to investigate the structure, orientation and tertiary structure changes in peptides and membrane proteins / C. Vigano, L. Manciu, F. Buyse, E. Goormaghtigh, J. Ruyschaert // *Peptide Science*. – 2000. – Vol. 55. – P. 373–380.

264. Сарапулова, В.В. Влияние органических амфолитов на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран в модельных растворах вина: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Сарапулова Вероника Владимировна. – Краснодар, 2016. – 192 с.

265. Štroffeková, O. Determination of selected elements by radionuclide X-ray fluorescence analysis after the separation on different kinds of sorption materials / O. Štroffeková, V. Jánošová, M. Sýkorová, E. Havránek // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2008. – Vol. 275. – P. 659–664.

266. Falina, I. Influence of ptcu/c catalysts composition on electrochemical characteristics of polymer electrolyte fuel cell and properties of proton exchange membrane / I. Falina, A. Pavlets, A. Alekseenko, E. Titskaya, N. Kononenko // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – P. 1063.

267. Cai, Y. Electrode edge cobalt cation migration in an operating fuel cell: An in situ Micro-X-ray fluorescence study / Y. Cai, J.M. Ziegelbauer, A.M. Baker, W. Gu, R.S. Kukreja, A. Kongkanand, M.F. Mathias, R. Mukundan, R.L. Borup // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – Vol. 165. – P. 3132–3138.

268. Васильева, В.И. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева, А.В. Жильцова, М.Д. Малыхин, В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, Р.Х. Чермит, М.В. Шарафан // *Электрохимия*. – 2014. – Т. 50. – С. 134–143.

269. Akberova, E.M. Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection / E.M. Akberova, V.I. Vasil'eva // *Electrochemistry Communications*. – 2020. – Vol. 111. – P. 106659.

270. Rubinstein, S.M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S.M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu, I. Rubinstein, B. Zaltzman, R.G.H. Lammertink, F. Mugele, M. Wessling // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – № 23. – P. 1–4.

271. Mareev, S. Chronopotentiometry and impedancemetry of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes / S. Mareev, A. Kozmai, V. Nikonenko, E. Belashova, G. Pourcelly, P. Sistat // *Desalination and Water Treatment*. – 2015. – Vol. 56. – P. 3207–3210.

272. Krol, J. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes / J. Krol // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – Vol. 162. – P. 155–164.

273. Moya, A.A. Non-linear first-harmonic impedance in ion-exchange membrane systems under potentiostatic control in the limiting current regime / A.A. Moya, P. Sistat // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 166. – P. 25–32.

274. Plambeck, J.A. *Electroanalytical chemistry: basic principles and applications* / J.A. Plambeck. – New York. Toronto: Wiley, 1982. – 404 p.

275. Shaposhnik, V.A. The interferometric investigations of electromembrane processes / V.A. Shaposhnik, V.I. Vasil'eva, O.V. Grigorchuk // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – P. 74–82.

276. Kwak, R. Shear flow of an electrically charged fluid by ion concentration polarization: Scaling laws for electroconvective vortices / R. Kwak, V.S. Pham, K.M. Lim, J. Han // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 110. – P. 1–5.

277. Takemoto, N. The concentration distribution in the interfacial layer at the desalting side in ion exchange membrane electrodiaiysis / N. Takemoto // *Nippon Kagaku Kaishi*. – 1972. – Vol. 11. – P. 2053–2058.

278. Vobecká, L. Behavior of embedded cation-exchange particles in a DC electric field / L. Vobecká, T. Belloň, Z. Slouka // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – Vol. 20. – P. 3579.

279. Benneker, A.M. Enhanced ion transport using geometrically structured charge selective interfaces / A.M. Benneker, B. Gumuscu, E.G.H. Derckx, R.G.H. Lammertink, J.C.T. Eijkel, J.A. Wood // *Lab on a Chip*. – 2018. – Vol. 18. – P. 1652–1660.

280. Yossifon, G. Selection of nonequilibrium overlimiting currents: Universal depletion layer formation dynamics and vortex instability / G. Yossifon, H.C. Chang // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 101. – P. 254501.

281. Belova, E.I. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer / E.I. Belova, G.Y. Lopatkova, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, C. Larchet, G. Pourcelly // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 13458–13469.

282. Barros, K.S. Chronopotentiometry of an anion-exchange membrane for treating a synthesized free-cyanide effluent from brass electrodeposition with EDTA as chelating agent / K.S. Barros, D.C.R. Espinosa // *Separation and Purification Technology*. – 2018. – Vol. 201. – P. 244–255.

283. Andreeva, M.A. Influence of surface modification of MK-40 membrane with polyaniline on scale formation under electro dialysis / M.A. Andreeva, N.V. Loza, N.D. Pis'menskaya, L. Dammak, C. Larchet // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – P. 145.

284. БУТЫЛЬСКИЙ, Д.Ю. Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электролизатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод / Д.Ю. БУТЫЛЬСКИЙ, В.А. Троицкий, А.С. Скударнова, М.В. Шарафан // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2022. – Т. 12. – С. 384–395.

285. Barros, K.S. Chronopotentiometric study on the simultaneous transport of EDTA ionic species and hydroxyl ions through an anion-exchange membrane for electro dialysis applications / K.S. Barros, M.C. Martí-Calatayud, E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz, D.C.R. Espinosa // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 879. – P. 114782.

286. Block, M. Polarization phenomena in commercial ion-exchange membranes / M. Block, J.A. Kitchener // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1966. – Vol. 113. – P. 947.

287. Sizat, P. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers / P. Sizat, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 1977. – Vol. 123. – P. 121–131.

288. Barsoukov, E. *Impedance Spectroscopy* / E. Barsoukov, J.R. Macdonald. – Wiley-Interscience, 2005. – 616 p.

289. Moya, A.A. Electrochemical impedance of ion-exchange membranes in ternary solutions with two counterions / A.A. Moya // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 2539–2553.

290. Zhang, W. Investigations on the interfacial capacitance and the diffusion boundary layer thickness of ion exchange membrane using electrochemical impedance spectroscopy / W. Zhang, J. Ma, P. Wang, Z. Wang, F. Shi, H. Liu // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol. 502. – P. 37–47.

291. Kniaginicheva, E. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, N. Pismenskaya, S. Melnikov, E. Belashova, P. Sizat, M. Cretin, V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Vol. 496. – P. 78–83.

292. Butylskii, D.Y. Efficient anion-exchange membranes with anti-scaling properties obtained by surface modification of commercial membranes using a Polyquaternium-22 / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, M.A. Ponomar, I.A. Moroz, K.G. Sabbatovskiy, M.V. Sharafan // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1065.

293. Маркевич, И.А. Исследование методом импедансной спектроскопии полимерного композита с углеродными нанотрубками в контакте с электролитом / И.А. Маркевич, Н.А. Дрокин, Г.Е. Селютин // *Журнал технической физики*. – 2019. – Т. 89. – С. 1401–1405.

294. Grafov, B.M. Electrochemical processes in an alternating current / B.M. Grafov, E.A. Ukshe // *Russian Chemical Reviews*. – 1975. – Vol. 44. – P. 933–937.
295. Bukun, N.G. Impedance of solid electrolyte systems / N.G. Bukun, A.E. Ukshe // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2009. – Vol. 45. – P. 11–24.
296. Sifat, P. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system / P. Sifat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, C. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53. – P. 6380–6390.
297. Kreuer, K.D. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology / K.D. Kreuer, S.J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 104. – P. 4637–4678.
298. Ponomar, M. Sessile drop method: Critical analysis and optimization for measuring the contact angle of an ion-exchange membrane surface / M. Ponomar, E. Krasnyuk, D. Butylskii, V. Nikonenko, Y. Wang, C. Jiang, T. Xu, N. Pismenskaya // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – P. 765.
299. Chen, G.Q. Single and binary ion sorption equilibria of monovalent and divalent ions in commercial ion exchange membranes / G.Q. Chen, K. Wei, A. Hassanvand, B.D. Freeman, S.E. Kentish // *Water Research*. – 2020. – Vol. 175. – P. 115681.
300. Pismenskaya, N. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions / N. Pismenskaya, V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Kononenko, M. Fomenko, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – P. 170.
301. Sarapulova, V. Transport and electrochemical characteristics of CJMCED homogeneous cation exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, D. Butylskii, V. Titorova, Y. Wang, T. Xu, Y. Zhang, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – P. 165.

302. Filippov, A.N. Modeling asymmetry of a current–voltage curve of a novel MF-4SC/PTMSP bilayer membrane / A.N. Filippov, N.A. Kononenko, N.V. Loza, D.A. Petrova // *Membranes*. – 2021. – Vol. 12. – P. 22.

303. Koter, S. Comparative investigations of ion-exchange membranes / S. Koter // *Journal of Membrane Science*. – 1999. – Vol. 153. – P. 83–90.

304. Васильева, В.И. Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Васильева, А.В. Жильцова, Е.М. Акберова, А.И. Фатаева // *Конденсированная среда и межфазные границы*. – 2014. – Т. 16. – С. 257–261.

305. Заболоцкий, В.И. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Н.В. Шельдешов // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. – С. 1213–1220.

306. Bhuvanendran, N. A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review / N. Bhuvanendran, S. Ravichandran, Q. Xu, T. Maiyalagan, H. Su // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – Vol. 47. – P. 7113–7138.

307. Исаев, Н.И. Изучение поляризации на вращающейся ионообменной мембране / Н.И. Исаев, Р.И. Золотарева, Э.Н. Иванов // *Журнал физической химии*. – 1967. – Т. 41. – С. 849–852.

308. Бобрешова, О.В. Установка с вращающейся мембраной для изучения диффузионной проницаемости мембран / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // *Журнал физической химии*. – 1987. – Т. 61. – С. 277–279.

309. Golubenko, D.V. An approach to increase the permselectivity and mono-valent ion selectivity of cation-exchange membranes by introduction of amorphous zirconium phosphate nanoparticles / D.V. Golubenko, Y.A. Karavanova, S.S. Melnikov, A.R. Achoh, G. Pourcelly, A.B. Yaroslavtsev // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 563. – P. 777–784.

310. Stenina, I.A. Improvement of ion conductivity and selectivity of heterogeneous membranes by sulfated zirconia modification / I.A. Stenina, P.A. Yurova, L. Novak, A.R. Achoh, V.I. Zabolotsky, A.B. Yaroslavtsev // *Colloid and Polymer Science*. – 2021. – Vol. 299. – P. 719–728.

311. Zhang, Q. Removal of Ni (II) and Cr (III) by complexation-ultrafiltration using rotating disk membrane and the selective separation by shear induced dissociation / Q. Zhang, J. Gao, Y.-R. Qiu // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2018. – Vol. 135. – P. 236–244.

312. Chen, L. Removal of Cd (II) from dilute aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using rotating disk membrane and the shear stability of PAA-Cd complex / L. Chen, Y. Qiu // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 27. – P. 519–527.

313. Mashhadikhan, S.A critical review on cadmium recovery from wastewater towards environmental sustainability/ S. Mashhadikhan, A. Ebadi Amooghin, H. Sanaeepur, M.M.A. Shirazi // *Desalination*. – 2022. – Vol. 535. – P. 115815.

314. Makai, A.J. Polarisation in electro dialysis. Rotating-disc studies / A.J. Makai, J.C.R. Turner // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1978. – Vol. 74. – P. 2850–2857.

315. Gough, D.A. Membrane-covered, rotated disc electrode / D.A. Gough, J.K. Leypoldt // *Analytical Chemistry*. – 1979. – Vol. 51. – P. 439–444.

316. Manzanares, J.A. Polarization effects at the cation-exchange membrane - Solution interface / J.A. Manzanares, K. Kontturi, S. Mafé, V.M. Aguilera, J. Pellicer // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1991. – Vol. 45. – P. 115–121.

317. Zagorodnykh, L.A. Transport of glycine in systems with cation-exchange membranes in hydrochloric acid solutions: Effect of a heterogeneous protonation reaction / L.A. Zagorodnykh, O.V. Bobreshova, P.I. Kulintsov, I.V. Aristov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 42. – P. 59–62.

318. Bobreshova, O.V. Non-equilibrium processes in the concentration-polarization layers at the membrane/solution interface / O.V. Bobreshova,

P.J. Kulintsov, S.F. Timashev // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – Vol. 48. – P. 221–230.

319. Zagorodnykh, L.A. Limiting current densities in a system with cation-exchange membrane MK-100 rotating in a Glycine–HCl solution / L.A. Zagorodnykh, I.V. Aristov, O.V. Bobreshova, P.I. Kulintsov // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2001 374. 37 (2001) 413–415.

320. Sharafan, M. Study of electric mass transfer peculiarities in electromembrane systems by the rotating membrane disk method / M. Sharafan, V. Zabolotsky // *Desalination*. – 2014. – Vol. 343. – P. 194–197.

321. Пат. 78577. Российская Федерация, МПК G01N 27/40, G01N 27/333. Устройство для одновременного измерения вольтамперной характеристики и чисел переноса ионов в электромембранных системах / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2008122083/22; заявл. 02.06.2008; опубл. 27.11.2008. – 14 с.: ил.

322. Пат. 142170. Российская Федерация, МПК G01N 27/40. Устройство с вращающимся мембранным диском для изучения электротранспортных характеристик ионообменных мембран / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2014107606/28; заявл. 27.02.2014; опубл. 20.06.2014, Бюл. № 17. – 21 с.: ил.

323. Пат. 217508. Российская Федерация, МПК G01N 27/40. Устройство для измерения электрохимических и транспортных характеристик в электромембранных системах / М.В. Шарафан, А.Р. Ачох; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». – № 2023103703; заявл. 17.02.2023; опубл. 04.04.2023, Бюл. № 10. – 7 с.: ил.

324. Пат. 217509. Российская Федерация, МПК G01N 27/40. Устройство для измерения вольтамперной характеристики и эффективных чисел переноса ионов в электромембранных системах / М.В. Шарафан, А.Р. Ачох; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кубанский



государственный университет». – № 2023103705; заявл. 17.02.2023; опубл. 04.04.2023, Бюл. № 10. – 7 с.: ил.

325. Заболоцкий, В.И. Исследование электропереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – С. 1494–1500.

326. Коваленко, А.В. Исследование переноса ионов соли в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском / А.В. Коваленко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева, М.В. Шарафан // Политематический Сетевой Электронный Научный Журнал КубГАУ. – 2013. – Т. 94. – С. 24–34.

327. Коваленко, А.В. Математическое моделирование и численное исследование гидродинамики в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском / А.В. Коваленко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева, М.В. Шарафан // Политематический Сетевой Электронный Научный Журнал КубГАУ. – 2013. – Т. 94. – С. 35–45.

328. Zaltzman, B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // Journal of Fluid Mechanics. – 2007. – Vol. 579. – P. 173–226.

329. Nikonenko, V.V. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes / V.V. Nikonenko, V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova, A.M. Uzdenova, M.K. Urtenov, A.V. Kovalenko, N.P. Pismenskaya, S.A. Mareev, G. Pourcelly // Advances in Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 235. – P. 233–246.

330. Zabolotskii, V.I. Mathematical model for the overlimiting state of an ion-exchange membrane system / V.I. Zabolotskii, K.A. Lebedev, E.G. Lovtsov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Vol. 42. – P. 836–846.

331. Заболоцкий, В.И. Исследование электропереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах

хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Н.В. Шельдешов, Е.Г. Ловцов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – С. 155–160.

332. Шарафан, М.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий, В.В. Бугаков // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – С. 1252–1260.

333. Zabolotskii, V.I. Electric double layer at the membrane/solution interface in a three-layered membrane system / V.I. Zabolotskii, K.A. Lebedev, E.G. Lovtsov // Russian Journal of Electrochemistry. – 2003. – Vol. 39. – P. 1065–1072.

334. Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1978. – 239 с.

335. Заболоцкий, В.И. Скорость диссоциации молекул воды в системах с катионо- и анионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Н.В. Шельдешов // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – С. 603–608.

336. Уртенев, М.Х. Математическое моделирование нестационарного переноса 1: 1 электролита и исследование области пространственного заряда в мембранных системах с учетом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации воды / М.Х. Уртенев, А.В. Коваленко, М.В. Шарафан, В.А. Гудза, Н.О. Чубырь // Экологический Вестник Научных Центров Черноморского Экономического Сотрудничества. – 2021. – Т. 18. – С. 62–71.

337. Vasselbehagh, M. Biofouling phenomena on anion exchange membranes under the reverse electro dialysis process / M. Vasselbehagh, H. Karkhanechi, R. Takagi, H. Matsuyama // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 530. – P. 232–239.

338. Belloň, T. Fouling of a heterogeneous anion-exchange membrane and single anion-exchange resin particle by ssDNA manifests differently / T. Belloň, P. Polezhaev, L. Vobecká, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 572. – P. 619–631.

339. Andersen, M.B. Spatiotemporal pH dynamics in concentration polarization near ion-selective membranes / M.B. Andersen, D.M. Rogers, J. Mai, B. Schudel, A.V. Hatch, S.B. Rempe, A. Mani // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30. – P. 7902–7912.

340. Zabolotskii, V.I. Ion-transfer across a membrane in the presence of a preceding slow homogeneous chemical reaction in the diffusion layer / V.I. Zabolotskii, K.A. Lebedev, N.V. Shel'deshov // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – P. 966–979.

341. Rybalkina, O.A. Two mechanisms of  $H^+/OH^-$  ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions / O.A. Rybalkina, M.V. Sharafan, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 651. – P. 120449.

342. Yaroslavtsev, A.B. Current progress in membranes for fuel cells and reverse electrodialysis / A.B. Yaroslavtsev, I.A. Stenina // *Mendeleev Communications*. – 2021. – Vol. 31. – P. 423–432.

343. Merle, G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 377. – P. 1–35.

344. Бутыльский, Д.Ю. Стабильность свойств модифицированной анионообменной мембраны, полученной обработкой поверхности коммерческого образца бифункциональным полимером, содержащим четвертичные аминогруппы / Д.Ю. Бутыльский, В.А. Троицкий, А.С. Скударнова, М.В. Шарафан, Н.Д. Письменская // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2021. – Т. 11. – С. 323–335.

345. Butylskii, D.Y. Scaling-resistant anion-exchange membrane prepared by in situ modification with a bifunctional polymer containing quaternary amino

groups / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, M.V. Sharafan, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko // *Desalination*. – 2022. – Vol. 537. – P. 115821.

346. Пат. 2410147. Российская Федерация, МПК В01D 61/44. Способ модификации анионообменных мембран / Н.Д. Письменская, Ю.А. Федотов, В.В. Никоненко, Е.И. Белова, Г.Ю. Лопаткова, В.И. Заболоцкий; заявитель и патентообладатель ООО «Инновационное предприятия «Мембранная технология». – № 2008141949/04; заявл. 22.10.2008; опубл. 27.01.2011.

347. Пат. 2559486. Российская Федерация, МПК В01D 71/06, В01D 71/82, В01D 71/60, В01D 61/44, С08J 5/22. Многослойная композитная полимерная сильноосновная мембрана и способ ее получения / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Р.Х. Чермит; заявитель и патентообладатель ООО «Инновационное предприятия «Мембранная технология». – № 2013133028/05; заявл. 16.07.2013; опубл. 10.08.2015, Бюл. № 22. – 13 с.: ил.

348. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах / В.И. Заболоцкий, В.В. Бугаков, М.В. Шарафан, Р.Х. Чермит // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. – С. 721–731.

349. Gurreri, L. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives / L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – P. 146.

350. Melnikov, S. Catalysis of water splitting reaction in asymmetric bipolar membranes with different chemical composition of cation-exchange layer / S. Melnikov, V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, A. Achoh, D. Bondarev // *Desalination and Water Treatment*. – 2018. – Vol. 124. – P. 30–36.

351. Шарафан, М.В. Вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия многослойных ионообменных мембран / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий, С.С. Мельников // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т. 14. – № 5. – С. 856–863.

352. Шарафан, М.В. Вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия мембранных систем в условиях стабилизированного по толщине диффузионного слоя / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий, С.С. Мельников // Политематический Сетевой Электронный Научный Журнал Кубанского Государственного Аграрного Университета. – 2015. – № 113. 1325–1341.

353. Larchet, C. Comparison of different ED stack conceptions when applied for drinking water production from brackish waters / C. Larchet, V. Zabolotsky, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, A. Tskhay, K. Tastanov, G. Pourcelly // Desalination. – 2008. – Vol. 222. – P. 489–496.

354. Vermaas, D. Power generation using profiled membranes in reverse electro dialysis / D. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer // Journal of Membrane Science. – 2011. – Vol. 385–386. – P. 234–242.

355. Vermaas, D. Fouling in reverse electro dialysis under natural conditions / D. Vermaas, D. Kunteng, M. Saakes, K. Nijmeijer // Water Research. – 2013. – Vol. 47. – P. 1289–1298.

356. Пат. 2284851. Российская Федерация, МПК В01Д 61/52. Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан; заявитель и патентообладатель ООО «Инновационное предприятия «Мембранная технология». – № 2005101531/15; заявл. 24.01.2005; опубл. 10.10.2006, Бюл. № 28. – 6 с.: ил.

357. Котова, Д.Л. Термический анализ ионообменных материалов / Д.Л. Котова, В.Ф. Селеменев. – М.: Наука, 2002. – 156 с.

358. Заболоцкий, В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – С. 1185–1192.

359. Лоза, С.А. Физико-химические и транспортные характеристики профилированных ионообменных мембран для интенсивного электродиализа: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Лоза Сергей Алексеевич. – Краснодар, 2008. – 175 с.

360. Iizuka, A. Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation / A. Iizuka, Y. Yamashita, H. Nagasawa, A. Yamasaki, Y. Yanagisawa // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 113. – P. 33–41.

361. Cui, Z. Simultaneous ion fractionation and concentration by selectrodialysis for saline wastewater valorization / Z. Cui, W. Wang, Y. Lin, M. Hu, Y. Li, B. Pan, M. Tan, Y. Zhang // Desalination. – 2023. – Vol. 554. – P. 116489.

362. Горобченко, А.Д. Математическое моделирование селективного переноса однозарядных ионов через многослойную композитную ионообменную мембрану в процессе электродиализа / А.Д. Горобченко, В.В. Гиль, В.В. Никоненко, М.В. Шарафан // Мембраны и Мембранные Технологии. – 2022. – Т. 12. – С. 480–490.

363. Ачох, А.Р. Электрохимические свойства и селективность двухслойных ионообменных мембран в тернарных растворах сильных электролитов / А.Р. Ачох, В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, М.В. Шарафан, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – С. 58–78.

364. N. White, Coating of nafion membranes with polyelectrolyte multilayers to achieve high monovalent/divalent cation electrodialysis selectivities / N. White, M. Misovich, A. Yaroshchuk, M. Bruening // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 6620–6628.

365. Austing, J. Layer-by-layer modification of Nafion membranes for increased life-time and efficiency of vanadium/air redox flow batteries / J. Austing, C. Kirchner, L. Komsijska, G. Wittstock // Journal of Membrane Science. – 2016. – Vol. 510. – P. 259–269.

366. Tsygurina, K. Layer-by-Layer Coating of MK-40 heterogeneous membrane with polyelectrolytes creates samples with low electrical resistance and weak generation of H<sup>+</sup> and OH<sup>-</sup> ions / K. Tsygurina, O. Rybalkina, K. Sabbatovskiy,

E. Kirichenko, V. Sobolev, K. Kirichenko // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – P. 145.

367. Hoshino, T. Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane / T. Hoshino // Desalination. – 2013. – Vol. 317. – P. 11–16.

368. Sun, Y. Highly efficient extraction of lithium from salt lake brine by LiAl-layered double hydroxides as lithium-ion-selective capturing material / Y. Sun, X. Guo, S. Hu, X. Xiang // Journal of Energy Chemistry. – 2019. – Vol. 34. – P. 80–87.

369. Kesore, K. Highly effective electrodialysis for selective elimination of nitrates from drinking water / K. Kesore, F. Janowski, V. Shaposhnik // Journal of Membrane Science. – 1997. – Vol. 127. – P. 17–24.

370. Al-Amshawee, S. Electrodialysis desalination for water and wastewater: A review / S. Al-Amshawee, M.Y. B.M. Yunus, A.A.M. Azoddein, D.G. Hassell, I.H. Dakhil, H.A. Hasan // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 380. – P. 122231.

371. Fertilizer manual, 3rd edition / UN Industrial Development Organization. – Springer, 2010. – 628 p.

372. Zabolotskii, V.I. Prediction of the mass exchange characteristics of industrial electrodialyzer concentrators / V.I. Zabolotskii, S.S. Mel'nikov, O.A. Demina // Russian Journal of Electrochemistry. – 2014. – Vol. 50. – P. 32–37.

373. Melnikov, S. Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis / S. Melnikov, S. Loza, M. Sharafan, V. Zabolotskiy // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 157. – P. 179–191.

374. Кононенко, Н.А. Электрокинетические явления в сульфокатионитовых мембранах с ионами тетраалкиламмония / Н.А. Кононенко, Н.П. Березина, С.А. Шкирская // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67. – С. 485–493.

375. Заболоцкий, В.И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, К.В. Протасов, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – С. 1044–1051.

376. Пат. 2451540. Российская Федерация, МПК В01D 71/00, H01M 2/16. Способ получения модифицированной катионообменной мембраны / В.И. Заболоцкий, К.В. Протасов, М.В. Шарафан, А.Б. Ярославцев; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – № 2010150228/05; заявл. 07.12.2010; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 15. – 6 с.: ил.

377. Заболоцкий, В.И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида лития из его растворов в N,N – диметилацетамиде / В.И. Заболоцкий, К.В. Протасов, М.В. Шарафан // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – С. 923–930.



**ПРИЛОЖЕНИЯ**

УТВЕРЖДАЮ

Ректор  
ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный  
университет»М.В. Астапов  
«16» июня 2023 г.

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ООО «ККЗ»И.В. Ворошилов  
«16» июня 2023 г.**АКТ передачи**

**технологии получения поверхностно-модифицированных перфторированных мембран тетраэтоксисиланом, разработанной Шарафаном М.В. в рамках выполнения диссертационной работы «Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6 – электрохимия (химические науки)**

Настоящим актом подтверждаем, что разработанная в рамках подготовки диссертационной работы на соискание ученой степени доктора химических наук «Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности» М.В. Шарафана «Технология получения органо-неорганических катионообменных мембран на основе перфторированных мембран, модифицированных тетраэтоксисиланом (ТЭОС), обладающих пониженной влагоемкостью и электроосмотической проницаемостью» (далее – Технология) с 30.06.2023 г. передана на предприятие ООО «ККЗ» (далее – Предприятие).

Технология позволяет производить модифицированные катионообменные мембраны для электродиализного концентрирования электролитов с пониженными влагоемкостью и электроосмотической проницаемостью, достигаемыми за счет насыщения ионообменной мембраны продуктами гидролитической поликонденсации ТЭОС – силикагелем [патент РФ на изобретение №2451540 опубл. 27.05.2012 г. Бюл.№15].

Испытания катионообменных мембран МФ-4СК, модифицированных по Технологии (МФ-4СК<sub>ТЭОС</sub>), проводились в лабораторном электродиализном аппарате с непроточными камерами концентрирования.

Концентрация NaCl в камерах обессоливания составляла 0.6 М. Исходные (немодифицированные) и модифицированные мембраны исследовались в паре с одной и той же анионообменной мембраной МА-40. Таким образом, отличия в значениях концентрации раствора на выходе из камер концентрирования в системе с исходными и модифицированными катионообменными мембранами обусловлены только различием свойств этих мембран.

Из рисунка 1 видно, что в исследуемом диапазоне плотностей тока ( $j$ ) использование модифицированных мембран при электродиализном концентрировании (далее – ЭД) позволяет получить почти двукратный прирост степени концентрирования хлорида натрия ( $\gamma_{\text{NaCl}}$ ) по сравнению с исходными мембранами.

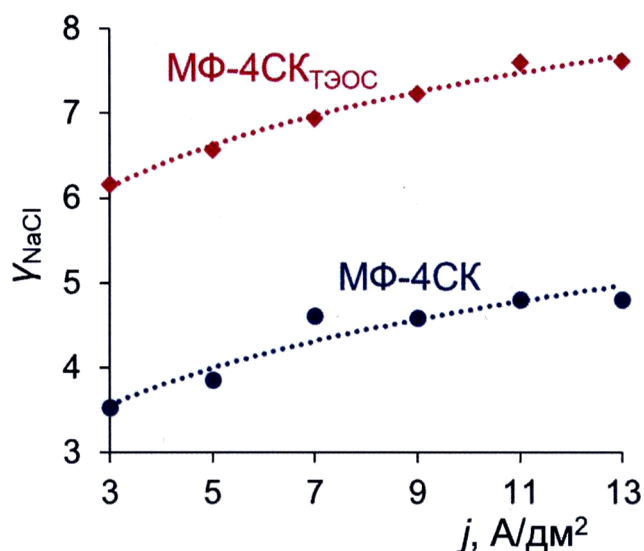


Рисунок 1 – Зависимость степени концентрирования раствора NaCl от плотности тока при ЭД с непроточными камерами концентрирования с использованием мембран МФ-4СК и их модификации ТЭОСом.

Концентрация соли в камерах обессоливания 0.6 М

Результаты измерений транспортных характеристик исходной и модифицированной мембран показывают высокую эффективность кремнийорганического модификатора (Таблица 1).

Таблица 1 – Транспортные характеристики мембранных пар, рассчитанные из экспериментов по концентрированию раствора NaCl

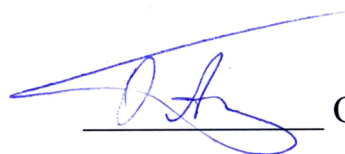
Мембранная пара	$C$ , моль/л	$\eta$ , %	$P_w \cdot 10^5$ , м/с
МФ-4СК/МА-40	0,6	80,7	1,58
МФ-4СК <sub>ТЭОС</sub> /МА-40		82,3	0,28

Видно, что в случае модифицированной мембраны МФ-4СК<sub>ТЭОС</sub> удастся увеличить значения выхода по току ионов соли и в 5,5 раз уменьшить значение осмотической проницаемости таких мембран по сравнению с исходной.

### **Заключение**

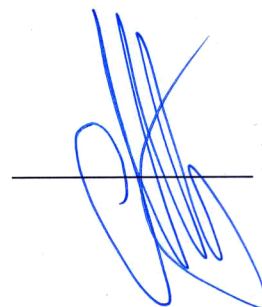
Проведена оценка эффективности применения модифицированных мембран МФ-4СК<sub>ТЭОС</sub>, обладающих низкой электроосмотической, осмотической и диффузионной проницаемостью, в электродиализаторах-концентраторах. Показано, что модификация мембран МФ-4СК тетраоксисиланом с последующей термообработкой позволяет значительно снизить ее водопроницаемость и повысить селективность переноса противоионов и обеспечить двукратный прирост степени концентрирования хлорида натрия. Апробированная технология получения поверхностно-модифицированных перфторированных мембран тетраэтоксисиланом рекомендована к внедрению на предприятиях по производству мембранных материалов, а использование созданных модифицированных мембран является весьма перспективным в процессах ЭД концентрирования из сточных вод различных производств ценных и вредных компонентов.

Главный инженер ООО «ККЗ»



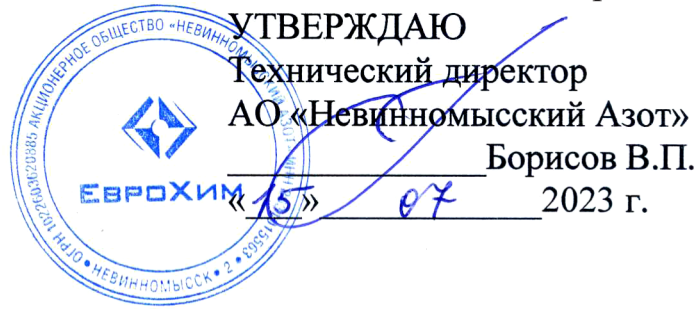
О.А. Пыхтеев

Доцент кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
университет», канд. хим. наук



М.В. Шарафан





## АКТ

**о возможном внедрении результатов диссертационной работы  
на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 1.4.6 – электрохимия (химические науки)  
Шарафана М.В. «Управление концентрационной поляризацией  
ионообменных мембран путем направленной химической и физической  
модификации поверхности»**

Настоящим актом подтверждаем о возможном внедрении в производственный процесс АО «Невинномысский Азот» результатов диссертационной работы на соискание ученой степени доктора химических наук «Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности» М.В. Шарафана - технологической схемы переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры.

Результаты лабораторных испытаний и технико-экономического анализа показывают целесообразность внедрения в производственный процесс технологической схемы переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры, состоящей из электродиализных (ЭД) модулей с применением полученных модифицированных ионообменных мембран МА-41<sub>пр</sub> для глубокой деминерализации и концентрирования растворов конденсата сокового пара цеха аммиачной селитры (Рисунок 1).

В данной установке исходный раствор последовательно проходит через каналы обессоливания двух ЭД модулей (ЭД-Л и ЭДИ). Около 10 % объема раствора, выходящего из камер обессоливания ЭД-Л, направляется в камеры концентрирования ЭДИ, а затем возвращается в емкость с исходным раствором. Такое технологическое решение повышает эффективность повторного обессоливания за счет уменьшения обратного переноса коионов из камер концентрирования ЭДИ. Раствор из промежуточной емкости постоянно подается в камеры концентрирования ЭД-Л модуля для его умеренного концентрирования, после чего возвращается обратно. Из этой же емкости часть умеренно концентрированного раствора периодически подается в

камеры обессоливания электродиализатора концентратора (ЭДК) для его предельного концентрирования. Чтобы предотвратить джоулев нагрев этого раствора, он пропускается через теплообменник. Наличие промежуточной емкости позволяет контролировать значение концентрации компонентов в растворе, подаваемом на вторую ступень концентрирования. Это также исключает скачки концентрации, характерные для исходного конденсата, поступающего на ЭД переработку.

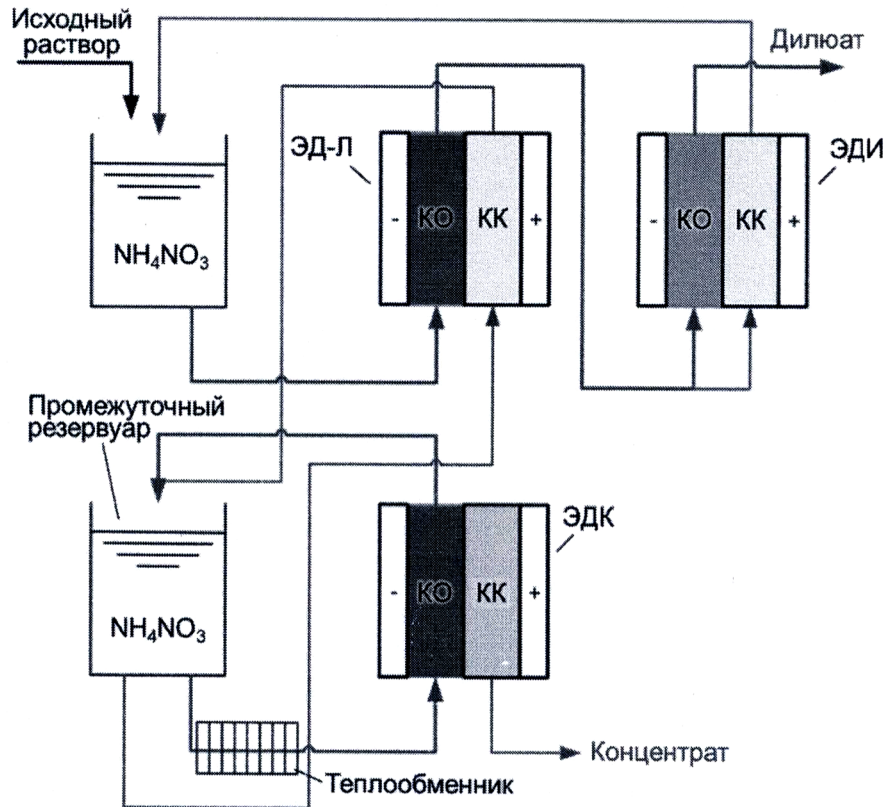


Рисунок 1 – Технологическая схема ЭД переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры, включающая блоки умеренного и предельного концентрирования (ЭД-Л и ЭДК соответственно) и глубокого обессоливания (ЭДИ)

Расчетные характеристики ЭД системы переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры производительностью  $30 \text{ м}^3/\text{ч}$  по исходному конденсату, основанные на лабораторных исследованиях и опытно-промышленной апробации отдельных стадий системы, представлены в Таблице 1.

Таблица – 1 Характеристики ЭД системы переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры

Исходный конденсат		Обессоленный конденсат		Сконцентрированный раствор	
Концентрация $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , г/л	Объемная скорость, $\text{м}^3/\text{ч}$	Концентрация $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , г/л	Объемная скорость, $\text{м}^3/\text{ч}$	Концентрация $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , г/л	Объемная скорость, $\text{м}^3/\text{ч}$
0.5 – 1.2	30	0.10–0.15	29.7	110 – 150	0.3

### Заключение

Внедрение технологической схемы переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры может позволить получить на выходе концентрат аммиачной селитры, используемой в качестве сырья для последующих этапов производства, а также очищенную воду, пригодную для возврата в производственный цикл. Для подтверждения результатов лабораторных испытаний и технико-экономического анализа требуется проведение опытно-промышленных испытаний технологической схемы переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры.

Таким образом, можно сделать вывод о высокой практической значимости работы.

Директор по производству  
АО «Невинномысский Азот»

К.А. Тертерян

Доцент кафедры физической химии  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
университет», канд. хим. наук

М.В. Шарафан





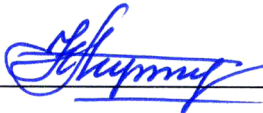
УТВЕРЖДАЮ  
Технический директор  
АО «Невинномысский Азот»,  
Борисов В.П.  
«15» 07 2023 г.

Приложение к Акту от «15» июля 2023 г.


о возможном внедрении на АО «Невинномысский Азот» технологической схемы переработки конденсата сокового пара аммиачной селитры.

Настоящим удостоверяется, что в данном возможном внедрении использованы результаты диссертационной работы на соискание ученой степени доктора химических наук Шарафана М.В. «Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности», на разработку безреагентной технологической схемы переработки конденсата сокового пара цеха аммиачной селитры.

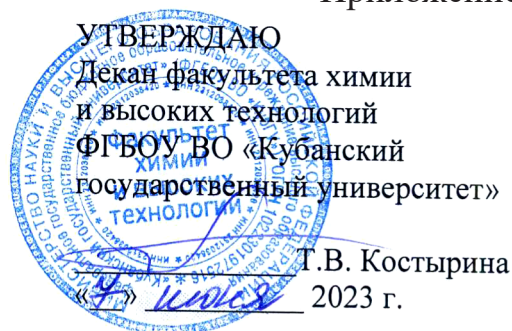
Директор по производству

 Тертерян К.А.

Начальник отдела технического  
развития

 Новоселов А.М.



**АКТ**

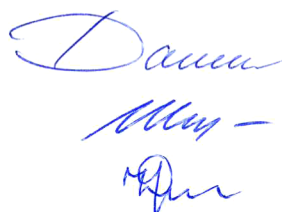
**об использовании результатов диссертационной работы  
Шарафана Михаила Владимировича «Управление концентрационной поляризацией  
ионообменных мембран путем направленной химической и физической  
модификации поверхности» на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 1.4.6 - электрохимия (химические науки)**

Комиссия в составе: зав. кафедрой физической химии, д.х.н., Фалиной И.В., д.х.н., профессора Шкирской С.А., д.х.н., профессора Письменской Н.Д. составили настоящий акт о том, что в учебном процессе кафедры физической химии используются результаты диссертационной работы «Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности» Шарафана Михаила Владимировича.

Настоящее заключение подтверждает использование результатов диссертационной работы, а именно созданного и запатентованного измерительного комплекса с вращающимся мембранным диском для электрохимической характеристики ионообменных мембран на основе регистрации вольтамперных характеристик, спектров электрохимического импеданса, индуцированных протеканием тока изменений pH раствора, электросопротивления мембран, а также парциальных токов и чисел переноса ионов при проведении практикумов по дисциплинам специализации, курсовых и дипломных работ (направление подготовки: 04.03.01).

Развитые в диссертационной работе экспериментальные и теоретические подходы химической и физической модификации поверхности ионообменных мембран используются при освоении лекционных модулей студентами магистратуры (направление подготовки: 04.04.01) кафедры физической химии при освоении дисциплин «Мембранная электрохимия и мембранные материалы новых поколений», «Электромембранные и гибридные технологии синтеза, очистки и разделения», «Мембранные технологии в решении экологических проблем».

Члены комиссии:



И.В. Фалина

С.А. Шкирская

Н.Д. Письменская