

На правах рукописи

ШАРАФАН МИХАИЛ Владимирович



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

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Воронеж – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кубанский государственный университет».

Научный консультант: **Никоненко Виктор Васильевич**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Антипов Анатолий Евгеньевич**
доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Российский центр научной информации», управление
аналитического сопровождения проектов в сфере научно-
технологического развития, начальник управления

Золотухина Екатерина Викторовна

доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской академии наук»,
лаборатория электродных процессов в жидкостных системах,
главный научный сотрудник

Смирнова Нина Владимировна

доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Южно-Российский
государственный политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова», кафедра «Химические технологии», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Защита состоится «21» декабря 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1 и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «___» сентября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. хим. наук, доцент



О.Н. Хохлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Концентрационная поляризация (определяемая, согласно ИЮПАК, как изменение концентрации компонентов в примембранном слое раствора в результате их селективного переноса через мембрану) неизбежно сопровождается 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 диметилдиаллиламмонийхлорида, 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 обессоливания 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 сверхпределных 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_{тэос} 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. Уртеновым, 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-НЦНИЛ_a, № 12-08-31277-мол_a, № 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».

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, выводов, списка литературы, включающего 377 наименований; изложена на 397 страницах, содержит 129 рисунков, 22 таблицы и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приводятся краткие обоснования актуальности настоящего диссертационного исследования; формулируется его научная новизна, а также практическая и теоретическая значимость; представлены цель работы, ее основные задачи и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы, посвящённой явлениям переноса в системах с ионообменными мембранами. Особое внимание уделяется явлению концентрационной поляризации и сопряженным с этим явлением эффектам. Рассмотрены основные подходы к теоретическому описанию концентрационной поляризации в ЭМС, включая наиболее известные на сегодняшний день одномерные и двумерные математические модели этого явления, а также задача конвективной диффузии к поверхности вращающегося дискового электрода (задача Левича). Описано современное состояние в области понимания механизмов развития

сопряженных эффектов концентрационной поляризации, таких как гравитационная конвекция, электроконвекция и генерация ионов H^+ и OH^- , а также факторы, влияющие на эти эффекты. Отражены актуальные представления об особенностях концентрационной поляризации в электромембранных процессах обессоливания, разделения и концентрирования.

Во **второй главе** выделен набор свойств поверхности (доля проводящей поверхности; эффективный размер проводящих участков и расстояние между их центрами; фактор шероховатости; химический состав и структура фиксированных групп) и объема ИОМ (электропроводность; электроосмотическая, осмотическая и диффузионная проницаемость; селективность; эффективные числа переноса противоионов и коионов), определяющих закономерности развития концентрационной поляризации в ЭМС. Отдельным блоком выделены свойства межмембранного канала (геометрические параметры, гидродинамические условия и свойства питающего раствора), которые также важно учитывать при исследовании данного явления.

Вышеуказанные свойства были заложены в основу оптимизированной системы характеристики ИОМ и межмембранных каналов (рис. 1).

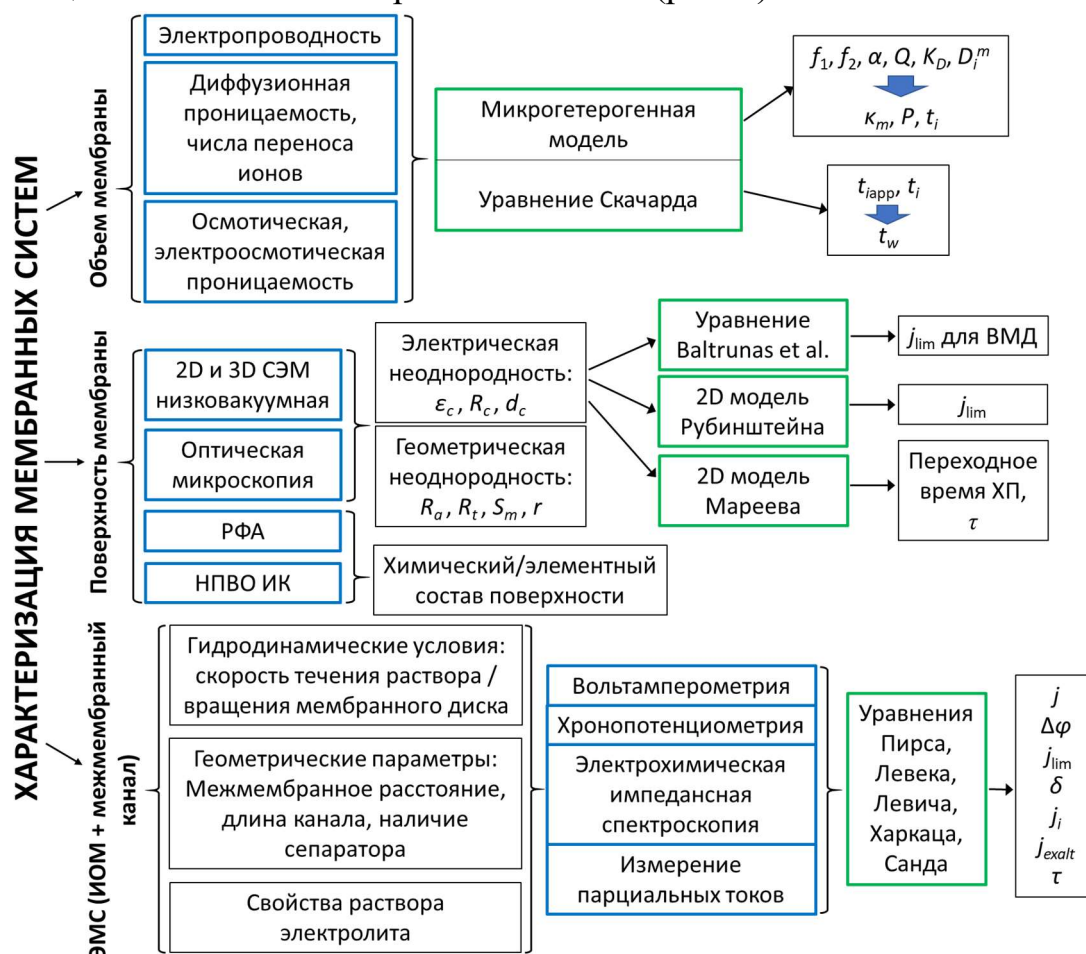


Рисунок 1 – Система характеристики ИОМ и межмембранных каналов, позволяющая найти набор параметров, определяющих закономерности концентрационной поляризации. Синим и зеленым контурами выделены экспериментальные методы и теоретические подходы соответственно

Система включает в себя основные экспериментальные методики исследования параметров поверхности и объема ИОМ, а также теоретические подходы, применяемые для интерпретации экспериментальных данных и определения взаимосвязи между структурой и свойствами мембран. Дано краткое описание экспериментальных методик, представленных на рис. 1, и описаны уравнения, необходимые для расчета параметров, характеризующих проводящие свойства ИОМ; уравнения микрогетерогенной модели, описывающие связь «структура-свойства» для объема мембраны.

В данной 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 по сравнению с теми, которые указаны на рис. 1. Однако они сравнительно трудоемки.

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

Третья глава посвящена подходам к исследованию концентрационной поляризации, основанным 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 (рис. 2, а).

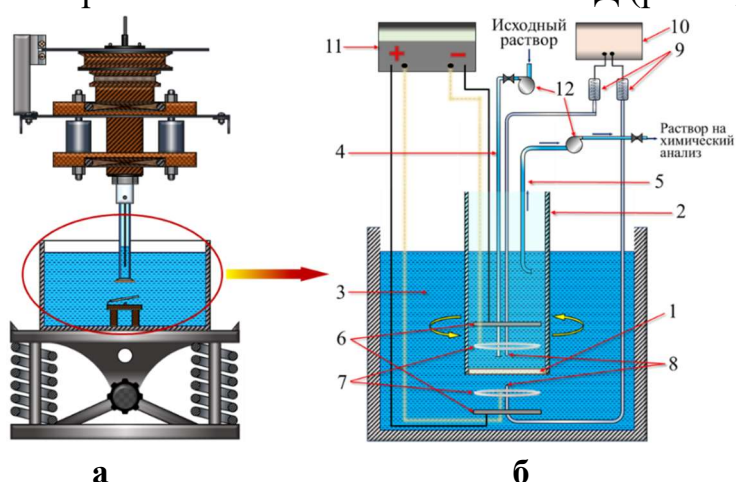


Рисунок 2 – Схема разработанной установки с ВМД (а) и ее измерительной ячейки (б): 1 – диск исследуемой ИОМ; 2 – вращающаяся стеклянная трубка (катодная камера); 3 – емкость с исследуемым раствором (анодная камера); 4 и 5 – капилляры, подающие и отбирающие раствор соответственно; 6 – поляризующие платиновые электроды; 7 – измерительные кольцевые платиновые зонды; 8 – капилляры Лuggина-Габера; 9 – хлорсеребряные электроды сравнения; 10 – иономер; 11 – измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса; 12 – перистальтические насосы

Хотя аппаратное оформление разработанной ячейки является более сложным, чем в случае экспериментальных проточных ячеек, применение ВМД обеспечивает одинаковую толщину диффузионного пограничного слоя (ДПС), которую можно контролировать путем изменения скорости вращения мембранного диска. Это существенно упрощает получение как качественной, так и количественной информации при исследовании явления концентрационной поляризации ИОМ при допредельных и сверхпредельных токовых режимах. Совместно с М.Х. Уртеповым и А.В. Коваленко разработана 2D модель, которая позволила теоретически обосновать равнодоступность поверхности мембраны в ячейке с ВМД, имеющей форму и размеры конкретного устройства (рис. 2, б) и установить диапазон плотностей токов, при которых выполняются уравнения Левича:

$$\delta_0 = 1.61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \quad (1)$$

$$j_{\text{lim}} = \frac{FDc_0}{(T_1 - t_1)\delta_0} = 0.62 \frac{FD^{2/3} c_0 \omega^{1/2}}{(T_1 - t_1) \nu^{1/6}}, \quad (2)$$

где δ_0 – толщина обедненного ДПС, j_{lim} – предельная плотность тока, D – коэффициент диффузии электролита; ν – коэффициент кинематической вязкости жидкости; ω – угловая скорость вращения диска; c_0 – концентрация электролита в объеме раствора; T_1 и t_1 – эффективное число переноса противоиона в мембране и его число переноса в растворе соответственно.

В четвертой главе представлены результаты исследования концентрационной поляризации и сопряженных с этим явлением эффектов, возникающих в системах с ИОМ при протекании предельного и сверхпредельного тока. Проведена оценка влияния каталитической генерации протонов и ионов гидроксила, а также электроконвекции на перенос ионов соли.

Экспериментально с помощью разработанной установки с ВМД показано, что при относительно высоких концентрациях ионов соли в системе с мембраной МК-40 в 0.1 М растворе NaCl КДВ практически отсутствует. Измерения показали, что при скачках потенциала на мембране вплоть до 3В числа переноса протонов в такой ЭМС не превышают 0.03. При этом экспериментальная зависимость предельной плотности тока от квадратного корня из скорости вращения мембранного диска (зависимость $j_{\text{lim}}(\omega^{0.5})$) хорошо согласуется с результатами расчета по теории Левича (уравнение 2). Это свидетельствует о том, что поведение данной мембранной системы при $j \leq j_{\text{lim}}$ отвечает предсказаниям классической теории конвективной электродиффузии.

Рост тока при $j > j_{\text{lim}}$ в условиях отсутствия диссоциации воды и гравитационной конвекции может быть обусловлен только развитием электроконвекции. При электроконвекции развиваются вихри, размер которых может быть сравним с толщиной диффузионного слоя. Эти вихри перемешивают примембранный раствор;

они облегчают доставку «свежего» раствора к поверхности мембраны и отвод от поверхности в объем обедненного раствора. При этом увеличивается полезный перенос ионов соли, что можно интерпретировать как уменьшение эффективной толщины обедненного ДПС.

Сравнение парциальных плотностей тока через катионообменные мембраны МК-40 и МК-41 в одних и тех же гидродинамических условиях (при 100 оборотах в минуту ВМД) и при одной и той же концентрации (0.001 М) раствора NaCl и заданном скачке потенциала показывает, что в случае МК-41 скорость генерации ионов H^+ и OH^- существенно больше (рис. 3). При этом парциальная плотность тока ионов Na^+ , а также суммарная плотность тока j оказываются ниже, чем в случае МК-41.

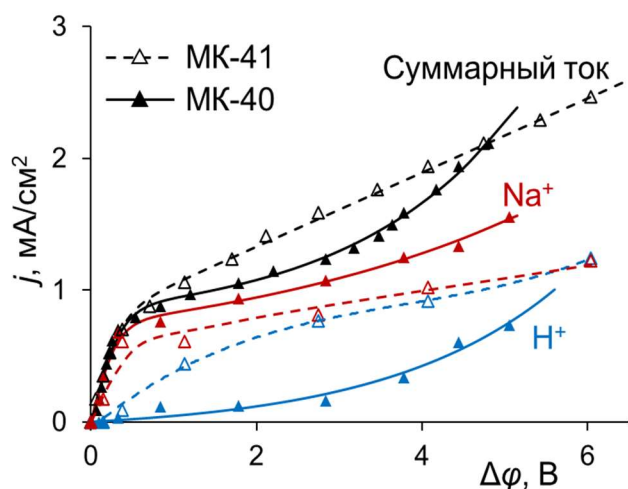


Рисунок 3 – Суммарные и парциальные по ионам H^+ и Na^+ ВАХ мембран МК-40 (сплошные линии с закрашенными маркерами) и МК-41 (прерывистые линии с незакрашенными маркерами) в 0.001 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин. Маркеры соответствуют экспериментальным данным; линии – расчет с применением аппроксимирующих функций

Обе мембраны являются гетерогенными с близкой морфологией поверхности¹. Причина, видимо, в том, что МК-41 содержит фиксированные фосфорнокислотные группы, которые проявляют высокую каталитическую активность в отношении генерации ионов H^+ и OH^- . Последняя протекает в результате последовательности реакций переноса протона между водой и фиксированными ионогенными группами, что было показано в работах В.П. Гребня, Р. Саймонса, В.И. Заболоцкого, Н.В. Шельдешова и других авторов. Фиксированными группами в МК-40 являются сульфогруппы с низкой каталитической активностью.

Установлена корреляция между скоростью диссоциации воды на границе обедненный раствор/катионообменная мембрана и на биполярной границе биполярной мембраны (БПМ), в которой катионообменный слой имеет те же функциональные группы, что и монополярная катионообменная мембрана. Для сравнения были взяты мембраны МК-40 и биполярная мембрана МБ-2, в которой катионообменный слой содержит сульфогруппы, а также МК-41 и МБ-3, содержащие фосфорнокислотные группы в мембране/катионообменном слое.

¹ Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А., Гречкина М.В., Ботова Т.С., Агапов Б.Л. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. №2. С. 260-271.

На рис. 4 приведены результаты сравнения парциальных токов ионов H^+ (j_{H^+}), генерируемых в системах с катионообменной и соответствующей биполярной мембраной.

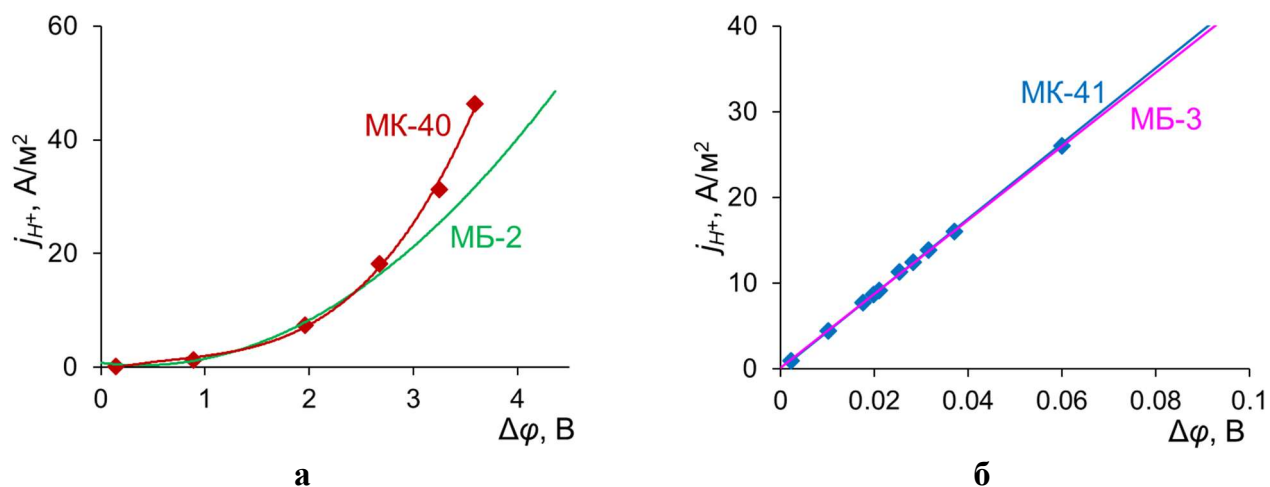


Рисунок 4 – Зависимость парциальных токов ионов H^+ от скачка потенциала в области пространственного заряда монополярных мембран и биполярных мембран: МК-40 и МБ-2 (а); МК-41 и МБ-3 (б) в 0.001 М растворе NaCl. Сплошные линии – линии тренда; маркерами отмечены экспериментальные данные для монополярных мембран

Данные для биполярных мембран взяты из литературы². Величины j_{H^+} представлены как функции скачка потенциала ($\Delta\phi$) в области пространственного заряда монополярных и биполярных мембран с одинаковыми фиксированными группами в катионообменном слое. Для расчета $\Delta\phi$ использована математическая модель³ на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона, учитывающая объемный заряд, формируемый на межфазных границах раствор/мембрана и на биполярной границе БПМ. Модель учитывает также кинетику генерации H^+ и OH^- ионов, протекающую в результате реакций протонирования-депротонирования между фиксированными группами мембраны и молекулами воды, путем использования соответствующих кинетических уравнений.

Как видно (рис. 4, а и 4, б) парциальные токи H^+ , представленные как функции скачка потенциала в области пространственного заряда монополярных и биполярных мембран с одинаковыми фиксированными группами, практически совпадают, если скачок потенциала не слишком велик. Следовательно, механизм диссоциации воды в ЭМС с этими ИОМ определяется явлениями, протекающими в межфазной области пространственного заряда мембраны, и главным образом связан с каталитическими реакциями с участием ионогенных групп. Результаты расчета

² Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 8. С. 982.

³ Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Е.Г. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. Р. 931-941.

показывают также, что вклад второго эффекта Вина в парциальный ток протонов в представленных на рис. 4 диапазонах $\Delta\varphi$ пренебрежимо мал.

Модель³ была использована также для расчета толщины ДПС (δ) в зависимости от плотности тока для разных ЭМС. δ подбиралось как подгоночный параметр, чтобы получить экспериментальное значение парциальных токов Na^+ и H^+ , в расчете неявно учитывался эффект экзальтации Харкаца и расширение области пространственного заряда в обедненном растворе. Последнее могло составлять несколько мкм, что сопоставимо с малым значением толщины ДПС, рассчитанным по уравнению Левича (δ_0); δ_0 равнялось 60 мкм при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин. Снижение величины δ обусловлено ростом скорости перемешивания обедненного раствора вследствие развития электроконвекции. На рис. 5 показано, что наименьшее снижение δ имеет место в случае мембраны МК-41 в растворе 0.001 М NaCl. При той же концентрации раствора снижение δ в растворе с МК-40 существенно больше. Это объясняется тем, что **интенсивная генерация ионов H^+ и OH^-** (имеющая место в случае МК-41) **подавляет электроконвекцию**. Происходит это из-за того, что ионы OH^- , генерируемые у поверхности КОМ, при движении к аноду входят в примембранную область пространственного заряда раствора с положительным объемным зарядом. Это приводит к снижению заряда этой области и, как следствие, к уменьшению электрической силы, вызывающей электроконвекцию.

Поскольку, как указано выше, морфология поверхности мембран МК-40 и МК-41 близка, основная причина в различной интенсивности электроконвекции в этих ЭМС заключается в различной скорости генерации ионов H^+ и OH^- , обусловленной разной природой фиксированных групп в этих мембранах.

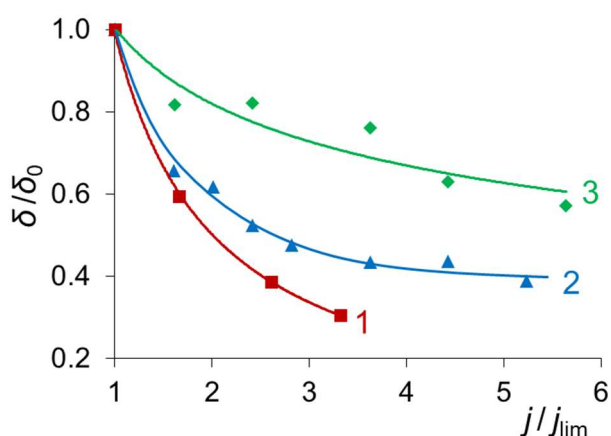


Рисунок 5 – Зависимость толщины ДПС от плотности тока: МК-40 – 0.1 М NaCl (кривая 1); МК-40 – 0.001 М NaCl (кривая 2); МК-41 – 0.001 М NaCl (кривая 3) при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин. Маркеры соответствуют результатам расчета по модели сверхпредельного состояния³. Сплошные линии – линии тренда

Наиболее значимое снижение δ наблюдается в системе с МК-40 в растворе 0.1 М NaCl (рис. 5). По-видимому, разбавление раствора способствует росту конкурентного переноса ионов H^+ через КОМ, что увеличивает скорость диссоциации воды. Это подтверждается результатами измерений парциальных токов через мембрану МК-40

и эффективных чисел переноса ионов H^+ (T_{H^+}) в этой мембране, $T_{H^+} = j_{H^+}/j$ (рис. 6). Относительный рост скорости генерации ионов H^+ и OH^- , как обсуждалось выше, приводит к снижению интенсивности электроконвекции.

Вывод о значительном (негативном) влиянии КДВ на развитие электроконвекции подтверждается также измерениями толщины слоя конвективной неустойчивости, d_{EC} , методом лазерной интерферометрии. Результаты этих измерений представлены в нашей совместной публикации с В.И. Васильевой⁴. Показано, что величина d_{EC} существенно больше в ЭМС с МК-40, чем в ЭМС с МК-41 при одних и тех же плотностях тока и той же концентрации (0.01 М) раствора NaCl. Большая величина d_{EC} свидетельствует о более интенсивной электроконвекции. Отметим также, что предельное и сверхпредельные значения плотности тока оказались больше в ЭМС с МК-40, несмотря на большие парциальные токи H^+ ионов. Этот результат также согласуется с результатами, полученными с помощью ВМД.

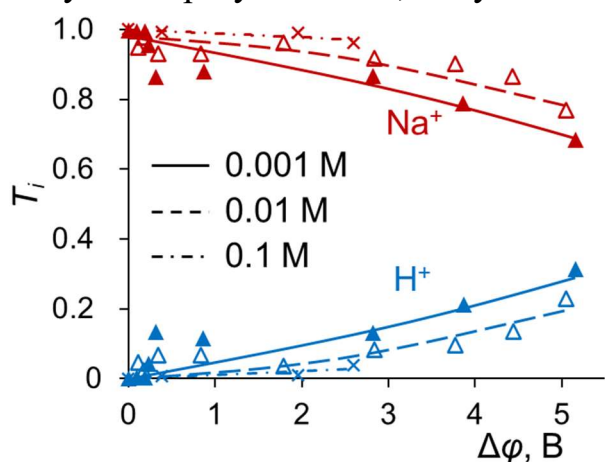


Рисунок 6 – Эффективные числа переноса ионов Na^+ и H^+ в ЭМС с мембраной МК-40 в растворах NaCl различной концентрации (указана на рисунке) от скачка потенциала. Скорость вращения мембранного диска 100 об/мин. Маркеры соответствуют экспериментальным данным; линии – линии тренда

Проведенные эксперименты свидетельствуют также о том, что имеет место и обратная корреляция: рост электроконвекции при прочих равных условиях снижает скорость КДВ в ЭМС. На рис. 7, а представлены спектры электрохимического импеданса гомогенной АОМ Neosepta AMX-Sb (Astom, Япония) и двух ее образцов, полученных после выдерживания этой мембраны в вине 10 часов (AMX-Sbw10) и 72 часа (AMX-Sbw72). Спектр AMX-Sb содержит четко выраженные высокочастотный полукруг, дугу Герिशера и импеданс Варбурга. Дифференциальное сопротивление ЭМС в условиях эксперимента ($j = 1.6j_{lim}$) равно примерно 130 Ом. В случае ЭМС AMX-Sbw10 дуга Герिशера почти незаметна, а импеданс Варбурга значительно уменьшен, так что сопротивление снизилось до 70 Ом. Однако после 72 часов пребывания в вине дуга Герिशера значительно выросла, что говорит о высокой скорости диссоциации воды. Это подтверждается расчетом эффективной константы скорости диссоциации воды (k_1) (рис. 7, б), которая достигает максимум в случае

⁴ Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Чермит Р.Х., Шарафан М.В. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 2. С. 134-143.

AMX-Sbw72 и минимума в случае AMX-Sbw10. Снижение k_1 в случае AMX-Sbw10 коррелирует с уменьшением дифференциального сопротивления системы. Причиной уменьшения сопротивления может развитие электроконвекции, вызванное образованием отдельных непроводящих областей на поверхности мембраны вследствие осаждения агрегатов из коллоидных частиц – полифенолов.

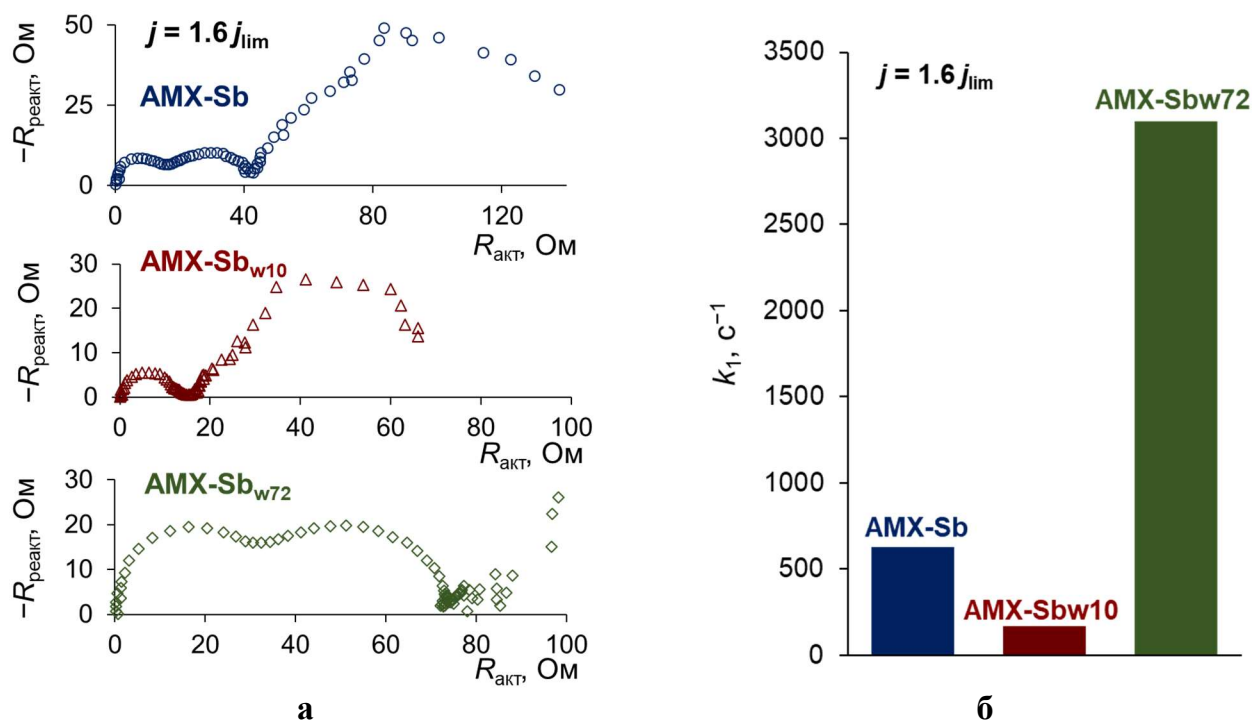


Рисунок 7 – Спектры электрохимического импеданса образцов AMX-Sb, AMX-Sbw10 и AMX-Sbw72 (а) и значения эффективных констант скорости диссоциации воды (б), рассчитанные по частотам в точках максимума импеданса Геришера, при плотности тока $j = 1.6j_{\text{lim}}$

Из литературы известно⁵, 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 рис. 8, а. Рост интенсивности электроконвекции 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 H^+ в примембранной области раствора, что и вызывает снижение скорости генерации ионов H^+ и OH^- . Таким образом, **интенсивная электроконвекция подавляет диссоциацию воды и генерацию ионов H^+ и OH^- .**

⁵ Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Korzhova E., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V. // Int. J. Mol. Sci. 2020. Vol. 21, № 3.

Однако длительное выдерживание мембраны в вине ведет почти к полной блокировке поверхности и образованию биполярной границы (рис. 8, б), что вызывает интенсивную диссоциацию воды, рост сопротивления и снижение скорости массопереноса.

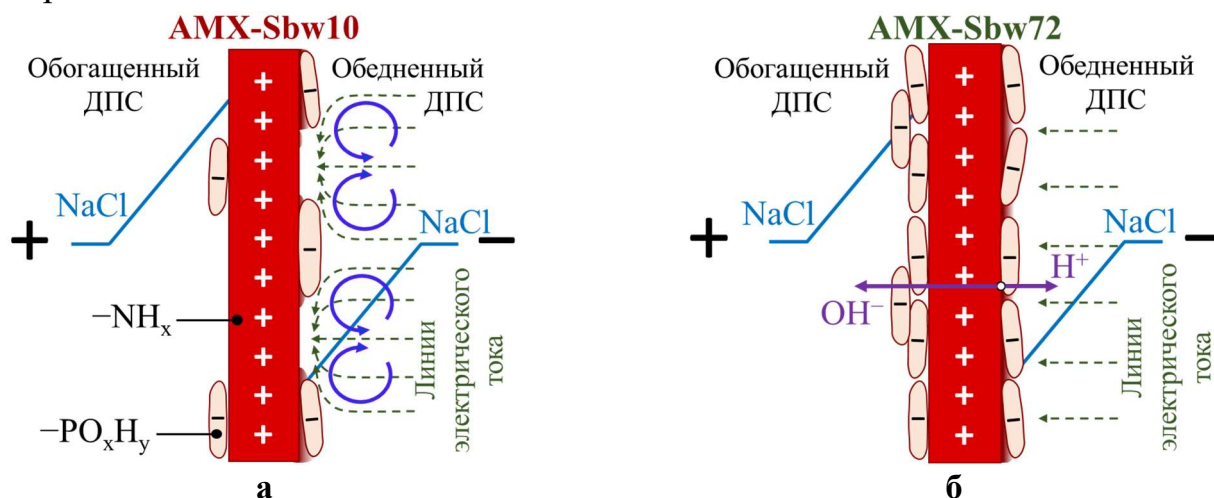


Рисунок 8 – Схематические изображения влияния фаулинга поверхности мембраны на электроконвекцию (а) и диссоциацию воды (б)

Глава 5 посвящена исследованию закономерностей переноса ионов и молекул слабых кислот в ЭМС при электродиализе.

Поскольку ионы H^+ являются коионами для АОМ, они выталкиваются из мембраны электростатическими силами (эффект доннановского исключения). Перенос молекул одноосновной кислоты НА (такой как уксусная кислота CH_3COOH) через АОМ сопровождается диссоциацией этих молекул с отщеплением аниона A^- , который переносится через АОМ, и иона H^+ , выделяемого в раствор. Аналогично, при переносе через КОМ молекулы кислоты НА диссоциируют у межфазной границы; при этом ион H^+ переносится через мембрану, а анион A^- (коион для КОМ) выделяется в раствор (рис. 9, а).

При переносе однозарядного аниона многоосновной кислоты H_2A^- (например, $H_2PO_4^-$) через АОМ, часть анионов H_2A^- диссоциирует при вхождении в мембрану и переносится через нее в виде двухзарядного аниона HA^{2-} (рис. 9, б).

Диссоциация и рекомбинация слабого электролита НА протекает в соответствии с константами скоростей k_1 и k_{-1} прямой и обратной реакций:



Если в объеме раствора концентрация кислоты равна $c_{НА}^0$, то концентрации ионов H^+ и A^- будут равны

$$c_i^0 = \sqrt{K_a c_{НА}^0} = \sqrt{\frac{k_1 c_{НА}^0}{k_{-1}}}, \quad i=H^+, A^- \quad (4)$$

где K_a - константа равновесия реакции (3).

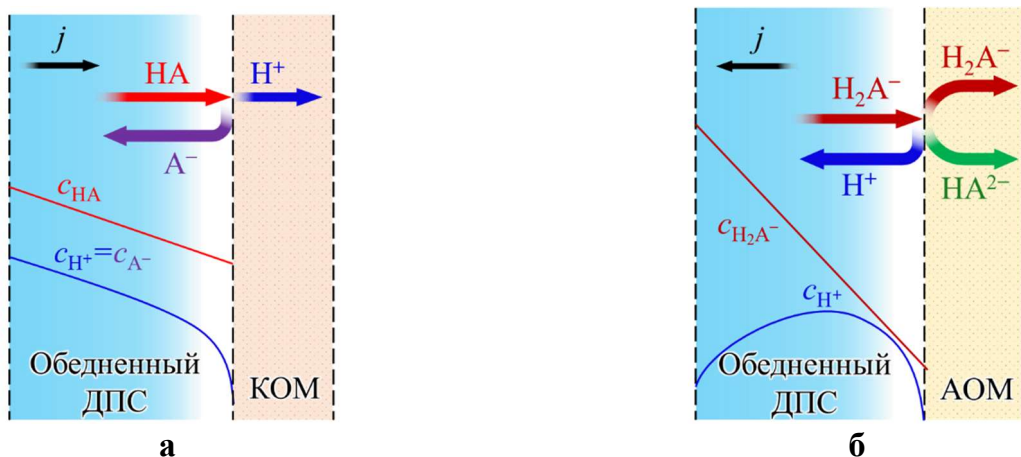


Рисунок 9 – Схема переноса ионов в ЭМС, содержащих растворы анионы слабой одноосновной (а) и многоосновной (б) кислоты

Ток, переносимый в ЭМС с раствором слабого электролита (в том числе предельный ток), складывается из двух составляющих, называемых электродиффузионным и кинетическим токами. Первая составляющая обусловлена наличием ионов H^+ и A^- в растворе; электродиффузионный предельный ток, j_{lim}^0 , определяется уравнением Левича (2), в котором в качестве c_0 берется величина c_i^0 . Кинетический ток определяется скоростью диссоциации молекул HA у поверхности мембраны. Для идеально селективной КОМ этот ток можно рассчитать по уравнению⁶:

$$j_{lim}^k = \frac{2F\sqrt{D}(k_1c_{HA}^0)^{3/4}}{\sqrt{3}t_{A^-}(k_{-1})^{1/4}}, \quad (5)$$

где t_{A^-} - число переноса аниона A^- в растворе.

Как следует из теории, развитой В.И. Заболоцким, К.А. Лебедевым и Н.В. Шельдешовым⁶, при малых значениях константы скорости диссоциации кислоты, k_1 , и небольших скоростях вращения ВМД j_{lim}^k существенно превышает величину j_{lim}^0 в силу того, что $c_i^0 \ll c_{HA}^0$ (случай уксусной кислоты CH_3COOH). Однако с ростом k_1 концентрация ионов кислоты растет и j_{lim}^0 увеличивается, тогда как величина j_{lim}^k уменьшается, при этом $j_{lim} = j_{lim}^0 + j_{lim}^k$ приближается к j_{lim}^0 .

Проведены измерения вольтамперных характеристик КОМ МК-40 в растворах CH_3COOH различной концентрации и найдены предельные плотности тока, j_{lim} . На рис. 10 представлены зависимости j_{lim} от корня квадратного из скорости вращения мембранного диска $n_r = 30\omega / \pi$.

⁶ Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шельдешов Н.В. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 9. С. 1083-1097.

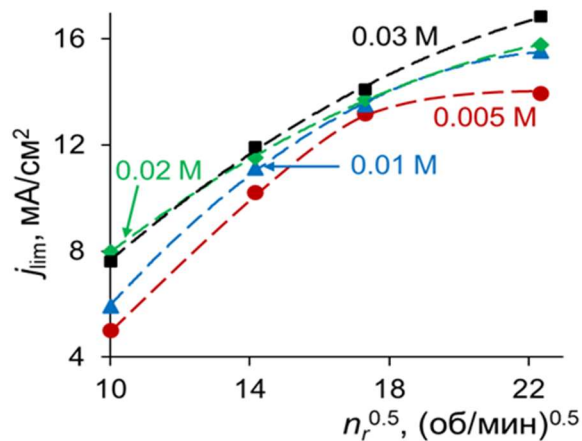


Рисунок 10 – Зависимость предельной плотности тока в ЭМС МК-40 – раствор CH_3COOH различной концентрации (указаны на графиках) от корня квадратного из скорости вращения мембранного диска. Маркерами обозначены экспериментальные данные; прерывистые линии – линии тренда

Видно, что существует интервал скоростей вращения ВМД, в котором имеется близкая к линейной зависимость j_{lim} от корня квадратного из скорости вращения диска. Такой вид зависимости говорит о диффузионном контроле предельной плотности тока. Как следует из модели⁶, 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 H^+ и A^- . При этом j_{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 теорией⁶.

Полученные результаты находятся в качественном согласии с результатами О.В. Бобрешовой и сотр.⁷, исследовавших методом ВМД влияние реакций протонирования-депротонирования глицина на его перенос через КОМ.

В случае **солей многоосновных кислот**, механизмы переноса ионов через ИОМ и проявления концентрационной поляризации могут существенно отличаться от механизмов этих явлений в растворах солей сильных одноосновных кислот.

На рис. 11 представлена ВАХ, измеренная для гомогенной анионообменной мембраны АМХ в растворе 0.02 М NaH_2PO_4 . ВАХ получена в проточной ячейке, в которой капилляры Луггина подведены к центральной части мембраны АМХ с обеих ее сторон. Конструкция ячейки не использует сепаратора между мембранами и обеспечивает установившееся ламинарное течение раствора. Это позволяет рассчитывать предельную плотность тока с использованием уравнения Левека, зная длину рабочей части канала $L=2$ см, межмембранное расстояние $h=0.66$ см и скорость течения раствора $V=0.40$ см/с. Толщина диффузионного слоя при таких условиях для раствора NaH_2PO_4 равна 227 мкм.

⁷ Загородных Л.А, Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 1. С. 68-71.

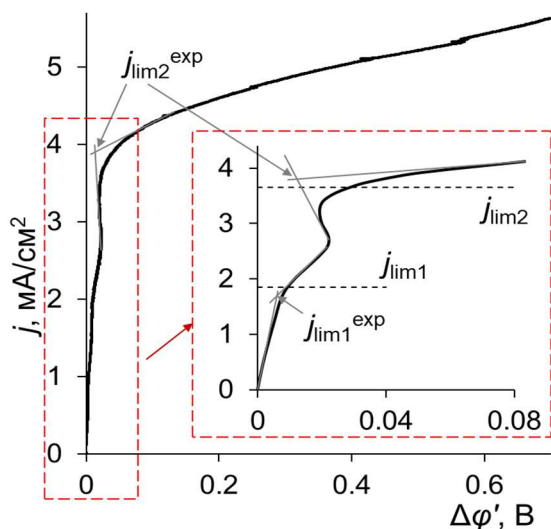


Рисунок 11 – ВАХ системы АМХ – 0.02 М NaH₂PO₄. $j_{\text{lim}1(2)}^{\text{exp}}$ и $j_{\text{lim}1(2)}$ – экспериментальные (найденные по методу касательных) и теоретические (рассчитанные по уравнениям (6) и (7)) предельные плотности тока соответственно.

Из рис. 11 видно, что при использовании приведённых скачков потенциала $\Delta\phi'$ (с вычетом омической составляющей) в диапазоне 0.01 – 0.02 В ВАХ имеет наклонное плато, причем точка пересечения касательных ($j_{\text{lim}1}^{\text{exp}}$) хорошо согласуется с предельной плотностью тока $j_{\text{lim}1}$, рассчитанной по уравнению

$$j_{\text{lim}1} = j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} + \left(1 + \frac{D_-}{D_{\text{H}^+}}\right) (j_{\text{H}^+})_{j_{\text{lim}1}}, \quad (6)$$

где $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ – предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека для раствора 0.02 М NaH₂PO₄. Уравнение (6) получено с учетом тока экзальтации Харкаца, пропорционального плотности тока ионов H⁺ (j_{H^+}). Величина j_{H^+} , найденная экспериментально при $j = j_{\text{lim}1}$, равна около 0.26 мА см⁻² и сопоставима с $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} \approx 1.6$ мА см⁻². Суммарный вклад переноса ионов водорода и вызванного их генерацией эффекта экзальтации составляет примерно 0.3 мА см⁻², что дает $j_{\text{lim}1} \approx 1.9$ мА см⁻².

Таким образом, вклад генерации ионов H⁺ совместно с эффектом экзальтации в предельную плотность тока составляет 16%, что намного больше, чем в случае солей сильных электролитов, когда аналогичный вклад не превосходит 2-3 %. Форма ВАХ после первого наклонного плато существенно отличается от формы кривых, измеряемых в случае солей сильных кислот (например, NaCl). Вблизи 0.02 В ВАХ имеет четко выраженную выпуклость, направленную влево. В этой области токов ЭМС имеет отрицательное дифференциальное сопротивление: с ростом плотности тока сопротивление системы уменьшается. Объясняется это появлением в обедненном диффузионном слое достаточно большого количества ионов H⁺, что является следствием диссоциации части анионов H₂PO₄⁻, входящих в АОМ со стороны обедненного раствора (рис. 9, б).

С ростом тока по мере снижения концентрации ионов у поверхности мембраны происходит усиление доннановского исключения ионов H⁺. Как следствие, происходит рост pH внутреннего раствора мембраны, что вызывает увеличение в ней

доли двухзарядных анионов. Появление на ВАХ второго наклонного плато обусловлено насыщением мембраны ионами HPO_4^{2-} . Генерация трехзарядных анионов PO_4^{3-} , при которой появились бы дополнительные ионы H^+ в растворе, затруднена малой величиной константы скорости диссоциации ионов HPO_4^{2-} ($5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$). Поэтому наступает своеобразное предельное состояние, когда малый прирост тока сопровождается значительным ростом скачка потенциала (рис. 11). Для расчета второй предельной плотности тока, соответствующей второму плато, получено уравнение:

$$j_{\text{lim}2} = \frac{2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}}{1 - D_- / D_{\text{H}^+}}. \quad (7)$$

Как видно из рис. 11, имеется хорошее согласие расчетных и экспериментальных первого и второго предельных токов.

В данной работе впервые рассмотрена также ситуация, когда диссоциация кислоты происходит и по третьей ступени. В этом случае получено уравнение для третьей предельной плотности тока, соответствующей насыщению мембраны трехзарядными анионами кислоты (рис. 12):

$$j_{\text{lim}3} = \frac{3j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}}{1 - 2D_- / D_{\text{H}^+}}. \quad (8)$$

В системе АМХ – 0.02 М NaH_2PO_4 третий предельный ток не наступает, поскольку КДВ начинается при меньших скачках потенциала. Однако такой ток достигается в системе АМХ – 0.02 М NaH_2Cit , в которой константа скорости диссоциации ионов HCit^{2-} равна $4 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$. Для такой системы уравнение (8) дает $j_{\text{lim}3} \approx 3.6j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, что хорошо согласуется с полученными в работе экспериментальными данными.

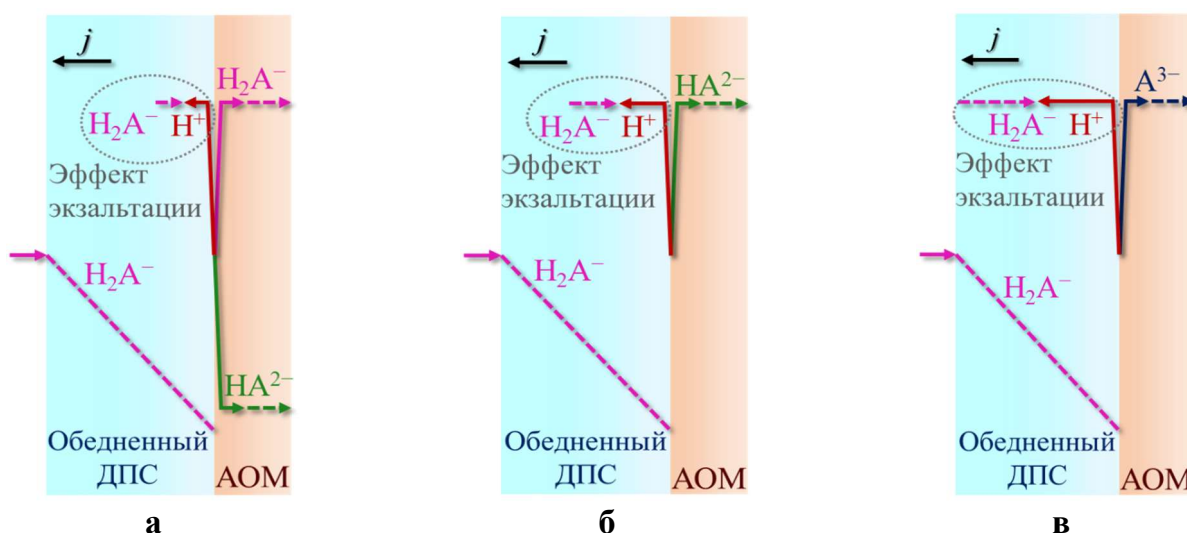


Рисунок 12 – Схематическое изображение стадий концентрационной поляризации, соответствующих первому (а), второму (б) и третьему (в) предельным токам

В таблице 1 собраны экспериментальные и теоретические результаты для предельных токов, изученных в работе ЭМС.

Таблица 1 – Предельные плотности тока для мембраны АМХ в растворах солей различных слабых многоосновных кислот; расчет – числитель, эксперимент – знаменатель

Электролит	j_{lim}^{Lev} , мА/см ²	j_{lim1}/j_{lim}^{Lev}	j_{lim2}/j_{lim}^{Lev}	j_{lim3}/j_{lim}^{Lev}
NaH ₂ PO ₄	1.64	1.18 / 1.10	2.23 / 2.30	3.80 / *
NaH ₂ Cit	1.56	** / *	2.19 / *	3.62 / 3.20
КНТ	1.68	** / *	2.20 / 1.60	–

* – отсутствует на экспериментальной ВАХ

** – нет возможности расчета

В главе 6 представлены результаты по модифицированию ИОМ с целью снижения концентрационной поляризации в процессах электродиализного обессоливания.

Как следует из результатов, изложенных в главе 4, концентрационная поляризация инициирует сопряженные явления, важнейшими из которых являются электроконвекция и КДВ. Электроконвекция вызывает повышение массопереноса, тогда как КДВ, напротив, подавляет электроконвекцию и тем самым снижает полезный массоперенос. В данной работе впервые предложен подход к повышению скорости массопереноса путем такой модификации ИОМ, которая приводит к снижению КДВ. Интересные и практически важные результаты получены при модификации слабоосновной анионообменной мембраны МА-40 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 в системе с модифицированной мембраной МА-40М. Экспериментально показано, что суммарная плотность тока через эту мембрану значительно выше, чем через исходную (рис. 13), а парциальный ток ионов ОН⁻ ($j_{ОН^-}$) в системе с МА-40М практически равен нулю, тогда как в системе с МА-40 при $\Delta\varphi=2$ В он составляет около 40% от общего тока.

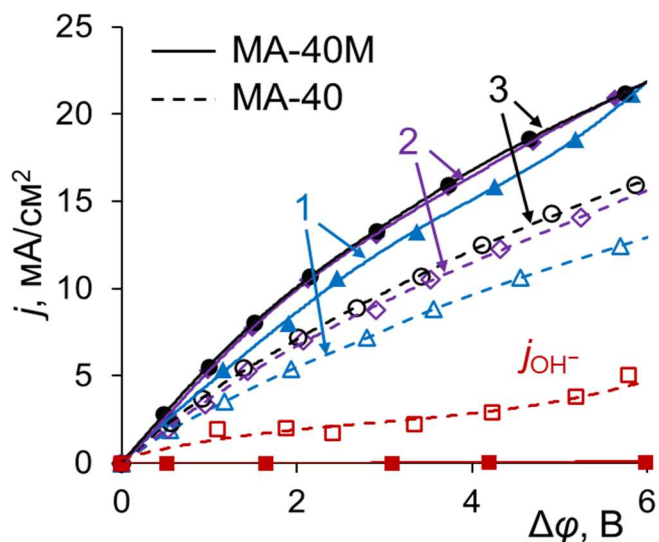


Рисунок 13 – ВАХ мембран МА-40 и МА-40М в 0.01М NaCl при различных скоростях вращения мембранного диска, об/мин: 1 – 100; 2 – 300; 3 – 500. Зависимости парциальных плотностей тока ионов OH^- (j_{OH^-}) от скачка потенциала при скорости вращения мембранного диска 100 об/мин

Аналогичная модификация (сополимером акрилонитрила и диметилдиаллиламмонийхлорида) была проведена и в случае гетерогенной мембраны МА-41. Эта мембрана содержит преимущественно четвертичные аминогруппы, однако в ее состав также входят вторичные и третичные аминогруппы (около 20% от емкости), которые вызывают интенсивную диссоциацию воды. Как и в случае с МА-40М, модифицированная мембрана МА-41-М характеризуется существенно более низкой скоростью генерации ионов H^+ и OH^- . Так, при $\Delta\phi = 3$ В, j_{OH^-} в случае МА-41 равно около 4 мАсм^{-2} , а в случае МА-41-М – 0.1 мАсм^{-2} . Предельные плотности тока для мембраны МА-41 заметно меньше теоретических значений, рассчитанных по теории Левича (рис. 14). Это объясняется высокой электрической неоднородностью данной мембраны и сравнительно низкой интенсивностью электроконвекции. Прерывистая линия показывает результат расчета j_{lim} по модифицированному уравнению G. Valtrunas и соавт^{8,9}. Это уравнение не учитывает электроконвекцию, что, по-видимому, объясняет то, что расчет проходит ниже экспериментальных точек. Результаты, полученные для МА-41-М, лежат выше прямой Левича и близки к результатам для гомогенной мембраны АМХ. Таким образом, свойства модифицированной мембраны МА-41-М приближаются к свойствам одной из лучших АОМ (АМХ) на мировом рынке, причем наличие непроводящих областей на электрически неоднородной поверхности МА-41-М компенсируется развитием интенсивной электроконвекции.

⁸ Valtrunas G., Valiunas R., Popkirov G. // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 7091-7096.

⁹ Бугаков В.В., Заболоцкий В.И., Шарафан М.В.// Сорбционные и хроматографические процессы 2010. Т. 10. С. 870-879.

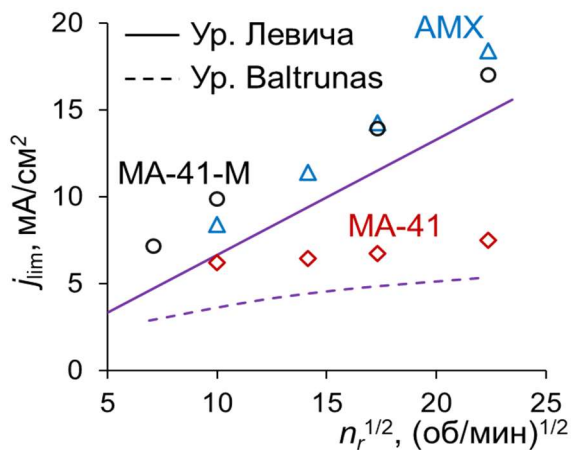


Рисунок 14 – Зависимости предельных плотностей тока исследуемых АОМ в 0.01М растворе NaCl от квадратного корня из скорости вращения мембранного диска. Сплошная линия – расчет по теории Левича; прерывистая линия – расчет по модифицированному уравнению G. Baltrunas и соавт.^{8,9}; маркерами отмечены экспериментальные данные

Наличие интенсивной электроконвекции у поверхности МА-41М подтверждается измерениями толщины слоя конвективной неустойчивости у поверхности исходной и модифицированных мембран⁴ (рис. 15). Чем толще этот слой, тем интенсивнее электроконвекция и выше скорость массопереноса.

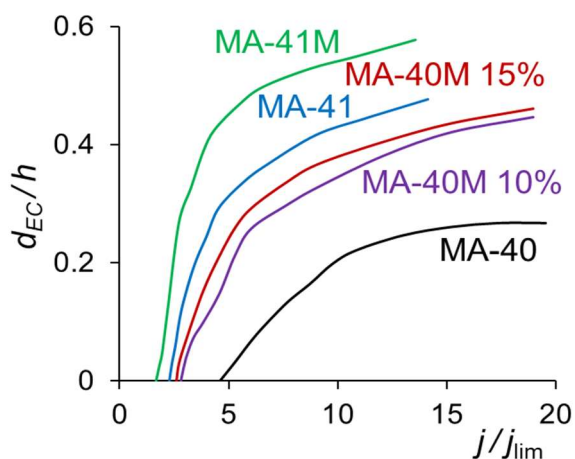


Рисунок 15 – Толщина слоя конвективной неустойчивости у поверхности модифицированных АОМ (МА-40М и МА-41М) и их исходных образцов (МА-40 и МА-41) в 0.02 М NaCl в зависимости от плотности тока. Обозначения «10%» и «15%» в случае образцов МА-40М указывают процентное содержание модифицирующего сополимера; $h = 2$ мм – межмембранное расстояние

Как правило, КДВ в ЭМС является паразитным процессом, поскольку приводит к появлению дополнительных носителей тока (H^+ и OH^-). Однако существуют области применения электродиализа, в которых наряду с удалением определенных ионов, требуется еще и подкисление/подщелачивание перерабатываемого раствора (переработка молочной сыворотки, соков, вода для электростанций и др.). Для решения такого рода задач были впервые исследованы методом ВМД композиционные АБПМ на основе подложки гетерогенной АОМ Ralex AMH и катионообменного слоя МФ-4СК разной толщины 10 и 30 мкм. Модифицированная мембрана сохраняет высокую селективную проницаемость к анионам (противоионам подложки) и обеспечивает сравнительно высокую скорость диссоциации воды благодаря формированию биполярного слоя. Основным преимуществом такой мембраны является возможность контроля соотношения между ее транспортными свойствами и способностью к диссоциации воды. На рис. 16 показано, что с увеличением толщины катионообменного слоя предельная плотность тока

снижается; при этом скорость генерации H^+ и OH^- ионов возрастает. 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.

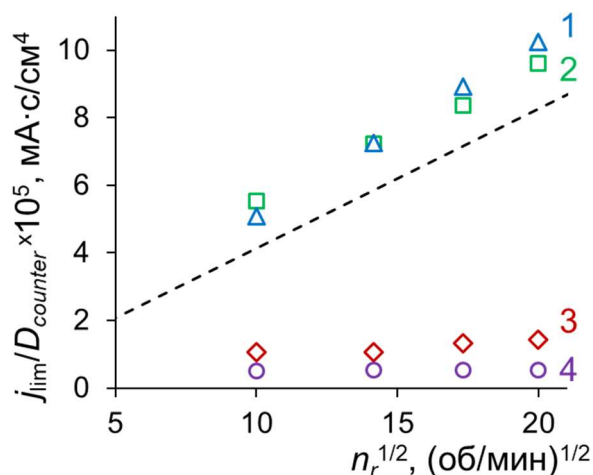


Рисунок 16 – Зависимости предельной плотности тока от квадратного корня из скорости вращения ВМД для различных мембран: 1 – МФ-4СК; 2 – АМН; 3 – АБПМ со слоем МФ-4СК толщиной 10 мкм; 4 – АБПМ со слоем МФ-4СК толщиной 30 мкм. Прерывистая линия соответствует расчету по теории Левича

Важным направлением физической модификации ИОМ является **получение профилированных мембран** путем горячего прессования серийно выпускаемых гетерогенных ИОМ. 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. Как видно из рис. 17, такая модификация приводит к удвоению скорости массопереноса (при $\Delta\varphi > 2$ В) и снижению генерации ионов H^+ и OH^- .

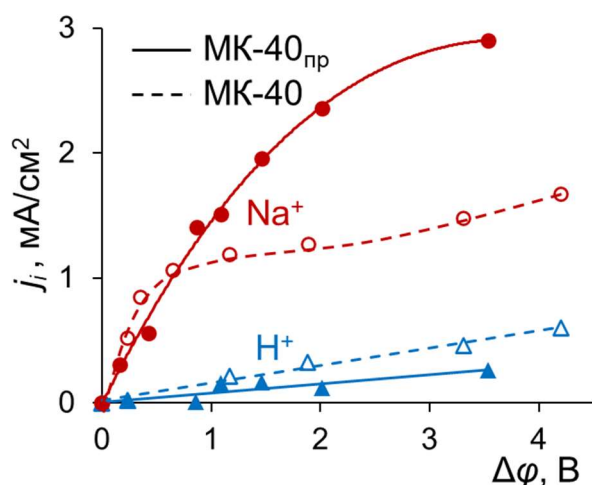


Рисунок 17 – Зависимости парциальных плотностей тока ионов H^+ и Na^+ от скачка потенциала в системах с мембранами МК-40_{пр} и МК-40 в 0.001 М растворе NaCl при скорости вращения мембранного диска 300 об/мин. Маркеры соответствуют экспериментальным данным; линии – линии тренда

Основным механизмом прироста массопереноса является электроконвекция. Моделирование показывает, что в канале с профилированной мембраной размер электроконвективных вихрей существенно больше (рис. 18). Происходит это вследствие появления тангенциальной составляющей электрической силы, направленной вдоль склона выпуклой части поверхности мембраны.

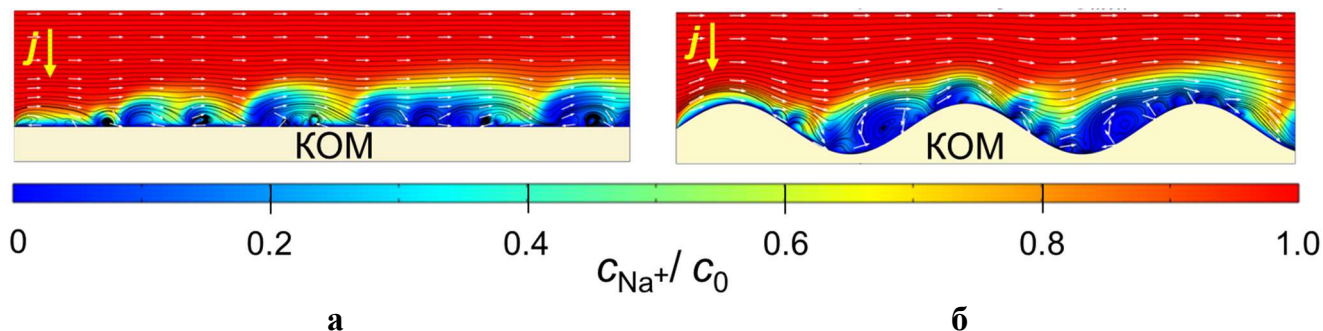


Рисунок 18 – Концентрационные профили ионов Na^+ в системе с гладкой (а) и профилированной КОМ (б) при скачке потенциала 1.1 В. Черные линии – линии тока жидкости, направление течения показано белыми стрелками. Большая желтая стрелка показывает направление тока в системе. Значение локальной безразмерной концентрации – цветовая шкала

Глава 7 посвящена вопросам управления конкурентным переносом ионов.

Управление конкурентным переносом предполагает создание специальных условий в ЭМС, обеспечивающих преимущественный перенос конкретных видов ионов, которые необходимо выделить/удалить из разделяемой смеси. На практике большой интерес представляет выделение однозарядных ионов из смеси с многозарядными: извлечение лития из природных рассолов; денитрификация питьевой воды, удаление NaCl и KCl из молочной сыворотки и др. задачи. Количественно свойство мембраны преимущественно пропускать однозарядный ион (1) в сравнении с двухзарядным ионом (2) описывается коэффициентом специфической селективной проницаемости, $P_{1/2}$:

$$P_{1/2} = \frac{j_1 C_2^0}{j_2 C_1^0} = \frac{T_1 C_2^0}{T_2 C_1^0}, \quad (9)$$

где $C_i^0 = |z_i| c_i^0$ – эквивалентная концентрации иона i в объеме раствора.

Одним их эффективных способов получения мембран, селективных к переносу однозарядных противоионов, является нанесение на ИОМ–подложку тонкого ионопроводящего слоя с фиксированными ионами, заряд которых противоположен заряду фиксированных ионов подложки (рис. 19). Модифицирующий слой создает высокий барьер для переноса многозарядных противоионов, но этот барьер имеет лишь незначительное сопротивление для однозарядных противоионов.

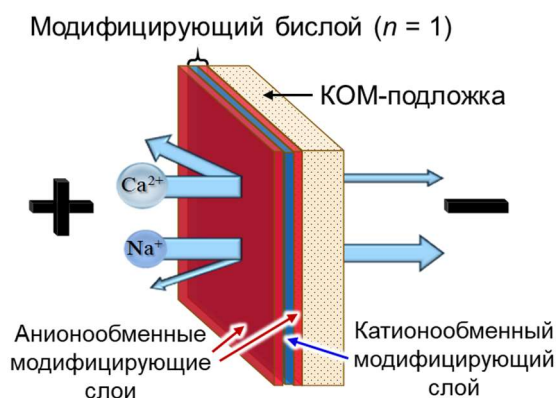


Рисунок 19 – Схема переноса ионов Na^+ и Ca^{2+} через многослойную КОМ. Толщина синих стрелок схематически показывает величину потока соответствующих ионов

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 SO_4^{2-} , тогда как модифицированная мембрана селективно проницаема для NO_3^- (рис. 20). 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.

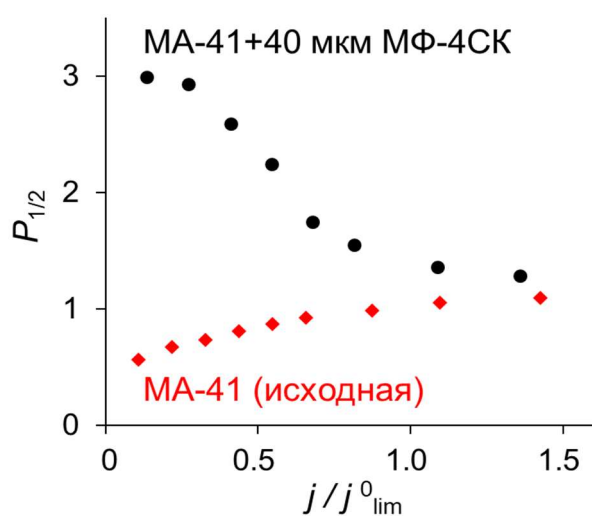


Рисунок 20 – Экспериментальная зависимость $P_{1/2}$ от отношения плотности тока j к предельному току j_{lim} для мембраны МА-41 и двуслойной ИОМ с подложкой МА-41 и слоем МФ-4СК толщиной 40 мкм. Разделялись ионы NO_3^- и SO_4^{2-} из смешанного раствора 0.015M NaNO_3 и 0.0075M Na_2SO_4

Однако имеется несколько публикаций, в том числе работа Голубенко и Ярославцева¹⁰, в которых экспериментально обнаружен максимум на кривой $P_{1/2}(j)$. Авторы¹⁰ впервые предложили математическую модель, которая описывает экстремальный ход кривой зависимости $P_{1/2}(j)$.

Для более глубокого анализа такого вида зависимости $P_{1/2}(j)$ в настоящей работе разработана (совместно с А.Д. Горобченко) математическая модель, отличающаяся от модели¹⁰ тем, что в нашей модели используются активности, а не концентрации. Модель основана на системе уравнений Нернста-Планка и Пуассона, селективная сорбция отдельных сортов ионов мембраной учитывается через константу ионообменного равновесия (константу Никольского). 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 модели¹⁰, в которой такой учет был сделан. Типичный вид зависимости $P_{1/2}(j)$ представлен на рис. 21, а.

¹⁰ Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // J. Membr. Sci. 2021. Vol. 635. art. no. 119466.

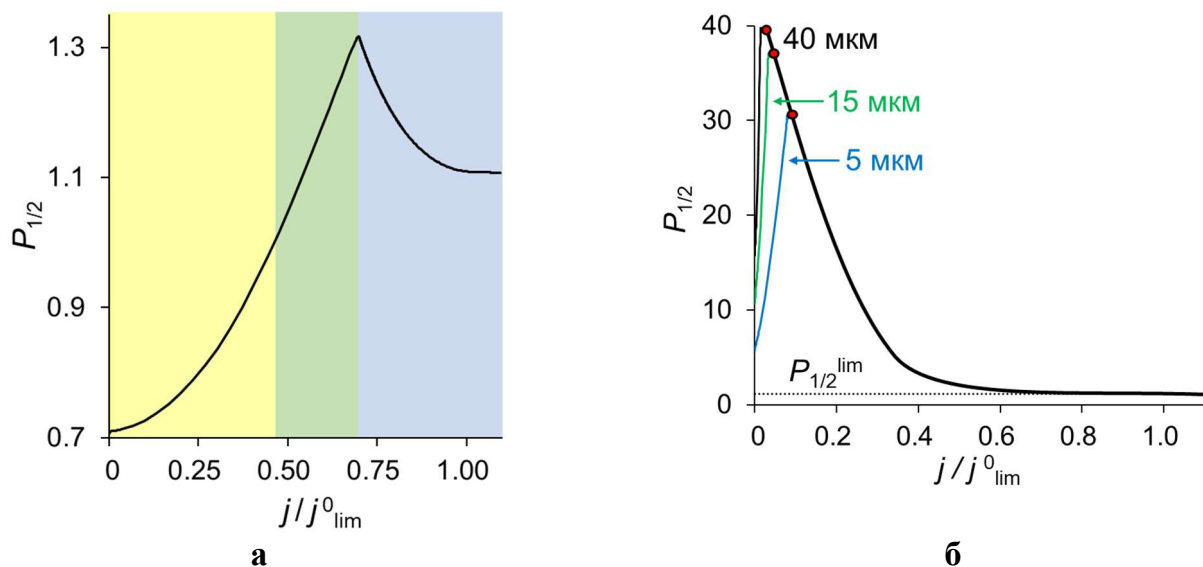


Рисунок 21 – Теоретическая зависимость $P_{1/2}$ от плотности тока j для двуслойной ИОМ с анионообменной подложкой и тонким катионообменным слоем. Цвет заштрихованных областей (а) показывает диапазон электрического тока, в котором один из слоев контролирует перенос конкурирующих катионов: желтый – мембрана-подложка; зеленый – модифицирующий слой; синий – обедненный диффузионный слой. Рис. (б) – результаты расчета. Красные точки соответствуют точкам максимума расчетной зависимости $P_{1/2}(j)$ для разных толщин модифицирующего слоя; значение $P_{1/2}^{lim}$ достигается при $j=j_{lim}$.

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, $P_{1/2} < 1$ (рис. 21). 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 двуслойную мембрану в целом. Такой барьер не препятствует росту потока однозарядных ионов, тогда как поток двухзарядных в данном интервале токов (полоса зеленого цвета на рис. 21, а) близок к нулю, вследствие чего $P_{1/2}$ быстро возрастает. 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 рис. 21, а) 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:

$$j_{i\text{lim}}^0 = D_i C_i^0 \left(1 - \frac{z_i}{z_A} \right) \frac{F}{\delta}, \quad i = 1, 2, \text{ A} - \text{коион} \quad (10)$$

Сравнение рис. 20 и 21, б показывает качественное согласие экспериментальной и расчетной зависимости $P_{1/2}(j)$ для двуслойной мембраны при токах $j > 0.1j_{\text{lim}}$. В обоих случаях величина $P_{1/2}$ с ростом j монотонно стремится к значению $P_{1/2}^{\text{lim}}$, близкому к 1. 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 может быть расположен слишком близко к началу координат $j = 0$. В этой области токов ошибка измерения парциальных токов резко возрастает, процесс измерения весьма трудоемкий. Как показывает расчет, чем больше толщина модифицирующего слоя, тем при меньшей плотности тока достигается максимум на кривой $P_{1/2}(j)$ (рис. 21, б). Из проведенного анализа видно, какую важную роль играет концентрационная поляризация в многослойной мембранной системе. Ее усиление в определенных слоях системы обуславливает переход кинетического контроля от одного слоя к другому. В частности, можно говорить не только о концентрационной поляризации пограничного раствора, как это принято в классической электрохимии, но и о концентрационной поляризации пограничного слоя мембраны, где концентрация одного из компонентов может стать много меньше концентрации другого конкурирующего компонента, определяя тем самым селективность переноса через многослойную мембрану.

В главе 8 представлены результаты по применению описанных выше фундаментальных знаний при **оптимизации процесса электромембранного концентрирования**.

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 камере концентрирования (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 камер обессоливания (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 обессоливании, при ЭД концентрировании необходимо контролировать ток, чтобы его плотность всегда была заметно ниже 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 электродиализе с непроточными камерами концентрирования позволяет получить почти двукратный прирост степени концентрирования хлорида натрия (рис. 22).

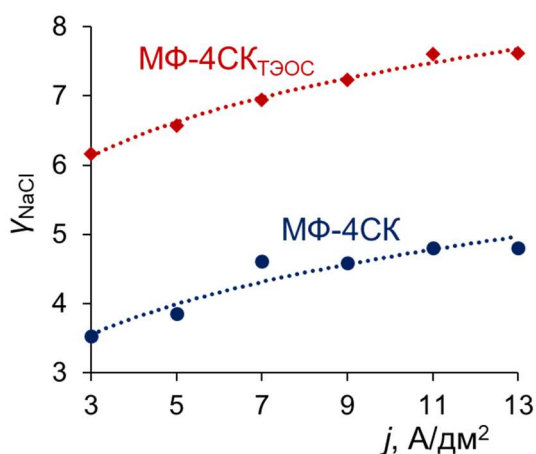


Рисунок 22 – Зависимость степени концентрирования раствора NaCl от плотности тока при ЭД с непроточными камерами концентрирования с использованием мембран МФ-4СК и их модификации ТЭОСом. Концентрация соли в камерах обессоливания 0.6 М

В работе проведено исследование влияния свойств АОМ на характеристики ЭД концентрирования раствора 5 г/л NH_4NO_3 , который моделировал конденсат сокового пара аммиачной селитры, побочного продукта при производстве азотных удобрений. Использовались мембраны Ralex АМН, МА-41, МА-40 и МА-41_{пр}. Последняя получена из МА-41 путем профилирования (см. главу 6). Измерены ВАХ изучаемых АОМ и разность рН (ΔpH) на выходе и входе КО в зависимости от плотности тока. Значения предельной плотности тока j_{lim} и критической плотности тока j_{cr} , при которой начинается интенсивная генерация H^+ и OH^- на АОМ, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Предельная плотность тока j_{lim} и критическая плотность тока j_{cr} (начало интенсивной генерации H^+ и OH^- на АОМ) для исследуемых АОМ

	АМН	МА-41	МА-40	МА-41 _{пр}
j_{lim} , A/дм ²	2.1	1.7	1.1	2.2
j_{cr} , A/дм ²	> 2	1.25	1.25	> 2

В работе использовался модуль с укрупненной лабораторной ЭД ячейкой (рис. 23).

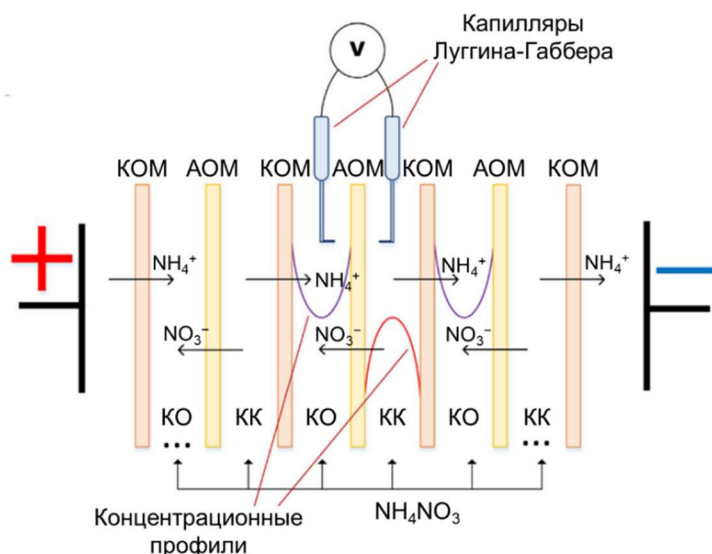


Рисунок 23 – Схема ЭД ячейки экспериментального модуля для исследования массообменных характеристик ИОМ в процессе концентрирования конденсата сокового пара аммиачной селитры

Результаты оценки стоимости получаемой соли представлены на рис. 24. Учитывались капитальные затраты, затраты на электроэнергию, периодическую замену мембран и расходных составных частей ЭД установки.

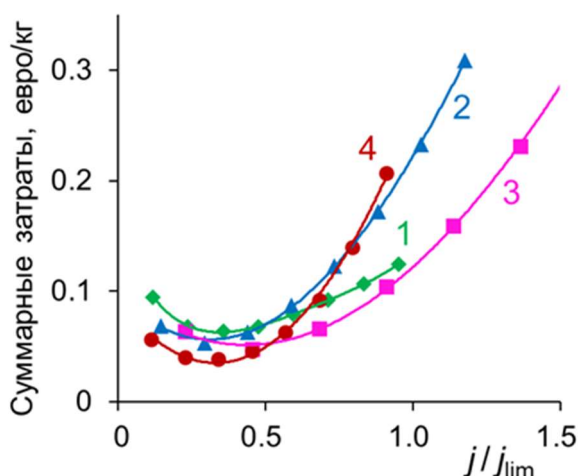


Рисунок 24 – Суммарная стоимость ЭД концентрирования раствора аммиачной селитры в зависимости от плотности тока с использованием мембранной пары, содержащей МК-40 и одну из следующих АОМ: 1 – Ralex AMH, 2 – МА-41, 3 – МА-40, 4 – МА-41_{пр}

Наименьшие затраты обеспечивает профилированная мембрана МА-41_{пр} несмотря на то, что для ее получения из МА-41 необходимы дополнительные затраты. Чешская мембрана Ralex AMH имеет преимущество по сравнению с отечественными мембранами МА-41 и МА-40 главным образом потому, что средний радиус частиц ионита на ее поверхности (9.5 мкм) существенно меньше, а доля активной поверхности (0.27) больше по сравнению с отечественными мембранами (19 мкм и 0.18, соответственно). Природа функциональных групп анионообменной смолы, используемой при изготовлении AMH и МА-41 одна и та же (четвертичные аммониевые основания); МА-40 содержит вторичные и третичные аминогруппы, являющиеся активными катализаторами генерации ионов H^+ и OH^- . Основное преимущество профилированной мембраны МА-41_{пр} заключается в наличии выступов на ее поверхности, которые увеличивают доступную для тока поверхность и таким образом снижают локальную плотность тока, а также стимулируют развитие интенсивной электроконвекции, подавляющую каталитическую диссоциацию воды.

ВЫВОДЫ

1. Разработана система физико-химической характеристики ИОМ, позволяющая однозначно определять совокупность параметров, ответственных за электрохимическое поведение ИОМ и развитие концентрационной поляризации в процессах электролиза. 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 H^+ и 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_{lim} , при ЭД концентрировании целесообразно использовать плотности тока около $0.5j_{lim}$, 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_{пр}. 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.

Основные публикации автора по теме диссертации

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science

1. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 10. – С. 1185-1192.
2. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 12. – С. 1494-1500.
3. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – № 2. – С. 155-160.
4. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска // Электрохимия. – 2008. – Т. 44, № 10. – С. 1213-1220.
5. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 10. – С. 1252-1260.
6. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органико-неорганическими ионообменными мембранами // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 9. – С. 1044-1051.
7. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида лития из его растворов в N,N – диметилацетамиде // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 6. – С. 923-930.
8. Бугаков В.В., Заболоцкий В.И., Шарафан М.В. Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 6. – С. 870-879.
9. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. Скорость диссоциации молекул воды в системах с катионо- и анионообменными мембранами // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 603-608.
10. Заболоцкий В.И., Бугаков В.В., Шарафан М.В., Чермит Р.Х. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 721-731.
11. Коваленко А.В., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х., Казаковцева Е.В., Шарафан М.В. Математическое моделирование и численное исследование гидродинамики в экспериментальной электрохимической ячейки с вращающимся мембранным диском // Политематический сетевой электронный научный журнал КубГАУ. – 2013. – Т. 94 (10). – С. 35-45.

12. Коваленко А.В., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х., Казаковцева Е.В., Шарафан М.В. Исследование переноса ионов соли в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском // Политематический сетевой электронный научный журнал КубГАУ. – 2013. – Т. 94 (10). – С. 24-34.
13. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Мельников С.С. Вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия многослойных ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 5. – С. 856-863.
14. Заболоцкий В.И., Чермит Р.Х., Шарафан М.В. Механизм массопереноса и химическая стабильность сильноосновных анионообменных мембран при сверхпредельных токовых режимах // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 1. – С. 45-52.
15. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Чермит Р.Х., Шарафан М.В. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной нестабильности при высокоинтенсивных токовых режимах // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 134-143.
16. Sharafan M., Zabolotsky V. Study of electric mass transfer peculiarities in electromembrane systems by the rotating membrane disk method // Desalination. – 2014. – Vol. 343. – P. 194-197.
17. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Мельников С.С. Вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия мембранных систем в условиях стабилизированного по толщине диффузионного слоя // Политематический сетевой электронный научный журнал КубГАУ. – 2015. – № 113. – С. 1325-1341.
18. Melnikov S., Loza S., Sharafan M., Zabolotskiy V. Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 157. – P. 179-191.
19. Kozmai A., Sarapulova V., Sharafan M., Pismenskaya N., Nikonenko V., Melkonian K., Rusinova T., Kozmai Y., Dammak L. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Anion-Exchange Membrane AMX-Sb Fouled by Red Wine Components // Membranes. – 2021. – Vol. 11, № 1. – P. 2.
20. Sarapulova V., Pismenskaya N., Titorova V., Sharafan M., Nikonenko V., Wang Y., Xu T., Zhang Y. Transport Characteristics of CJMAED™ Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions // International journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22, № 3. – P. 1415.
21. Davydov D., Nosova E., Loza S., Achoh A., Korzhov A., Sharafan M., Melnikov S. Use of the Microheterogeneous Model to Assess the Applicability of Ion-Exchange Membranes in the Process of Generating Electricity from a Concentration Gradient // Membranes. – 2021. – Vol. 11, № 6. – P. 406.
22. Ачох А.Р., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Шарафан М.В., Ярославцев А.Б. Электрохимические свойства и селективность двухслойных ионообменных мембран в тернарных растворах сильных электролитов // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11, № 1. – С. 58-78.
23. Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Скударнова А.С., Шарафан М.В., Письменная Н.Д. Стабильность свойств модифицированной анионообменной мембраны, полученной обработкой поверхности коммерческого образца бифункциональным полимером, содержащим четвертичные аминогруппы // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11, № 5. – С. 323-335.

24. Уртенов М.А.Х., Коваленко А.В., Шарафан М.В., Гудза В.А., Чубырь Н.О. Математическое моделирование нестационарного переноса 1:1 электролита и исследование области пространственного заряда в мембранных системах с учетом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации воды // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2021. – Т. 18, № 2. – С. 62-71.

25. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Sharafan M.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Scaling-resistant anion-exchange membrane prepared by in situ modification with a bifunctional polymer containing quaternary amino groups // Desalination. – 2022. – Vol. 537. – art. no. 115821.

26. Горобченко А.Д., Гиль В.В., Никоненко В.В., Шарафан М.В. Математическое моделирование селективного переноса однозарядных ионов через многослойную композитную ионообменную мембрану в процессе электродиализа // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12, № 6. – С. 480-490.

27. Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Скударнова А.С., Шарафан М.В. Осадкообразование на поверхности анионообменной мембраны МА-41П в камере концентрирования электродиализатора при переработке разбавленных имитатов пластовых вод // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12, № 5. – С. 384-395.

28. Rybalkina O.A., Sharafan M.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. Two mechanisms of H^+/OH^- ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions // Journal of Membrane Science. – 2022. – Vol. 651. – art. no. 120449.

29. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Ponomar M.A., Moroz I.A., Sabbatovskiy K.G., Sharafan M.V. Efficient Anion-Exchange Membranes with Anti-Scaling Properties Obtained by Surface Modification of Commercial Membranes Using a Polyquaternium-22 // Membranes. – 2022. – Vol. 12, № 11. – P. 1065.

30. Гиль В.В., Рулева В.Д., Порожный М.В., Шарафан М.В. Исследование специфической адсорбции ионов кальция на поверхности гетерогенных и гомогенных катионообменных мембран для повышения их селективности к однозарядным ионам // Мембраны и мембранные технологии. – 2023. – Т. 13, № 3. – С. 181-193.

Патенты

1. Патент № 2284851 Российская Федерация, МПК В01D 61/52 (2006.01). Способ профилирования гетерогенных ионообменных мембран: № 2005101531/15: заявлено 24.01.2005: опубликовано: 10.10.2006 / Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В.; заявитель и патентообладатель ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология». – 6 с.

2. Патент № 78577 Российская Федерация МПК G01N 27/40 (2006.01). Устройство для одновременного измерения вольтамперной характеристики и чисел переноса ионов в электромембранных системах: № 2008122083/22: заявлено 02.06.2008: опубликовано: 27.11.2008 / Шарафан М.В., Заболоцкий В.И.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «КубГУ». – 14 с.

3. Патент № 2559486 Российская Федерация, МПК В01D 71/06 (2006.01). Многослойная композитная полимерная сильноосновная мембрана и способ ее получения: № 2013133028/05: заявлено 16.07.2013: опубликовано: 10.08.2015 / Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Чермит Р.Х.; заявитель и патентообладатель ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология». – 13 с.

4. Патент № 142170 Российская Федерация, МПК G01N 27/40 (2006.01). Устройство с вращающимся мембранным диском для изучения электротранспортных характеристик ионообменных мембран: № 2014107606/28: заявлено 27.02.2014: опубликовано 20.06.2014 / Шарафан М.В., Заболоцкий В.И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «КубГУ». – 21 с.

5. Патент № 2451540 Российская Федерация, МПК B01D 71/00 (2006.01). Способ получения модифицированной катионообменной мембраны: № 2010150228/05: заявлено: 07.12.2010: опубликовано: 27.05.2012 / Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В., Ярославцев А.Б.; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «КубГУ». – 6 с.

6. Патент № 217508 Российская Федерация, МПК J01N 27/40 (2006.01). Устройство для измерения электрохимических и транспортных характеристик в электромембранных системах: № 2023103703 заявлено 17.02.2023: опубликовано: 04.04.2023 / Шарафан М.В., Ачох А.Р.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». – 7 с.

7. Патент № 217509 Российская Федерация, МПК J01N 27/40 (2006.01). Устройство для измерения вольтамперной характеристики и эффективных чисел переноса ионов в электромембранных системах: № 2023103705 заявлено 17.02.2023: опубликовано: 04.04.2023 / Шарафан М.В., Ачох А.Р.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». – 7 с.

8. Патент № 2801038 Российская Федерация, МПК B01D 71/82 (2006.01). Способ модификации анионообменной мембраны: № 2022130360 заявлено 23.11.2022: опубликовано: 01.08.2023 / Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Бутыльская Т.С, Письменная Н.Д., Никоненко В.В., Шарафан М.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». – 10 с.

9. Патент № 2801035 Российская Федерация, МПК B01D 71/82 (2006.01). Способ модификации анионообменной мембраны: № 2022130359 заявлено 23.11.2022: опубликовано: 01.08.2023 / Бутыльский Д.Ю., Троицкий В.А., Бутыльская Т.С, Письменная Н.Д., Никоненко В.В., Шарафан М.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». – 9 с.

Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022680204 Российская Федерация. Программа для расчета характеристик процессов диализной рекуперации кислот: № 2022669198: заявлено 19.10.2022: опубликовано: 28.10.2022 / Лоза С.А., Коржов А.Н., Романюк Н.А., Шарафан М.В.; правообладатель ФГБОУ ВО «КубГУ», Бюл. № 11. – Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ. – 1 с.

Автор выражает искреннюю благодарность доктору химических наук, профессору В.И. Заболоцкому, а также аспиранту, инженеру-исследователю А.Д. Горобченко за помощь и участие в получении и обсуждении теоретических и экспериментальных результатов работы.