

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



ГИЛЬ В И О Л Е Т Т А В А Л Е Р Ь Е В Н А

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОЛИТА
НА ЭЛЕКТРОКОНВЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ В СИСТЕМАХ,
СОДЕРЖАЩИХ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ С ГЕТЕРОГЕННОЙ И
ГОМОГЕНИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЯМИ**

02.00.05 – электрохимия

**Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Никоненко В.В.**

Краснодар 2018

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	9
1 Литературный обзор.....	16
1.1 Концентрационная поляризация и сопряженные эффекты в электромембранной системе.....	16
1.1.1 Появление дополнительных переносчиков заряда и эффект экзальтации.....	18
1.1.2 Гравитационная конвекция.....	21
1.1.3 Электроконвекция.....	22
1.2 Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на сверхпределный массоперенос.....	26
1.2.1 Электрическая неоднородность поверхности.....	27
1.2.2 Геометрическая неоднородность поверхности.....	28
1.2.3 Степень гидрофобности/гидрофильности.....	29
1.2.4 Заряд поверхности.....	30
1.3 Особенности переноса многозарядных ионов через мембраны и электродиализ многокомпонентных растворов.....	32
2 Объекты исследования и использованные методики.....	38
2.1 Объекты исследования.....	38
2.1.1 Исследуемые растворы.....	38
2.1.2 Ионообменные мембраны.....	39
2.2 Методика получения электрохимических характеристик мембран....	44
2.2.1 Описание экспериментальной установки.....	44
2.2.2 Обработка и интерпретация экспериментальных данных.....	46
2.3 Методика визуализации электроконвективных вихрей.....	51
3 Результаты хронопотенциометрии.....	53
3.1 Начальные участки хронопотенциограмм.....	53

3.2	Взаимосвязь между осцилляциями СП на начальных участках ХП и переходными временами.....	60
3.3	Осцилляции скачка потенциала в квазистационарном состоянии ...	63
4	Результаты измерения рН на входе и выходе канала обессоливания, вольтамперометрии, визуализации электроконвективных вихрей.....	66
4.1	Разность рН на входе и выходе канала обессоливания	66
4.2	Вольтамперные характеристики	68
4.3	Результаты визуализации электроконвективных вихрей.....	71
5	Теоретический анализ	73
5.1	Расчет толщин диффузионного пограничного слоя и составляющих его зон.....	73
5.2	Численное моделирование вольтамперных характеристик.....	81
	Заключение	84
	Список использованных источников	86

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

Обозначения

$АН$	- нейтральная кислота
$В$	- нейтральное основание
C	- эквивалентная концентрация
C_i	- молярная концентрация ионов сорта i
C_i^0	- молярная концентрация ионов сорта i в объеме перемешиваемого раствора
C_{is}	- минимальная молярная концентрация ионов сорта i в диффузионном слое в камере обессоливания
C_{is}^{II}	- минимальная молярная концентрация ионов сорта i в диффузионном слое в камере концентрирования
C_{im}	- молярная концентрация ионов сорта i на границе квазиравновесного двойного электрического слоя и мембраны
D	- коэффициент диффузии электролита в растворе
D_i	- коэффициент диффузии иона i
\hat{D}	- отношение коэффициентов диффузии противоиона и коиона
d	- толщина мембраны
d_{SL}	- расстояние между капилляром и наружной границей диффузионного пограничного слоя слева от мембраны
d_{SR}	- расстояние между капилляром и наружной границей диффузионного пограничного слоя справа от мембраны
F	- постоянная Фарадея
h	- межмембранное расстояние
i	- плотность электрического тока
i_{lim}^{theor}	- предельная плотность тока, рассчитанная с помощью уравнения Левека
i_{lim}^{exp}	- экспериментальная предельная плотность тока

J_i	- плотность потока ионов сорта i
k_n	- константа скорости прямой химической реакции
k_{-n}	- константа скорости обратной химической реакции
L	- длина пути обессоливания
P	- диффузионная проницаемость
pH_{in}	- значение pH раствора на входе в камеру обессоливания
pH_{out}	- значение pH раствора на выходе камеры обессоливания
Q	- обменная емкость
R	- универсальная газовая постоянная
r_{cr}	- кристаллический радиус иона
r_{St}	- стоксовский радиус иона
S	- поляризуемая площадь мембраны
\hat{S}	- доля проводящей поверхности мембраны
t	- время
t_m	- время появления первого локального максимума на хронопотенциограмме
t_i	- число переноса иона сорта i в растворе
T	- абсолютная температура
T_i	- эффективное (интегральное) число переноса иона сорта i в мембране
u	- тангенциальная скорость жидкости у поверхности
U	- напряжение, подаваемое на поляризующие электроды
U_{eff}	- эффективное напряжение в камере обессоливания
V	- средняя линейная скорость течения раствора
X	- координата
z_i	- заряд иона сорта i
δ	- толщина диффузионного пограничного слоя
δ_1	- толщина электронейтральной области диффузионного пограничного слоя

δ_{II}	- толщина расширенной области пространственного заряда диффузионного пограничного слоя
δ_{III}	- толщина квазиравновесного двойного электрического слоя
δ_{Lev}	- толщина диффузионного пограничного слоя, рассчитанная с помощью комбинации уравнений Левека и Пирса
Δp_H	- разность значений рН на выходе и входе камеры обессоливания
$\Delta \varphi$	- скачок потенциала
$\Delta \varphi'$	- приведенный скачок потенциала
$\Delta \varphi'_m$	- приведенный скачок потенциала первого локального максимума на хронопотенциограмме
$\Delta \varphi_{ohm}$	- омический скачок потенциала
$\Delta \varphi'_p$	- длина наклонного плато вольтамперной характеристики
$\Delta \varphi_{st}$	- усредненное во времени значение скачка потенциала в квазистационарном состоянии
$\Delta \Psi_{cc}$	- безразмерный скачок потенциала в диффузионном пограничном слое в камере концентрирования
$\Delta \Psi_D$	- безразмерный скачок потенциала в квазиравновесных двойных электрических слоях на левой и правой границах мембраны (сумма доннановских скачков потенциала)
$\Delta \Psi_{el}$	- безразмерный скачок потенциала в фазе раствора между измерительными капиллярами Луггина и наружными границами диффузионных пограничных слоев
$\Delta \Psi_{mb}$	- безразмерный скачок потенциала в мембране
$\Delta \Psi_{tot}$	- безразмерный суммарный скачок потенциала
$\Delta \Psi_I$	- безразмерный скачок потенциала в электронейтральной зоне диффузионного пограничного слоя в камере обессоливания

$\Delta\Psi_{II}$	- безразмерный скачок потенциала в расширенной области пространственного заряда диффузионного пограничного слоя в камере обессоливания
ε	- относительная диэлектрическая проницаемость среды
ε_0	- диэлектрическая проницаемость вакуума
$\tilde{\varepsilon}$	- малый параметр, $\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{\delta^2 F^2 z_1^2 C_1^0}$
ζ	- дзета-потенциал (электрокинетический потенциал, потенциал плоскости скольжения)
η	- динамическая вязкость раствора
κ_{mb}	- удельная электропроводность мембраны
κ_{sol}	- удельная электропроводность раствора
θ	- угол смачивания
ρ_r	- плотность остаточного пространственного заряда
σ	- заряд поверхности
τ	- переходное время
τ_{Sand}	- переходное время, рассчитанное с помощью уравнения Санда
τ_{exp}	- экспериментальное переходное время
φ	- электрический потенциал

Индексы

Нижние:

1	- относящийся к противоиону
2	- относящийся к коиону
i	- относящийся к иону сорта i
lim	- предельное значение

Верхние:

0	- относящийся к объему раствора
---	---------------------------------

Сокращения

АОМ	- анионообменная мембрана
ВАХ	- вольтамперная характеристика (вольтамперограмма)
ДПС	- диффузионный пограничный слой
ДЭС	- двойной электрический слой
ИОМ	- ионообменная мембрана
КК	- камера концентрирования
КО	- камера обессоливания
КОМ	- катионообменная мембрана
ОПЗ	- область пространственного заряда
ПДМС	- полидиметилсилоксан
СП	- скачок потенциала
СЭМ	- сканирующая электронная микроскопия
ХП	- хронопотенциограмма
ЭД	- электродиализ
ЭК	- электроконвекция

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Мембранные технологии, в частности электродиализ (ЭД), широко применяются в процессах водоподготовки, при переработке пищевых продуктов (молочной сыворотки, соков) и в других сферах хозяйственной деятельности, причем все более широкое применение находит использование сверхпредельных токовых режимов. Согласно работам В.И. Заболоцкого, В.И. Васильевой, I. Rubinstein, В. Zaltzman, J. Han, M. Wessling, A. Mani, при электродиализной обработке разбавленных растворов электроконвекция (ЭК) является основным механизмом увеличения полезного массопереноса. Кроме того, ЭК препятствует процессу осадкообразования и подавляет генерацию H^+ и OH^- ионов на межфазной границе.

Положительное влияние ЭК можно увеличить при применении гетерогенных ионообменных мембран, поверхностно модифицированных тонкой гомогенной ионопроводящей пленкой. Н.Д. Письменская, Е.И. Белова, Е.Д. Белашова (Мельникова) и др. показали, что использование таких бислойных мембран приводит к росту предельной плотности тока в 1.5 раза по сравнению с исходной мембраной.

Электроконвективный транспорт ионов в мембранных системах широко исследовался применительно к растворам 1:1 электролитов. Однако, в большом числе приложений электродиализной переработке подвергаются растворы, содержащие в том числе многовалентные ионы. Согласно экспериментальным исследованиям J.-H. Choi, S.-H. Moon, M.C. Martí-Calatayud, природа электролита также является фактором, оказывающим существенное влияние на интенсивность ЭК. Тем не менее, особенности транспорта многовалентных ионов недостаточно хорошо изучены.

Таким образом, исследование влияния природы электролита и свойств поверхности мембраны на электроконвективный перенос ионов является

актуальной задачей, в частности, в связи с тем, что природа электролита может оказывать воздействие не только на интенсивность ЭК, но и на ее механизм.

Степень разработанности темы исследования. В экспериментальных исследованиях J.-H. Choi, S.-H. Moon было обнаружено, что длина плато предельного тока вольтамперной характеристики существенно зависит от природы электролита: чем больше стоксовский радиус противоиона, тем меньше длина плато, то есть переход от устойчивого режима ЭК к неустойчивому происходит при меньшем значении скачка потенциала. Авторы объяснили данную закономерность тем, что более гидратированные ионы способны вовлекать в движение большее количество воды, тем самым увеличивая интенсивность перемешивания раствора. M.C. Martí-Calatayud и соавторы в недавних работах пришли к аналогичным выводам: многовалентные ионы с большими стоксовскими радиусами способны создавать большие вихри и стимулировать ЭК. L. Bazinet, С.А. Михайлин, М.А. Андреева установили, что интенсификация ЭК в многокомпонентных растворах, содержащих многозарядные ионы, позволяет снизить риск осадкообразования.

В существующих исследованиях не рассматривались вопросы, как влияет природа электролита на механизм ЭК, каким образом изменяется структура диффузионного слоя у поверхности мембраны, в том числе толщина расширенной области пространственного заряда, в зависимости от свойств противоиона. Изучение влияния гомогенизации гетерогенной поверхности мембраны на особенности развития ЭК проводилось только в растворах 1:1 электролитов. Таким образом, невыясненными являются вопросы влияния природы электролита на механизм ЭК и характеристики электроконвективного переноса ионов при переходе от гетерогенной поверхности мембраны к гомогенизированной.

Целью работы является выяснение закономерностей влияния природы электролита на развитие концентрационной поляризации и сопряженный

электроконвективный перенос ионов вблизи катионообменных мембран с гетерогенной и гомогенизированной поверхностями.

Задачи работы:

1. Провести экспериментальное исследование электрохимических характеристик гетерогенной мембраны МК-40 и ее модификации, полученной путем нанесения на поверхность исходной мембраны пленки МФ-4СК, в растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂. Получить вольтамперные характеристики и хронопотенциограммы в широком диапазоне плотностей тока с контролем pH раствора на входе и выходе канала обессоливания электродиализной ячейки.

2. Сделать оценку интенсивности электроконвекции путем анализа экспериментальных электрохимических характеристик мембран, а также геометрических параметров электроконвективных вихрей посредством визуализации с использованием флуоресцентного красителя.

3. Теоретически изучить структуру диффузионного пограничного слоя у поверхности ионообменной мембраны при заданных условиях эксперимента на основе новых и известных математических моделей электроконвективного переноса ионов в растворах различных электролитов.

4. Выявить доминирующий механизм электроконвекции в зависимости от плотности тока с использованием результатов экспериментальных исследований и теоретических оценок.

Научная новизна основных результатов:

- Выявлены параметры раствора, зависящие от природы электролита, которые являются ответственными за интенсивность ЭК у поверхности мембраны. К таким параметрам относятся число гидратации противоиона и отношение коэффициентов диффузии противоиона и коиона. Число гидратации влияет на интенсивность ЭК, инициированной электроосмотическим скольжением, что объясняет увеличение скорости переноса ионов в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$. Отношение коэффициентов диффузии

определяет величину остаточного пространственного заряда, ответственного за развитие объемной ЭК.

- Установлено, что доминирующим механизмом ЭК в области сравнительно низких плотностей тока (потенциалов) является электроосмотическое скольжение, а объемная ЭК становится значимой при существенном превышении предельной плотности тока.

- Получена система уравнений для расчета толщин различных зон диффузионного слоя (электронейтральной зоны, расширенной области пространственного заряда, квазиравновесного двойного электрического слоя), позволяющая провести анализ зависимости поведения системы от зарядов противоионов.

Теоретическая значимость результатов работы. Установлено, что природа электролита влияет не только на скорость электроконвективного переноса ионов, но и на механизм явления ЭК. Найдена корреляция между интенсивностью ЭК и параметрами структуры диффузионного слоя, в частности, толщиной области пространственного заряда, в растворах различных электролитов. Показано, что при гомогенизации поверхности гетерогенной мембраны происходит существенный прирост скорости ЭК переноса ионов в растворах, содержащих двухзарядные противоионы.

Практическая значимость результатов работы. Нанесение на поверхность гетерогенной мембраны МК-40 пленки МФ-4СК приводит к снижению скачка потенциала при заданной плотности тока и частичному подавлению генерации H^+ и OH^- ионов в растворах всех исследованных электролитов. Использование таких мембран в промышленном ЭД позволит существенно снизить энергозатраты при переработке растворов электролитов различной природы.

Разработана программа для ЭВМ «Расчет толщины диффузионного слоя и его составляющих зон в мембранной системе при электродиализе растворов, содержащих многозарядные ионы», позволяющая рассчитать тонкую

структуру диффузионного слоя при заданных условиях эксперимента, получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018616005. Данная программа может быть использована для расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике и в научных исследованиях.

Методы исследования выбирались исходя из постановки решаемых задач и конечной цели. В экспериментальной части работы использовались электрохимические методы (хронопотенциометрия и вольтамперометрия), измерение рН на входе и выходе канала обессоливания электродиализной ячейки, визуализация электроконвективных вихрей с помощью микрофлюидной ячейки и флуоресцентного красителя, а также сканирующая электронная и оптическая микроскопия для изучения поверхности ионообменных мембран. В теоретической части исследование структуры диффузионного пограничного слоя проводилось посредством получения приближенного аналитического решения уравнений Нернста-Планка и Пуассона. Для выяснения доминирующего механизма ЭК использовалось численное моделирование вольтамперных характеристик на основе системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса.

Положения, выносимые на защиту:

1. При сравнительно низких плотностях тока (скачках потенциала) доминирующим механизмом электроконвекции является электроосмотическое скольжение, при значительном превышении предельной плотности тока существенную роль в увеличении массопереноса играет объемная электроконвекция.

2. Скорость электроконвективного переноса ионов увеличивается с ростом числа гидратации противоиона и уменьшением отношения коэффициентов диффузии противоиона и коиона.

3. Способ расчета толщин диффузионного пограничного слоя и составляющих его зон для случая многозарядных ионов с использованием

экспериментальных вольтамперных характеристик и разработанной математической модели.

Личный вклад соискателя. Модифицирование и подготовка ионообменных мембран, необходимых в ходе выполнения научной работы, визуализация их срезов и поверхности, исследование электрохимических характеристик в процессе ЭД, разработка алгоритма и получение приближенного аналитического решения стационарной задачи переноса многозарядных ионов, а также проведение расчетов толщин диффузионного слоя и составляющих его зон выполнены лично соискателем. Анализ полученных результатов, формулирование выводов и подготовка публикаций проведены совместно с научным руководителем.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного оборудования для проведения экспериментальных исследований, подтверждается взаимно согласующимися результатами применения различных методов для исследования характеристик электроконвективного переноса ионов и механизмов ЭК, а также непротиворечивостью полученных в работе результатов литературным данным.

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 3 статьи в реферируемых журналах из Перечня ВАК, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ и 9 тезисов докладов на научных конференциях.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях “Ion transport in organic and inorganic membranes” (Сочи, Россия, 2015, 2016, 2017, 2018), “Bifurcations and Instabilities in Fluid Dynamics” (Париж, Франция, 2015), “Euromembrane2018” (Валенсия, Испания, 2018), «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017» (Воронеж,

Россия, 2017) и на всероссийских конференциях с международным участием ФАГРАН (Воронеж, Россия, 2015, 2018).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, списка использованных обозначений и сокращений, 5 глав, выводов и списка литературы. Она изложена на 100 страницах машинописного текста, включая 5 таблиц, 26 рисунков и библиографический список, содержащий 141 наименование литературных источников.

Плановый характер работы. Исследования по теме диссертации поддержаны грантами РФФИ (проект № 17-08-01442), РНФ (проект № 14-19-00401) и Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0053).

1 Литературный обзор

1.1 Концентрационная поляризация и сопряженные эффекты в электромембранной системе

Основным функциональным свойством ионообменных мембран (ИОМ) является селективный перенос - способность преимущественно пропускать ионы определенного знака заряда (противоионы). При включении постоянного тока в первые моменты времени заряд в мембране переносится главным образом противоионами, в то время как в растворе вклад в перенос заряда как катионов, так и анионов является сопоставимым. Следовательно, сразу же после включения тока миграционный поток противоионов через мембрану будет больше, чем их поток из объема раствора к поверхности мембраны. В результате концентрация противоионов (можно показать, что то же самое относится и к коионам) будет уменьшаться с одной стороны от мембраны и возрастать с другой стороны.

Возникновение градиентов концентрации на границе мембрана/раствор под действием внешних сил называется, согласно рекомендациям IUPAC, «концентрационной поляризацией» [1]. Этот термин используется как в электро-, так и в баромембранных процессах [2]. Во всех случаях причиной концентрационной поляризации является то, что мембрана обладает способностью пропускать частицы определенного сорта более легко, чем другие.

В течение продолжительного времени полагалось, что образование градиентов концентрации приводит к ограничению плотности тока i величиной, называемой предельной плотностью тока. При приближении к предельной плотности тока приповерхностная концентрация раствора в камере обессоливания (КО) становится пренебрежимо малой по сравнению с концентрацией перемешиваемого раствора [3,4]. В соответствии с этими

представлениями, скачок потенциала (СП) через мембрану с двумя прилегающими диффузионными пограничными слоями (ДПС) стремится к бесконечности, когда плотность тока стремится к своему предельному значению.

Однако в реальных мембранных или электродных системах предельная плотность тока может быть превышена в несколько раз вследствие появления механизмов сверхпредельного переноса тока. В основе этих механизмов лежат эффекты, возникающие вблизи поверхности мембраны за счет развития концентрационной поляризации и объединенные термином «сопряженные эффекты концентрационной поляризации».

На ранних этапах в практике электролиза было рекомендовано применение допредельных токовых режимов [5, 6]. Однако в настоящее время сверхпредельные режимы широко используются в ЭД и особенно при электродеионизации разбавленных растворов электролитов [7, 8, 9, 10, 11, 12].

В работах [12, 13, 14] обсуждаются четыре механизма сверхпредельного переноса тока в мембранных системах: появление новых переносчиков тока, эффект экзальтации и два вида инициированной протеканием электрического тока конвекции: гравитационная конвекция и электроконвекция (рисунок 1).

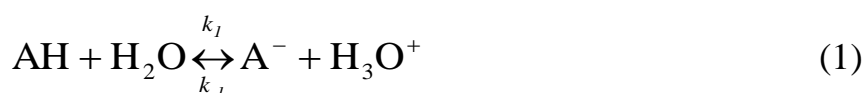


Рисунок 1 – Механизмы переноса в сверхпредельных токовых режимах

1.1.1 Появление дополнительных переносчиков заряда и эффект экзальтации

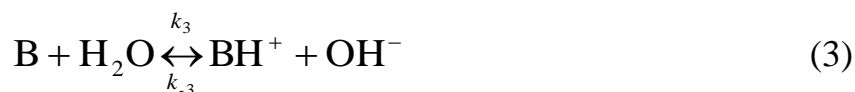
Два эффекта, объясняющих сверхпредельный массоперенос, связаны с реакцией генерации ионов H^+ и OH^- , протекающей на границе мембрана/раствор. Первый из них – появление дополнительных переносчиков заряда, ионов H^+ и OH^- , которые образуются при расщеплении воды в мембранных системах [15], – долгое время считался основным, а по данным отдельных источников единственным механизмом сверхпредельного массопереноса [16].

Саймонс предположил [17], что ионы H^+ и OH^- генерируются в ходе реакций протонирования и депротонирования молекул воды с участием фиксированных заряженных групп мембраны, выступающих в качестве каталитических центров [18, 19] в пределах двойного электрического слоя (ДЭС) [20]. Эти реакции для катионообменной мембраны (КОМ) можно записать в виде:



Здесь AH – нейтральная кислота; k_n и k_{-n} – константы скорости прямой и обратной химических реакций, соответственно ($n=1, 2$).

В случае анионообменной мембраны (АОМ) возникают схожие реакции:



Здесь В – нейтральное основание, k_n и k_{-n} имеют тот же смысл, что и выше ($n=3, 4$).

В случае КОМ протоны, образовавшиеся в ходе реакции (1), перемещаются под действием внешнего электрического поля из реакционного слоя в объем мембраны, тогда как ионы гидроксила, образовавшиеся согласно реакции (2), мигрируют в обедненный раствор (рисунок 2). В биполярных мембранах реакции протонирования и депротонирования происходят на стыке катионо- и анионообменного слоев [18, 21, 22].

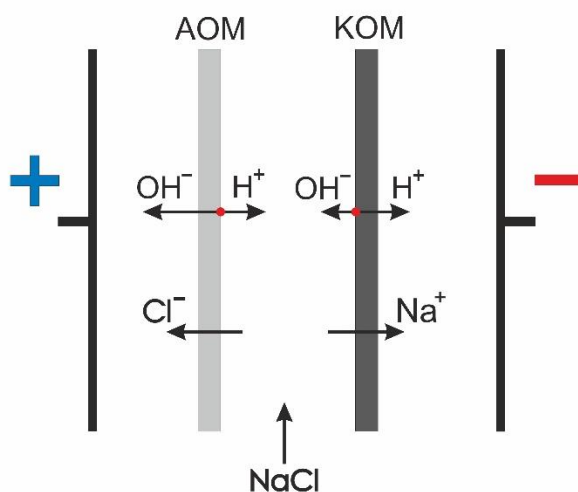


Рисунок 2 – Схематическое изображение потоков ионов соли (на примере NaCl) и ионов H^+ и OH^- , генерируемых на границе мембрана/раствор, в камере обессоливания

Обратные реакции рекомбинации в реакциях (1)-(4) обычно бывают быстрыми, константы скорости k_{-n} ($n=1, 2, 3, 4$) имеют порядок $10^{10} \text{ (M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$

[23], а прямые реакции сильно зависят от природы фиксированных групп мембраны. Каталитическая активность фиксированных групп по отношению к реакции генерации ионов H^+ и OH^- на межфазной границе увеличивается в следующей последовательности [18, 22]:



С одной стороны, генерация ионов H^+ и OH^- позволяет управлять значениями pH раствора, этот эффект представляет интерес при использовании электродиализных аппаратов с биполярными мембранами, в частности для безреагентного получения кислот и щелочей. С другой стороны, появление новых переносчиков заряда приводит к снижению выхода по току вследствие конкуренции протонов (ионов гидроксила) с ионами соли. Существует еще один нежелательный эффект образования ионов H^+ и OH^- на межфазной границе, который заключается в возможном появлении осадка на поверхности и/или в объеме мембраны при переработке растворов, содержащих ионы жесткости (например, Ca^{2+} , Mg^{2+}).

В то же время, генерация ионов H^+ и OH^- порождает еще один механизм сверхпредельного переноса – эффект экзальтации [24]. Этот эффект применительно к электромембранным системам впервые был изучен Ю.И. Харкацем [25]. Механизм этого явления заключается в следующем. Образующиеся, например, ионы OH^- на границе обедненный диффузионный слой/КОМ, притягивают катионы из объема раствора к поверхности мембраны. Увеличение потока противоионов соли за счет эффекта экзальтации предельного тока в электромембранных системах относительно невелико [14].

1.1.2 Гравитационная конвекция

Гравитационная конвекция возникает из-за неравномерного распределения плотности раствора, что приводит к появлению архимедовой силы, F_{vol} , приводящей жидкость в движение [26, 27] (рисунок 3). Градиент плотности раствора может быть обусловлен как неоднородностью концентрационных профилей (концентрационная конвекция) [28], так и разностью температур (тепловая конвекция) [29]. Концентрация электролита у поверхности мембраны ниже, чем в объеме перемешиваемого раствора. Более того, вблизи границы раздела фаз температура раствора повышается за счет джоулева разогрева слоя с высоким электрическим сопротивлением. В результате, у поверхности мембраны архимедова сила действует на слой жидкости, и избыточное давление вытесняет ее. В объеме раствора сила действует в противоположном направлении. Эта пара сил создает вихревое движение жидкости в пространстве около мембраны (рисунок 3), приводящее к частичному разрушению диффузионных пограничных слоев.

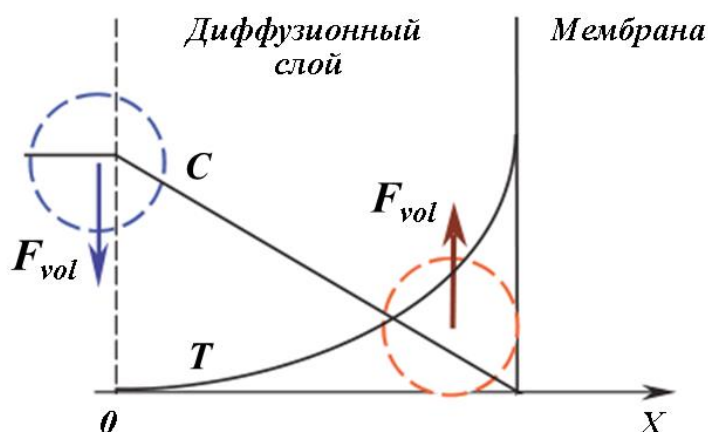


Рисунок 3 – Схема, показывающая появление гравитационной конвекции.

На схеме показаны градиенты концентрации (C) и температуры (T)

(адаптировано из [30])

Известно [31], что свободная (гравитационная конвекция) не возникает при горизонтальном положении мембран в том случае, когда обедненный пограничный слой, имеющий меньшую плотность, находится над более концентрированным слоем, - в растворе наблюдается механическое равновесие. Если более легкий обедненный слой находится под более плотным при аналогичном положении мембран, то существует порог в развитии конвективной неустойчивости, определяемый числом Рэлея [26, 27, 31]. Когда мембраны расположены вертикально, и градиент плотности в растворе имеет горизонтальное направление, гравитационная конвекция возникает в беспороговом режиме [26].

Существует достаточно большое число работ, посвященных как теоретическому изучению явления гравитационной конвекции в электромембранных системах [12, 32, 33, 34], так и ее экспериментальным исследованиям, в том числе методами вольтамперометрии [12, 35], хронопотенциометрии [36], лазерной интерферометрии [37] и другими. Согласно современным исследованиям [35, 36, 38], гравитационная конвекция чаще встречается в относительно концентрированных растворах (0.1 М или более), а при низких концентрациях раствора (менее 0.02 М) и небольших межмембранных расстояниях (менее 7 мм) ее вклад становится незначительным.

1.1.3 Электроконвекция

Электроконвекция является основным механизмом увеличения массопереноса при электродиализе разбавленных растворов в сверхпредельных токовых режимах [39, 40, 41]. ЭК не только увеличивает полезный перенос ионов соли [42], но и препятствует процессу осадкообразования [43, 44], а также частично подавляет генерацию ионов H^+

и OH^- на межфазной границе [44, 45]. ЭК, то есть перенос жидкости под действием электрической силы, возникает из-за действия электрического поля на пространственный заряд в обедненном растворе у поверхности ИОМ [46, 47, 48, 49] (рисунок 4).

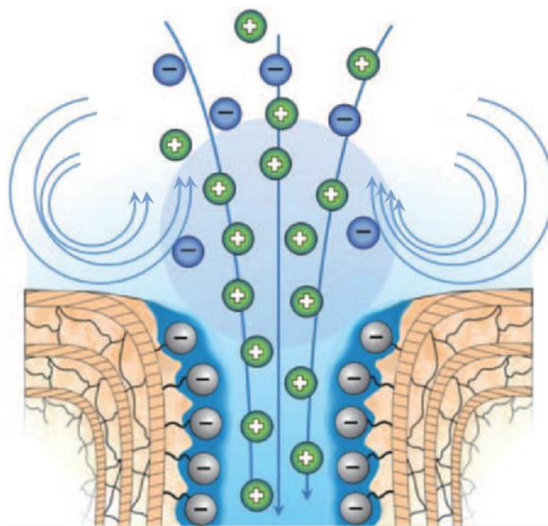


Рисунок 4 – Схема, показывающая появление электроконвекции у входа в нанопору мембраны: действие электрического поля на пространственный заряд вызывает избыток локального давления в центре поры, которое генерирует пару вихрей. Адаптировано из [50]

В литературе обсуждается несколько механизмов электроконвекции [51, 52, 53, 54] (рисунок 5). Выделяют два основных механизма:

- объемная ЭК, возникающая при действии электрической силы на остаточный пространственный заряд в стехиометрически электронейтральном макроскопическом объеме раствора;
- ЭК, инициированная электроосмотическим скольжением в области пространственного заряда, локализованной у границы раздела обедненный раствор/мембрана.

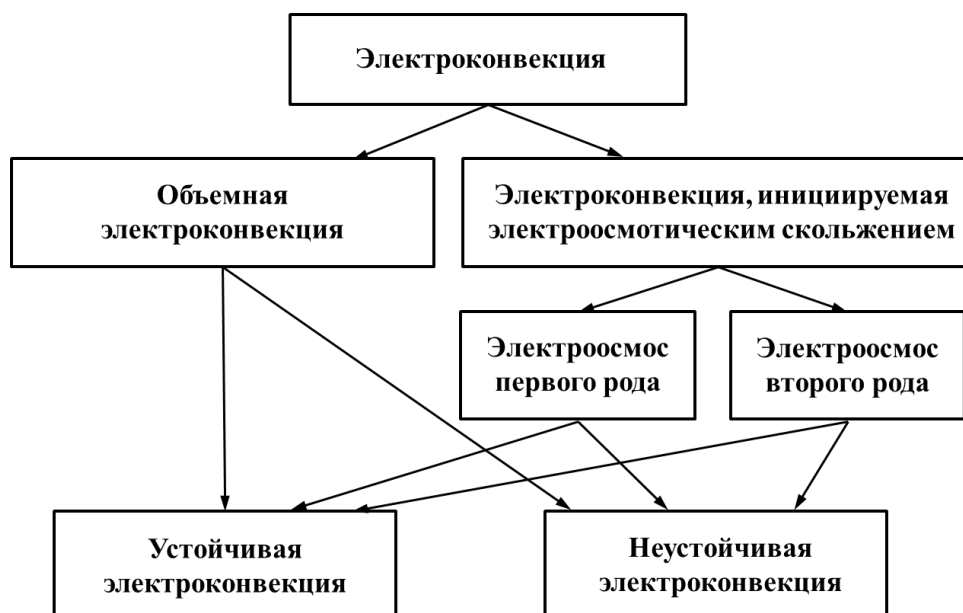


Рисунок 5 – Классификация механизмов электроконвекции

ЭК, инициированная электроосмотическим скольжением, как и объемная ЭК, может быть равновесной и неравновесной. Равновесная ЭК может возникать в допредельных токовых режимах, когда структура ДЭС сохраняется такой же, как и в отсутствии тока. Неравновесная ЭК развивается в сверхпредельных токовых режимах. При превышении предельной плотности тока к квазиравновесному микроскопическому ДЭС добавляется неравновесная расширенная область пространственного заряда (ОПЗ) толщиной до нескольких микрон [55, 56]. Расширенная ОПЗ, как правило, неустойчива. Ее относительно большая толщина делает ЭК существенно более сильной, чем в допредельном режиме, когда пространственный заряд локализуется только в квазиравновесном микроскопическом ДЭС. Духин и Мишук [48, 57] предложили называть электроосмос, имеющий место в допредельных токовых режимах (равновесная ЭК), электроосмосом первого рода, в сверхпредельных токовых режимах – электроосмосом второго рода.

Считается, что при допределельных токах в случае гомогенной гладкой идеально ионоселективной поверхности, ЭК является устойчивой, ее влияние на массоперенос незначительно. Однако, недавние исследования [45, 52, 58] показали, что если мембрана неидеально селективна [51] или ее поверхность является электрически [45] или геометрически [58] неоднородной, то равновесная ЭК может быть неустойчивой. Согласно [48, 51, 57, 59], существенно более интенсивная ЭК развивается в сверхпределельных режимах по механизму электроосмоса второго рода при выполнении двух условий: требуется наличие расширенной ОПЗ и тангенциальной электрической силы. Тангенциальная сила возникает, если поверхность имеет электрическую или геометрическую неоднородность. Вместе с тем, как теоретически показано Уртенковым и соавторами [60], тангенциальная сила может возникать в каналах обессоливания электродиализаторов с вынужденным течением даже в случае гладких гомогенных мембран. Причиной возникновения тангенциальной электрической силы является неоднородность концентрационного поля. Последняя обусловлена тем, что раствор обессоливается по мере его течения между мембранами. Некоторые особенности ЭК в условиях вынужденного течения раствора обсуждаются R. Kwak и соавторами [61, 62].

При относительно низких токах/напряжениях электроосмос второго рода вызывает появление устойчивых электроконвективных вихрей в приповерхностном слое обедненного раствора. Этот режим ЭК соответствует наклонному плато вольтамперной характеристики (ВАХ) [60]. При более высоких токах/напряжениях (около 1 В) вихри становятся неустойчивыми, на ВАХ появляются осцилляции. Этот режим соответствует «сверхпределельной области» ВАХ [47, 60], характеризующейся более сильным увеличением скорости массопереноса по сравнению с областью плато.

Объемная ЭК также может увеличивать скорость массопереноса в устойчивом или неустойчивом режиме. I. Lerman и соавторы [63] показали,

что в случае идеально селективной мембраны неустойчивая объемная ЭК возникнуть не может. Однако, если мембрана не является идеально селективной, то, как показано I. Rubinshtein и соавторами [52, 64], действие электрического поля на остаточный пространственный заряд электронейтральной части обедненного диффузионного слоя может привести к электроконвективной неустойчивости.

1.2 Влияние свойств поверхности ионообменных мембран на сверхпредельный массоперенос

При интенсивных токовых режимах электрохимическое поведение систем с монополярными мембранами в основном определяется свойствами тонкого поверхностного слоя мембран [50, 65, 66]. При электродиализной переработке разбавленных растворов значительный эффект на массоперенос оказывают те свойства поверхности, которые влияют на развитие сопряженных эффектов концентрационной поляризации: в первую очередь, на процесс генерации ионов H^+ , OH^- на границе раздела фаз и на интенсивность электроконвекции. К таким свойствам относят электрическую и геометрическую неоднородность поверхности, степень её гидрофобности/гидрофильности, а также заряд поверхности.

В связи с этим, одним из наиболее перспективных способов повышения полезного массопереноса является модифицирование поверхности ИОМ. Модифицирование открывает широкие возможности для изготовления мембран с различными свойствами на основе серийно выпускаемых. Затраты на получение модифицированных мембран, как правило, невелики, поэтому этот способ считается экономически эффективным.

1.2.1 Электрическая неоднородность поверхности

Наличие электрической неоднородности на поверхности гетерогенных ИОМ приводит к возникновению так называемого «эффекта воронки» [67]. Этот эффект проявляется в сгущении линий электрического тока в растворе вблизи проводящих участков поверхности. В отличие от мембран с гомогенной поверхностью, сгущение линий тока в случае электрически неоднородной мембраны приводит к локальному снижению концентрации у проводящих областей, что уменьшает предельную плотность тока и переходное время. В то же время, «эффект воронки» обуславливает появление тангенциальной электрической силы, что благоприятно влияет на развитие ЭК по электроосмотическому механизму [68 , 69 , 70]. В теоретических исследованиях [71 , 72] установлено, что наличие на поверхности ИОМ непроводящих участков приводит к интенсификации ЭК, что проявляется в заметном увеличении предельной плотности тока в сравнении с гомогенной мембраной, - несмотря на то, что часть поверхности гетерогенной мембраны является непроводящей. В ряде экспериментальных работ показано, что модифицирование поверхности гетерогенной мембраны путем нанесения на неё тонкого (толщиной всего несколько мкм) слоя гомогенного модификатора, содержащего те же функциональные группы, что и мембрана-подложка, способствует развитию ЭК [42, 73, 74]. Такая модификация поверхности за счет снижения локальной плотности тока у проводящих участков приводит к снижению скорости генерации ионов H^+ и OH^- , что было подтверждено исследованиями, проведёнными с использованием вращающегося мембранного диска [75] и в электродиализном аппарате [42]. В работе [45] были исследованы мембраны, полученные путем нанесения непроводящих пятен фторполимера на поверхность гомогенной мембраны методом электронапыления. Модифицированные мембраны показали более низкие

значения скачка потенциала при фиксированной плотности тока и меньшую скорость генерации ионов H^+ , OH^- по сравнению с исходной мембраной. Предельный и сверхпредельный ток в случае модифицированных мембранах был в 1.5 раза выше.

1.2.2 Геометрическая неоднородность поверхности

Тангенциальная составляющая электрического поля появляется на границах хорошо и плохо проводящих областей поверхности мембраны, а также в случае наличия на поверхности геометрических неоднородностей («выступов» и/или «впадин»). Следовательно, формирование рельефа на поверхности мембраны будет способствовать росту интенсивности ЭК. Одним из перспективных способов микроstructuring поверхности является профилирование ИОМ. Впервые ИОМ с периодически повторяющимся профилем в виде продольных полос были разработаны Н.П. Гнусиным и соавторами [76]. Такое профилирование привело к существенному приросту скорости массопереноса в сверхпредельном токовом режиме. Однако, данный способ модифицирования имел серьезный недостаток - резкое увеличение скорости генерации ионов H^+ и OH^- .

В работе [77] был предложен способ профилирования поверхности АОМ путем формирования точечных конусообразных выступов. Такое профилирование усиливало тангенциальную составляющую электрической силы и обеспечивало более интенсивное развитие ЭК.

В 2007 году группа М. Wessling применила метод микролитографии и получила ИОМ с микроstructuring поверхностью [78]. Анализ представленных в этой работе данных показывает, что полученный в сверхпредельных режимах прирост массопереноса оказался ниже значений, представленных примерно в то же время в работе [79], где приводились

результаты испытаний электродиализных аппаратов с профилированными мембранами, запатентованными еще в 1995 году [77]. Причиной относительной неудачи авторов [78], по-видимому, стала интенсивная генерация ионов H^+ и OH^- , обусловленная геометрией выбранных профилей, которая привела к ослаблению ЭК.

В достаточно большом числе исследований [12, 47, 68, 80, 81, 82] отмечается, что электроконвективные вихри, способные существенно увеличить массоперенос (то есть вихри с размерами, сравнимыми с толщиной диффузионного пограничного слоя), образуются в случае, если размер неоднородностей на поверхности мембраны также сравним с толщиной ДПС.

Значительный выигрыш при использовании профилированных мембран обеспечивается сразу несколькими синергетическими эффектами [50, 83, 84]:

- турбулизацией потока раствора в межмембранном пространстве в электродиализных ячейках, не содержащих спейсеров;
- развитием проводящей поверхности мембраны;
- появлением тангенциальной электрической силы, вызывающей более интенсивную ЭК.

1.2.3 Степень гидрофобности/гидрофильности

Развитию электроконвективных вихрей способствует относительная гидрофобность поверхности мембраны, облегчающая «проскальзывание» жидкости и приводящая к увеличению скорости ее движения в тангенциальном направлении. В ряде теоретических работ [60, 85] показано, что увеличение гидрофобности поверхности приводит к росту сверхпредельного массопереноса за счет интенсификации ЭК.

Чтобы увеличить степень гидрофобности, на поверхность серийно выпускаемых мембран наносят тонкие плёнки более гидрофобных

ионообменных материалов, например, Nafion [42, 86], в которые для усиления эффекта вводят гидрофобные углеродные нанотрубки и другие углерод-содержащие материалы [73].

Увеличения степени гидрофобности также достигают посредством частичной электрохимической деструкции гидрофильного ионообменного материала [87]. Еще один из способов заключается в нанесении на поверхность ИОМ нескольких нанометровых слоёв различных полимеров с использованием 3D принтеров [88].

1.2.4 Заряд поверхности

Скорость электроосмотического скольжения жидкости, u , обусловленного равновесным электроосмосом, зависит от заряда поверхности мембраны. Согласно [46, 52], u увеличивается с ростом дзета-потенциала ζ в соответствии с уравнением:

$$u = \left(\zeta \frac{F}{RT} \left(\frac{F}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial X} + \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial X} \right) - \frac{4}{C} \frac{\partial C}{\partial X} \ln \frac{1 + e^{\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right)}}{2} \right) \frac{\varepsilon \varepsilon_0 (RT)^2}{4\pi \eta F^2} \quad (6)$$

где C – концентрация электролита, η – динамическая вязкость раствора, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды, R – универсальная газовая постоянная, F – постоянная Фарадея, T – абсолютная температура, X – координата.

Величина ζ определяется как скачок потенциала между плоскостью скольжения и внешней границей ДЭС, ее значение связано с зарядом поверхности, σ , следующим образом (в соответствии с уравнением Грэма [89]):

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 CRT} \times \sinh\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right) \quad (7)$$

Таким образом, в соответствии с уравнениями (6), (7), скорость электроосмоса, а значит, и интенсивность ЭК, должны возрасти при увеличении заряда поверхности.

М.В. Andersen и соавторы [90] провели теоретический анализ связи между величиной заряда поверхности и интенсивностью ЭК. Авторы связали способность к развитию электроосмотической неустойчивости со значением плотности заряда поверхности, которое определяется как функция плотности тока. При генерации ионов H^+ , OH^- на границе раздела обедненный раствор/мембрана заряд поверхности может снизиться в результате депротонирования фиксированных групп мембраны («вызванный ток разряд мембраны» [90]).

Как следует из уравнений (6) и (7), с ростом σ (ζ), интенсивность ЭК должна увеличиваться. Однако, при увеличении заряда поверхности уменьшается ее гидрофобность, что должно приводить к снижению интенсивности ЭК (подраздел 1.2.3). Объяснение этого противоречия было предложено в работе [91]. Были исследованы четыре мембраны: АОМ Neosepta AMX-SB и три ее модификации, отличающиеся величиной заряда поверхности. Авторами показано, что при плотностях тока, несколько меньших или равных предельному значению, скорость массопереноса главным образом зависит от заряда поверхности мембраны. Однако при более высоких плотностях тока доминирующим фактором является степень гидрофобности: образцы со слабо заряженной поверхностью и высокой степенью гидрофобности показывают более низкие значения скачка потенциала при фиксированной плотности тока. Эта особенность объясняется тем, что механизм ЭК зависит от плотности тока. При допредельных токах и

низких СП ЭК развивается по механизму электроосмоса первого рода; заряд поверхности мембраны определяет параметры квазиравновесного ДЭС, тем самым играя ключевую роль в развитии ЭК. При сверхпредельных токах и высоких СП интенсивность неравновесной ЭК (электроосмос второго рода) определяется расширенной ОПЗ, имеющей значительно большую толщину, чем ДЭС. В этом случае фактор относительной гидрофобности поверхности становится более значимым.

1.3 Особенности переноса многозарядных ионов через мембраны и электродиализ многокомпонентных растворов

Интерес к изучению особенностей переноса многозарядных ионов обусловлен тем фактом, что в большом числе приложений электродиализной переработке подвергаются растворы, содержащие в том числе многовалентные ионы. Промышленные стоки предприятий горнодобывающей, металлургической и других отраслей промышленности в большом количестве содержат ионы жесткости (например, Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-}), и очистка этих сточных вод является достаточно сложной задачей, требующей использования гибридных мембранных технологий. Такие технологии переработки промышленных сточных вод дают возможность совместно с получением чистой воды извлекать концентрированные растворы некоторых групп солей. Комбинирование мембран различных типов (от макропористых микро- и ультрафильтрационных мембран до нанопористых обратноосмотических и ионообменных мембран) и классических методов разделения позволяет получать весьма эффективные технологические схемы. В частности, применение таких технологий позволяет вернуть в технологический цикл до 99% воды и реализовать Zero Liquid Discharge (ZLD) - системы с нулевым сбросом жидких отходов [92, 93]. В настоящее время проводятся интенсивные исследования возможностей применения ZLD

систем для обезвреживания шахтных вод в США [94], Китае [95], Израиле [96], ЮАР [97], в арабских нефте- и газодобывающих странах [98]. Такой интерес к проблеме объясняется как экологической целесообразностью, так и ужесточением законодательства в отношении допустимого качества шахтных вод, поступающих в природные водоемы.

Важное значение при реализации таких схем имеет как подготовка, позволяющая удалить большую часть труднорастворимых солей [99], так и использование новых конфигураций мембранных пакетов электродиализаторов [100]. Например, в отличие от традиционного ЭД, в котором повторяющимся элементом мембранного пакета является парная камера, образованная одной камерой обессоливания и одной камерой концентрирования (КК) (рисунок 6), элементарное звено мембранного пакета для метатезисного электродиализа (electrodialysis metathesis) состоит из четырех проточных камер и называется «четверка» (quad) (рисунок 7) [101].

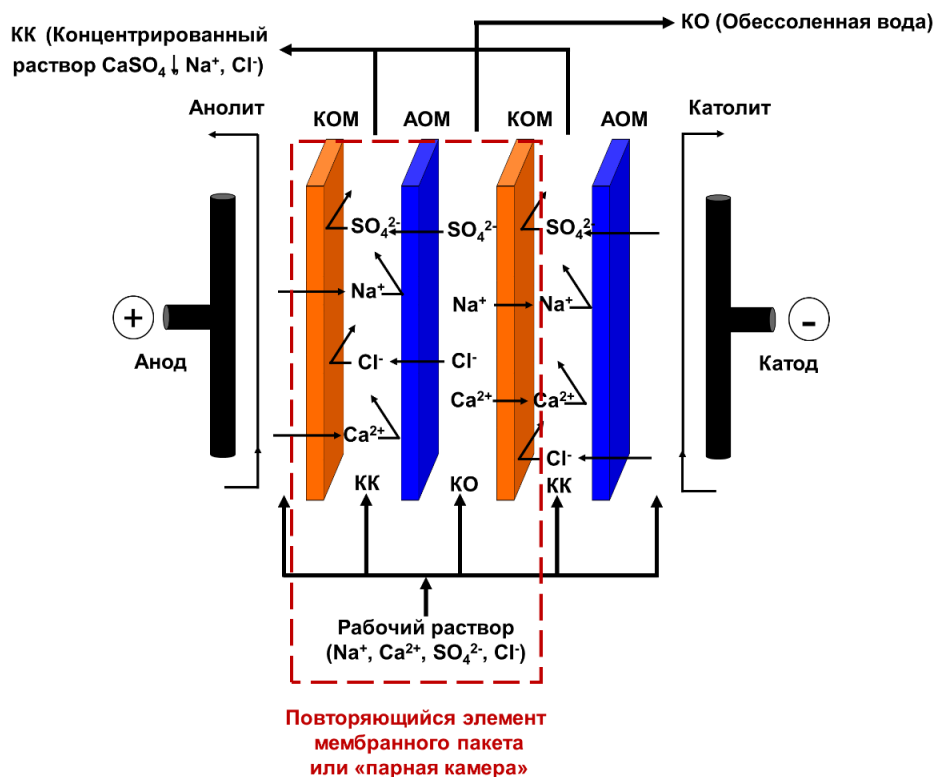


Рисунок 6 – Принципиальная схема традиционного электродиализатора.

Адаптировано из [101]

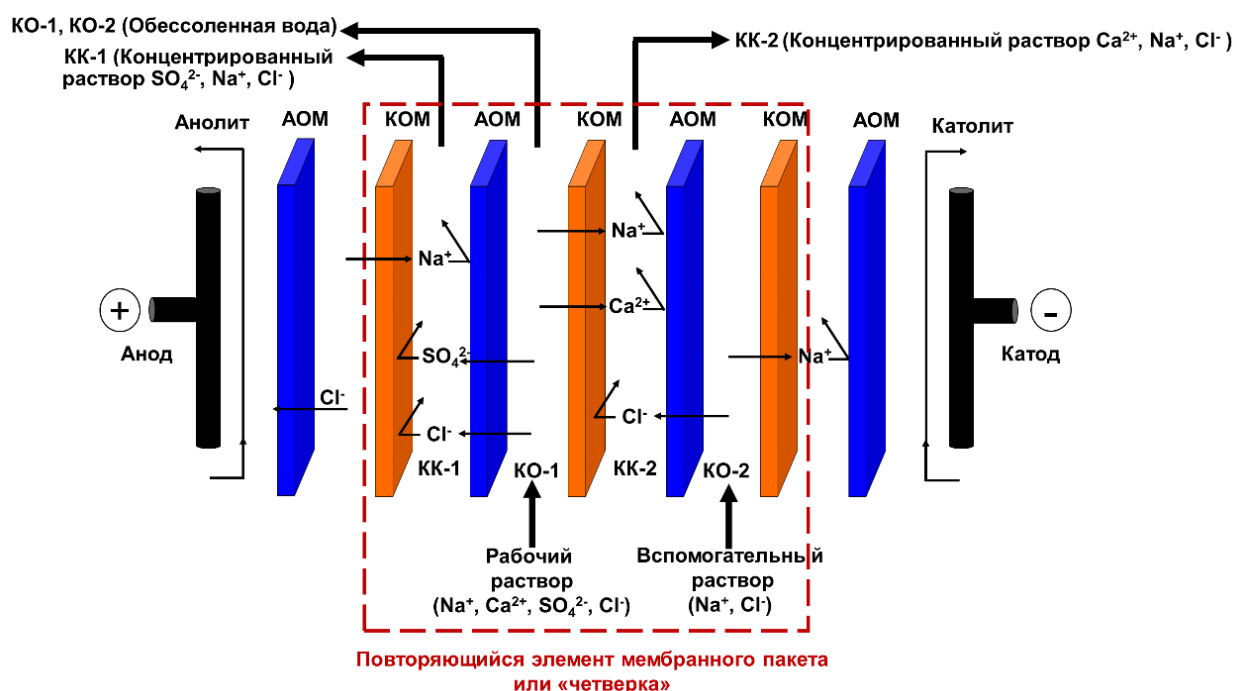


Рисунок 7 – Принципиальная схема метатезисного электродиализатора.

Адаптировано из [102]

В одну из камер обессоливания (КО-1) метатезисного электродиализатора (рисунок 7) поступает многокомпонентный перерабатываемый раствор, например, электролит, который содержит ионы Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} . В другую камеру обессоливания (КО-2) – дистиллированная вода или раствор NaCl . В примыкающие к камерам обессоливания камеры концентрирования (КК-1, КК-2) подается раствор NaCl или другой простой 1:1 соли, или их смеси [102]. Такая конфигурация обеспечивает протекание в мембранном пакете реакций «двойного обмена» после наложения электрического поля. В результате на выходе из КО получают обессоленную воду. На выходе из КК-1 получают концентрат, который содержит двухзарядные катионы (Ca^{2+}), однозарядные катионы (Na^+) и анионы (Cl^-). На выходе из КК-2 – двухзарядные анионы (SO_4^{2-}) и однозарядные катионы (Na^+) и анионы (Cl^-). В результате такой организации

потоков в каждом из трактов КК оказываются компоненты, которые не склонны к осадкообразованию [103].

Для получения воды и концентратов без частых остановок системы для ее очистки от образовавшихся осадков в мембранных аппаратах, разработаны схемы, включающие несколько этапов. На первом этапе раствор обрабатывается в реакторе с псевдосжиженным слоем гранул для кристаллизации труднорастворимых солей и получения частично умягченной воды. На втором этапе раствор обрабатывается с помощью гибридной системы, включающей в себя блок нанофильтрации и электродиализа. Использование системы Fracsis [104] позволяет разделить раствор на три потока с тремя типами солей: первый тип содержит почти исключительно однозарядные ионы (например, NaCl), второй – однозарядные катионы и двухзарядные анионы (например, Na₂SO₄), и третий – двухзарядные катионы и однозарядные анионы (например, CaCl₂). Каждый из полученных смешанных электролитов имеет высокую растворимость, поскольку практически исключено совместное присутствие двухзарядных катионов и анионов (таких как Ca²⁺ и SO₄²⁻) в одном растворе. Альтернативой системе Fracsis является система Selectrodialysis, основанная на ЭД с мембранами, селективными к однозарядным ионам [105, 106].

Однако такая селективность не является идеальной и некоторое количество двухзарядных ионов может находиться в растворах в виде примесей, где их присутствие нежелательно. Это создает определенную проблему для финального предельного электродиализного концентрирования трех растворов. Для решения этой задачи необходимы ИОМ, обладающие низкой электроосмотической проницаемостью (для снижения количества воды, переносимой вместе с ионами в камеры концентрирования) и достаточной селективностью к переносу противоионов, а также способствующие снижению осадкообразования. Одним из способов

получения мембран с вышеперечисленными свойствами является специальная модификации коммерческих полимерных органических мембран путем их допирования неорганическими добавками. Подбор допантов и методов их введения позволяет повысить скорость процессов переноса и их селективность [107, 108].

В работах [109, 110] показано, что селективность ИОМ к некоторым заряженным ионам определяется размером радиуса гидратированного иона, а также химическим сродством между ионами и функциональными группами. Разработано несколько стратегий получения мембран, селективных к однозарядным ионам. Один из методов заключается в регулировании степени сшивки ионообменной матрицы или тонкого слоя на поверхности ионообменной мембраны. Он направлен на управление ситовым эффектом [111, 112]. Другой метод заключается в нанесении на мембрану противоположно заряженного слоя, чтобы обеспечить транспорт через мембрану однозарядных ионов и электростатическое отталкивание многозарядных ионов [113]. Установлено, что в случае ЭД фракционирование ионов имеет более сложную природу [114, 115], следовательно, особенности переноса одно- и многозарядных ионов при электродиализе нуждаются в детальном изучении.

Насколько нам известно, изучению особенностей развития ЭК при электродиализной переработке растворов, содержащих многозарядные ионы, посвящено весьма небольшое количество работ. В экспериментальных исследованиях [116, 117] показано, что многозарядные ионы с большими стоксовскими радиусами способны вовлекать в движение достаточно большой объем воды, тем самым увеличивая интенсивность перемешивания раствора и скорость электроконвективного переноса. Известно также, что длина плато вольтамперных характеристик ИОМ в растворах, содержащих многозарядные ионы, меньше, чем в случае однозарядных ионов. Эту особенность авторы

[116, 117] связывают с тем, что присутствие многозарядных ионов снижает порог скачка потенциала, при котором возникает неустойчивая электроконвекция. Однако подробных теоретических и экспериментальных исследований в литературе не описано. В частности, неясно, воздействует ли появление многозарядных ионов в растворе на механизм электроконвекции. Не изучено также, как влияют многозарядные противоионы на тонкую структуру диффузионного слоя, а именно, на толщины расширенной области пространственного заряда и квазиравновесного двойного электрического слоя.

2 Объекты исследования и использованные методики

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Исследуемые растворы

В качестве исследуемых растворов выбраны NaCl, CaCl₂, MgCl₂. Для приготовления растворов использовались дистиллированная вода (сопротивление 400 ком см) и реактивы: NaCl (R.P. NORMAPUR™, VWR International), CaCl₂·2H₂O, MgCl₂·6H₂O (LABOSI, Fisher Scientific s.a.).

Коэффициенты диффузии (D_i), кристаллические радиусы по Полингу (r_{cr}) и стоксовские радиусы, определяемые из соотношения Эйнштейна-Стокса (r_{St}), а также числа гидратации катионов Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и аниона Cl⁻ в водных растворах представлены в таблице 1. Там же приведены коэффициенты диффузии электролитов (D) и числа переноса катионов в растворе (t_i). Все транспортные характеристики даны для бесконечно разбавленных растворов и температуры 20 °С, при которой проводились эксперименты. Значения кристаллических радиусов и чисел гидратации ионов взяты из [118]. Для определения D_i , D , r_{St} , t_i при температуре 20 °С использованы температурные зависимости эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении растворов [118].

Таблица 1 – Некоторые характеристики ионов и содержащих их растворов электролитов (при температуре 20 °С)

Ионы					Электролиты		
	D_i , 10 ⁻⁵ см ² /с	r_{cr} , Å	r_{St} , Å	Числа гидратации		D , 10 ⁻⁵ см ² /с	t_i катиона
Na ⁺	1.18	0.97	1.8	5	NaCl	1.43	0.395
Ca ²⁺	0.70	0.99	3.1	8	CaCl ₂	1.18	0.436
Mg ²⁺	0.62	0.65	3.5	10	MgCl ₂	1.10	0.406
Cl ⁻	1.80	1.81	1.2	2	-	-	-

Молекулы воды в гидратной оболочке катиона связаны прочнее с этим ионом в случае Mg^{2+} по сравнению с Ca^{2+} . В частности, это выражается в меньшем значении средней длины связи Mg–O (2.07 Å) по сравнению с Ca–O (2.45 Å) [119]. Длина водородной связи между атомами кислорода в первичной и вторичной оболочках ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} равна соответственно 2.74 Å и 2.88 Å [119], что также указывает на большую прочность связывания воды ионами магния в сравнении с ионами кальция. Эти данные, а также числа гидратации и стоксовские радиусы катионов (таблица 1) свидетельствуют о том, что их способность структурировать воду возрастает в следующей последовательности: $Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$.

2.1.2 Ионообменные мембраны

Исследования проведены с использованием гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 и мембраны МК-40_{MOD}. Мембрана МК-40 («Щекиноазот», Россия) получена методом горячего прессования из полиэтилена (инертное связующее) и порошка ионообменной смолы КУ-2, представляющей собой сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола. Мембрана МК-40_{MOD} изготовлена путем формирования на поверхности гетерогенной мембраны МК-40 тонкой, толщиной около 15 мкм, гомогенной плёнки, идентичной мембране МФ-4СК. Пленку формировали методом полива раствора сополимера тетрафторэтилена и сульфосодержащего перфторвинилового эфира в изопропиловом спирте («Пластполимер», Россия) согласно методике, описанной в [43]. Стадии модифицирования мембраны МК-40_{MOD} приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Стадии модифицирования поверхности мембраны МК-40_{MOD}

№ стадии	Стадия обработки мембраны
1	Солевая подготовка
2	Спиртовая подготовка
3	Шерохование поверхности мембраны-подложки МК-40
4	Нанесение раствора модификатора на поверхность мембраны-подложки МК-40
5	Сушка в атмосферных условиях
6	Нанесение второго слоя раствора модификатора на поверхность мембраны
7	Сушка в атмосферных условиях
8	Нанесение третьего слоя раствора модификатора на поверхность мембраны
9	Термическая подготовка при температуре 80 °С в течение 2 часов
10	Солевая подготовка

Ниже приведено описание некоторых отдельных стадий модифицирования.

Солевая подготовка необходима для перевода мембраны в натриевую форму, а также для постепенного набухания ионообменной мембраны без повреждения ионообменной смолы или полимера. Мембрану помещали в насыщенный раствор NaCl на 6 часов, затем разбавляли раствор в 2 раза и выдерживали в нём образец ещё в течение 3 часов. Раствор разбавляли ещё 4 раза, а затем мембрану помещали в спиртовой раствор.

Шерохование поверхности мембраны-подложки МК-40 осуществляли с использованием абразивной шлифовочной шкурки (зернистость шкурки 80).

Нанесение раствора модификатора на поверхность мембраны осуществляли методом капельного полива.

Термическая подготовка модифицированной мембраны МК-40_{MOD} применялась для формирования на поверхности гетерогенной мембраны жестко сшитой пленки, набухаемость которой была бы сходной с набухаемостью мембраны-подложки.

Характеристики исследованных мембран представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики мембран МК-40 и МК-40_{MOD} по данным [42]

Характеристика	МК-40	МК-40 _{MOD}
Обменная емкость набухшей мембраны в Н ⁺ форме, Q , ммоль см ⁻³	1.7±0.1	1.7±0.1
Удельная электропроводность в 0.5 М растворе NaCl, κ_{mb} , мСм см ⁻¹	7.7±0.3	8.3±0.3
Диффузионная проницаемость, P , 10 ⁻⁸ см ² с ⁻¹	6.7±0.4	6.6±0.4
Угол смачивания набухшей мембраны, θ , градусы	55±3	64±3
Толщина набухшей мембраны, d , мкм	480±10	495±10
Доля проводящей поверхности набухшей мембраны, \hat{S} , %	15±3	100
Разность высот между вершинами «выступов» и дном «впадин» / расстояние между двумя соседними «выступами» (в набухом состоянии), мкм	5.0±1.0/ 30.0±10.0	2.0±0.5/ 8.0±4.0

Из данных таблицы 3 следует, что обменная емкость, диффузионная проницаемость и удельная электропроводность исходной (МК-40) и модифицированной (МК-40_{MOD}) мембран в пределах погрешности измерений одинаковы, так как толщина мембраны-подложки (480±10 мкм) гораздо больше, чем толщина модифицирующей пленки. Однако, нанесение на мембрану МК-40 пленки МФ-4СК приводит к изменению доли проводящей поверхности, а также морфологии и рельефа поверхности мембран (рисунок 8).

Большая часть (около 80%) поверхности набухшей мембраны МК-40 покрыта полиэтиленом (рисунок 8а). Доля проводящей поверхности набухшей мембраны определялась с использованием изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) по методу, описанному в [120]. С помощью программного обеспечения Corel PHOTO-PAINT проводящие области на полученных изображениях были окрашены в белый цвет, области, соответствующие полиэтилену, – в черный цвет. Наличие двухцветного изображения позволило определить отношение проводящих и непроводящих областей на поверхности мембраны в сухом состоянии (поскольку СЭМ позволяет исследовать только сухие образцы). Результаты были скорректированы с учетом того, что при набухании только проводящие области увеличиваются в размере [120].

В случае мембраны МК-40 частицы ионообменной смолы КУ-2 образуют выступы над поверхностью полиэтилена (рисунок 8а,д). Для набухшей мембраны МК-40 перепад по высоте между выступами КУ-2 и более гладкой поверхностью полиэтилена может достигать 6 мкм (таблица 3). Эта величина определена по расстоянию, на которое перемещается окуляр оптического микроскопа Axiosam MRc5 ZEISS при последовательной фокусировке на вершину выступа ионита и прилегающего к нему полиэтилена.

Пленка МФ-4СК, покрывающая поверхность мембраны МК-40_{MOD}, не включает в себя непроводящих участков ($\hat{S}=100\%$). В сухом состоянии поверхность этой мембраны почти идеально гладкая (рисунок 8г,е): разность между вершинами «выступов» и дном «впадин» не превышает 1 мкм. Однако эта величина в случае набухшей мембраны МК-40_{MOD}, определенная с помощью оптического микроскопа, достигает 2.5 мкм; расстояние между вершинами соседних выступов составляет 8.0 ± 4.0 мкм (таблица 3). Срез пленки МФ-4СК выглядит однородным, модифицирующий материал заполняет неровности поверхности мембраны-подложки МК-40 (рисунок 8д). Наблюдаемые различия между изображениями сухих и набухших мембран

вызваны значительным увеличением объема частиц ионообменного материала и пленки МФ-4СК в процессе набухания.

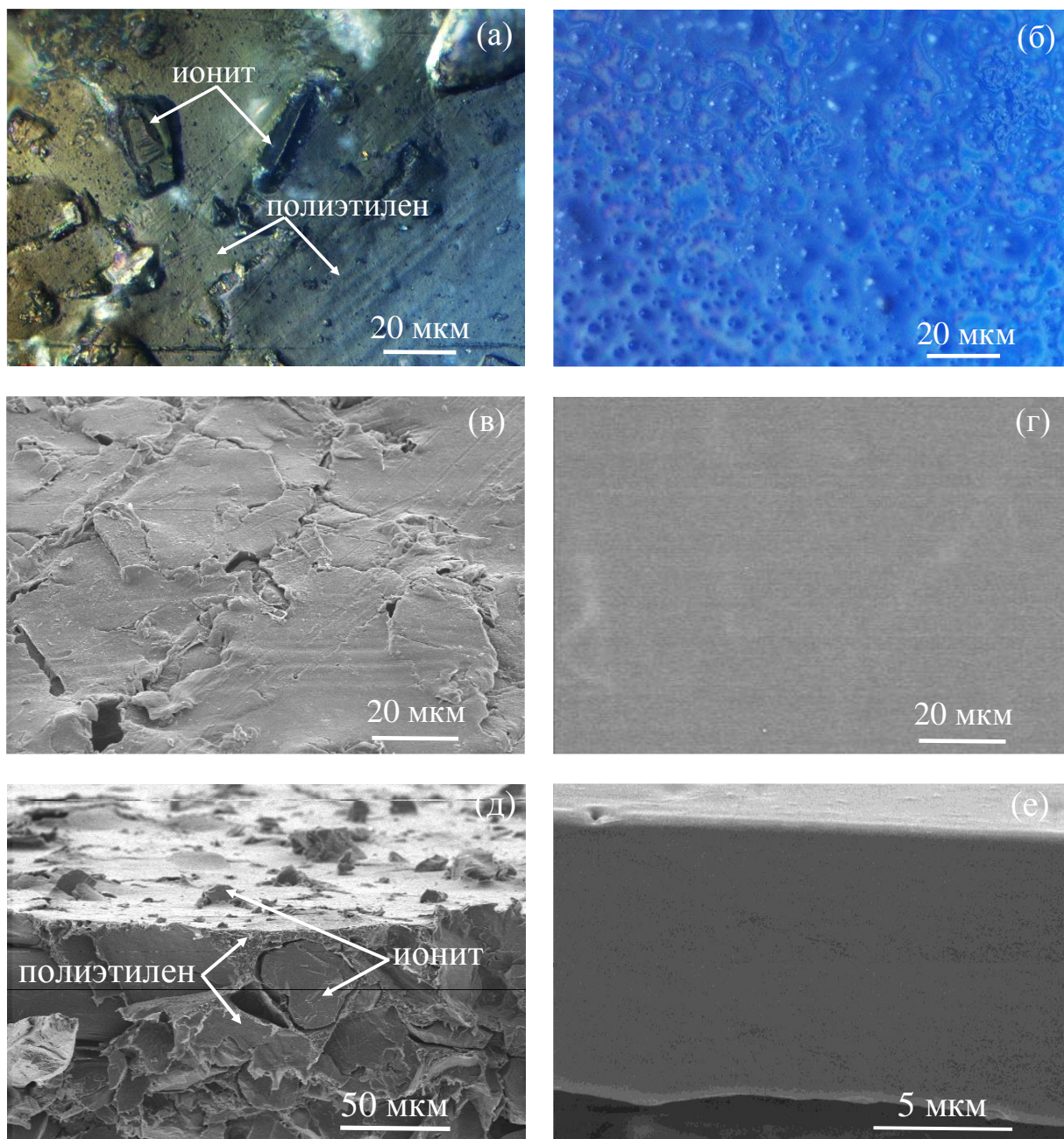


Рисунок 8 – Изображения поверхностей набухших мембран МК-40 (а) и МК-40_{МОД} (б), полученные оптическим микроскопом, а также СЭМ изображения поверхностей (в, г) и сечений (д, е) сухих мембран МК-40 (в, д) и МК-40_{МОД} (г, е)

Нанесение на мембрану МК-40 пленки МФ-4СК приводит к заметному росту угла смачивания поверхности (таблица 3), измеренного по методике, описанной в [87].

2.2 Методика получения электрохимических характеристик мембран

Перед измерением электрохимических характеристик образцы исследуемых КОМ прошли стандартную солевую подготовку [121], а затем были уравновешены с исследуемыми растворами.

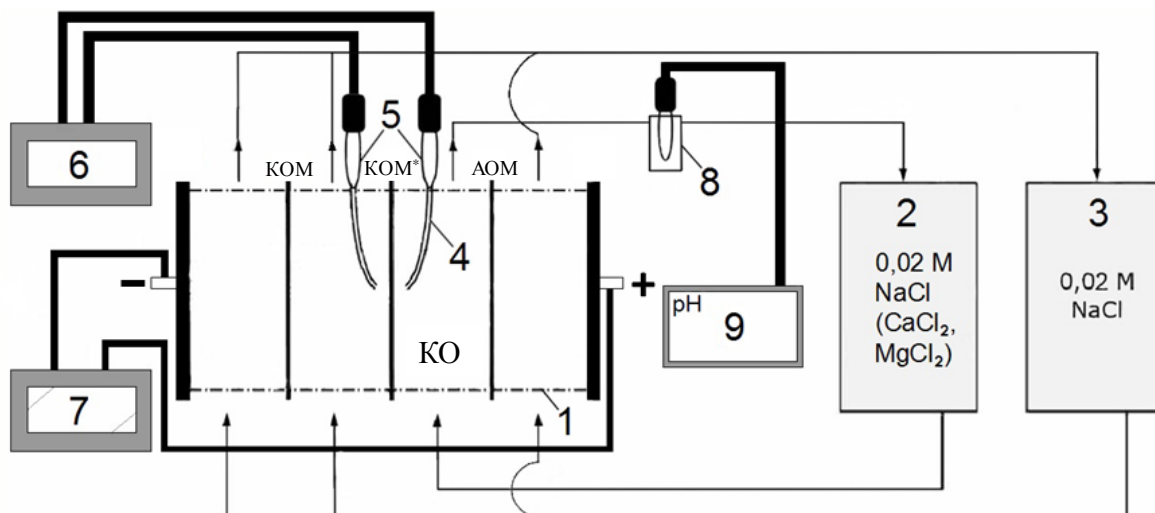
2.2.1 Описание экспериментальной установки

Измерения электрохимических характеристик проводились с помощью экспериментальной установки, представляющей собой систему, состоящую из проточной четырехкамерной электродиализной ячейки [122], гидравлической и измерительной систем (рисунок 9).

Проточные камеры ячейки образованы мембранами и плексигласовыми рамками, уплотненными с обеих сторон резиновыми прокладками и парафиновыми вкладышами. Камера, прилегающая к исследуемой мембране со стороны плоского платинового катода, отделена КОМ МК-40, а со стороны плоского платинового анода – АОМ мембраной АМХ (Astom, Tokuyama Soda, Япония), соответственно. Таким образом, камера обессоливания образована АОМ АМХ и исследуемой КОМ МК-40 или МК-40_{МОД}. Кончики двух стеклянных капилляров Луггина с внешним диаметром около 0.8 мм подведены к геометрическим центрам исследуемой мембраны с обеих сторон и находятся на расстоянии около 0.8 мм от мембраны под углом 45° к ее поверхности.

Растворы из емкостей 2, 3 самотеком поступают в четырехкамерную ячейку 1. Растворы NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ одинаковой концентрации (0.02 М)

поочередно прокачивались через КО в каждой из трех серий экспериментов, соответственно. Через КК и электродные камеры циркулировал раствор NaCl (емкость 3).



1 – четырехкамерная проточная электродиализная ячейка с исследуемой катионообменной мембраной (КОМ*); 2, 3 – емкости с растворами; 4 – капилляры Луггина; 5 – хлоридсеребряные электроды; 6 – мультиметр HEWLET PACKARD 34401A; 7 – источник тока KEITHLEY 220; 8 – проточная ячейка с комбинированным электродом для измерения pH; 9 – pH-метр pHM120 MeterLab, сопряженный с компьютером

Рисунок 9 – Схематическое изображение экспериментальной установки для получения электрохимических характеристик мембран

Особенностью конструкции использованной ячейки является то, что проток раствора в межмембранном пространстве является ламинарным и однородным по ширине. Специально разработанные устройства ввода и вывода раствора в плексигласовых рамках ячейки (рисунок 10) обеспечивают плоско-параллельное течение раствора между мембранами. Такая конструкция ячейки дает возможность теоретически рассчитать локальную и среднюю по длине канала предельную плотность тока, а также локальную и среднюю толщину диффузионного слоя.

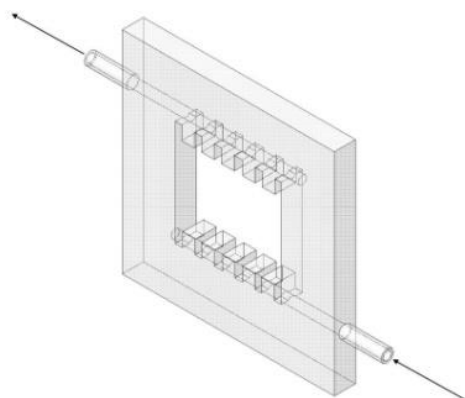


Рисунок 10 — Устройство камеры экспериментальной ячейки, обеспечивающее ламинарный режим потока раствора в межмембранном пространстве. Стрелками показано направление потока раствора

Методика получения хронопотенциограмм (ХП) подробно описана в работе [73]. Постоянный ток задавался с помощью платиновых электродов, подключенных к источнику тока. Отклик системы регистрировался мультиметром с использованием измерительных зондов (закрытые хлоридсеребряные электроды, соединенные с капиллярами Луггина). Линейная скорость течения раствора V через все камеры была одинаковой и равнялась 0.4 см/с; межмембранное расстояние h равнялось 6.5 мм; длина пути обессоливания L составляла 2 см; поляризуемая площадь мембран S составляла 4 см². Эксперименты проводились при температуре 20 °С.

С помощью проточной ячейки с комбинированным электродом для измерения рН и рН-метра, сопряженного с компьютером, проводилась регистрация рН обессоливаемого раствора.

2.2.2 Обработка и интерпретация экспериментальных данных

Хронопотенциограммы. На рисунке 11 приведены одна из полученных ХП и ее производная, на которых показаны некоторые характерные участки и точки, используемые при обработке данных [36, 123]. При сравнении ХП

разных мембранных систем вместо общего скачка потенциала $\Delta\varphi$ удобно использовать величину $\Delta\varphi'$, называемую иногда приведенным скачком потенциала [124]:

$$\Delta\varphi' = \Delta\varphi - \Delta\varphi_{ohm}, \quad (8)$$

где $\Delta\varphi_{ohm}$ – омический СП в неполяризованной мембранной системе сразу после включения тока. Величину $\Delta\varphi_{ohm}$ находят экстраполяцией ХП в координатах $\Delta\varphi - \sqrt{t}$ к времени $t=0$ (момент включения тока) [125].

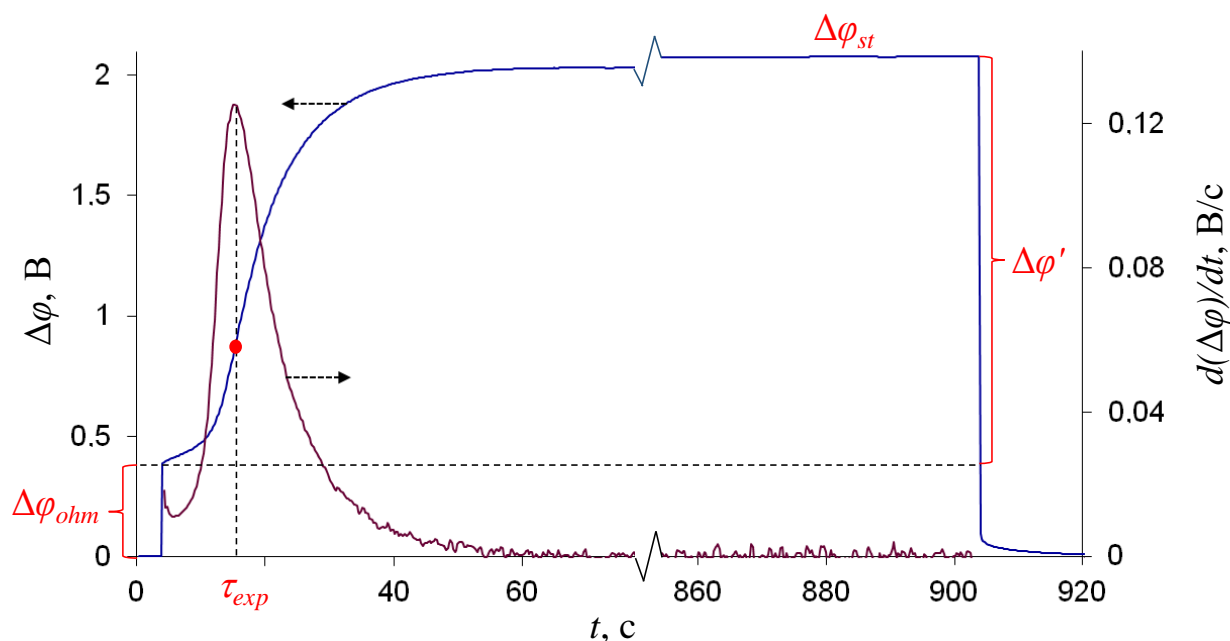


Рисунок 11 – Хронопотенциограмма мембраны МК-40 в 0.02 М растворе NaCl при плотности тока 3.5 мА/см² и ее производная: $\Delta\varphi_{st}$ – усредненное во времени значение скачка потенциала в квазистационарном состоянии, τ_{exp} – экспериментальное переходное время, определяемое по точке перегиба ХП / максимуму производной

Санд предложил простую математическую модель [126] в предположении бесконечно большой толщины диффузионного слоя (в

котором отсутствует конвекция) и выполнения локальной электронной нейтральности. В рамках этой модели концентрация противоионов у поверхности мембраны C_{1s} зависит от времени t , прошедшего после включения постоянного тока, как функция \sqrt{t} [127, 128]:

$$C_{1s} = C_1^0 - \frac{2i(T_1 - t_1)}{z_1 F D} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (9)$$

где C_1^0 – концентрация противоионов в объеме перемешиваемого раствора, T_1 и t_1 – числа переноса противоиона в мембране и растворе соответственно, z_1 – заряд противоиона.

Согласно уравнению (9), C_{1s} уменьшается со временем, что приводит к росту СП на мембране и в двух прилегающих ДПС. Когда C_{1s} становится малым по сравнению с C_1^0 , скорость роста скачка потенциала резко возрастает (рисунок 11). Согласно теории Санда [126] при $t=\tau$ приповерхностная концентрация противоионов C_{1s} падает до нуля, а скачок потенциала устремляется к бесконечности. Величина τ называется переходным временем. Уравнение для расчета переходного времени было получено Сандом [126] из уравнения (9), в котором C_{1s} принимается равной нулю. Это уравнение, адаптированное для мембранных систем [127, 128], выглядит следующим образом:

$$\tau_{sand} = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{F z_1 C_1^0}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (10)$$

Переходное время является важной характеристикой, поскольку определяет время, необходимое для достижения близкой к нулю приповерхностной концентрации электролита. Однако, в реальных системах,

когда C_{1s} становится низкой, $\Delta\varphi$ не стремится к бесконечности, как предсказывает теория Санда. Вместо этого малое значение C_{1s} и большая величина $\Delta\varphi$ обуславливают появление дополнительных механизмов переноса помимо электродиффузии и миграции. Такими дополнительными механизмами могут быть [50] генерация ионов H^+ и OH^- (которые являются дополнительными переносчиками тока), а также сопряженная конвекция: гравитационная конвекция и электроконвекция. В условиях проведенного эксперимента (разбавленный раствор, небольшое межмембранное расстояние) вклад гравитационной конвекции пренебрежимо мал [35, 81]. Наибольший вклад в увеличение массопереноса дает электроконвекция. ЭК обеспечивает перемешивание обедненного раствора у поверхности мембраны, что замедляет рост СП во времени, и обуславливает появление точки перегиба на ХП. Таким образом, точка перегиба на хронопотенциограмме отвечает времени появления новых транспортных механизмов, поэтому она может быть использована для практического определения значения переходного времени [36, 40, 129].

Интенсивность ЭК возрастает с ростом СП, поэтому с течением времени система переходит в квазистационарное состояние, когда среднее значение $\Delta\varphi_{st}$ не изменяется во времени (рисунок 11).

Вольтамперные характеристики. Величины $\Delta\varphi'_{st} = \Delta\varphi_{st} - \Delta\varphi_{ohm}$, найденные из ХП для каждой заданной плотности тока i , использовались для построения гальваностатических ВАХ.

Предельная плотность тока определяется как максимальное значение i , достигаемое при стационарном электродиффузионном переносе в отсутствие сопряженных эффектов концентрационной поляризации, таких как расщепление воды и электроконвекция.

В случае канала, образованного гладкими мембранами, и ламинарного течения раствора, теоретическое значение предельной плотности тока i_{lim}^{theor}

может быть рассчитано по уравнению Левека, полученному в рамках теории конвективной диффузии [130]

$$i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.47 \frac{z_1 C_1^0 FD}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} \quad (11)$$

Комбинация уравнения Левека (11) с известным уравнением Пирса [4] позволяет получить следующее уравнение для расчета среднего значения толщины диффузионного пограничного слоя, δ_{Lev} :

$$\delta_{Lev} = 0.68h \left(\frac{LD}{h^2 V} \right)^{1/3} \quad (12)$$

Измерение рН на входе и выходе камеры обессоливания. Параллельно с хронопотенциометрическими измерениями проводилась регистрация рН раствора на входе (pH_{in}) и выходе (pH_{out}) КО. Ионы H^+ , образовавшиеся у поверхности КОМ, поступают в мембрану, ионы OH^- , образовавшиеся у этой мембраны, движутся в объем раствора. Ионы OH^- , генерируемые у АОМ, проникают в мембрану, ионы H^+ направляются в объем раствора (рисунок 2) [50]. Таким образом, величина $\Delta\text{pH} = \text{pH}_{out} - \text{pH}_{in}$ зависит от разности плотностей потоков ионов H^+ и OH^- , поступающих от поверхности соответствующей мембраны в объем раствора в КО.

Когда значение ΔpH больше нуля, можно заключить, что скорость генерации ионов H^+ , OH^- на КОМ выше, чем на АОМ, раствор в КО подщелачивается. Если эта величина отрицательна, скорость генерации ионов H^+ , OH^- больше на АОМ, а раствор в КО подкисляется. Поскольку во всех экспериментах используется одна и та же вспомогательная АОМ (АМХ), то по величине ΔpH можно судить о скорости генерации ионов H^+ , OH^- на исследуемых КОМ.

2.3 Методика визуализации электроконвективных вихрей

Микрофлюидная электродиализная ячейка, разработанная R. Kwak и др. [61], использована для визуализации вихрей, возникающих у поверхности КОМ МК-40 в предельном и сверхпредельном токовых режимах. Эксперимент проводился с двумя растворами: хлоридом кальция и хлоридом магния с одинаковыми концентрациями (0.01 М) с целью проведения оценки влияния чисел гидратации противоионов на интенсивность ЭК путем сравнения размеров образующихся вихрей.

Микрофлюидная ячейка состоит из двух рамок, изготовленных из полидиметилсилоксана (ПДМС). Каждая рамка имеет шесть пазов: четыре паза для ИОМ (двух АОМ и двух КОМ) и два паза для поляризующих электродов (рисунок 12).

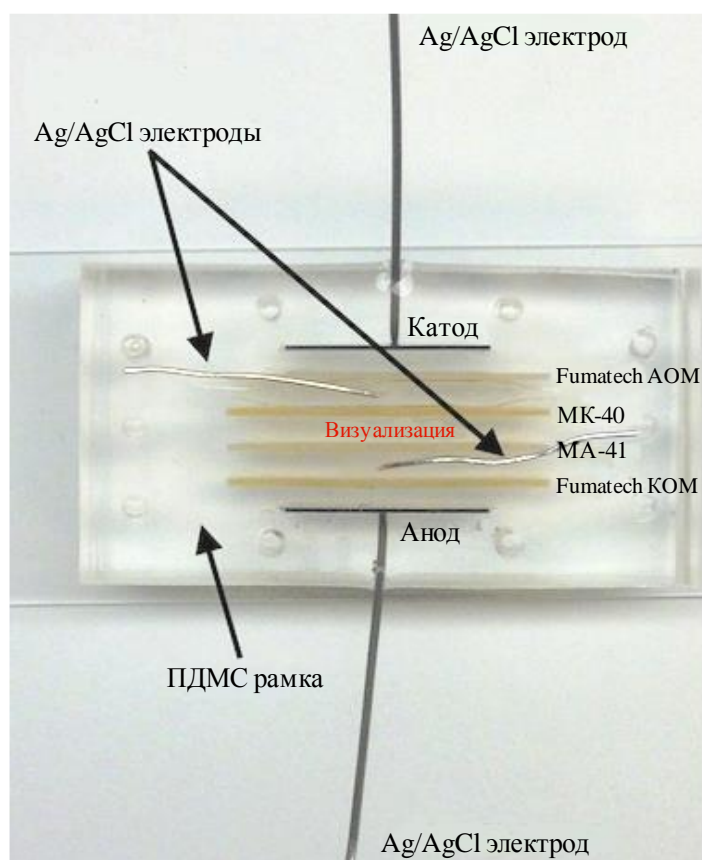


Рисунок 12 – Микрофлюидная электродиализная ячейка, используемая для визуализации электроконвективных вихрей

Для визуализации вихрей у поверхности мембран в 40 мл обессоливаемого раствора добавляли 40 мкл красителя Alexa Fluor® (для отслеживания концентрации ионов) и использовали инвертированный эпифлуоресцентный микроскоп (Olympus, IX-71). Светодиодный источник, подключенный к инвертированному микроскопу, излучал свет с длиной волны, стимулирующей краситель (возбуждение флуоресценции). Испускаемый свет (излучение флуоресценции) с микрофлюидной электродиализной ячейки фиксировался с помощью охлаждаемой камеры с приборами с зарядовой связью (ПЗС-камеры), подключенной к экрану компьютера, что позволяло осуществлять «живую» визуализацию; визуализация сохранялась и анализировалась с помощью программы ImageJ. Источник тока Keithley 236 (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH), подключенный к Ag/AgCl электродам, подавал постоянное напряжение на микрофлюидную электродиализную ячейку и измерял соответствующий ток. Эффективное напряжение в камере обессоливания U_{eff} , измерялось вольтметром, соединенным с Ag/AgCl электродами, расположенными в середине соседних камер концентрирования (рисунок 12).

Измерения проводились с диапазоном развертки напряжения (U) от 0 до 10 В с шагом 0.5 В, линейная скорость потока составляла 0.8 мм/с.

3 Результаты хронопотенциометрии

3.1 Начальные участки хронопотенциограмм

На рисунках 13 и 14 показаны ХП исследованных мембранных систем в различных электролитах в сравнимых условиях: временные зависимости приведенных скачков потенциала $\Delta\phi'$ сравниваются при одинаковых значениях $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$. Обозначения t_m и $\Delta\phi'_m$ относятся к времени появления и значению приведенного СП первого локального максимума на ХП, соответственно.

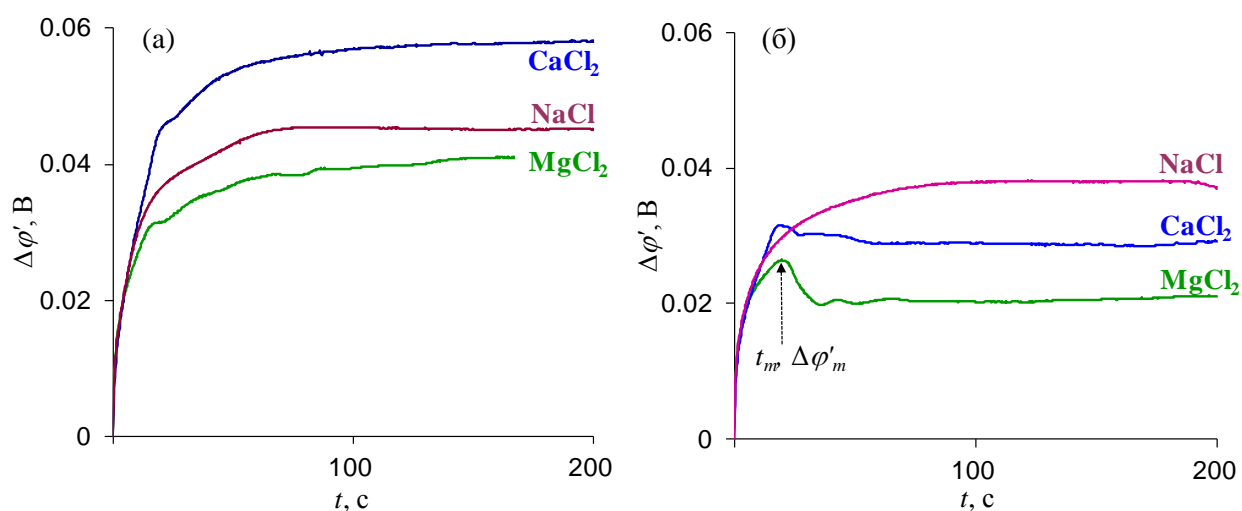


Рисунок 13 – Хронопотенциограммы мембран МК-40 (а) и МК-40_{MOD} (б) в 0.02 М растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ при $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}=0.8$. Данные получены при плотностях тока i : 1.5 мА/см² (NaCl), 2.8 мА/см² (CaCl₂) и 2.5 мА/см² (MgCl₂).

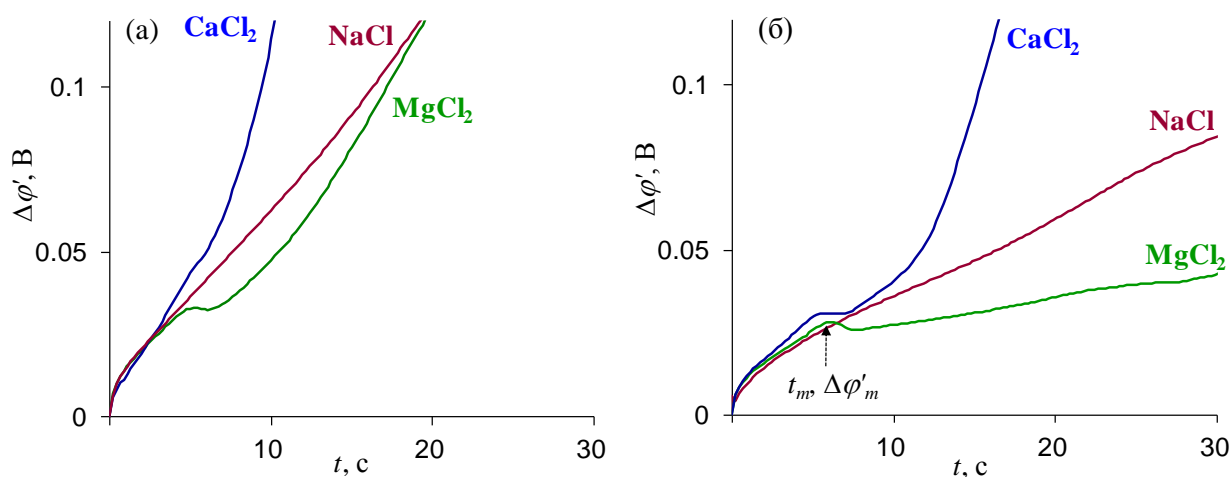


Рисунок 14 – Начальные участки хронопотенциограмм мембран МК-40 (а) и МК-40_{МОД} (б) в 0.02 М растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ при $i/i_{lim}^{theor} = 1.3$. Данные получены при плотностях тока i : 2.5 мА/см² (NaCl), 4.8 мА/см² (CaCl₂) и 4.3 мА/см² (MgCl₂).

Как видно из рисунков 13 и 14, при фиксированном значении i/i_{lim}^{theor} ХП для всех трех электролитов при малых временах $t < t_m$ близки для обеих мембран. Однако при $t > t_m$ ход кривых становится разным. Во всех рассмотренных случаях СП при заданных i/i_{lim}^{theor} и t меньше на модифицированной мембране. В случае NaCl для обеих мембран наблюдается монотонный рост СП, который качественно согласуется с теорией Санда. В случае CaCl₂ и MgCl₂ на ХП мембраны МК-40_{МОД} регистрируется локальный максимум СП (рисунки 13, 14). Минимальная плотность тока, при которой обнаружен локальный максимум в случае мембраны МК-40_{МОД}, составляет $i/i_{lim}^{theor} = 0.8$, при этом $t_m = 19$ с (рисунок 13б). Отметим, что переходное время при таком допредельном токе еще не наблюдается: на ХП отсутствует точка перегиба. С ростом тока t_m уменьшается. В случае мембраны МК-40 локальный максимум СП обнаружен при более высоких плотностях тока ($i \geq 1.3i_{lim}$) и только в растворе MgCl₂. При $i/i_{lim}^{theor} = 1.3$ в случае MgCl₂ для обеих

мембран $t_m \approx 6$ с (рисунок 14), что существенно меньше переходного времени ($\tau_{exp} = 20$ с).

Более наглядно колебания СП проявляются, если представить начальный участок ХП в дифференциальной форме (рисунок 15).

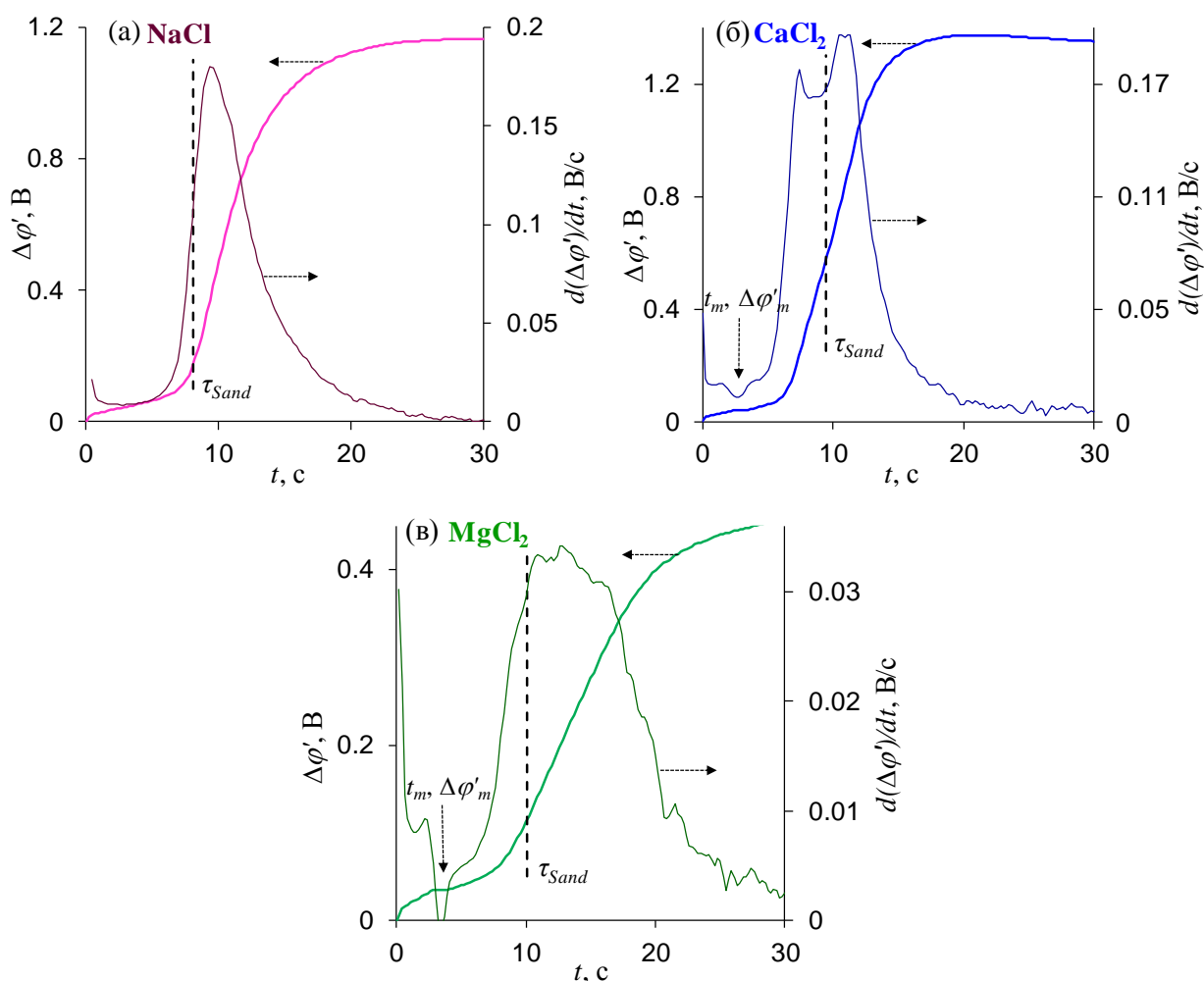


Рисунок 15 – Начальные участки хронопотенциограмм (в стандартной и дифференциальной форме) мембраны МК-40_{MOD} в 0.02 М растворах NaCl (а), CaCl₂ (б) и MgCl₂ (в) при $i/i_{lim}^{theor} = 2.0$. Данные получены при плотностях тока i : 3.5 мА/см² (NaCl), 6.0 мА/см² (CaCl₂) и 6.8 мА/см² (MgCl₂).

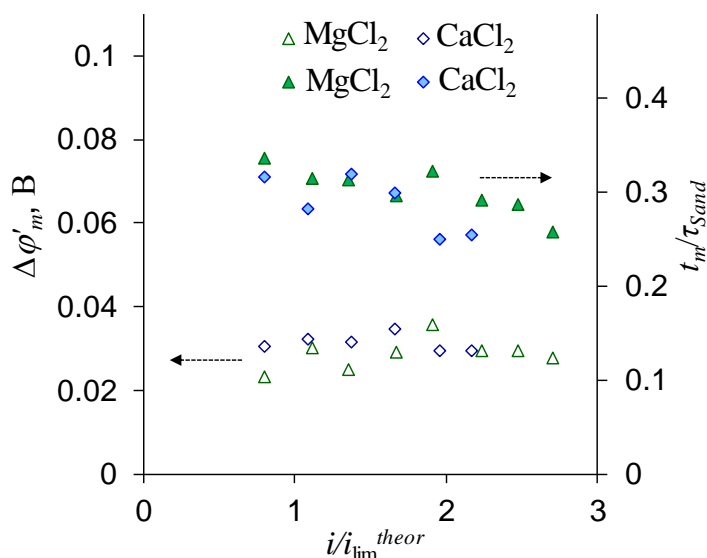


Рисунок 16 – Зависимости значений приведенного скачка потенциала (пустые маркеры) первого локального максимума хронопотенциограммы и времени его достижения, нормированного на τ_{Sand} (закрашенные маркеры), от плотности тока, нормированной на предельную плотность тока, для мембраны МК-40_{MOD} в растворах CaCl₂ и MgCl₂

Согласно рисунку 16, величина t_m находится в пределах (0.25-0.34) τ_{Sand} . Принимая во внимание это соотношение при подстановке уравнения Санда (3) в уравнение (2), находим, что при достижении первого локального максимума СП при всех исследованных токах среднее значение приповерхностной концентрации противоионов составляет 0.008-0.010 М. Эта величина может рассматриваться как определенное пороговое значение концентрации у поверхности мембраны, при котором ХП начинает отклоняться от вида кривой, соответствующей теории Санда. Полученное значение является слишком высоким, чтобы обеспечить формирование расширенной ОПЗ. Значения приведенного СП первого локального максимума $\Delta\phi'_m$ во всем исследованном диапазоне токов в случае мембраны МК-40_{MOD} находятся в интервале 20-30 мВ (рисунок 16). В случае мембраны МК-40 $\Delta\phi'_m$ оказываются несколько выше и находятся в интервале 30-40 мВ.

Значения скачков потенциала и времена, при которых регистрируются локальные максимумы, позволяют предположить, что они обусловлены равновесной ЭК, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода. Отметим, что аналогичные локальные максимумы в тех же диапазонах времени и скачка потенциала наблюдались в других исследованиях [45, 91] с использованием раствора NaCl и мембран с особой модификацией поверхности, способствующей интенсификации ЭК. Появление локальных максимумов СП объяснялось равновесным электроосмосом, развивающимся при условии возникновения градиента электрохимического потенциала вдоль поверхности мембраны. Изучены случаи, когда на поверхность мембраны наносились пятна непроводящего модификатора [45], а также мембрана с волнистой поверхностью [91].

В соответствии с исследованиями I. Rubinstein, B. Zaltzman [52], для развития ЭК при допредельных токах имеет значение не столько средняя величина концентрации противоионов, сколько градиент электрохимического потенциала вдоль поверхности мембраны. Этот градиент может принимать сравнительно большие значения в случае, когда поверхность мембраны имеет электрическую и геометрическую неоднородность [47]. Наличие выступов и впадин на поверхности обеих исследуемых мембран (рисунок 8а,б) может приводить к достаточно большим значениям тангенциальной электрической силы, действующей на равновесный пространственный заряд вдоль «склона» выступа, что может инициировать развитие ЭК [51]. Ряд отличий в свойствах поверхностей исследуемых мембран объясняет разницу между начальными участками ХП мембран МК-40 и МК-40_{MOD}. Есть несколько эффектов, которые связаны друг с другом и зависят от электрической и геометрической неоднородности поверхности. Тот факт, что большая часть (>80 %) поверхности мембраны МК-40 покрыта непроводящим полиэтиленом, приводит к высокой локальной плотности тока у проводящих областей («эффект воронки» [67]), что вызывает

высокую концентрационную поляризацию. С другой стороны, электрическая и геометрическая неоднородность поверхности приводит к возникновению тангенциальной электрической силы, которая усиливает ЭК, следовательно, снижает концентрационную поляризацию. В мембране МК-40 структурные элементы с различной проводимостью имеют довольно большие размеры (рисунок 8а), так как мембрану получают горячим прессованием смеси частиц ионообменной смолы (диаметром около 30 мкм) и полиэтилена. Следовательно, в случае мембраны МК-40 концентрационная поляризация, обусловленная «эффектом воронки», является значительной (рисунок 17а).

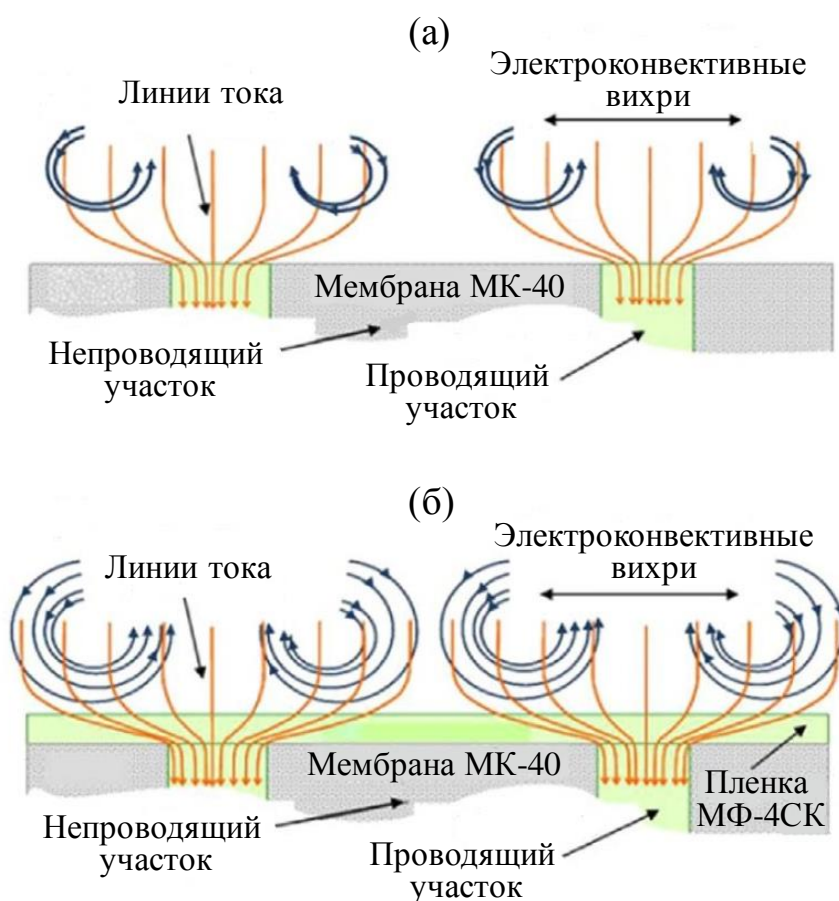


Рисунок 17 – Схематичное изображение распределения линий электрического тока у поверхности мембран МК-40 (а) и МК-40_{Мод} (б).

Адаптировано из [131]

Гомогенная пленка МФ-4СК на поверхности мембраны МК-40_{MOD} существенно снижает концентрационную поляризацию, вызванную «эффектом воронки». Однако в случае мембраны МК-40_{MOD} линии тока из-за неоднородности мембраны-подложки остаются достаточно искривленными, что приводит к наличию тангенциальной электрической силы в пленке МФ-4СК и пограничном растворе (рисунок 17б). Таким образом, гомогенная проводящая пленка на поверхности мембраны МК-40_{MOD} позволяет получать «оптимизированные» линии электрического тока, более эффективно иницирующие ЭК в обедненном приповерхностном растворе по сравнению с исходной мембраной МК-40.

Другой причиной является меньшая степень гидрофильности мембраны МК-40_{MOD} в сравнении с МК-40 (таблица 1), что обеспечивает более легкое проскальзывание жидкости вдоль поверхности мембраны [132]. Вышеперечисленные причины объясняют также более высокие значения СП при заданных $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ и t в случае мембраны МК-40 по сравнению с мембраной МК-40_{MOD} для всех исследованных электролитов.

Помимо локальных максимумов СП на начальных участках ХП, на себя обращает внимание еще одно явление: на обеих исследуемых мембранах при токах, близких к предельному и незначительно превышающих его, наблюдается более быстрое нарастание СП в случае CaCl₂ по сравнению с NaCl и MgCl₂ (рисунки 13, 14). Для объяснения этого явления, и, в целом, для аккуратного сравнения поведения мембран в растворах, содержащих одно- и двухзарядные ионы, необходимо принимать во внимание несколько факторов. С одной стороны, двухзарядные ионы более гидратированы, что отмечалось выше, и это приводит к более эффективному увлечению воды при переносе иона. Но с другой стороны, толщина квазиравновесного ДЭС в случае однозарядных противоионов (Na⁺) больше, чем в случае двухзарядных (Ca²⁺, Mg²⁺), так как эта величина обратно пропорциональна заряду противоиона (уравнение приводится в главе 5).

Фактор малой толщины квазиравновесного ДЭС действует в противоположную сторону по сравнению с фактором большого числа гидратации. По-видимому, в случае Ca^{2+} в области малых скачков потенциала малая толщина ДЭС является решающим фактором, определяющим поведение системы и процесс развития ЭК. Напротив, для ионов Mg^{2+} доминирующим является фактор большого числа гидратации: эта величина для иона Mg^{2+} является максимальной из всех исследованных катионов (таблица 1). В растворе MgCl_2 по сравнению с CaCl_2 наблюдается более значительное снижение СП после достижения локального максимума на начальных участках ХП в случае мембраны МК-40_{MOD}, а на мембране МК-40 локальные максимумы регистрируются только в растворе MgCl_2 .

3.2 Взаимосвязь между осцилляциями СП на начальных участках ХП и переходными временами

Значения экспериментального переходного времени, τ_{exp} , найденные для мембраны МК-40_{MOD}, выше, чем для мембраны МК-40, во всех исследованных электролитах. Разница между значениями τ_{exp} для исследованных мембран растет в последовательности $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$ и достигает 30 % в случае раствора MgCl_2 (рисунок 18).

В случае мембраны МК-40 величина $i\tau_{exp}^{1/2}$ существенно меньше, чем в случае МК-40_{MOD}, и при большинстве значений тока ниже величины, рассчитанной с использованием уравнения Санда (уравнение (3)). В случае мембраны МК-40_{MOD} значения $i\tau_{exp}^{1/2}$ лежат выше теоретического значения (рисунок 18). Наблюдаемые отклонения экспериментальных значений $i\tau_{exp}^{1/2}$ от теоретического обусловлены некоторыми отличиями свойств исследуемых мембранных систем от предположений, использованных в теории Санда [126].

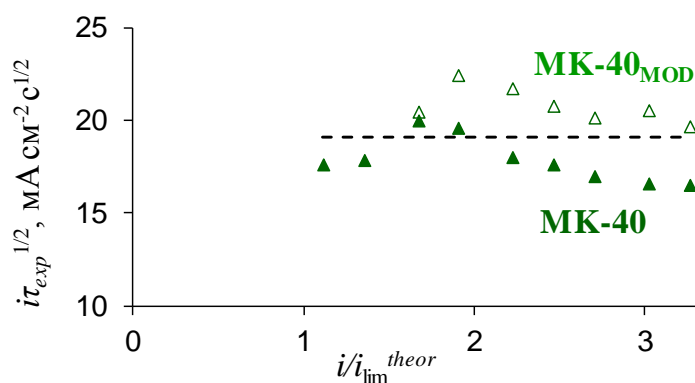


Рисунок 18 – Зависимость $i\tau_{exp}^{1/2}$ от плотности тока, нормированной на предельную плотность тока, для мембран МК-40 и МК-40_{MOD} в 0.02 М растворе MgCl₂. Пунктирной линией показано значение, рассчитанное с использованием уравнения Санда

В теории Санда [126] предполагается, что:

- неперемешиваемый диффузионный слой имеет бесконечно большую толщину;
- ионселективная поверхность раздела фаз является гомогенной, поэтому линии тока строго перпендикулярны поверхности.

В отличие от идеализированной модели Санда, в реальных мембранных системах:

- толщина диффузионного слоя конечна;
- поверхность мембраны электрически и геометрически неоднородна;
- в системе может возникать индуцированная током конвекция (в условиях нашего эксперимента ЭК).

Расчеты переходного времени по модели, базирующейся на уравнениях Нернста-Планка с использованием условия локальной электронейтральности в ДПС конечной толщины [133, 134], показывают, что при токах, которые незначительно превышают предельный, переходные времена оказываются выше найденных по уравнению Санда (3). Это отклонение обусловлено тем, что толщина области, где происходят изменения концентрации, оказывается шире той, в которой влияние вынужденной конвекции является

незначительным. Вынужденная конвекция способствует доставке ионов из объема перемешиваемого раствора, что увеличивает переходное время. Однако при очень высоких плотностях тока концентрация у поверхности мембраны падает столь стремительно, что становится чрезвычайно низкой раньше, чем концентрационные изменения достигнут слоя раствора, на который влияет вынужденная конвекция. В случае гомогенной мембраны плотности тока, при которых теория Санда дает результаты, аналогичные получаемым при расчетах по модели, учитывающей фактор конечной толщины ДПС, должны быть в 1.5-2 раза выше предельной плотности тока [133, 134].

Как упоминалось выше, наличие непроводящих областей на поверхности мембраны МК-40 приводит к увеличению локальной плотности тока через проводящие области («эффект воронки» [67]). При высоких плотностях тока вблизи этих областей происходит стремительное падение концентрации по сравнению со случаем, когда поверхность является электрически однородной [67, 120]. Поэтому наблюдаемые в эксперименте переходные времена для мембраны МК-40 могут быть ниже значений τ_{Sand} [120] (рисунок 18). Гомогенизация поверхности проводящей пленкой в случае МК-40_{MOD} ослабляет или устраняет влияние этого фактора [67]. Кроме того, равновесная ЭК, которая возникает при временах, меньших переходного времени, обеспечивает доставку «свежего» раствора к поверхности мембраны, тем самым увеличивая значения τ_{exp} .

Таким образом, устранение электрической неоднородности поверхности и создание условий для интенсивной ЭК в случае модифицированной мембраны объясняют тот факт, что переходные времена существенно выше в случае мембраны МК-40_{MOD} по сравнению с МК-40 (рисунок 18). Однако фактор ЭК оказывается значимым и для мембраны МК-40, особенно в растворе MgCl₂. В результате при плотностях тока, немного меньших $2 i_{lim}^{theor}$, значение τ_{exp} для мембраны МК-40 оказывается выше, чем теоретическое (рисунок 18).

Следует отметить, что для обеих исследованных мембран значения отношения $\tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{Sand}}$ в растворе MgCl_2 выше, чем в CaCl_2 (таблица 4), что также свидетельствует о более интенсивном развитии ЭК в растворе MgCl_2 .

Таблица 4 – Значения отношения $\tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{Sand}}$ при различных $i / i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ для мембран МК-40 и МК-40_{MOD} в 0.02 М растворах CaCl_2 и MgCl_2

$i / i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$	$\tau_{\text{exp}} / \tau_{\text{Sand}}$			
	МК-40		МК-40 _{MOD}	
	CaCl_2	MgCl_2	CaCl_2	MgCl_2
1.1	0.76	0.86	-	-
1.4	0.76	0.87	0.82	-
1.7	0.70	1.10	0.86	1.15
2.0	0.68	1.05	1.02	1.38
2.2	0.67	0.89	0.93	1.30
2.5	0.67	0.86	0.84	1.18
2.7	0.68	0.80	0.85	1.12
3.0	0.66	0.76	0.77	1.16
3.3	0.69	0.75	0.70	1.07

3.3 Осцилляции скачка потенциала в квазистационарном состоянии

Принимая во внимание экспериментальные ошибки и возможные артефакты (влияние внешней цепи), в приведенном ниже анализе мы рассмотрим только колебания СП в квазистационарном состоянии, амплитуда которых выше 0.1 мВ. Такие колебания возникают при плотностях тока, превышающих предельное значение, и могут быть связаны с возникновением неравновесной неустойчивой ЭК, развивающейся по механизму Рубинштейна-Зальцмана [47].

По-видимому, равновесные электроконвективные вихри, появляющиеся при $t < \tau_{Sand}$, являются причиной дополнительной электрической неоднородности у поверхности мембраны: чем крупнее эти вихри, тем легче осуществляется переход к неравновесной неустойчивой ЭК [135]. Соответствующие этому типу ЭК осцилляции хорошо видны на квазистационарных участках ХП (рисунок 19). Объединение возникших вихрей в кластеры и их дрейф под действием вынужденной конвекции от входа КО к ее выходу являются причиной низкочастотных осцилляций. В соответствии с работами [54, 60, 136], рассматривающими ЭК в проточных КО, частоты регистрируемых в квазистационарном состоянии осцилляций могут определяться временем прохождения двух последовательных вихревых кластеров через плоскость, которая соединяет измерительные капилляры Луггина и является нормальной к направлению вынужденного течения раствора. Более крупные вихри вызывают осцилляции с большей амплитудой и меньшей частотой, чем вихри меньшего размера.

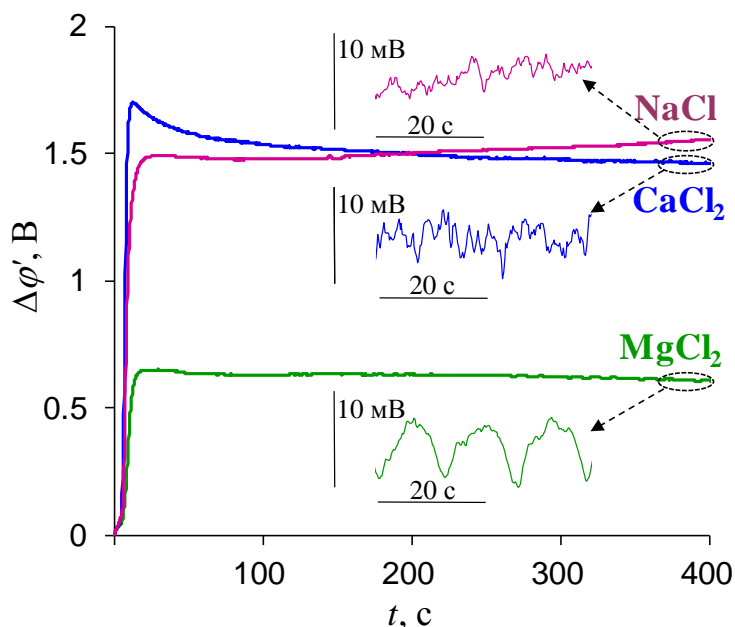


Рисунок 19 – Хронопотенциограммы мембраны МК-40_{MOD} в 0.02 М растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ при $i/i_{lim}^{theor} = 2.2$. Данные получены при плотностях тока i : 4.0 мА/см² (NaCl), 7.7 мА/см² (CaCl₂), 7.0 мА/см² (MgCl₂)

При заданном отношении $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ период осцилляций СП и их амплитуда возрастает в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ (рисунок 19), то есть с увеличением числа гидратации противоиона. При плотностях тока, превышающих предельную, к квазиравновесному микроскопическому ДЭС добавляется неравновесная расширенная ОПЗ, толщина которой может достигать нескольких микрон. В данном случае влияние толщины ДЭС оказывается незначительным, а число гидратации противоиона становится решающим фактором, определяющим поведение системы и процесс развития неравновесной ЭК.

4 Результаты измерения рН на входе и выходе канала обессоливания, вольтамперометрии, визуализации электроконвективных вихрей

4.1 Разность рН на входе и выходе канала обессоливания

В сверхпредельных токовых режимах ЭК сосуществует с генерацией ионов H^+ , OH^- на границах мембрана/раствор. Полученные данные показывают, что заметного подщелачивания обессоленного раствора не наблюдается, величина ΔpH близка к нулю или принимает отрицательные значения (рисунок 20).

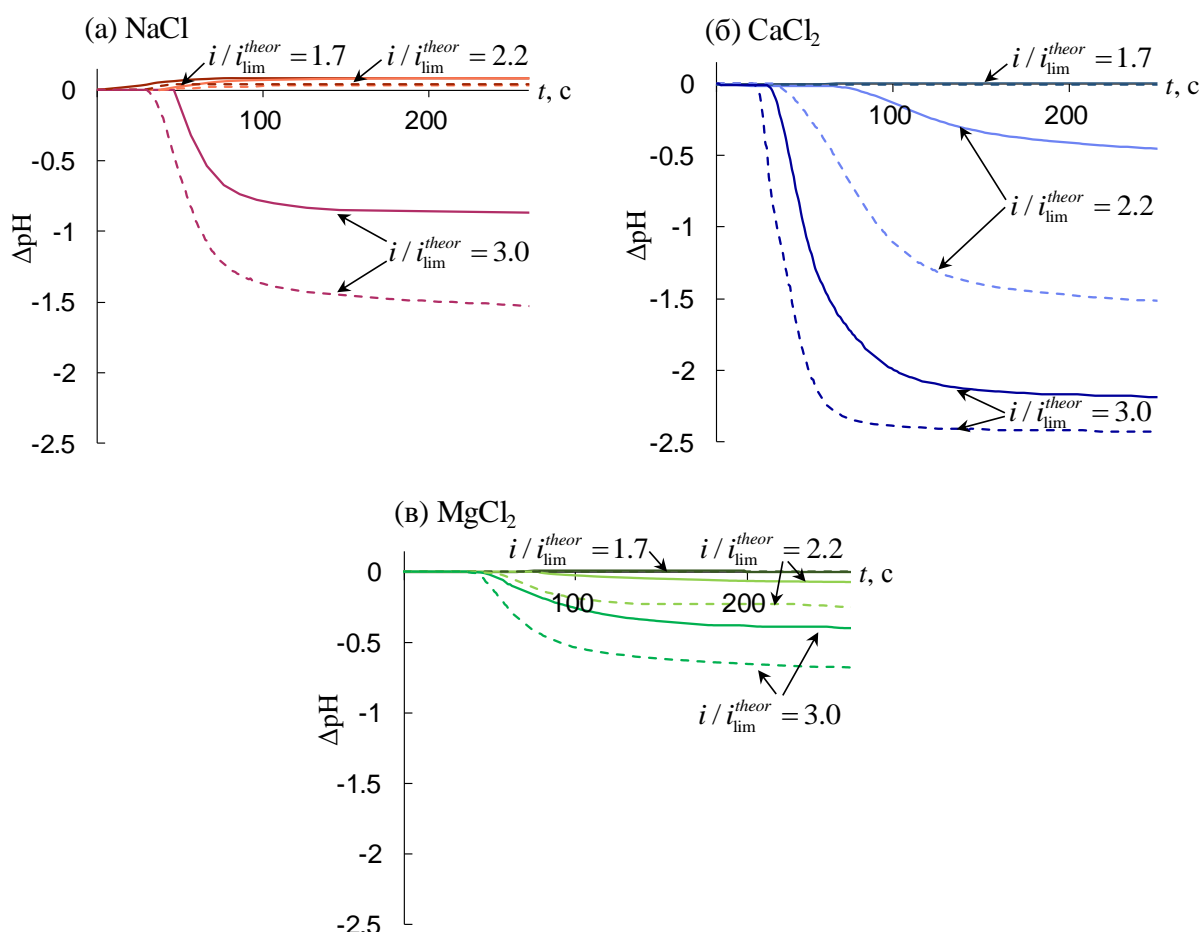


Рисунок 20 – Кинетические зависимости величины ΔpH для мембран МК-40 (сплошные линии) и МК-40_{MOD} (пунктирные линии) в растворах NaCl (а), MgCl₂ (б), CaCl₂ (в)

Это свидетельствует о том, что скорость генерации ионов H^+ , движущихся в объем раствора от поверхности АОМ, примерно равна или превышает скорость генерации ионов OH^- , поступающих в раствор от поверхности КОМ. Данное явление объясняется наличием на поверхности АОМ АМХ некоторого количества вторичных и третичных аминов [137], обладающих высокой каталитической активностью по отношению к реакции генерации ионов H^+ и OH^- [17].

Вклад генерации ионов H^+ , OH^- в увеличение массопереноса незначителен при $i/i_{lim}^{theor} \leq 1.7$ в растворах $CaCl_2$, $MgCl_2$ и при $i/i_{lim}^{theor} \leq 2.2$ в растворе $NaCl$ (рисунок 20). Более интенсивная в случае сильно гидратированных ионов ЭК, которая развивается у поверхности КОМ, способствует повышению приповерхностной концентрации противоионов соли. В результате напряженность электрического поля на границе КОМ/раствор снижается, а вместе с ней ослабляется генерация ионов H^+ , OH^- , интенсивность которой определяется не только каталитической активностью фиксированных групп, но и полевым эффектом [50]. Это ослабление проявляется в подкислении раствора в случае $CaCl_2$ и $MgCl_2$ при $i/i_{lim}^{theor} = 2.2$ (рисунок 20 б,в), в то время как при том же токе в растворе $NaCl$ величина ΔpH близка к нулю (рисунок 20 а). Более высокие значения ΔpH в растворе $MgCl_2$ по сравнению с $CaCl_2$ могут быть обусловлены каталитической активностью ионов Mg^{2+} по отношению к реакции генерации ионов H^+ и OH^- [138].

Для всех исследованных электролитов обессоленный раствор подкисляется больше в случае модифицированной мембраны (рисунок 20). Это означает, что скорость генерации ионов H^+ и OH^- на мембране МК-40_{MOD} ниже, чем на мембране МК-40. Следует отметить, что обе исследованные мембраны содержат функциональные группы одинаковой природы ($R-SO_3^-$), характеризующиеся низкой каталитической активностью по отношению к реакции генерации ионов H^+ , OH^- [17, 18]. Принимая во внимание этот факт, разницу в скорости генерации ионов H^+ и OH^- можно объяснить воздействием

двух факторов. Во-первых, вблизи гомогенизированной поверхности мембраны МК-40_{MOD} линии тока распределены более равномерно, что приводит к снижению концентрационной поляризации по сравнению с гетерогенной поверхностью мембраны МК-40. Во-вторых, более сильная ЭК у поверхности МК-40_{MOD} способствует интенсивному перемешиванию раствора и более высокой приповерхностной концентрации противоионов соли.

4.2 Вольтамперные характеристики

Вольтамперные характеристики всех исследованных систем, находящихся в квазистационарном состоянии, представлены на рисунке 21. В таблице 5 приведены данные, полученные графической обработкой экспериментальных ВАХ, а также значения предельной плотности тока, рассчитанные по уравнению (4), и толщины диффузионного слоя, определенной с использованием уравнения (5). Величину i_{lim}^{exp} определяли по точке пересечения касательных к наклонному плато предельного тока и к начальному участку ВАХ. Длину плато $\Delta\phi_p$ находили по величине СП в точке пересечения касательных к наклонному плато и к участку быстрого роста тока [116].

В экспериментальных исследованиях [45, 117, 120, 139] показано, что степень гетерогенности поверхности мембраны оказывает сильное влияние на ВАХ. Базовая теория, основанная на уравнении Нернста-Планка и условии локальной электронейтральности, показывает [67], что в отсутствие ЭК предельная плотность тока всегда ниже в случае гетерогенной мембраны. Этот результат подтверждается экспериментально в условиях, когда ЭК развивается относительно слабо [117, 120]. Кроме того, в таких условиях длина наклонного плато для гетерогенной мембраны больше, чем для гомогенной [117, 120]. Однако, когда гетерогенность поверхности более или менее оптимизирована и возникает интенсивная ЭК, предельная плотность

тока может быть больше, а длина плато меньше в случае гетерогенной мембраны [45, 139].

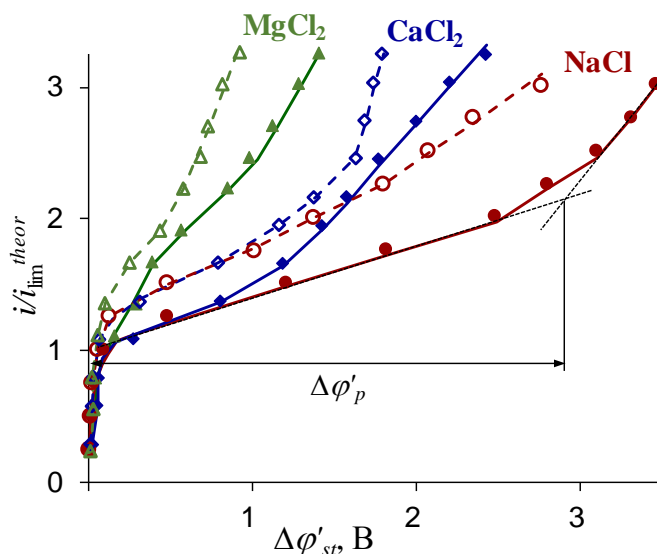


Рисунок 21 – Вольтамперные характеристики мембран МК-40 (закрашенные маркеры) и МК-40_{MOD} (пустые маркеры) в 0.02 М растворах NaCl, CaCl₂, MgCl₂

Таблица 5 – Данные, полученные графической обработкой экспериментальных вольтамперных характеристик, и теоретически рассчитанные значения предельной плотности тока и толщины диффузионного слоя для исследованных систем

Раствор	Мембрана	Теоретические значения		Экспериментальные значения			
		δ_{Lev} , мкм	i_{lim}^{theor} , мА см ⁻²	i_{lim}^{exp} , мА см ⁻²	$i_{lim}^{exp} / i_{lim}^{theor}$	Длина плато, $\Delta\phi'_p$, В	Наклон плато, мСм см ⁻²
NaCl	МК-40	248	1.8	1.8	1	2.9	0.8
	МК-40 _{MOD}			2.2	1.2	1.8	1.2
CaCl ₂	МК-40	233	3.5	3.5	1	1.2	1.6
	МК-40 _{MOD}			4.2	1.2	1.6	2.1
MgCl ₂	МК-40	228	3.1	3.8	1.2	1	3.7
	МК-40 _{MOD}			4.1	1.4	0.5	3.7

Согласно недавним теоретическим исследованиям [52, 60, 72, 135], усиление ЭК приводит к увеличению отношения $i_{\text{lim}}^{\text{exp}} / i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$, сокращению длины и росту наклона плато предельного тока ВАХ. И, наоборот, изменение вышеперечисленных параметров в указанных направлениях можно интерпретировать как результат усиления ЭК. Таким образом, данные таблицы 5 показывают, что

- ЭК более интенсивна в случае мембраны МК-40_{MOD} по сравнению с мембраной МК-40 для всех исследованных электролитов;

- ЭК усиливается в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ для обеих исследованных мембран.

Гидрофобизация поверхности и оптимизация ее электрической и геометрической неоднородности путем нанесения на гетерогенную КОМ перфторуглеродной гомогенной пленки способствуют развитию ЭК, причем не только в растворе NaCl, что уже отмечалось в работах ряда авторов [42, 73, 74], но и в других исследованных растворах.

Сокращение длины плато и увеличение его наклона в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$ означает более ранний переход от устойчивой ЭК (режим Духина и Мищук) [48, 51, 57] к неустойчивому режиму Рубинштейна и Зальцмана, соответствующему значительному увеличению скорости массопереноса [47, 53, 67]. Эти результаты хорошо согласуются с результатами, полученными ранее J.-H. Choi и соавторами [116], связавшими найденную закономерность с интенсификацией электроконвекции по мере роста стоксовского радиуса противоиона. Согласно [116], в случае более гидратированных ионов интенсивность перемешивания может возрастать, что объясняется способностью вовлекать в движение большее количество воды.

4.3 Результаты визуализации электроконвективных вихрей

Визуализация концентрационных профилей у поверхности КОМ* позволила оценить геометрические параметры образующихся вихрей. Вихри хорошо визуализируются при напряжении $U \geq 5.5$ В в каждом из исследованных растворов (рисунок 22). Размер вихрей увеличивается с ростом напряжения (рисунок 23).

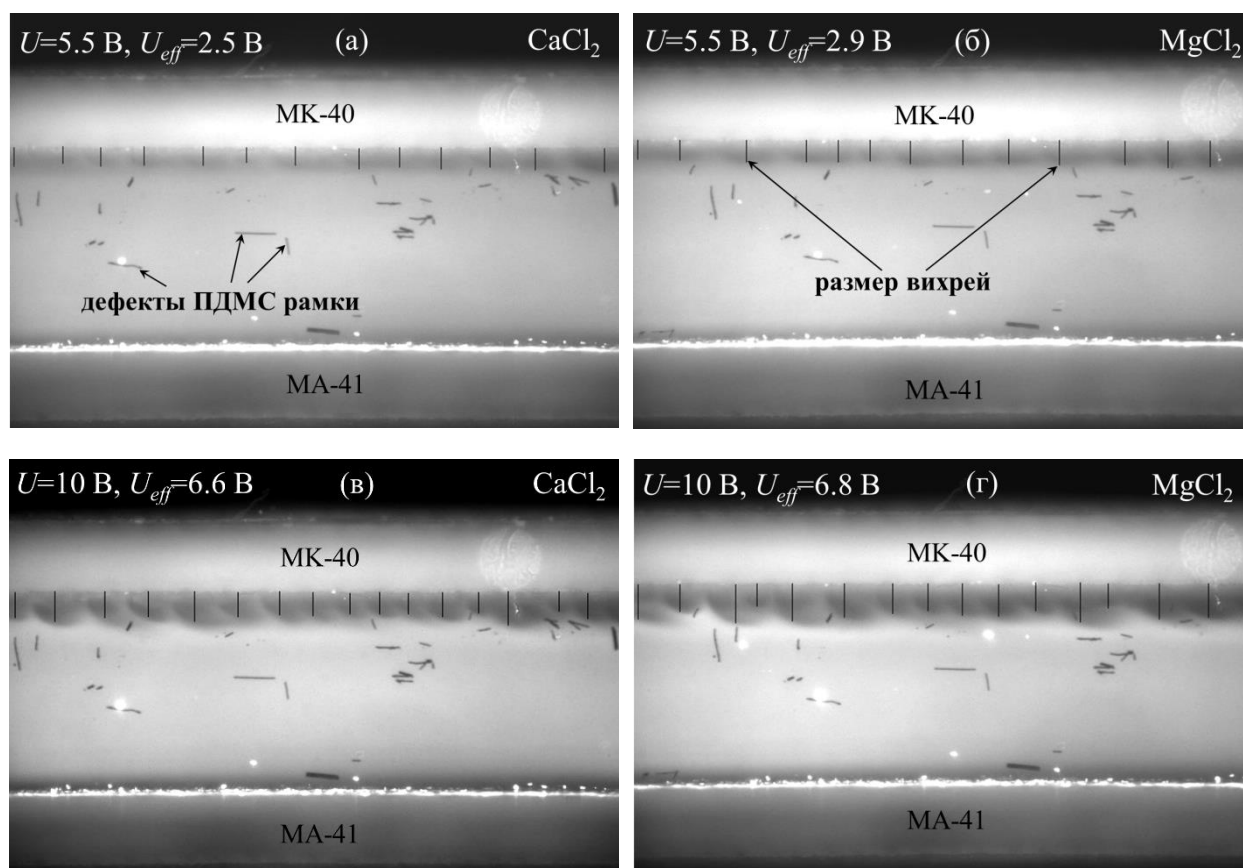


Рисунок 22 – Концентрационные профили, визуализированные в камере обессоливания микрофлюидной ячейки в растворах $CaCl_2$ (а, в) и $MgCl_2$ (б, г).

Вертикальные штрихи показывают размер вихрей.

*Эксперименты проведены L. Jansezian, Massachusetts Institute of Technology

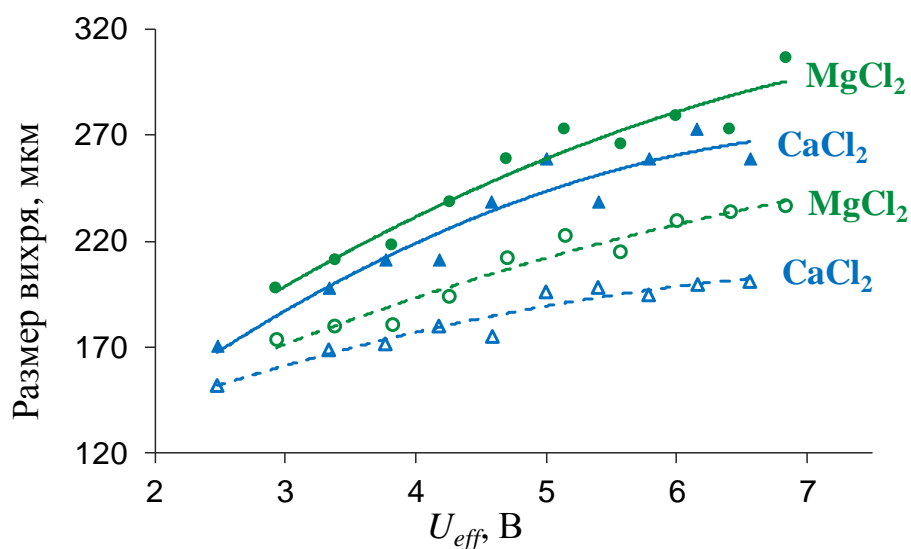


Рисунок 23 – Зависимости максимального размера (закрашенные маркеры) и среднего размера (пустые маркеры) вихрей от эффективного напряжения в камере обессоливания в растворах CaCl₂ и MgCl₂

Сравнительный анализ визуализации вихрей с помощью микрофлюидной ячейки показывает, что при фиксированном значении эффективного напряжения в камере обессоливания U_{eff} более крупные вихри визуализируются в случае раствора MgCl₂ по сравнению с раствором CaCl₂ (рисунок 22). Эта закономерность сохраняется во всем исследованном диапазоне напряжений (рисунок 23). Ионы Mg²⁺ более гидратированы, чем ионы Ca²⁺, следовательно, они обладают большей способностью вовлекать в движение объем воды. Эти результаты согласуются с представленными выше данными, полученными с использованием проточной ячейки.

5 Теоретический анализ

5.1 Расчет толщин диффузионного пограничного слоя и составляющих его зон

Понимание механизма переноса в исследуемой системе требует знания распределения концентраций в диффузионном слое возле ионообменной мембраны.

Рассматривается обедненный ДПС у поверхности КОМ. Нормальная составляющая потоков J_i катионов (индекс "1") и анионов (индекс "2") соли описывается уравнением Нернста-Планка:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dX} - z_i C_i \frac{FE}{RT} \right), \quad i = 1, 2 \quad (13)$$

где E – напряженность электрического поля.

Пространственный электрический заряд, обусловленный дисбалансом общего количества катионов и анионов в элементе объема, связан с напряженностью электрического поля уравнением Пуассона:

$$\varepsilon_0 \varepsilon \frac{dE}{dX} = F(z_1 C_1 + z_2 C_2), \quad (14)$$

Плотность тока выражается через сумму потоков ионов:

$$i = F(z_1 J_1 + z_2 J_2) \quad (15)$$

Условие электронейтральности записывается следующим образом:

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0 \quad (16)$$

Предполагается, что диффузионный слой, локализованный между $X=0$ и $X=\delta$ (рисунок 24), состоит из трех зон с толщинами δ_k ($k=I, II, III$): электронной нейтральной зоны толщиной δ_I ; электромиграционной зоны расширенной ОПЗ толщиной δ_{II} , где диффузионный вклад потоков гораздо меньше электромиграционного вклада; и квазиравновесной зоны ОПЗ, примыкающей к поверхности мембраны (квазиравновесный ДЭС) толщиной δ_{III} . Электромиграционная и квазиравновесная зоны разделяются точкой X_s , в которой $dC_1/dX=0$ и концентрация противоионов соли достигает минимума (обозначена как C_{1s}). Концентрация коионов пренебрежимо мала во всей ОПЗ.

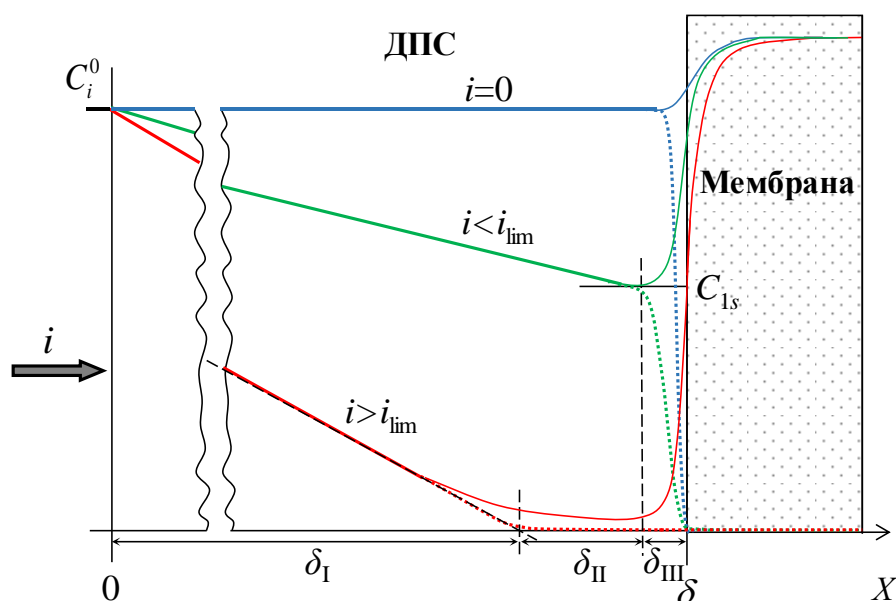


Рисунок 24 – Схематическое изображение структуры диффузионного пограничного слоя у поверхности катионообменной мембраны; концентрационные профили противоионов (сплошные линии) и коионов (пунктирные линии) показаны при различных плотностях тока. C_i^0 – концентрация ионов сорта i на границе с перемешиваемым раствором

Перейдем к безразмерным переменным:

$$j_i = \frac{J_i \delta}{D_i C_1^0}, \quad c_i = \frac{C_i}{C_1^0}, \quad d_i = \frac{D_i}{D_1}, \quad i=1, 2; \quad \tilde{\delta}_k = \frac{\delta_k}{\delta}, \quad k=I, II, III; \quad (17)$$

$$x = \frac{X}{\delta}, \quad \tilde{e} = \frac{\delta F E}{RT}, \quad \tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{\delta^2 F^2 z_1^2 C_1^0}, \quad I = \frac{i \delta}{F D_1 C_1^0}$$

Уравнения (13) и (14) для ДПС с униполярной проводимостью в безразмерных переменных переписутся следующим образом:

$$j_1 = -\frac{dc_1}{dx} + z_1 c_1 \tilde{e} \quad (18)$$

$$j_2 = -\frac{dc_2}{dx} + z_2 c_2 \tilde{e} = 0 \quad (19)$$

$$\tilde{\varepsilon} \frac{d\tilde{e}}{dx} = \frac{(z_1 c_1 + z_2 c_2)}{z_1^2} \quad (20)$$

Из уравнения (15), принимая во внимание условие $j_2 = 0$, получаем:

$$I = z_1 j_1 \quad (21)$$

В качестве граничных условий примем, что на границе с перемешиваемым раствором концентрации всех ионов известны: $c_i(0) = c_i^0$, и выполняется условие электронейтральности; на границе с мембраной задана концентрация катионов $c_1(1) = c_{1m}$, а концентрация анионов достаточно мала $c_2(1) \ll c_{1m}$, точного значения $c_2(1)$ для решения задачи знать не требуется.

Заметим, что система уравнений (18)-(20) имеет первый интеграл. Действительно, суммирование уравнений (18) и (19) с учетом уравнения (20)

с последующим интегрированием в пределах от $x=0$ до $x=x_s$ (в которой производная $dc_1/dx=0$) дает

$$j_1 x_s = (c_1^0 + c_2^0) - (c_{1s} + c_{2s}) + \frac{z_1^2 \tilde{\varepsilon}}{2} (\tilde{\varepsilon}_s^2 - \tilde{\varepsilon}_0^2) \quad (22)$$

При допредельных токах напряженность электрического поля $\tilde{\varepsilon}_s$ ($\tilde{\varepsilon}_s = \tilde{\varepsilon}(x_s)$) невысока, так как c_{1s} не очень мала, и слагаемым в правой части уравнения (22), включающим малый параметр $\tilde{\varepsilon}$, можно пренебречь. С учетом условия электронейтральности выразим x_s из уравнения (22):

$$x_s = \frac{c_1^0 - c_{1s}}{j_1} \left(1 - \frac{z_1}{z_2} \right) \quad (23)$$

При сверхпредельном токе в уравнении (22) сумма концентраций в точке $x=x_s$ мала по сравнению с концентрациями в объеме раствора ($x=0$); наоборот, напряженность электрического поля $\tilde{\varepsilon}_s$ в точке $x=x_s$ достаточно велика по сравнению с величиной $\tilde{\varepsilon}_0$, и уравнение (22) принимает вид

$$x_s = \frac{c_1^0}{j_1} \left(1 - \frac{z_1}{z_2} \right) + \frac{\tilde{\varepsilon}}{2} \frac{j_1}{c_{1s}^2} \quad (24)$$

Для расчета c_{1s} при произвольном токе, уравнение (22) может быть представлено в виде следующего приближенного уравнения:

$$x_s = \frac{c_1^0 - c_{1s}}{j_1} \left(1 - \frac{z_1}{z_2} \right) + \frac{\tilde{\varepsilon}}{2} \frac{j_1}{c_{1s}^2}, \quad (25)$$

которое трансформируется в уравнение (23) при допределельных токах и в уравнение (24) при сверхпределельных токах.

Уравнение (25) может быть интерпретировано как сумма безразмерных толщин электронейтральной зоны ($\tilde{\delta}_I$) и расширенной зоны ОПЗ ($\tilde{\delta}_{II}$) до точки x_s . Уравнение (25) может быть дополнено толщиной квазиравновесного ДЭС ($\tilde{\delta}_{III}$) [140]:

$$\tilde{\delta}_{III} = \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{1s}}} - \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{1m}}} \quad (26)$$

Таким образом, для расчета минимальной концентрации противоионов c_{1s} в ДПС получено следующее уравнение:

$$\frac{c_1^0 - c_{1s}}{j_1} \left(1 - \frac{z_1}{z_2}\right) + \frac{\tilde{\varepsilon}}{2} \frac{j_1}{c_{1s}^2} + \left(\sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{1s}}} - \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{1m}}}\right) = 1, \quad (27)$$

где три слагаемых в левой части уравнения являются безразмерными толщинами ($\tilde{\delta}_k$, $k=I, II, III$) трех составляющих зон ДПС, их сумма равна 1. Приближенное уравнение, позволяющее рассчитать минимальную концентрацию противоионов соли вблизи поверхности мембраны и толщины различных зон ДПС для случая 1:1 электролита получено в работе [140].

В дополнение к уравнению (27), получено приближенное уравнение, связывающее c_{1s} со значением СП в мембранной системе ($\Delta\Psi_{tot}$). Величина $\Delta\Psi_{tot}$ может быть представлена как сумма СП через различные зоны рассматриваемой системы. Выражения, определяющие значения СП в каждой из зон:

- в электронейтральной зоне обедненного ДПС:

$$\Delta\Psi_1 = -\frac{1}{z_2} \ln \frac{c_{1s}}{c_1^0} \quad (28)$$

- в расширенной (электромиграционной) зоне ОПЗ:

$$\Delta\Psi_{II} = -\frac{3}{8} \frac{\tilde{\varepsilon} j_1^2}{z_1 c_{1s}^3} \quad (29)$$

- в квазиравновесных ДЭС на левой и правой границах мембраны (сумма доннановских СП):

$$\Delta\Psi_D = -\frac{1}{z_1} \ln \frac{c_{1s}^{II}}{c_{1s}}, \quad (30)$$

где c_{1s}^{II} – граничная концентрация противоионов в камере концентрирования; c_{1s}^{II} определяется следующим уравнением с учетом условия электронейтральности и предположением об одинаковых толщинах ДПС и концентрациях в объеме раствора в КК и КО:

$$c_{1s}^{II} = c_1^0 \left(1 + \frac{i}{i_{lim}^{theor}} \right) \quad (31)$$

- в мембране (где диффузия предполагается незначительной, определяется из закона Ома):

$$\Delta\Psi_{mb} = -\frac{F}{RT} \frac{id}{\kappa_{mb}}, \quad (32)$$

где κ_{mb} – удельная электропроводность мембраны, d – толщина мембраны.

- в ДПС камеры концентрирования:

$$\Delta\Psi_{cc} = \frac{1}{z_2} \ln \frac{c_{1s}^{II}}{c_1^0} \quad (33)$$

- в фазе раствора между измерительными капиллярами Лuggина и наружными границами ДПС:

$$\Delta\Psi_{el} = -\frac{F}{RT} \frac{i(dSL + dSR)}{\kappa_{sol}}, \quad (34)$$

где κ_{sol} – удельная электропроводность раствора, dSL и dSR – расстояние между капилляром и наружной границей ДПС слева и справа от мембраны соответственно.

Таким образом, величина $\Delta\Psi_{tot}$ определяется как сумма СП, рассчитанных по уравнениям (28)-(30), (32)-(34):

$$\Delta\Psi_{tot} = \Delta\Psi_I + \Delta\Psi_{II} + \Delta\Psi_D + \Delta\Psi_{mb} + \Delta\Psi_{cc} + \Delta\Psi_{el} \quad (35)$$

Для расчета δ_I , δ_{II} и δ_{III} при заданной плотности тока разработан следующий алгоритм. Задается пробное значение δ . Все величины приводятся к безразмерному виду в соответствии с (17). Величина c_{1s} рассчитывается по уравнению (27). Полученное значение c_{1s} используется для вычисления СП в различных зонах системы по уравнениям (28)-(30), (32)-(34). Рассчитывается общий СП по уравнению (35). Рассчитанный СП сравнивается с экспериментальным значением СП для данной плотности тока. Искомое значение δ найдено, когда разность между рассчитанным и экспериментальным значениями СП составляет меньше 1 мВ.

Как показывают результаты расчета по предложенному алгоритму с использованием экспериментальных ВАХ (рисунок 21), δ и δ_{II} уменьшаются в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ при фиксированном значении СП (рисунок 25). Наблюдаемая закономерность может быть обусловлена влиянием объемной ЭК, возникающей при действии электрической силы на остаточный пространственный заряд в электронейтральной зоне ДПС. Согласно работе [141], интенсивность объемной ЭК в решающей степени зависит от остаточного пространственного заряда ρ_r , который в свою очередь определяется величиной отношения коэффициентов диффузии противоиона и коиона, $\hat{D} = D_1/D_2$. В случае КОМ величина ρ_r определяется следующим выражением:

$$\rho_r = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dX^2} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{RT}{F} \left[\frac{i}{Fz_1(D_1z_1 - D_2z_2)} \frac{d}{dX} \left(\frac{1}{C_1} \right) + \frac{\hat{D}-1}{\hat{D}z_1 - z_2} \frac{d}{dX} \left(\frac{1}{C_1} \frac{dC_1}{dX} \right) \right] \quad (36)$$

Уравнение (36) выводится с помощью преобразований уравнений Нернста-Планка.

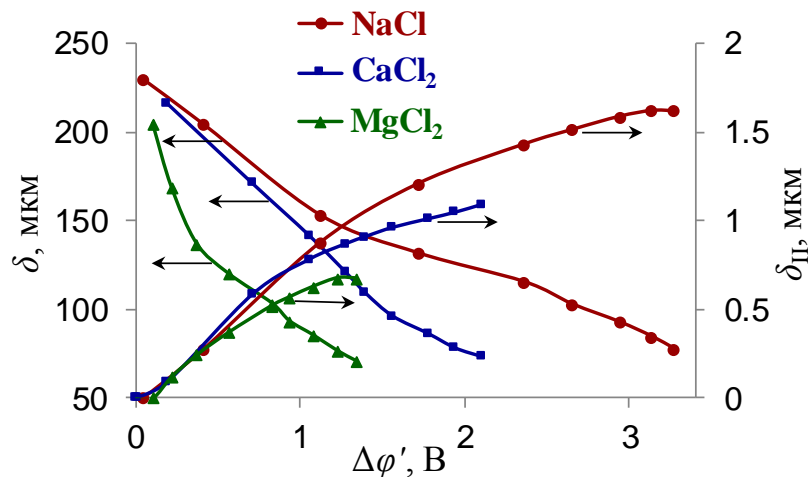


Рисунок 25 – Зависимости толщин диффузионного пограничного слоя и расширенной области пространственного заряда от приведенного скачка потенциала для мембраны МК-40 в растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂

Как следует из уравнения (36), чем меньше \hat{D} , тем больше по абсолютной величине остаточный пространственный заряд ρ_r , и тем интенсивнее должна быть объемная ЭК. В работе [141] установлено, что если величина \hat{D} больше единицы, система либо устойчива в отношении объемной ЭК, либо, при определенных условиях, может наблюдаться монотонная неустойчивость. В случае, когда $\hat{D} < 1$, в системе возникает колебательная неустойчивость.

Значения ρ_r , рассчитанные по уравнению (36), в электронейтральной зоне ДПС (при $X=100$ мкм) при фиксированном значении $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1.7$ составляют для NaCl 0.0065 Кл/м³, для CaCl₂ – 0.0104 Кл/м³, для MgCl₂ – 0.0129 Кл/м³. Таким образом, с уменьшением величины \hat{D} в ряду Na⁺>Ca²⁺>Mg²⁺, плотность остаточного пространственного заряда в электронейтральной зоне ДПС увеличивается, а значит растет интенсивность объемной ЭК. Более сильная объемная ЭК в случае Mg²⁺ должна приводить к меньшим значениям как общей толщины ДПС, так и толщины расширенной ОПЗ.

5.2 Численное моделирование вольтамперных характеристик

Численное моделирование ВАХ** проведено с использованием модели [60], базирующейся на уравнениях Нернста-Планка и Пуассона и Навье-Стокса. Она не содержит эмпирических предположений или подгоночных параметров. Модель дает качественно адекватное описание сверхпредельного переноса, стимулированного электроконвекцией, причем в модели учитываются все механизмы ЭК.

На рисунке 26 показаны теоретически рассчитанные вольтамперные характеристики для трех систем с различными растворами (NaCl, CaCl₂ и

**Расчеты проведены канд. хим. наук С.А. Мареевым

MgCl₂). Начальная часть плато предельного тока ВАХ гладкая и относится к устойчивым электроконвективным вихрям. Тангенциальная составляющая плотности тока, проходящая через расширенную ОПЗ у поверхности мембраны, вызывает ЭК, развивающуюся по механизму электроосмоса второго рода (режим Духина и Мищук). Неустойчивая ЭК при более высоких СП приводит к появлению осцилляций на ВАХ и увеличению ее наклона.

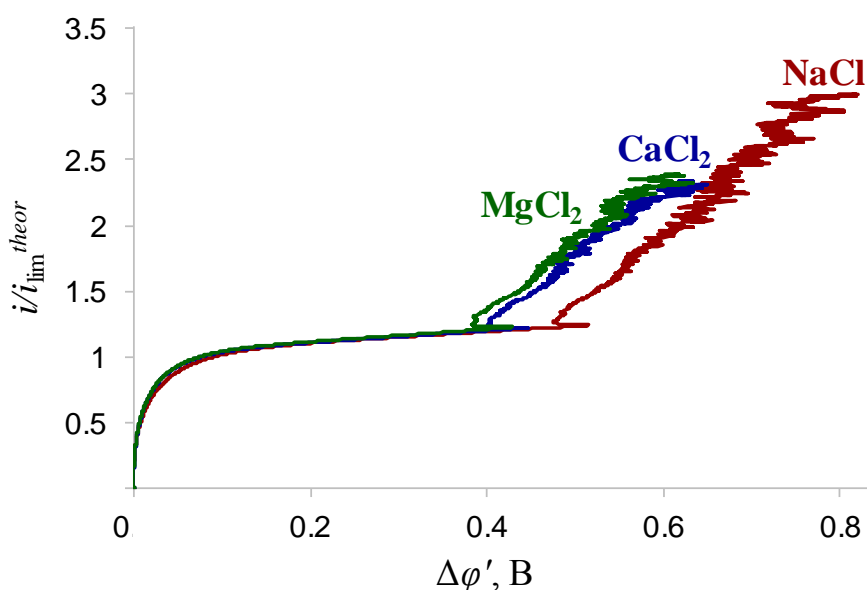


Рисунок 26 – Теоретические вольтамперные характеристики, полученные с помощью численного моделирования с использованием программного пакета Comsol Multiphysics 5.0

Разница в ходе ВАХ, рассчитанных с использованием модели [60] для разных электролитов, проявляется только при относительно высоких СП ($\Delta\varphi' > 0,4$ В) (рисунок 26). В модели возникновение ЭК описывается через действие электрической силы на пространственный заряд, причем неважно, находится ли этот заряд в пограничном двойном электрическом слое или в квазиэлектронейтральном объеме раствора. В уравнениях модели нет члена, который бы в явном виде учитывал увлечение воды в гидратной оболочке противоиона. Тем не менее, расчет показывает (рисунок 26), что

интенсивность ЭК растет в том же ряду ($\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$), в каком растет остаточный пространственный заряд в электронейтральном объеме раствора. Согласно расчетам, в области малых токов (скачков потенциала), где большую роль играет электроосмотический механизм ЭК, разница в ВАХ для различных электролитов незначительна (рисунок 26). Однако эта разница становится значимой при высоких СП. Этот факт приводит к выводу, что роль объемной ЭК возрастает с увеличением СП, и вклад этого механизма в увеличение массопереноса становится существенным при относительно высоких СП. Такой вывод сделан нами впервые. В предыдущих работах [116, 117] объемная ЭК вовсе не обсуждалась, поэтому из рассуждений авторов неясно, почему различие между ВАХ для разных электролитов в эксперименте растет с увеличением СП, тогда как вклад электроосмотического механизма (который эти авторы считали ответственным за различие в ВАХ) при этом должен ослабевать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что модификация серийно выпускаемой мембраны МК-40 перфторуглеродной пленкой способствует интенсификации электроконвекции не только в растворе 1:1 электролита, но и в растворах, содержащих многозарядные противоионы.

2. Обнаружено, что особенностью нестационарного переноса сильно гидратированных противоионов Ca^{2+} и Mg^{2+} является то, что при временах, меньших переходного времени, при $i \geq 0.8i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ на хронопотенциограммах мембраны МК-40_{MOD} регистрируется локальный максимум скачка потенциала. В случае мембраны МК-40 он обнаружен при более высоких плотностях тока ($i \geq 1.3i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$) и только в растворе MgCl_2 . Значения скачков потенциала и времена, при которых регистрируются такие локальные максимумы, позволяют предположить, что они обусловлены равновесной электроконвекцией, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода.

3. Показано, что осцилляции, наблюдаемые при более высоких скачках потенциала, обусловлены неустойчивостью неравновесной электроконвекции Рубинштейна-Зальцмана. Период осцилляций и их амплитуда растут в следующей последовательности: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$. При заданном отношении $i / i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$ скачок потенциала для обеих исследованных мембран уменьшается в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, что обусловлено влиянием электроконвекции, наиболее интенсивной в случае Mg^{2+} и минимальной в случае Na^+ .

4. С использованием микрофлюидной электродиализной ячейки показано, что при одном и том же напряжении размер вихря выше в случае раствора MgCl_2 по сравнению с раствором CaCl_2 . С учетом результатов электрохимических измерений установлено, что больший размер вихря отвечает большей плотности тока при фиксированном скачке потенциала.

5. На основании разработанной модели переноса ионов проведены оценки толщин диффузионного пограничного слоя и составляющих его зон. Показано, что толщина расширенной области пространственного заряда может достигать 1.6 мкм (при $i = 3i_{\text{lim}}^{\text{theor}}$). При фиксированном значении скачка потенциала общая толщина диффузионного слоя и толщина расширенной области пространственного заряда уменьшаются в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

6. На основании результатов экспериментальных и теоретических исследований показано, что при плотностях тока, близких к предельному, доминирует электроконвекция, развивающаяся по электроосмотическому механизму, а объемная электроконвекция становится значимой при достаточно высоких скачках потенциала ($\Delta\phi' > 0.4$ В). Установлено, что интенсивность электроконвективного переноса и объемной электроконвекции растет в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$, т.е. с увеличением числа гидратации противоиона и уменьшением отношения коэффициентов диффузии противоиона и коиона.

Автор выражает искреннюю благодарность д-ру хим. наук, профессору Н.Д. Письменской за оказанную помощь и постоянное внимание к настоящей работе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

-
- 1 Международная терминология по мембранам и мембранным процессам. Рекомендации Международного объединения специалистов по теоретической и прикладной химии (IUPAC, 1996) / W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu // Критические технологии. Мембраны : информ. аналит. журн. – 1999. – № 2. – С. 24-37.
 - 2 Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes, Membrane science and technology series 9. – Amsterdam: Elsevier, 2004.
 - 3 Peers A.M. Electrodialysis using ion-exchange membrane. Part II. Demineralisation of solutions containing amino acids // J. Appl. Chem. – 1958. – V. 8, N 1. – P. 59-67.
 - 4 Peers A.M. Membrane phenomena // Disk. Faraday Soc. – 1956. – V. 21. – P. 124-125.
 - 5 Hwang S-T, Kammermeyer K. Membranes in separation. – New York: Wiley, 1975.
 - 6 Forgacs C, Ishibashi N, Leibovitz J, Sinkovic J, Spiegler K.S. Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis // Desalination. – 1972. – V. 10. – P. 181.
 - 7 Шапошник В.А., Васильева В.И., Григорчук О.В. Явления переноса в ионообменных мембранах // М.: Изд-во МФТИ, 2001. – 200 с.
 - 8 Davis TA, Grebenyuk V, Grebenyuk O. In: Nunes SP, Peinemann K-V, editors. Membrane technology in chemical industry. Weinheim: Wiley-VCH; 2001. p. 222.
 - 9 Balster J, Yildirim M.H., Stamatialis D. F., Ibanez R, Lammertink R.G.H., Jordan V., et al. // J Phys Chem B. – 2007. – V. 111. – P. 2152.
 - 10 Dzyazko Y.S., Vasilyuk S.L., Rozhdestvenskaya L.M., Belyakov V.N., Stefanyak N., Kabay N., et al. // Chem. Eng. Commun. – 2009. – V. 196. – P. 22.
 - 11 Lu J., Wang Y.-X., Zhu J. Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process accounting for water dissociation // Electrochim. Acta. – 2010. – V. 55. – P. 2673.

-
- 12 Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Laktionov E.V., Urtenov M.K., Strathmann H., Wessling M., Koops G.H. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis // *Sep. Purif. Technol.* – 1998. – V. 14. № 1–3. – P. 255.
- 13 Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G. The effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 13458-13469.
- 14 Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Sistat Ph., Pourcelly G., Larshe K. Coupled convection at the surface of ion-exchange membranes in intensive current regimes // *Rus. J. Electrochemistry.* – 2007. – V. 43. – P. 307–327.
- 15 Simons R. Water splitting in ion exchange membranes // *Electrochim. Acta.* – 1984. – V. 30. – P. 275–282.
- 16 Forgacs C., Ishibashi N., Leibovitz J., Sinkovic J., Spiegler K.S. Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis // *Desalination.* – 1972. – V. 10. – P. 181–214.
- 17 Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water // *Nature.* – 1979. – V. 280. – P. 824–826.
- 18 Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами // *Успехи химии.* – 1988. – Т. 57. – С. 1403–1414.
- 19 Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольтамперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // *Электрохимия.* – 1999. – Т. 35. – С. 871–878.
- 20 Danielsson C.O., Dahlkild A., Velin A., Behm M. A model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 2983–2991.

-
- 21 Mafé S., Ramírez P., Alcaraz A. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – V. 294. – P. 406–412.
- 22 Tanaka Y. *Ion exchange membranes fundamentals and applications*, second edition, Elsevier Science, 2015.
- 23 Nikonenko V.V., Urtenov M.Kh. On a generalization of the electroneutrality condition // *Russ. J. Electrochem.* – 1996. – V. 32. – P. 195–198.
- 24 Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. – М.: Химия, 2001. – 624 с.
- 25 Харкац Ю.И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит // *Электрохимия*. – 1985. – Т.21, № 7. – С.974-977.
- 26 Guyon E., Hulin J-P., Petit L. In *Hydrodynamique physique. Matière Condensée*, CNRS (Eds), Paris: Savoirs Actuels InterEditions, 2001.
- 27 Volgin V.M., Davydov A.D. Natural-convective instability of electrochemical systems: A review // *Russ. J. Electrochem.* – 2006. – V. 42. – P. 567–608.
- 28 Григин А.П., Давыдов А.Д. Естественная конвекция в электрохимических системах // *Электрохимия*. – 1998. – Т.34, № 11. – С. 1237-1263.
- 29 Энгельгарт Г.П., Давыдов А.Д., Крылов В.С. Нестационарный ионный массоперенос при больших концентрационных градиентах // *Электрохимия*. – 1981. – Т.17, № 8. – С. 937-941.
- 30 Nikonenko V. V., Yaroslavtsev A. B., Pourcelly G. 9. Ion transfer in and through charged membranes: structure, properties, and theory. // *Ionic interactions in natural and synthetic macromolecules*. – 2012. – P. 267–336.
- 31 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика*. – М.: Наука, 1986. – 736 с.
- 32 Afonso J.-L., Clifton M.J. Coupling between transfer phenomena in continuous-flow electrophoresis: effect on the steadiness of carrier flow // *Chem. Eng. Sci.* – 2001. – V. 56. – P. 3056.

-
- 33 Григорчук О.В., Коржов Е.Н., Шапошник В.А. Температурное поле в электромембранной системе при естественной конвекции // *Электрохимия*. – 1991. – Т. 27, № 12. – С. 1670-1679.
- 34 Pismensky A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. Mathematical modelling of gravitational convection in electro dialysis processes // *Desalination*. – 2006. – V. № 1-3. – P. 374-379.
- 35 Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electro dialysis // *J. Membr. Sci.* – 1996. – V. 119. – P. 171.
- 36 Pismenskaia N., Sizat P., Huguet P., Nikonenko V., Pourcelly G. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes // *J. Membr. Sci.* – 2004. – V. 228. – P. 65-76.
- 37 Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Praslov D.B. Concentration fields of solutions under electro dialysis with ion-exchange membranes // *J. Membr. Sci.* – 1995. – V. 101. – P. 23-30.
- 38 Pismenskaya, N.D., Belova E.I., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I., Lopatkoya G.Y., Karzhavin Y.N., Larchet C. Lower rate of H⁺(OH⁻) ions generation at an anion-exchange membrane in electro dialysis // *Desalin. Water Treat.* – 2010. – V. 21. – P. 109–114.
- 39 Tanaka Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electro dialysis: The events arising in an unforced flowing solution in a desalting cell // *J. Membr. Sci.* – 2004. – V. 244. – P. 1–16.
- 40 Martí-Calatayud M.C., García-Gabaldón M., Pérez-Herranz V. Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes // *J. Membr. Sci.* – 2013. – V. 443. – P. 181–192.
- 41 Pismenskiy A., Urtenov M., Kovalenko A., Mareev S. Electro dialysis desalination process in conditions of mixed convection // *Desalin. Water Treat.* – 2015. – V. 56. – P. 3211–3213.

-
- 42 Pismenskaya N., Melnik N., Nevakshenova E., Nebavskaya K., Nikonenko V. Enhancing ion transfer in overlimiting electro dialysis of dilute solutions by modifying the surface of heterogeneous ion-exchange membranes // *Int. J. Chem. Eng.* – 2012. – V. 2012. – P. 528290.
- 43 Mikhaylin S., Nikonenko V., Pismenskaya N., Pourcelly G., Choi S., Kwon H.J., Han J., Bazinet L. How physico-chemical and surface properties of cation-exchange membrane affect membrane scaling and electroconvective vortices: Influence on performance of electro dialysis with pulsed electric field // *Desalination.* – 2016. – V. 393. – P. 102–114.
- 44 Andreeva M.A., Gil V.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Dammak L., Larchet C., Grande D., Kononenko N.A. Effect of homogenization and hydrophobization of a cation-exchange membrane surface on its scaling in the presence of calcium and magnesium chlorides during electro dialysis // *J. Membr. Sci.* – 2017. – V. 540. – P. 183-191.
- 45 Korzhova E., Pismenskaya N., Lopatin D., Baranov O., Dammak L., Nikonenko V. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behaviour of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 500. – P. 161-170.
- 46 Zaltzman B., Rubinstein I. Electro-osmotic slip and electroconvective instability // *J. Fluid Mech.* – 2007. – V. 579. – P. 173–226.
- 47 Rubinstein I., Zaltzman B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 62. № 2. – P. 2238-2251.
- 48 Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications // *Adv Colloid Interface Sci.* – 1991. – V. 35. – P. 173-196.
- 49 Mishchuk N.A., Dukhin S.S. *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis.* A. Delgado, – ed. Marcel Dekker, New York, 2002.

-
- 50 Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sizat Ph., Huguet P., Pourcelly G., Larchet Ch. Intensive current transfer in membrane systems: modelling, mechanisms and application in electrodialysis // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 160. – P. 101–123.
- 51 Mishchuk N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 160. – P. 16–39.
- 52 Rubinstein I., Zaltzman B. Equilibrium electroconvective instability // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114. – P. 1–5.
- 53 Rubinstein I., Zaltzman B. Extended space charge in concentration polarization // *Adv. Colloid Interface. Sci.* – 2010. – V. 159. – P. 117–129.
- 54 Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Uzdenova A.M., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.P., Mareev S.A., Pourcelly G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – V. 235. P. 233–246.
- 55 Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1979. – V. 75. – P. 231–246.
- 56 Urtenov M.A.-Kh., Kirillova E.V., Seidova N.M., Nikonenko V.V. Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 14208.
- 57 Mishchuk N.A., Takhistov P.V. Electroosmosis of the second kind // *Colloids Surf. A.* – 1995. – V. 95. – P. 119.
- 58 Nebavskaya K.A., Sarapulova V.V., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D., Sizat P., Cretin M. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents // *J. Membr. Sci.* – 2017. – V. 523. – P. 36–44.
- 59 Dukhin S.S., Mishchuk N.A. Unlimited increase in the current through an ionite granule // *Kolloid. Zh.* – 1987. – V. 49. – P. 1197.

-
- 60 Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., et al. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells // *J. Membr. Sci.* – 2013. – V. 447. – P. 190–202.
- 61 Kwak R., Guan G., Peng W.K., Han J. Microscale electro dialysis: concentration profiling and vortex visualization // *Desalination.* – 2013. – V. 308. – P. 138–146.
- 62 Kwak R., Pham V.S., Lim K.M., Han J. Shear flow of an electrically charged fluid by ion concentration polarization: scaling laws for electroconvective vortices // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 114501.
- 63 Lerman I., Rubinstein I., Zaltzman B. Absence of bulk electroconvective instability in concentration polarization // *Phys. Rev E.* – 2005. – V. 71. – P. 011506.
- 64 Abu-Rjal R., Rubinstein I., Zaltzman B. Driving factors of electro-convective instability in concentration polarization // *Phys. Rev. Fluids.* – 2016. – V. 1. – P. 023601.
- 65 Sharafan M., Zabolotsky V. Study of electric mass transfer peculiarities in electromembrane systems by the rotating membrane disk method // *Desalination.* – 2014. – V. 343. – P. 194–197.
- 66 Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Han J., Sizat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // *Desalination.* – 2014. – V. 342. – P. 85–106.
- 67 Rubinstein I., Zaltzman B., Pundik T. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electro dialysis membranes // *Phys. Rev. E.* – 2002. – V. 65. – P. 041507
- 68 Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования “запредельного” тока в системе с катионообменной электро диализной мембраной // *Электрохимия.* – 2002. – Т. 38. № 8. – С. 956.

-
- 69 Mishchuk N.A. Polarization of systems with complex geometry // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 18. № 2. – P. 137.
- 70 Chang H.-C., Demekhin E.A., Shelistov V.S. Competition Between Dukhin's and Rubinstein's Electrokinetic Modes // *Phys. Rev. E.* – 2012. – V. 86. – P. 046319.
- 71 Green Y., Park S., Yossifon G. Bridging the gap between an isolated nanochannel and a communicating multipore heterogeneous membrane // *Phys. Rev. E.* – 2015. – V. 91. № 1. – P. 011002.
- 72 Davidson S.M., Wessling M., Mani A. On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection // *Sci. Rep.* – 2016. – V. 6. – P. 22505.
- 73 Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. Overlimiting mass transfer through cationexchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 59. – P. 412.
- 74 Жильцова А.В., Васильева В.И., Малыхин М.Д., Письменская Н.Д., Мельник Н.А. // *Вестник Воронежского государственного университета.* – 2013. – №2. – С. 35.
- 75 Бугаков В.В., Заболоцкий В.И., Шарафан М.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском // *Электрохимия.* – 2009. – Т. 45. – С. 1252–1260.
- 76 А.с. 216622 СССР, МКИ В 01 D 13/02. Электродиализатор/ Н.П. Гнусин, М.В. Певницкая, В.К. Варенцов, В.Д. Гребенюк (СССР) ; заявл. 28.12.66 ; опубл. 21.10.72, Бюл. № 35. – С.12.
- 77 Патент №2033850. Россия, МКИ ВО 1D 13/02. Электродиализатор / Заболоцкий В.И., Никonenko В.В., Письменская Н.Д., Письменский В.Ф., Лактионов Е.В. – №93006226. Заявл. 04.02.93; Опубл. 27.04.95

-
- 78 Balster J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 2152–2165.
- 79 Письменная Н.Д., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Сандо Р., Пурсели Ж., Цхай А.А. Влияние конструкции камер обессоливания на массообменные характеристики электродиализаторов при токах выше предельного // *Электрохимия.* – 2008. – Т. 44. – С. 882–892.
- 80 Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface // *Phys. Fluids A.* 1991. V. 3. P. 2301.
- 81 Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Document Electric fields in and around ion-exchange membranes // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 125. – P. 17.
- 82 Rubinstein I., Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – V. 87. – P. 2079.
- 83 Eigenberger G, Strathmann H, Grabovskiy A. Пат. WO 2005/009596 A1, B01D61/44 (Германия). 2005.
- 84 Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран // *Электрохимия.* – 2005. – Т. 41. № 10. – С. 1185.
- 85 Shelistov V.S., Demekhin E.A., Ganchenko G.S. Electrokinetic instability near charge-selective hydrophobic surfaces // *Phys. Rev. E.* – 2014. – V. 90. – P. 013001.
- 86 Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Pourcelly G., Larchet C. // *Proceedings of XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Moscow, 2.* 2007. P. 43.
- 87 Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Melnik N.A., Shevtsova K.A., Belova E.I., Pourcelly G., Cot D., Dammak L., Larchet C. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief on a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – V. 116. – P. 2145–2161.

-
- 88 Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M. Layer-by-Layer modification of cation exchange membranes controls ion selectivity and water splitting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – V. 6. – P. 1843–1854.
- 89 Butt H.-J., Graf K. (Karlheinz), Kappl M. *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Germany, 2006.
- 90 Andersen M.B., Van Soestbergen M., Mani A., Bruus H., Biesheuvel P.M., Bazant M.Z. Current-induced membrane discharge // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109. – P. 108301.
- 91 Nebavskaya K.A., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D., Pismenskaya N.D., Cretin M., Nikonenko V.V. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents // *J. Membr. Sci.* – 2017. – V. 523. – P. 36.
- 92 Bond R., Owen C., Teegarden R., Browning K., Davis T.A., Veerapaneni V. Zero liquid discharge desalination using a new electrodialysis technology // In: *Water Quality Technology Conference and Exposition*. – 2010. – P. 2412-2423.
- 93 Loganathan K., Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M. Pilot-scale study on the treatment of basal aquifer water using ultrafiltration, reverse osmosis and evaporation/crystallization to achieve zero-liquid discharge // *J. Environ. Manage.* – 2016. – V. 165. – P. 213-223.
- 94 Lombardi J.A. The ZLD treatment of mine impacted water to potable water quality // *Proceedings of the international conference 2015 SME Annual Conference and Expo and CMA 117th National Western Mining Conference - Mining: Navigating the Global Waters at Denver, USA*. – 2015. – P. 608-611.
- 95 Sarkar A. Zero liquid discharge, membrane hybrid excels in China. *Water and Wastewater International*. – 2015. – V. 26. P. 44-47.
- 96 Asraf-Snir M., Gilron J., Oren Y. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis // *J. Memb. Sci.* – 2016. – V. 520. – P. 176-186.

-
- 97 Russell S.E., Craig R.M., Lutchminarain R., Melanie A. Integrating zero liquid effluent discharge (ZLED) technology into the Design of a 6x800 MW FGD retrofit project // Proceedings of Symposium Power Plant Pollutant Control «MEGA» at Baltimore, USA, August. – 2014. – P. 896-913.
- 98 Syed R.A. Zero liquid discharge (ZLD) initiatives in natural gas processing plants in Qatar // Proceedings of the international conference SPE Middle East Health, Safety, Environment and Sustainable Development Conference and Exhibition MEHSE at Doha, Qatar, September. – 2014. – P. 554-560.
- 99 B. Van der Bruggen. Integrated membrane-based processes for resource recycling // Proceedings of the international conference Permea 2016, Prague, Czech Republic. – 2016. – P. 23.
- 100 Xu T., Huang C. Electrodialysis-based separation technologies: A critical review // AIChE Journal. – 2008. – V. 54. – P. 3147-3159.
- 101 Cappelle M.A., Davis T.A. Ion exchange membranes for water softening and high-recovery desalination // Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment. – 2016. – P. 163-179.
- 102 Camacho L.M., Fox J.A., Ajedegba J.O. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology // Desalination. – 2017. – V. 403. – P. 136-143.
- 103 Rottiers T., Van der Bruggen B., Pinoy L. Synthesis and transport of impurities in electrodialysis metathesis: Production of choline dihydrogen phosphate // J. Membr. Sci. – 2017. – V. 541. – P. 550-557.
- 104 Zhang Y.-F., Liu L., Du J., Fu R., Van der Bruggen B., Zhang Y. Fracsis: Ion fractionation and metathesis by a NF-ED integrated system to improve water recovery // J. Membr. Sci. – 2017. – V. 523. – P. 385-393.
- 105 Zhang Y., Paepen S., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B. Selectrodialysis: fractionation of divalent ion from monovalent ion by novel electrodialysis // Sep. Purif. Technol. – 2012. – V. 88. – P. 191-201.

-
- 106 Tran A.T.K., Zhang Y., Lin J., Mondal P., Ye W., Meesschaert B., Pinoy L., Van der Bruggen B. Phosphate pre-concentration from municipal wastewater by electrodialysis: Effect of competing components // *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – V. 141. – P. 38-47.
- 107 Gu Y., Dorin R.M., Wiesner U. Asymmetric Organic-Inorganic Hybrid Membrane Formation via Block Copolymer-Nanoparticle Co-Assembly // *Nano Lett.* – 2013. – V. 13. – P. 5323-5328.
- 108 Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // *Российские нанотехнологии.* – 2012. – Т. 7. С. 8-18.
- 109 Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective // *J. Membr. Sci.* – 2005. – V. 263. – P. 1-29.
- 110 Wang M., Gao C. The state-of-the-art of the cation exchange membrane having monovalent ion selectivity - a patent review // *Recent Patents on Chemical Engineering.* – 2011. – V. 4. – P. 132-140.
- 111 Ge L., Wu L., Wu B., Wang G.H., Xu T. Preparation of monovalent cation selective membranes through annealing treatment // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 459. – P. 217-222.
- 112 Ge L., Wu B., Li Q.H., Wang Y.Q., Yu D.B., Wu L., Pan J.F., Miao J.B., Xu T.W. Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 498. – P. 192-200.
- 113 Ge L., Liu X., Wang G., Wu B., Wu L., Bakangura E., Xu T. Preparation of proton selective membranes through constructing H⁺ transfer channels by acid-base pairs // *J. Membr. Sci.* – 2015. – V. 475. – P. 273-280.
- 114 Zhang Y., Van der Bruggen B., Pinoy L., Meesschaertc B. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ionexchange membranes used in electrodialysis // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 332. – P. 104-112.

-
- 115 Zhang Y., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B. Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electrodialysis // *AIChE Journal*. – 2011. – V. 57. – P. 2070–2078.
- 116 Choi J-H., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – V. 238. – P. 188-195/
- 117 Martí-Calatayud M.C., Buzzi D.C., García-Gabaldón M., Bernardes A.M., Tenório J.A.S., Pérez-Herranz V. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 466. – P. 45-57.
- 118 Robinson R.A., Stokes R.H. *Electrolyte solutions*. 2nd Revised ed. Dover Publications Inc.: NY. – 2003. 588 p.
- 119 Pavlov M., Siegbahn P.E.M., Sandstrom M. Hydration of Beryllium, Magnesium, Calcium, and Zinc Ions Using Density Functional Theory // *J. Phys. Chem. A*. – 1998. – V. 102. – P. 219.
- 120 Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 285. – P. 247–258.
- 121 ГОСТ 17553-72. Мембраны ионообменные. Методы подготовки к испытанию. М.: Издательство стандартов, 1972. 4с.
- 122 Пат. 100276 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01) Устройство для комплексного исследования массообменных и электрохимических характеристик ионообменной мембраны / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Н.А. Мельник, Е.И. Белова - № 2010129861/28; Заявл. 16.07.2010; Опубл. 10.12.2010.
- 123 Marder L., Navarro E. M. Ortega, Pérez-Herranz V., Bernardes A.M., Ferreira J.Z. Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry // *J. Membr. Sci.* – 2006. – V. 284. – P. 267-275.

-
- 124 Rösler H.-W., Maletzki F., Staude E. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: Chronopotentiometric studies // *J. Membr. Sci.* – 1992. – V. 72. – P. 171-179.
- 125 Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 139. – P. 45-61.
- 126 Sand H.J.S. III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid // *Phil Mag.* – 1901. – V. 1(1). – P. 45–79.
- 127 Lerche D., Wolf H. Quantitative Characterisation of current-induced diffusion layers at cation-exchange membranes. I. investigations of temporal and local behaviour of concentration profile at constant current density // *Bioelectrochem. Bioenerg.* – 1975. – V. 2. – P. 293-302.
- 128 Krol J.J., Wessling M., Strathmann H. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes // *J. Membr. Sci.* – 1999. – V. 162. – P. 155.
- 129 Sistat P., Pourcelly G. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers // *J. Membr. Sci.* – 1997. – V. 123. – P. 121-131.
- 130 Newman J.S. *Electrochemical systems* // Prentice Hall: Englewood Cliffs, N.J. – 1973. P. 309.
- 131 Pis'menskaya N.D., Nikonenko V.V., Mel'nik N.A., Pourcelli G., Larchet C. Effect of the ion-exchange membrane/solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes // *Russ. J. Electrochem.* – 2010. – V. 48. – P. 610–628.
- 132 Maduar S.R., Belyaev A.V., Lobaskin V., Vinogradova O.I. Electrohydrodynamics near hydrophobic surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – V. 114. – P. 118301.

-
- 133 Mareev S.A., Butylskii D.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: modeling and experiment // *J. Membr. Sci.* – 2016. – V. 500. – P. 171.
- 134 Van Soestbergen M., Biesheuvel P.M., Bazant M.Z. Diffuse-charge effects on the transient response of electrochemical cells // *Phys. Rev. E.* – 2010. – V. 81. – P. (2010) 021503.
- 135 Pham V.S., Li Z., Lim K.M., White J.K., Han J. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane // *Phys. Rev. E.* – 2012. – V. 86. – P. 046310.
- 136 Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. Effect of electroconvection during pulsed electric field electro dialysis. Numerical experiments // *Electrochem. Commun.* – 2015. – V. 51. – P. 1.
- 137 Güler E., Baak W., Saakes M., Nijmeijer K. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electro dialysis // *J. Membr. Sci.* – 2014. – V. 455. – P. 254–270.
- 138 Шельдешов, Н.В. Процессы с участием ионов водорода и гидроксидов в системах с ионообменными мембранами : дис. ...докт. хим. наук : 02.00.05 : защищена 19.12.02 : утв. 11.04.03 / Шельдешов Николай Викторович. – Краснодар, 2002. – 405 с.
- 139 Zabolotskii V.I., Novak L., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.Kh., Lebedev K.A., But A.Yu. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes // *Petrol. Chem.* – 2017. – V. 57. – P. 779–789.
- 140 Nikonenko V.V., Zabolotskii V.I., Gnusyn N.P. Электродиффузия ионов через диффузионный слой с нарушенной электронейтральностью // *Электрохимия.* – 1989. – Т. 25. – 301-305.
- 141 Storey B.D., Zaltzman B., Rubinstein I. Bulk electroconvective instability at high Péclet numbers // *Phys. Rev. E.* – 2007. – V. 76. P. 041501.