

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

На правах рукописи



РУЛЕВА ВАЛЕНТИНА ДМИТРИЕВНА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОММЕРЧЕСКИХ И
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА УМЕРЕННО
КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

1.4.6. Электрохимия

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

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

Краснодар – 2023

Оглавление

Список обозначений и сокращений	5
Введение.....	9
1 Аналитический обзор.....	16
1.1 Описание структуры ионообменных мембран с использованием микрогетерогенной модели	16
1.2 Предпосылки изучения транспортных характеристик мембран.....	22
1.3 Вольтамперометрия и хронопотенциометрия как инструменты для изучения свойств ионообменных мембран	25
1.4 Особенности изучения свойств сульфокатионитовых мембран в кальцийсодержащих растворах.....	34
1.5 Электродиализное концентрирование	37
1.5.1 Электроосмотический перенос воды в электродиализе.....	37
1.5.2 Методы определения чисел переноса воды.....	40
1.5.3 Электродиализное концентрирование растворов электролитов	44
1.6 Модифицирование ионообменных мембран для целей электродиализного концентрирования	47
2 Экспериментальная часть.....	52
2.1 Коммерческие мембраны и растворы	52
2.2 Модифицированные мембраны и методика их модифицирования	54
2.3 Методы исследования	57
2.3.1 Равновесные и транспортные характеристики мембран	57
2.3.2 Кажущиеся числа переноса противоионов.....	60
2.3.3 Электрохимические характеристики мембран.....	63
2.3.4 Потенциал течения и дзета-потенциал поверхности ионообменных мембран	66
2.3.5 Метод визуализации электроконвективных течений с параллельным измерением хронопотенциограмм.....	68

2.3.6	Установка для электродиализа умеренно концентрированных растворов хлорида натрия	71
3	Основные результаты характеристики коммерческих ионообменных мембран	73
3.1	Удельная электропроводность мембран	73
3.2	Диффузионная проницаемость мембран	83
3.3	Селективность и числа переноса противоионов в мембранах	90
3.4	Хронопотенциометрия как инструмент качественной оценки селективности мембран	93
4	Основные результаты модифицирования анионообменных мембран	104
4.1	Транспортные характеристики модифицированных полимерами пиррола анионообменных мембран.....	104
4.2	Электрохимические характеристики модифицированных полимерами пиррола анионообменных мембран.....	116
5	Влияние ионов Ca^{2+} в перерабатываемом растворе на поведение сульфокатионитовых мембран в процессе электродиализа.....	123
5.1	Влияние ионов Ca^{2+} в перерабатываемом растворе на транспортные характеристики сульфокатионитовых мембран.....	123
5.2	Электрохимические характеристики катионообменных мембран при их использовании в электродиализе раствора, содержащего ионы Ca^{2+}	125
5.3	Оценка разности чисел переноса продуктов диссоциации воды в анионо- и катионообменных мембранах	134
5.4	Дзета-потенциал и изменения структуры двойного электрического слоя сульфокатионитовых мембран при их использовании в электродиализе кальцийсодержащего раствора.....	137
5.5	Визуализация электроконвективного перемешивания раствора у поверхности катионообменной мембраны, проработавшей длительное время в кальцийсодержащем растворе	144

5.6 Исследование возможности применения сульфокатионитовой мембраны, длительное время проработавшей в электродиализе Ca^{2+} -содержащего раствора, для селективного разделения ионов Na^+ и Ca^{2+}	150
6 Влияние чисел переноса воды и селективности ионообменных мембран в отношении переноса противоионов на процесс электродиализного концентрирования	155
6.1 Расчёт чисел переноса воды в ионообменных мембранах косвенным методом.....	155
6.2 Электродиализ умеренно концентрированных растворов хлорида натрия.....	158
Заключение	165
Список литературы	168

Список обозначений и сокращений

Обозначения

a – активность раствора электролита

c – молярная концентрация эквивалента раствора электролита, моль-экв·л⁻¹

C – молярная концентрация раствора электролита, моль·л⁻¹

C_{iso} – концентрация электролита в точке изоэлектропроводности (когда электропроводности раствора и мембраны равны)

$d_{эк}$ – высота вихревых электроконвективных структур

d – толщина мембраны

\bar{D}_i – коэффициент диффузии i -го иона в гелевой фазе

D_i – коэффициент диффузии i -го иона в растворе

D_I – электроосмотическая проницаемость

$E_{mb,max}$ – максимально возможное теоретическое значение мембранного потенциала, рассчитываемое по уравнению Нернста

F – постоянная Фарадея

f_1 – объёмная доля гелевой фазы мембраны

f_2 – объёмная доля межгелевых промежутков мембраны

G – параметр Гнусина

h_+ – динамическое число гидратации катиона в растворе

h_- – динамическое число гидратации аниона в растворе

\bar{h}_+ – динамическое число гидратации противоиона в гелевой фазе

i_{lim} – предельная плотность тока

K_D – константа равновесия Доннана

M – молекулярная масса

m_{\pm} – средняя моляльная концентрация раствора

m_{sw} – масса набухшей мембраны

m_{dry} – масса сухой мембраны

P – интегральный коэффициент диффузионной проницаемости

P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости

$P_{1/2}$ – коэффициент специфической селективной проницаемости

Q – обменная ёмкость мембраны

\bar{Q} – обменная ёмкость гелевой фазы мембраны

Q_{sw} – полная обменная ёмкость влажной мембраны

Q_{dry} – полная обменная ёмкость воздушно-сухой мембраны

R – универсальная газовая постоянная

S – площадь мембраны

t – время эксперимента

t_1 – число переноса противоиона в растворе

t_w – число переноса воды

t_{app} – кажущееся число переноса противоионов

t_1^* – истинное число переноса противоионов в мембране

t_w^* – число переноса воды для пары мембран, образующих КК

$t_{эд}$ – продолжительность воздействия на мембрану электрического тока в процессе ЭД

T – температура

T_1 – эффективное число переноса противоиона в мембране

u_i – подвижность иона i в растворе

w – объёмная скорость раствора

W – влагосодержание мембраны

z_i – заряд противоиона

$(\Delta\phi)_{sp}$ – потенциал тангенциального течения

ΔP – перепад давления в канале, образованном мембранами

α – структурный параметр, отражающий взаимное расположение фаз геля и раствора

γ_{\pm} – среднеионный коэффициент активности раствора

δ – толщина диффузионного слоя

σ – поверхностный заряд исследуемой мембраны

ε – относительная диэлектрическая проницаемость жидкости

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума

κ^* – удельная электропроводность мембраны

κ – удельная электропроводность раствора, находящегося в межгелевой фазе (либо удельная электропроводность раствора электролита, с которым уравновешена мембрана)

$\bar{\kappa}$ – удельная электропроводность гелевой фазы мембраны

τ – переходное время

η – динамическая вязкость раствора

$\eta_{\text{эксп}}$ – выход по току, рассчитанный по методу Гитторфа

$\eta_{\text{теор}}$ – выход по току, рассчитанный из данных по диффузионной проницаемости и электропроводности

Сокращения

АОМ – анионообменная мембрана

ВАХ – вольтамперная характеристика

ДЭС – двойной электрический слой

ИОМ – ионообменная мембрана

КК – камера концентрирования

КО – камера обессоливания

КОМ – катионообменная мембрана

КОС – катионообменная смола

ОПЗ – область пространственного заряда

ПАНИ – полианилин

ПВДФ – поливинилиденфторид

ПВХ – поливинилхлорид

ПП – полипиррол

СП – скачок потенциала

ХСЭ – хлоридсеребряный электрод

ХП – хронопотенциограмма

ЧП – число переноса

ЭД – электродиализ

ЭК – электроконвекция

ЭО – электроосмос

ЭО I – электроосмос первого рода

ЭО II – электроосмос второго рода

Ra – число Рэлея

Ri – критерий Ричардсона

Gr – число Грасгофа

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Одной из актуальных задач современного общества является рациональное использование водных ресурсов. Решение данной проблемы многие учёные видят в организации замкнутых циклов по воде на производствах и в муниципальном хозяйстве. Наиболее подходящим инструментом для решения задачи опреснения и одновременного концентрирования природных и промышленных водных растворов являются мембранные технологии, характеризующиеся высокой экономической и экологической эффективностью. Важным этапом комплексной технологии переработки воды, приводящей к получению чистой воды и предельно концентрированного раствора, является электродиализ (ЭД) умеренно концентрированных растворов электролитов ($0,1-1,0$ моль·л⁻¹) с применением ионообменных мембран (ИОМ). К таким растворам относятся морская вода, соковый пар аммиачной селитры, диффузионный сок при производстве сахара, технические воды гальванических производств и др. Этап ЭД умеренно концентрированных растворов может использоваться как первая стадия переработки технологического раствора или после предварительной стадии ЭД опреснения исходного раствора. В свою очередь, полученный на данном этапе умеренно концентрированный раствор может быть использован для последующего предельного концентрирования.

Степень разработанности

Успешное промышленное применение ЭД для концентрирования морской воды показано в работах японских исследователей. В 1961 г они добились концентрации рассолов для получения поваренной соли на уровне 20-22 %. Изучением закономерностей ЭД умеренно разбавленных растворов с получением концентратов в разные годы занимались Sata T., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В., Письменский В.Ф., Смагин В.Н., Шудренко А.А., Мельников С.С. и др. Было обнаружено, что эффективность процесса ЭД зависит не только от концентрации ионов, но также от температуры

перерабатываемого раствора и скорости его потока, плотности тока, типа сепараторов-турбулизаторов и пр.

Процесс получения сильно (предельно) концентрированных рассолов (до 3-4 моль·л⁻¹) в электродиализаторах-концентраторах, в том числе с непроточными камерами концентрирования, подробно изучен в работах Заболоцкого В.И., Письменского В.Ф. и соавторов. Было показано, что осмотический и электроосмотический перенос воды в таких процессах вносит значительный вклад в значения концентрации и объёма получаемого рассола. Важное значение имеет также селективность ИОМ в отношении переноса противоионов. Закономерности электроосмотического переноса воды описаны в работах Oda Y., Lakshminarayanaiah N., Березиной Н.П., Дёминой О.А., Шкирской С.А. и других авторов.

В работах Strathmann H., Pourcelly G., Oren Y. и других авторов оптимизированы условия ЭД умеренно концентрированных растворов солей и кислот (плотность тока, соотношение скоростей потоков в трактах обессоливания и концентрирования и др.). Однако этот процесс изучен в меньшей степени по сравнению с процессом предельного концентрирования. В частности, не выяснено, как влияет на процесс ЭД присутствие в обрабатываемом растворе двухзарядных ионов, которые остаются в природных растворах даже после их предварительной подготовки. Проведение исследования электрохимических характеристик ионообменных мембран, установление диапазона их значений, наиболее подходящих для ЭД умеренно концентрированных растворов, позволили бы выявить существующие ограничения и найти пути совершенствования ИОМ для данного процесса.

Модифицирование коммерческих ИОМ является наиболее доступным и эффективным инструментом для направленного изменения их свойств. Изготовление мембран, подходящих для целей ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов, возможно с применением модификаторов, увеличивающих гидрофобность образцов, а также селективность в отношении переноса противоионов. Применение проводящих полимеров,

например, полипиррола, для получения мембран, селективных к переносу однозарядных противоионов в присутствии двухзарядных, было исследовано в работах Sata T. Однако использование полипиррола для повышения селективности анионообменных мембран (АОМ) к переносу анионов ранее не изучалось.

Цель работы: установить, какие электрохимические характеристики ионообменных мембран являются наиболее значимыми для процессов электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов. Выявить возможности повышения селективности и проводимости АОМ путём их модификации проводящими полимерами пиррола.

Задачи исследования:

1. Осуществить сравнительную характеристику некоторых коммерческих ИОМ, а также модификаций этих мембран на основе пиррола. Получить набор данных с использованием измерений удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, вольтамперометрии, хронопотенциометрии и других методов.

2. Исследовать возможности использования вольтамперометрии и хронопотенциометрии для оценки селективности ИОМ.

3. Найти способы повышения селективности коммерческих анионообменных мембран путём их модификации, направленной на заполнение макропор проводящими полимерами пиррола.

4. Изучить влияние двухзарядных ионов, присутствующих в питающем растворе, на селективность и сопротивление катионообменных мембран при электродиализе.

5. Оценить, какой эффект оказывает модифицирование АОМ на характеристики процесса электродиализа умеренно концентрированного раствора NaCl.

Научная новизна.

Теоретически обосновано введение в рассмотрение нового понятия – «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков», f_{2app} , – для описания

электропроводности в растворах электролитов, концентрация которых существенно выше концентрации в точке изоэлектропроводности.

Экспериментально установлено, что причиной появления локального максимума (пика) на хронопотенциограммах катионо- и анионообменных мембран при сверхпредельных плотностях тока может быть индуцированная током (обратная) диффузия коионов в мембране. По высоте пика можно судить о селективности ИОМ.

Обнаружено явление специфической адсорбции ионов кальция на поверхности сульфокатионитовых мембран, длительное время проработавших в условиях протекания сверхпредельной плотности тока. Наличие ионов Ca^{2+} на поверхности мембраны приводит к изменению знака заряда поверхности и снижению скорости массопереноса в сверхпредельных токовых режимах в результате подавления электроконвекции.

Обнаружено, что учёт влияния потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита на расчётное значение кажущегося числа переноса противоионов позволяет более реалистично оценить числа переноса воды, особенно в анионообменных мембранах.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Получены теоретические и экспериментальные результаты, доказывающие, что заполнение макропор ионообменной мембраны полимерами пиррола позволяет существенно улучшить электропроводность и селективность мембраны.

Модификация поверхности анионообменных мембран полипирролом позволяет снизить скорость каталитической реакции диссоциации воды на границе этой мембраны с обеднённым раствором.

Способность мембраны СМХ к специфической адсорбции ионов Ca^{2+} позволяет сформировать на её поверхности слой с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп. В результате мембрана становится селективной к переносу однозарядных ионов в процессе электродиализа и может быть

использована для электродиализной переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция.

Показано, что числа переноса ионов в ионообменных мембранах, полученные с помощью измерения диффузионной проницаемости и электропроводности, могут быть использованы для расчёта выхода по току в практике электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой представляемого диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о явлениях переноса в системах, содержащих ИОМ; экспериментальные результаты российских и зарубежных исследователей, включающие описание транспортных и электрохимических характеристик коммерческих и модифицированных ИОМ, а также данные об ЭД концентрировании растворов электролитов. Для достижения поставленных целей были использованы такие методы, как мембранная кондуктометрия, рН-метрия, измерение диффузионной проницаемости при диффузии электролита через мембрану в воду и мембранного потенциала, хронопотенциометрия, вольтамперометрия, визуализация вихревых структур в обеднённом растворе вблизи поверхности мембраны и другие.

Положения, выносимые на защиту:

1. Введение в рассмотрение нового понятия – «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков», f_{2app} – облегчает интерпретацию концентрационной зависимости удельной электропроводности ИОМ в широком диапазоне концентраций внешнего раствора электролита.

2. Появление локального максимума (пика) на хронопотенциограммах ИОМ обусловлено индуцированной током (обратной) диффузией коионов. Данное явление может быть использовано для оценки селективности ИОМ.

3. Причина удлинения участка плато вольтамперных характеристик сульфокатионитовых мембран при наличии ионов кальция в растворе состоит в перезарядке поверхности мембран вследствие специфической адсорбции ионов Ca^{2+} .

4. Оценка чисел переноса воды (t_w) с использованием уравнения Скачарда и учётом потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор позволяет получить значения t_w , близкие к найденным из прямых измерений переноса воды.

5. Выход по току для процесса электродиализа умеренно концентрированных растворов может быть оценён в пределах ошибки прямого измерения с использованием чисел переноса, найденных из значений удельной электропроводности и диффузионной проницаемости соответствующих мембран.

Личный вклад соискателя состоит в проведении анализа литературных источников по теме диссертационного исследования, выполнении подавляющего большинства экспериментальных исследований по получению приводимых в диссертации транспортных и электрохимических характеристик модифицированных и коммерческих ионообменных мембран, изучении закономерностей электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов, обработке, анализе и обобщении результатов экспериментов, уточнении методики расчёта чисел переноса воды. Постановка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Модифицирование мембран, исследованных в диссертации, выполнено к.х.н., доцентом Порожным М.В. Основные публикации по теме диссертации написаны в соавторстве.

Степень достоверности результатов проведённых исследований.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования: мембранной кондуктометрии, вольтамперометрии, хронопотенциометрии, совмещённой с оптической визуализацией электроконвективных течений и других. Полученные в работе результаты согласуются с независимыми литературными данными, опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

Апробация работы.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2018, 2021, 2023); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, Россия, 2018, 2021), XV Всероссийская научная конференция (с международным участием) Мембраны-2022 (Тульская область, Россия, 2022).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 7 статей, рекомендуемых ВАК РФ, 9 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы. Материал работы изложен на 194 страницах машинописного текста, включая 52 рисунка, 11 таблиц, список литературы из 252 наименований.

Плановый характер работы.

Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 18-08-00397_a, 20-08-00933_a), Российским научным фондом (проект № 21-49-00009), Кубанским научным фондом (проект № Н-21.1/22).

1 Аналитический обзор

1.1 Описание структуры ионообменных мембран с использованием микрогетерогенной модели

Термин «мембрана» является многозначным, существует десяток различных определений этого понятия. Но прообразом мембраны синтетической, конечно, является биологическая мембрана клеток животных и растений. У последней синтетическая мембрана позаимствовала избирательную проницаемость к одним компонентам и способность задерживать другие [1]. Ионообменными мембранами называют набухающие полимерные пленки, имеющие достаточно большое количество положительных и/или отрицательных фиксированных зарядов в составе своей матрицы. Пространственный заряд матрицы компенсируется соответствующим количеством противоионов, создающих ионную атмосферу, что в целом обеспечивает электронейтральность полимерной мембраны [1]. Противоионы обладают сравнительно высокой подвижностью, что и обуславливает способность мембраны к разделению ионов.

Среди ИОМ выделяют анионо- и катионообменные в зависимости от типов ионных групп, связанных с матрицей мембраны. Катионообменные мембраны (КОМ) содержат отрицательно заряженные фиксированные группы, такие как $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$. Анионообменные мембраны (АОМ) содержат положительно заряженные фиксированные группы, такие как $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$ и $-\text{SR}_2^+$. Фиксированные группы прививаются чаще всего на боковые ответвления полимерных цепей, получаемых, например, сополимеризацией стирола и дивинилбензола. Поэтому в структуре любой ИОМ содержатся гидрофобные полимерные цепи и гидрофильные функциональные группы. В сухом состоянии ИОМ являются диэлектриками. Однако при погружении мембраны в раствор электролита из-за гидратации полярных фиксированных групп и гидрофобного взаимодействия полимерных цепей происходят процессы самоорганизации, результатом которых становится особая внутренняя структура мембраны [2].

Для описания транспортных свойств ИОМ в зависимости от их структуры разработаны различные модели. Как правило, их можно разделить на две большие группы: гетерогенные модели, которые рассматривают мембрану как дисперсную многофазную систему, где каждая фаза мембраны характеризуется своими собственными термодинамическими и кинетическими параметрами, и континуальные модели, в которых свойства мембран непрерывно меняются в рамках одной фазы. Далее будет рассмотрена структура ИОМ с точки зрения микрогетерогенной модели.

Микрогетерогенная модель [3] рассматривает ионообменную мембрану как двухфазную среду (рисунок 1).

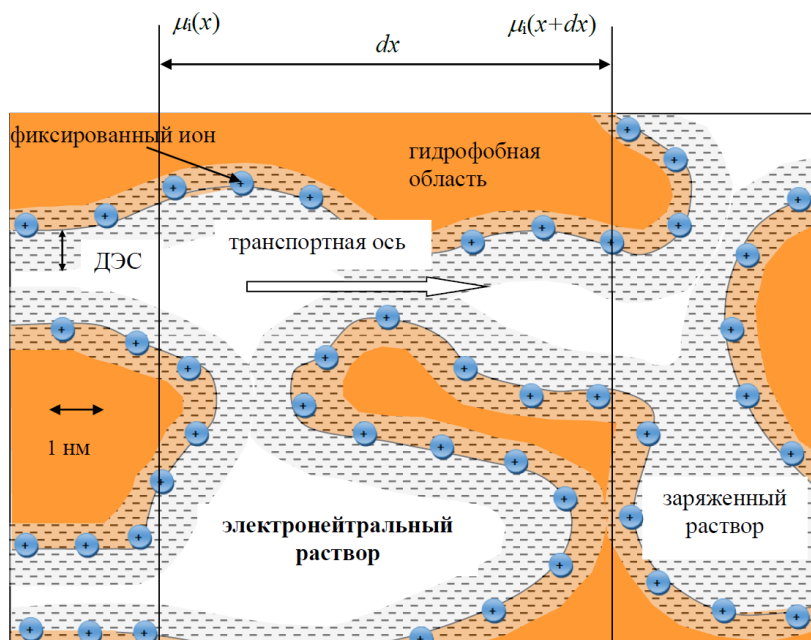


Рисунок 1 – Поперечный срез ионообменной мембраны в рамках микрогетерогенной модели [3]

Одной из фаз является гелевая фаза, состоящая из микропористых областей, которые включают в себя полимерную матрицу с фиксированными группами. Заряд этих групп уравнивается заряженным раствором, содержащим подвижные противоионы и, в меньшей степени, коионы. Нити армирующей ткани и инертный наполнитель (при его наличии) также включаются в гелевую фазу.

Элементы гелевой фазы разделены межгелевыми промежутками, заполненными электронейтральным раствором; это центральные части мезо- и макропор вместе со структурными дефектами мембраны. Предполагается, что существует локальное равновесие между элементами гелевой фазы и электронейтральным раствором, заполняющим межгелевые пространства. Когда мембрана находится в равновесии с внешним раствором, внутренний электронейтральный раствор считается идентичным внешнему. Эта модель используется многими исследователями для определения связи структуры и транспортных свойств ИОМ (см., например, [4; 5]).

Микрогетерогенная модель даёт простое описание транспортных характеристик мембран в зависимости от одного набора параметров, которыми являются коэффициенты диффузии ионов в гелевой фазе (\bar{D}_i) и фазе раствора (D_i), объёмные доли (безразмерные) гелевой фазы (f_1) и межгелевых промежутков (f_2 , $f_1 + f_2 = 1$), константа равновесия Доннана (K_D), обменная ёмкость мембраны (Q) и параметр (α), отражающий взаимное расположение фаз геля и раствора [3] ($\alpha = -1$ относится к случаю, когда элементы фаз геля и раствора соединены последовательно; $\alpha = 1$ относится к случаю, когда эти элементы соединены параллельно).

Согласно микрогетерогенной модели [3], электропроводность ИОМ (κ^*) в интервале концентраций вблизи точки изоэлектропроводности, C_{iso} , (от $0,1 C_{iso}$ до $10 C_{iso}$) приближенно может быть выражена уравнением (1):

$$\kappa^* = \bar{\kappa}^{f_1} \kappa^{f_2}. \quad (1)$$

Уравнение (1) выполняется при условии, что параметр α не слишком велик ($|\alpha| \leq 0,2$), а электропроводность раствора, находящегося в межгелевых промежутках (κ) равна электропроводности внешнего равновесного раствора. Точкой изоэлектропроводности называют такую концентрацию раствора электролита, в которой электропроводность мембраны (κ^*) её гелевой фазы ($\bar{\kappa}$) и

раствора (κ) равны. Для коммерчески доступных мембран эта концентрация обычно близка к $0,05$ моль-экв·л⁻¹.

В данном диапазоне относительно разбавленных растворов концентрация коионов в гелевой фазе является достаточно маленькой из-за эффекта исключения Доннана. Поэтому основной вклад в проводимость гелевой фазы вносят противоионы, концентрация которых очень близка к концентрации фиксированных ионов. В этих условиях значение $\bar{\kappa}$ почти не зависит от внешней концентрации раствора C и приблизительно может быть представлено следующим образом (уравнения (2) и (3)):

$$\bar{\kappa} = \frac{z_i \bar{D}_i \bar{Q} F^2}{RT}, \quad (2)$$

$$\bar{Q} = Q/f_1, \quad (3)$$

где F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, z_i – заряд противоиона, \bar{Q} – обменная ёмкость гелевой фазы мембраны. Численное значение $\bar{\kappa}$ можно определить по значению электропроводности мембраны (κ^*) в точке изоэлектропроводности.

Кроме того, предполагая, что $\bar{\kappa} = \text{const}$ и κ пропорционально C , можно получить следующее уравнение, описывающее зависимость удельной электропроводности мембраны от концентрации раствора электролита, в котором она находится (4):

$$\lg(\kappa^*) = f_2 \lg(C) + \text{const}. \quad (4)$$

Используя полученное уравнение, можно определить объёмную долю межгелевых промежутков как тангенс угла наклона зависимости $\lg(\kappa^*) = f(\lg(C))$, линейность которой была показана многими исследователями [3–5]. Наклон линии равен f_2 , член b уравнения $y = ax + b$, аппроксимирующего линию тренда зависимости $\lg(\kappa^*)$ от $\lg(C)$, равен $f_1 \cdot \lg(\bar{\kappa})$.

Диффузионная проницаемость ИОМ связана с их способностью избирательно пропускать ионы одного знака заряда и задерживать ионы противоположного знака заряда. Стоит отметить, что диффузия противоионов через мембрану неразрывно связана с диффузией коионов. Так происходит из-за невозможности образования пространственного заряда, поэтому скорость диффузии электролита всегда определяется потоком коиона [6]. Количественной мерой диффузионной проницаемости мембран может служить интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P), определяемый согласно закону Фика. P пропорционален скорости увеличения концентрации электролита (dC/dt) в камере объёмом V с меньшей его концентрацией при изучении диффузионной проницаемости электролита с концентрацией C через исследуемую мембрану. Кроме того, он зависит от толщины мембраны (d), её площади (S) и разности концентраций с двух сторон исследуемой ИОМ [7] (5):

$$P = \frac{dV}{Sc} \frac{dC}{dt}. \quad (5)$$

При измерении диффузионной проницаемости (см. раздел 2.3.1) всегда определяется интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, который в случае строгой стационарности процесса является функцией концентраций по обе стороны мембраны и не равен дифференциальному коэффициенту P^* . Последний зависит от локальной концентрации внешнего раствора и находится путём дифференцирования (уравнение (6)) [2]:

$$P^* = P + C \frac{dP}{dC}. \quad (6)$$

Часто на практике пользуются следующей формулой (7) для нахождения дифференциального коэффициента диффузионной проницаемости [8], которая является следствием формулы (6):

$$P^* = P(\beta + 1). \quad (7)$$

Коэффициент β находят как тангенс угла наклона концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости, представленной в билогарифмических координатах – $d\ln P/d\ln C$.

Согласно упрощённой методике, предложенной в [9], для того, чтобы охарактеризовать свойства исследуемой мембраны, в одном из случаев достаточно знать только удельную электропроводность и дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости. Зная две эти характеристики, можно определить числа переноса (ЧП) противоионов в ИОМ. Числа переноса, в соответствии с общепринятым определением (доля заряда, переносимая через мембрану ионами определённого сорта) [6], дают представление о селективности мембран. Если число переноса воды, t_w , предполагается равным нулю (тогда кажущееся число переноса равно «истинному», $t_{app} = t^*$), для случая КОМ в растворе NaCl можно получить уравнения (8) и (9) [9]:

$$t_{Na^+}^* = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{(z_1|z_A)P^*F^2z_1c_1}{(z_1+|z_A)gRT\kappa^*}}, \quad (8)$$

$$t_{Cl^-}^* = 1 - t_{Na^+}^*, \quad (9)$$

где c – концентрация электролита (моль-экв·л⁻¹), g – фактор активности, подстрочные индексы 1 и А относятся к противоionsу и коionsу, соответственно.

Для упрощенных расчётов, допустимых при $C \leq 2,0$ моль·л⁻¹, g может быть принят равным 1, за исключением раствора LiCl. В случае изучения свойств мембран в более концентрированных растворах электролитов, допущения, приводящие к уравнению (8), могут стать слишком грубыми.

1.2 Предпосылки изучения транспортных характеристик мембран

Электродиализ является традиционной областью применения ионообменных мембран. В этом процессе под действием электрического поля, создаваемого двумя электродами, катионы из исходного раствора удаляются через катионообменные мембраны, а анионы – через анионообменные мембраны. В настоящее время ЭД используется для производства поваренной соли [10], производства высококачественной питьевой воды и воды для поливного земледелия в зонах с недостаточным количеством природных осадков [11], он активно внедряется в пищевую промышленность [12–14], с его помощью извлекают пищевые добавки и ценные лекарственные вещества из сельскохозяйственных отходов [15; 16], литий из морской воды [17] и промышленных растворов [18], диоксид углерода из природного газа и дымовых газов энергогенерирующих производств [19] и т.д. Кроме того, при помощи ЭД возможно концентрировать ретентаты обратного осмоса до $150-300 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, что значительно сокращает выброс умеренно концентрированных (до $30 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$) сточных вод в окружающую среду и помогает снизить стоимость и повысить экологичность процессов, включающих в себя комбинирование обратного осмоса с электродиализом [20].

В последнее время интерес к комбинированным методам переработки возрос в связи с быстрым развитием селективного ЭД и метатезисного ЭД [21; 22], так как их использование позволяет решить сложнейшую проблему осадкообразования, опасность которого очень велика при обработке многокомпонентных растворов. На первой стадии такого процесса из смешанного раствора селективно извлекаются однозарядные ионы [23]. Затем раствор, не содержащий труднорастворимых солей, может подвергаться дальнейшему разделению и/или концентрированию.

Ионообменные мембраны, которые используются во всех вышеперечисленных приложениях электродиализа, должны иметь относительно небольшую стоимость и высокую селективность к переносу противоионов,

обладать низкой проницаемостью по отношению к коионам и высокой электропроводностью в перерабатываемых растворах, демонстрировать устойчивость к осадкообразованию и др. Необходимость решения этой сложной задачи стимулировала работы по созданию новых и совершенствованию серийно выпускаемых мембран. Обзор работ, которые ведутся в этом направлении, можно найти в [24; 25].

Успешная разработка новых мембран, предназначенных для использования в умеренно концентрированных многокомпонентных растворах, невозможна без понимания взаимосвязи «структура-свойства» ионообменных материалов в отношении переноса одно- и многозарядных ионов. Этому вопросу был посвящен ряд ставших уже классическими работ, например [6]. Современное состояние исследований в этой области отражено в обзорных работах [26–29]. Благодаря проведенным исследованиям известно, что селективность мембран (их способность переносить противоионы и препятствовать транспорту коионов) в основном определяется электростатическими взаимодействиями ионов с фиксированными группами матрицы мембран и, в меньшей степени, стерическими факторами, в том числе степенью сшивки гомогенных ионообменных материалов и числами гидратации переносимых ионов. Транспорт многозарядных ионов может замедляться по сравнению с однозарядными вследствие одновременного электростатического взаимодействия не с одной, а сразу с несколькими фиксированными группами, а также из-за склонности многозарядных ионов к образованию комплексных или слабо диссоциирующих ион-дипольных ассоциатов с фиксированными группами. Вместе с тем, как отмечалось в обзорной работе [26], в понимании транспорта многозарядных ионов в ионообменных и незаряженных мембранах всё ещё остается много неясного.

Несмотря на достаточно большое количество экспериментальных работ, посвященных изучению транспорта асимметричных электролитов в мембранных системах, опубликованные в них данные являются разрозненными. Например, в работе [30] представлены только концентрационные зависимости сопротивления

мембраны (с единичной площадью поверхности) CMX и AMX в растворах NaCl, CaCl₂ и Na₂SO₄. Статьи, в которых бы одновременно представлялись сведения о диффузии, электропроводности и селективности ионообменных мембран являются скорее исключением, чем правилом. Среди них следует выделить работы [31–33], в которых представлены экспериментальные концентрационные зависимости удельной электропроводности и диффузионной проницаемости ИОМ для широкого набора симметричных и асимметричных электролитов. Однако в одной из них [31] предметом изучения являются только гетерогенные катионо- и анионообменные мембраны. В другой [32] – это гомогенная и гетерогенная катионообменные мембраны, которые изготовлены из ионообменных материалов, имеющих разную химическую структуру; значения обменной ёмкости этих мембран заметно отличаются. В теоретических исследованиях, которые активно развиваются в последнее время [34; 35], рассматриваются, в основном, гомогенные мембраны. Например, в работе Филиппова А.Н. и соавторов [35] с помощью расчётов по модели показано, что в концентрированных растворах асимметричных электролитов, которые имеют двухзарядный противоион и однозарядный коион (2 : 1 электролит), значения диффузионной проницаемости ИОМ выше по сравнению с 1 : 2 электролитом. Кроме того, предсказана возможность появления максимумов на концентрационных зависимостях диффузионной проницаемости ИОМ в области умеренно разбавленных растворов. В работе Дёминой О.А. и соавторов [32] с привлечением микрогетерогенной модели [3; 36] было описано поведение гетерогенной мембраны МК-40, имеющей макропоры, и гомогенной мембраны Nafion-425 в растворах различных электролитов. Они установили, что определяющее влияние на диффузионную проницаемость мембраны МК-40 оказывает природа коиона, в то время как в случае Nafion-425 эта характеристика зависит как от природы коиона, так и противоиона.

подавляющее большинство исследователей определяет селективность мембран с использованием метода э. д. с. [37; 38], который позволяет получить только кажущиеся числа переноса противоионов, значения которых зависят от

осмотического переноса воды, имеющего место при таких измерениях [9; 33]. Реже применяется более трудоёмкий метод Гитторфа [39], в котором ЧП рассчитываются из значений измеряемых потоков катионов и анионов через ИОМ. При этом получают эффективные числа переноса, зависящие от концентраций раствора с обеих сторон мембраны [2]. Известны работы, в которых представлены истинные числа переноса противоионов в мембранах [2; 5; 9; 33], но их определение осуществлено в растворах NaCl [2; 5; 9; 33] или KCl и LiCl [9].

Стоит сказать и об имеющейся «конкуренции» между гомогенными и гетерогенными ИОМ. Известно, что гетерогенные мембраны обладают большей толщиной и процессы электродиализа с их использованием более энергозатратны. Большое количество макропор в гетерогенных мембранах снижает их селективность в отношении переноса противоионов, а низкая доля их проводящей поверхности приводит к более высокой концентрационной поляризации и, следовательно, большему скачку потенциала и скорости каталитической реакции диссоциации воды при той же средней плотности тока [40]. С другой стороны, гетерогенные ИОМ являются менее дорогостоящими и иногда более химически стабильными. Кроме того, их электрически неоднородная поверхность может вызывать усиление электроконвекции (ЭК). Совершенствование коммерческих мембран путём модифицирования зачастую позволяет повысить их селективность, одновременно с этим происходит рост сопротивления. Поэтому необходимо помнить про соблюдение некоего «компромисса» между селективностью и проницаемостью мембраны [41].

1.3 Вольтамперометрия и хронопотенциометрия как инструменты для изучения свойств ионообменных мембран

Концентрационная поляризация в практике электродиализа представляет собой явление, возникающее на границе раздела ИОМ/раствор электролита, когда через систему проходит электрический ток. Согласно классической теории концентрационной поляризации [6], при низких напряжениях должна

наблюдаться линейная зависимость между электрическим током и напряжением, далее ток должен увеличиваться с меньшей скоростью и, наконец, достигать определенного предельного значения. При рассмотрении типичной вольтамперной характеристики (ВАХ) (рисунок 2) можно увидеть описанный выше «омический» участок (а), для которого наблюдается линейная зависимость между скачком потенциала и током, далее следует участок (б) – так называемого «плато» предельного тока ВАХ, когда увеличение разности потенциалов приводит лишь к небольшому увеличению тока. Участок (б) сменяется участком (в) с относительно быстрым ростом тока («сверхпредельный» ток).

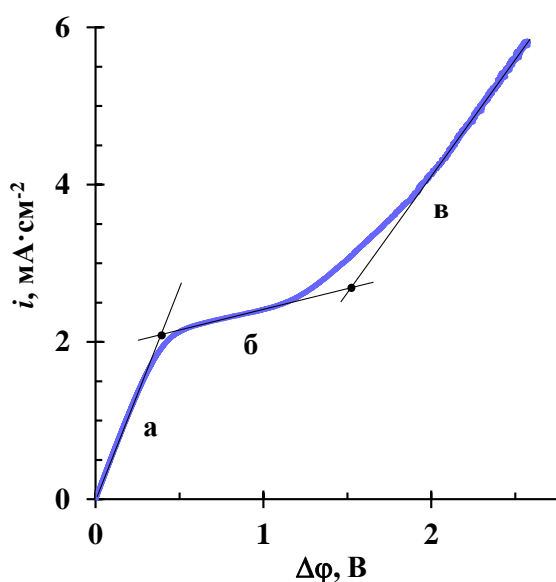


Рисунок 2 – Типичная вольтамперная характеристика ионообменной мембраны (случай мембраны СМХ в 0,02 моль·л⁻¹ растворе NaCl)

Появление участка (в) на ВАХ ИОМ можно объяснить, если рассмотреть явления, которые происходят в системе «ИОМ+раствор» при протекании электрического тока. Ток в мембране переносится в основном противоионами, в то время как в растворе массоперенос осуществляется за счёт ионов каждого знака заряда. Отсюда следует, что миграционный поток противоионов через мембрану будет выше, чем их поток из объёма раствора к границе раздела ИОМ/раствор. Из-за этого с одной стороны мембраны концентрация

противоионов будет уменьшаться, а с противоположной стороны – увеличиваться. Когда диффузионный перенос восполнит разницу миграционных потоков в растворе и мембране, концентрации по обе стороны мембраны перестанут изменяться.

В тот момент, когда концентрация электролита на межфазной границе будет приближаться к нулю, плотность тока на ВАХ будет приближаться к своему предельному значению (участок (б)). Выражение для расчёта предельной плотности тока (i_{lim}) впервые было получено Пирсом (10) [42]:

$$i_{lim} = \frac{FDc_0}{\delta(T_1 - t_1)}, \quad (10)$$

где δ – толщина диффузионного слоя, T_1 – эффективное число переноса противоиона в мембране, t_1 – число переноса противоиона в растворе, D – коэффициент диффузии электролита в растворе.

Данное уравнение справедливо в случае выполнения локального условия электронейтральности, если перенос осуществляется только ионами соли, находящимися в растворе. Тогда приближение плотности тока к своему предельному значению (i_{lim}) приводит к стремящемуся к бесконечности скачку потенциала через мембрану с прилегающими к ней диффузионными пограничными слоями. В том случае, если селективность мембраны сильно отличается от идеальной, следует учитывать также перенос в ней коионов, и их влияние на величину предельного тока. Если рассмотреть случай, когда в растворе присутствуют один катион ($i=1$) и один анион ($i=A$), то для КОМ эти ионы являются противоионом и коионом, соответственно. Тогда предельная плотность тока противоиона i_{1lim} с учетом плотности тока коионов i_{Alim} может быть выражена следующим образом (11) [43]:

$$i_{1lim} = \frac{2FDc_0}{\delta} - \frac{D_1}{D_A} i_{Alim}. \quad (11)$$

При этом наблюдается эффект увеличения предельной плотности тока противоионов (в том случае, если $i_{lim} > 0$, а $i_{Alim} < 0$). Этот эффект экзальтации предельного тока заключается в том, что появление анионов вблизи поверхности мембраны (в рассматриваемом случае КОМ) приводит к росту электрической силы, действующей на катионы, что вызывает увеличение их парциального тока.

На практике известно, что возможно превышение предельной плотности тока из-за некоторых эффектов, развивающихся у поверхности мембраны [44; 45]. Одним из эффектов, который способствует увеличению плотности тока выше предельного значения, является процесс диссоциации воды на межфазной границе, в результате которого появляются дополнительные переносчики тока – ионы H^+ и OH^- . Это явление было обнаружено и обсуждалось в работах исследователей [46–49]. Появление ионов H^+ и OH^- вблизи границы раздела может способствовать переносу к ней противоионов соли из объёма раствора (эффект Харкаца) [50; 51]. Вклад диссоциации воды может быть значительным только при разнице потенциалов на границе раздела около 0,7 В или выше [40], такое возможно при сравнительно больших соотношениях i/i_{lim} . Превышение тока выше предельного значения вследствие диссоциации воды было обосновано в случае использования анионообменных мембран, фиксированные группы которых обладают высокой каталитической активностью в отношении реакции диссоциации воды [46]. Для катионообменных мембран эта каталитическая активность существенно ниже, поэтому должна была существовать и другая причина возникновения сверхпредельного тока.

Причиной, приводящей к появлению сверхпредельного тока на вольтамперных характеристиках ИОМ, является конвекция, вызванная электрическим током. Возможны два механизма такой сопряженной с протеканием тока конвекции: гравитационная конвекция и электроконвекция. Гравитационная конвекция развивается из-за неравномерного распределения плотности раствора ввиду имеющих градиентов концентрации (вблизи поверхности мембраны раствор является более обессоленным) и/или температуры (слой с высоким электрическим сопротивлением подвергается

джоулеву разогреву) [52]. Последнее приводит к возникновению силы выталкивания, которая заставляет исследуемый раствор придать вихревое движение около поверхности мембраны. Подробное обсуждение этого явления можно встретить в работах [44; 53; 54].

Электроконвекция возникает при условии наличия достаточно большого неравномерно распределённого пространственного заряда, находящегося в растворе на некотором расстоянии от поверхности мембраны [2]. Рубинштейн и соавторы [55–57] подробно развивают теорию электроконвекции как явления, дестабилизирующего гидродинамический пограничный слой. Электроконвекция – это негравитационная конвекция, вызванная взаимодействием электрического поля с соответствующим электрическим зарядом либо в макроскопических квазиэлектронейтральных областях электролита («объёмная электроконвекция»), либо в квазиравновесном или неравновесном электрическом двойном слое («электроосмотически индуцированная конвекция»). Теоретически неоднородность поверхности мембраны не имеет решающего значения для электроконвекции, которая может возникать на идеально однородной мембране из-за электроконвективной неустойчивости поляризационной концентрации в состоянии покоя [57].

Электроконвекция может быть классифицирована как равновесная (ЭК Духина-Мишук) [58] и неравновесная (ЭК Рубинштейна-Зальцмана) [59]. На вольтамперных кривых регистрация областей плато с умеренным увеличением плотности тока связана с равновесной ЭК, в то время как значительное увеличение тока после достижения предельного состояния связано с неравновесной ЭК или диссоциацией воды [57]. Известно, что (квази)равновесная ЭК [60], в частности, электроосмос (ЭО) первого рода [61], возникает при относительно низких токах, $i \leq i_{lim}$ (низкие скачки потенциала), когда двойной электрический слой (ДЭС) на поверхности мембраны является (квази)равновесным [62; 63]. Сверхпредельные токовые режимы, $i > i_{lim}$, характеризуются наличием расширенной области пространственного заряда (ОПЗ), локализованной за пределами (квази)равновесного ДЭС. В этом случае ЭО

первого рода (ЭО I) переходит в ЭО второго рода (ЭО II) [64–66]. Тангенциальное электрическое поле, которое возникает из-за электрической неоднородности [57; 66–69] или волнистости поверхности ИОМ [40; 70], а также из-за неоднородности концентрационного поля в межмембранном пространстве [59], способствует развитию ЭО при меньших скачках потенциала.

В работах различных исследователей было показано, что неодинаковое соотношение проводящих и непроводящих участков на поверхности мембраны [71; 72], а также её профилирование [73; 74] увеличивает предельную плотность тока и сокращает длину «плато» из-за более раннего начала электроконвекции. Масштаб возникновения электроконвективных вихрей зависит от масштаба неоднородностей на поверхности мембраны. Для гетерогенных мембран с искривленной или электрически неоднородной поверхностью Духин и Мищук [64; 66] показали, что тангенциальная составляющая электрического тока необходима для возникновения электроконвекции, поскольку искривление линий тока по направлению к ионопроводящим областям вызывает образование вихрей. В гетерогенных мембранах сгущение линий электрического тока приводит к их искажению в ионопроводящих путях на поверхности мембраны, что известно как «эффект воронки» [75]. Аналогичный эффект уменьшения длины «плато» на ВАХ продемонстрирован в работах [76; 77]: при увеличении волнистости катионообменной мембраны электроконвекция начинает развиваться раньше.

Развитию ЭК также способствует повышение гидрофобности поверхности [72; 78], что облегчает скольжение жидкости по поверхности мембраны. Так, в работе [79] было показано, что увеличение гидрофобности поверхности мембраны приводит к уменьшению длины плато предельного тока. Кроме того, ЭК усиливается за счёт увеличения электрического заряда поверхности [60; 80; 81], что приводит к большему заряду ДЭС. Более того, есть свидетельства, указывающие на то, что направление вращения ЭК вихрей зависит от распределения электрического заряда по поверхности ИОМ [82]. Следует отметить, что степень развития ЭО I наиболее чувствительна к величине заряда поверхности [79]. Развитие ЭО II в основном определяется относительной

гидрофобностью поверхности [48; 64] и в гораздо меньшей степени, чем ЭО I, зависит от величины заряда поверхности. Последнее относительно слабо влияет на плотность заряда в расширенной ОПЗ.

Для доказательства факта развития электроконвекции у поверхности ИОМ нашли применение различные методы: лазерная интерферометрия [83–86], измерение параметров диффузионных пограничных слоев [87; 88], исследование спектральных характеристик флуктуаций концентрационного поля [89; 90], наблюдение за развитием ЭК в электрохимической ячейке с добавлением катионного флуоресцентного красителя при помощи микроскопа с флуоресцентной приставкой [91], позволяющие получить двумерное распределение области конвективной нестабильности на межфазной границе.

В настоящее время явление электроконвекции может быть зарегистрировано не только в качестве двумерного, но также и трёхмерного изображения. В работе Stockmeier и соавторов [92] представлена электрохимическая ячейка, позволяющая оптически регистрировать трёхмерное поле скоростей ЭК вблизи катионообменной мембраны с использованием велосиметрии слежения за микрочастицами. Показано, что, используя данные о скорости, возможно проводить анализ структурных изменений ЭК с точки зрения направления вихревого потока. Установлено, что переход от одной формы вихревой структуры к другой сопровождается изменениями направления вращения, среднеквадратичной скорости и временного энергетического спектра.

С привлечением того же метода в работе [93] обсуждалось совместное действие электроконвекции и гравитационной конвекции у поверхности гетерогенной катионообменной мембраны, находящейся в вертикальном положении. Исследователями было показано, что развитие гравитационной конвекции занимает порядка нескольких секунд, в то время как для электроконвекции требуется порядка сотен миллисекунд. В конечном счете гравитационная конвекция доминирует и создаёт направленный вверх интенсивный поток с такими же значениями характерных скоростей, как и электроконвекция.

Хронопотенциограмма (ХП) – это временная зависимость скачка потенциала через ИОМ, находящуюся в растворе электролита, в условиях протекания постоянной плотности тока i . На рисунке 3 показана «идеальная» ХП ИОМ, не имеющая никаких «аномалий» [94].

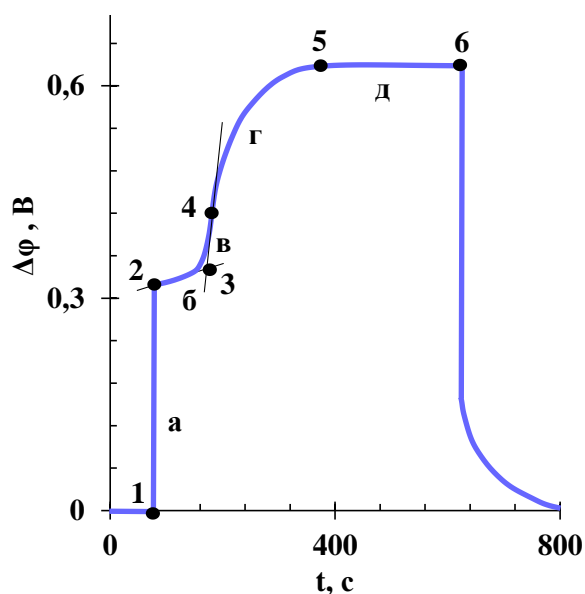


Рисунок 3 – Схематическое изображение «идеальной» хронопотенциограммы ионообменной мембраны при $i > i_{lim}$

При включении тока сначала мы наблюдаем резкое увеличение скачка потенциала, которое характеризует омическое сопротивление системы «мембрана+раствор», расположенной между двумя капиллярами, соединенными с измерительными электродами (участок а). После этого наблюдается медленное увеличение скачка потенциала (СП), вызванное возрастающей концентрационной поляризацией (участок б). Затем за этим медленным увеличением следует быстрый рост СП (участок в), который замедляется на участке г, и после этого кривая стабилизируется вблизи постоянного значения СП, что отвечает достижению системой квазистационарного режима (участок д). Точка перегиба 4 обычно относится к переходному времени τ , когда концентрация электролита у поверхности мембраны стремится к нулю [95]. В рамках теории Санда τ соответствует снижению концентрации электролита на поверхности ИОМ

(практически) до нуля. В случае ИОМ уравнение Санда записывается следующим образом (12) [49; 70]:

$$\tau_{sand} = \left(\frac{\pi D}{4}\right) \left(\frac{C_i^0 z_i F}{T_i - t_i}\right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (12)$$

Этот момент соответствует возникновению явлений, вызванных током, которые усиливают массоперенос на границе раздела «поверхность мембраны/обеднённый диффузионный слой» и позволяют системе достичь квазистационарного состояния. В случае ИОМ эти явления связаны с концентрационной поляризацией обеднённого раствора (см. выше).

Неравновесная ЭК на хронопотенциограммах вызывает интенсивные колебания скачка потенциала. Это результат увеличивающейся во времени доставки ионов к межфазной границе. Такие интенсивные колебания на ХП из-за ЭК могут наблюдаться на участке (д) рисунка 3, в области между точками 5 и 6. Более того, большие нестабильные вихри вызывают подавление нежелательного явления диссоциации воды по сравнению со стабильными вихрями [96]. В работе [97] показано, что интенсивные колебания СП могут быть связаны с тем, что образующиеся относительно большие вихри разбиваются на более мелкие, которые могут снова сливаться и образовывать новые большие вихри.

Анализ различных участков хронопотенциограмм позволяет узнать много о явлениях, происходящих в системе, а также оценить некоторые её параметры (толщину обеднённого диффузионного слоя, электрическое сопротивление мембраны и др.). В частности, изменение формы квазистационарного участка (д) на ХП, наблюдаемое при временах, превышающих переходное время ($t > \tau$), описано во многих работах. Например, исследователи [45; 98–100] наблюдали появление локального максимума скачка потенциала (пика) на этом участке хронопотенциограмм. В системах с гравитационной конвекцией разность потенциалов может медленно возрастать. После достижения максимума за время в диапазоне 100–200 с наблюдается уменьшение СП из-за замедленного развития

гравитационной конвекции [45; 99]. Другой причиной может быть диссоциация воды [98; 101], поскольку появление подвижных ионов H^+ (OH^-) в обеднённом диффузионном слое снижает его сопротивление. Существуют работы, в которых наличие такого пика обусловлено сложным механизмом переноса ионов в многокомпонентных растворах, содержащих амфолиты (ионы меди, никеля, железа, молибдаты, фосфаты и т.д.) [98; 102–105]. Лейбовиц и др. [100] наблюдали локальный максимум на ХП устройства, состоящего из микро- и наноканалов. Максимум возникал за счёт индуцированного током увеличения переноса ионов через наноканальную мембрану. Этот максимум был объяснён снижением сопротивления наноканала из-за вызванного концентрационной поляризацией увеличения концентрации коионов в нём на одной из его сторон. Появление новых переносчиков заряда в обеднённом диффузионном слое будет приводить к уменьшению скачка потенциала на ХП, которое может выражаться в появлении локального максимума СП на ней (см. раздел 3.4).

Таким образом, в рамках данного исследования целесообразным представляется проведение характеристики коммерческих ИОМ некоторых производителей. Измерение удельной электропроводности и диффузионной проницаемости позволит определить наиболее перспективные с точки зрения селективности ИОМ, а методы вольтамперометрии и хронопотенциометрии помогут выявить образцы с наилучшими электрохимическими характеристиками.

1.4 Особенности изучения свойств сульфокатионитовых мембран в кальцийсодержащих растворах

Очень часто ЭД используется для обработки растворов, содержащих кальций, поэтому важно понять, изменяются ли свойства ионообменных мембран в таких растворах. Обычно ионы кальция являются причиной образования осадка в мембранном блоке электродиализаторов [106]. Можно устранить (или, по крайней мере, уменьшить) этот нежелательный процесс, используя селективный электродиализ и метатезисный электродиализ [107; 108]. В этом случае

двухзарядные анионы и двухзарядные катионы попадают в разные камеры электродиализатора, и вероятность их встречи в одной и той же камере с образованием осадка снижается. Однако избежать контакта ИОМ с растворами, содержащими Ca^{2+} , невозможно. Вопрос заключается в том, как эти ионы повлияют на свойства мембраны в относительно долгосрочной перспективе?

Известно, что наиболее существенные различия во взаимодействии однозарядных и двухзарядных катионов (в первую очередь, ионов Ca^{2+}) с ионообменными материалами наблюдаются в случае сульфированных катионообменников. Нет никаких значимых различий в поведении сульфированных катионообменных смол (КОС), независимо от того, находятся ли они в растворах, содержащих кальций или натрий, если только не приложено внешнее электрическое поле. Тем не менее, стоит отметить, что эти КОС проявляют гораздо большее сродство к кальцию, чем к натрию: кальций сорбируется гораздо легче по сравнению с натрием. При этом подвижность (или коэффициент диффузии) кальция в сульфированных катионообменных смолах значительно меньше, чем у натрия [6]. Регенерация КОС в Ca^{2+} -форме путём вытеснения их ионами Na^+ из раствора требует больших градиентов концентрации и более длительного времени по сравнению с обратным процессом обмена ионов Ca^{2+} из раствора на ионы Na^+ , которые изначально находились в КОС [109]. Тем не менее, возможно почти полностью регенерировать КОС, которые первоначально находились в Ca^{2+} -форме. Цикл абсорбции-регенерации может повторяться сотни или даже тысячи раз, что эффективно используется для умягчения воды методом ионного обмена [110].

Процессы ионного обмена между сульфированными КОМ и кальцийсодержащими растворами подчиняются тем же закономерностям, что и при ионном обмене со смолами [111]. Локальное ионообменное равновесие поддерживается на границах КОМ/раствор [112], однако при использовании смешанных растворов средняя концентрация ионов Ca^{2+} , предпочтительно переносимых через мембрану, уменьшается с увеличением тока, а концентрация ионов Na^+ , которые в начале переносились хуже, увеличивается [111]. Высокое

средство сульфированных катионообменных материалов к ионам щелочноземельных металлов и, в частности, ионам кальция, а также низкая подвижность этих ионов объясняются тем фактом, что они вступают в специфические взаимодействия с фиксированными сульфонатными группами [26; 113]. Это существенно влияет на транспортные свойства КОМ: наблюдается значительное снижение их электропроводности [30] и увеличение диффузионной проницаемости [114] в растворах, содержащих кальций, по сравнению с растворами NaCl.

Вольтамперные характеристики и хронопотенциограммы ИОМ в основном определяются свойствами поверхности [28]. Их форма в значительной степени зависит от степени развития и интенсивности электроконвекции в обеднённом растворе у поверхности мембраны. Изучению теоретических и прикладных аспектов ЭК посвящены многие работы [80; 115; 116]. Обнаружено, что при определённом скачке потенциала отношение заданной плотности тока к предельной плотности тока, i/i_{lim} , увеличивается для КОМ в последовательности $Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ [117; 118]. Причиной является увеличение интенсивности ЭК в том же ряду, что связано с увеличением радиуса Стокса иона при переходе от Na^+ к Mg^{2+} . Этот эффект был подтверждён визуализацией ЭК вихрей в микрофлюидной электродиализной ячейке [118].

Другим процессом, связанным с вызванной током концентрационной поляризацией, является диссоциация воды на границе раздела обеднённый раствор/мембрана. Скорость этого процесса в основном зависит от каталитического участия фиксированных функциональных групп в мембране. Наиболее активными в этом отношении являются вторичные и третичные аминогруппы в анионообменных мембранах, а также фосфатные группы в КОМ [46; 119]. Сульфонатные группы обладают очень низкой каталитической активностью в отношении диссоциации воды. Следовательно, нельзя ожидать большого влияния эффекта диссоциации воды на поведение сульфированной КОМ, независимо от природы электролита.

В работах [46; 118] изучалось поведение свежих (ранее не использованных) КОМ в кальцийсодержащих растворах. Влияние фактора длительности воздействия электрического тока на свойства КОМ не рассматривалось. В то же время, взаимодействие ионов кальция с фиксированными сульфогруппами может усиливаться под действием тока и с течением времени, аналогично процессам фаулинга поверхности ИОМ, вызванным специфическими взаимодействиями [120]. Для практики ЭД важно знать, как свойства таких КОМ будут меняться со временем при их использовании для обработки кальцийсодержащих растворов.

Таким образом, заслуживающим внимания представляется исследование поведения катионообменных мембран с фиксированными сульфогруппами в зависимости от продолжительности их использования при электродиализе раствора, содержащего ионы Ca^{2+} . Интерес представляет как изучение характеристик, определяемых объёмом мембраны (электропроводность, диффузионная проницаемость, «истинные» числа переноса), так и вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм, зависящих, в основном, от свойств поверхности мембраны.

1.5 Электродиализное концентрирование

1.5.1 Электроосмотический перенос воды в электродиализе

Перенос воды через ИОМ не оказывает значимого влияния на результат ЭД обессоливания растворов электролитов. Однако в процессах ЭД концентрирования он играет важную роль: вода, перенесённая через ИОМ, разбавляет раствор в камерах концентрирования (КК) и не позволяет добиться высоких концентраций рассола, что затрудняет создание систем с нулевым сбросом стоков (ZLD) [121]. Понимание механизма переноса воды через ИОМ имеет важное значение в рамках совершенствования мембран для ЭД концентрирования, а также для оптимизации условий проведения этого процесса.

Существует три механизма переноса воды через ИОМ: фильтрация, осмос и электроосмос. Известно, что гидравлическая проницаемость ИОМ

сравнительно невелика, поэтому её вклад в общий массоперенос зачастую не учитывают [2]. Осмотический перенос, который представляет из себя перенос несвязанных молекул воды, может оказывать влияние в том случае, если разница осмотических давлений перерабатываемых растворов, находящихся по обе стороны мембраны, велика [122]. В остальных случаях вкладом осмотического переноса растворителя обычно пренебрегают [123; 124]. Перенос воды через мембрану в процессе электродиализного концентрирования в основном происходит из-за электроосмоса. Обычно его характеризуют числом переноса воды (t_w , моль H_2O/F) [125], которое может быть определено как количество молей воды, переносимых при прохождении одного Фарадей электричества, или количества молекул воды, переносимых вместе с одним противоионом через ионообменную мембрану (если переносом воды вместе с катионами можно пренебречь).

Для модельного описания процессов электроосмотического переноса исследователями в разное время были предложены следующие подходы. Шмид [126] разработал модель, в которой противоионы предполагались равномерно распределёнными в порах мембраны, поэтому вода, находящаяся в мембране, несла заряд, равный по величине заряду матрицы ИОМ. Данная модель позволила объяснить причину роста электроосмотической проницаемости с увеличением размера пор в мембране. Стоит отметить, однако, что допущения, предполагаемые в модели, приводят к сильно завышенным значениям коэффициента электроосмотической проницаемости в сравнении с получаемыми экспериментально.

В работах Oda и Yawataya [127] была высказана идея, согласно которой в фазе мембраны выделяют «связанную» и «свободную» воду. В такой концепции предполагалось, что часть воды переносится в гидратных оболочках, часть захватывается потоком противоионов, но движется с меньшей скоростью. Оставшаяся вода находится в гидратных оболочках фиксированных ионогенных групп мембраны или её порах, поэтому не может переноситься.

Lakshminarayanaiah в статье [128] развил идею, согласно которой влагосодержание мембраны определяет её способность к электроосмотическому переносу в электрическом поле. Так, для мембран с низким влагосодержанием не наблюдается зависимости в переносе через них воды от плотности тока в системе, однако для мембран с более высоким влагосодержанием ($> 14\%$) она есть. Когда концентрация электролита превышает $0,1$ моль-экв·л⁻¹, обнаруженная зависимость исчезает, и электроосмотический перенос уменьшается с увеличением концентрации.

Позднее была предложена гидродинамическая модель электроосмоса [129], в ней движение гидратированного иона рассматривалось в поре с плоскими или цилиндрическими стенками. Авторы предполагали, что перенос воды при движении ионов, с одной стороны, осуществляется вместе с противоионом в составе его гидратной оболочки, а с другой стороны – при движении иона за счёт фрикционного взаимодействия. Применение данной модели позволяло получить качественно правильные результаты, однако для количественных расчётов выбор параметров был слишком широк.

В капиллярных моделях [130] в рассмотрение берётся только одна пора заданного размера и не учитывается реальное распределение пор по радиусам. Несмотря на то, что их использование позволяет описать перенос ионов и воды, имеется и ограничение, связанное с тем, что величина чисел переноса воды, найденных для тонкой поры, сильно отличается от соответствующей величины для поры большего диаметра. В работе [131] впервые в рамках капиллярной модели на основании данных эталонной контактной порометрии и мембранной кондуктометрии представлен расчёт чисел переноса свободного растворителя в перфторированной мембране МФ-4СК в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты.

Учёт микрогетерогенной структуры мембраны авторами [132] в предположении, что вода в гелевой фазе переносится только противоионами, а в межгелевой – и катионами, и анионами с соответствующими им динамическими

числами гидратации (h_+ и h_-), позволил получить зависимость (с учётом параллельного расположения фаз) (13):

$$t_w = i\bar{h}_+ + (1 - i)(t_+h_+ - t_-h_-), \quad (13)$$

где i – доля тока, текущего по гелевой фазе, а $(1-i)$ – доля тока, текущего по межгелевым промежуткам, \bar{h}_+ – динамическое число гидратации противоионов в гелевой фазе.

Используя уравнение (13), можно прийти к заключению, что в области достаточно разбавленных растворов t_w близко к числу переноса воды в гелевой фазе, а в области достаточно высоких концентраций – напротив, к числу переноса воды в растворе (последнее близко к нулю).

Авторы работ [133–135] использовали ячеечную модель ИОМ, разработанную в рамках термодинамики неравновесных процессов, для описания электроосмотической проницаемости. В этой модели предполагается, что мембрана состоит из упорядоченной совокупности пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Применимость модели была оценена путём сравнения с экспериментальными данными по электропроводности и электроосмотической проницаемости водного раствора HCl через исходную и модифицированную нанотрубками галлуазита и наночастицами Pt и Fe катионообменную мембрану МФ-4СК при заданных плотности тока и концентрации [134]. Показано, что высокая степень достоверности результатов, полученных с помощью ячеечной модели, получается при концентрации электролита большей, чем 0,05–0,1 моль·л⁻¹.

1.5.2 Методы определения чисел переноса воды

Числа переноса воды в ИОМ можно узнать напрямую, используя объёмный метод [136]. Он заключается в определении изменения уровня жидкости в

измерительных капиллярах двухкамерной ячейки с поляризующими хлорсеребряными электродами в квазистационарном режиме при заданной плотности тока. Далее по уравнению (14) рассчитывается электроосмотическая проницаемость:

$$D_I = \frac{\Delta V}{S i t}, \quad (14)$$

где D_I – электроосмотическая проницаемость при постоянной плотности тока i , S – площадь мембраны, t – время эксперимента. Используя найденное значение D_I , можно рассчитать число переноса воды t_w по уравнению (15):

$$t_w = \frac{F}{\nu_{H_2O}} D_I, \quad (15)$$

где ν_{H_2O} – мольный объём воды, 18 мл^{-1} .

Несомненным достоинством метода является его достаточно высокая точность. Одним из важных ограничений является то, что для анионообменных мембран числа переноса воды возможно определить только в растворах хлоридов.

Существуют и другие методы измерения чисел переноса воды – по потенциалу течения [137], с использованием весового метода [138] и др. Однако стоит отметить трудоёмкость каждого из прямых методов определения. Поэтому возможность косвенного определения (расчёта) чисел переноса воды через мембраны в растворах электролитов является очень важной.

Известное уравнение Скачарда (16) имеет вид [139]:

$$t_1^* = t_{1,app} + M m_{\pm} t_w, \quad (16)$$

где M – молекулярная масса растворителя, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, m_{\pm} – средняя моляльная концентрация внешнего раствора, $\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Это уравнение было предложено [140] использовать для расчёта t_w , зная «истинные» (определённые из значений диффузионной проницаемости и электропроводности, см. уравнение (8)) и «кажущиеся» (определяемые из значений э.д.с.) числа переноса противоионов. Для катионообменных мембран СМ2 и МК-40 в растворах КСl, NaCl, LiCl этот способ нахождения t_w показал хорошее согласие с данными, полученными прямым объёмным методом [140].

«Кажущиеся» числа переноса можно определять методом э.д.с. (потенциометрическим) (см. раздел 2.3.2). В системе, образованной исследуемой ИОМ, разделяющей два раствора одного и того же электролита с разной концентрацией, кажущиеся числа переноса противоионов находят с помощью уравнений (17) и (18) [141; 142]:

$$t_{1,app} = \frac{E_{mb} / E_{mb\max} + 1}{2}, \quad (17)$$

$$E_{mb\max} = -\frac{RT}{z_1 F} \ln \frac{\gamma_{\pm I} m_I}{\gamma_{\pm II} m_{II}}, \quad (18)$$

где $E_{mb\max}$ – максимально возможное теоретическое значение мембранного потенциала, m_I, m_{II} – моляльности, а $\gamma_{\pm I}, \gamma_{\pm II}$ – среднеионные коэффициенты активности растворов с двух сторон мембраны.

Измеряемая на практике величина скачка потенциала, из которой рассчитывается потенциометрическое число переноса, включает в себя не только мембранный потенциал, возникающий на границе мембраны с двумя растворами, но также и потенциал асимметрии электродов, потенциал жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита, а также потенциал, возникающий в самом хлоридсеребряном электроде (ХСЭ) на границе серебряной проволоки, покрытой слоем хлорида серебра (19) [143]:

$$E_{mb} = E_{эксн} - \Delta E_{ref} - \Delta E_L - \Delta E_{Ag-AgCl}, \quad (19)$$

где ΔE_{ref} – потенциал асимметрии электродов, ΔE_L – разница величин потенциалов жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита в каждой из камер ячейки, $\Delta E_{Ag-AgCl}$ – разница скачков потенциала, возникающих на границе серебряной проволоки и слоя AgCl в хлоридсеребряных электродах.

Ввиду того, что потенциал измерительного хлоридсеребряного электрода должен быть практически неизменен в течение времени (требование, которое должно быть справедливо, если электрод может быть использован в качестве электрода сравнения), то разница этих величин ($\Delta E_{Ag-AgCl}$) равна нулю. ΔE_{ref} можно учитывать, если эксперимент по измерению мембранного потенциала проводить, используя приём изменения положения электродов друг относительно друга.

Большинство авторов пренебрегает величиной ΔE_L ввиду сложности её измерения. Однако ранее в работах (например, [143; 144]) было показано, что существует возможность расчёта E_L (для каждой из пар ХСЭ/раствор электролита отдельно), используя аналитическую форму уравнения Гендерсона (20):

$$E_L = -\frac{RT}{F} \left[\frac{a_{II}(u_2 - u_3) - a_I(u_1 - u_3)}{a_{II}(u_2 + u_3) - a_I(u_1 + u_3)} \right] \ln \frac{a_{II}(u_2 + u_3)}{a_I(u_1 + u_3)}, \quad (20)$$

где u_i – подвижность иона i в растворе, a_I, a_{II} – активности растворов электролитов в ХСЭ и камере ячейки, индексы 1 и 2 относятся к противоионам (Na^+ и K^+), индекс 3 – к коиону Cl^- . E_L рассчитывается для каждой пары «ХСЭ-раствор электролита в камере ячейки» отдельно. Величина ΔE_L в формуле (18) представляет из себя разницу двух значений E_L .

ΔE_L оказывает различное влияние на величину $E_{эксп}$ для КОМ и АОМ, несмотря на то что величина ΔE_L не зависит от исследуемой мембраны, а определяется лишь используемыми растворами и типом электролита, заполняющим корпус ХСЭ. В работе [143] показано, что знак величин ΔE_L и E_{mb} в случае КОМ одинаковый, поэтому $E_{эксп}$ получается завышенным, а в случае АОМ знаки ΔE_L и E_{mb} разные, поэтому величина $E_{эксп}$ получается заниженной, если не учитывать вклад потенциала жидкостного соединения в величину $E_{эксп}$.

Необходимость точного определения величины E_{mb} подтверждается и тем фактом, что экспериментальная погрешность измерения в $\pm 0,5$ мВ приводит к погрешности порядка 1,5 % при расчёте $t_{l,app}$.

1.5.3 Электродиализное концентрирование растворов электролитов

Как упоминалось выше, перенос воды оказывает значительно большее влияние на концентрацию электролита в камере концентрирования при электродиализной переработке концентрированных растворов, чем разбавленных. Этот факт имеет место несмотря на то, что с разбавлением раствора числа переноса воды возрастают. Причиной является то, что объём переносимой в камеру концентрирования воды мал по сравнению с общим её объёмом в камерах электродиализного аппарата [2]. В работе [145] с привлечением одномерной модели на основе расширенного уравнения Нернста-Планка показано, что электроосмотический перенос увеличивается с увеличением влагосодержания и размера пор ИОМ и уменьшением её толщины. Важным является то, что электроосмос облегчает перенос противоионов и противодействует переносу коионов. Аналогичные закономерности наблюдались и для осмотического переноса, который оказался более значимым для пористых ИОМ.

Для целей концентрирования могут использоваться проточные электродиализаторы и электродиализаторы-концентраторы [146; 147]. В первом случае используются ЭД аппараты, аналогичные тем, которые применяются для процессов обессоливания. Они позволяют успешно концентрировать растворы от $\approx 1,0$ до $3,5$ моль·л⁻¹ NaCl [148; 149]. Существенное влияние на выход по току могут оказывать утечки электрического тока через гидравлические коллекторы [146]. Во втором случае используются непроточные камеры концентрирования, заполнение которых осуществляется только путём электромиграционного переноса ионов и электроосмотического переноса воды через ИОМ. Поэтому именно перенос воды в КК определяет максимально достижимую концентрацию

электролита в проводимом процессе. Повлиять на конечную концентрацию соли можно путём снижения электроосмотического переноса воды и/или увеличения селективности ИОМ, используемых в ЭД процессе [147].

Процессы получения сильно концентрированных рассолов (до 5 моль·л⁻¹) в электродиализаторах-концентраторах с гидравлически замкнутым режимом работы аппарата подробно рассмотрены в работах [146; 150–152]. Авторами [152] показано, что процессом обратной диффузии электролита из камеры концентрирования в камеру обессоливания (КО) можно пренебречь, в то время как осмотический и электроосмотический перенос оказывают существенное влияние на характеристики процесса концентрирования раствора NaCl с 0,085 до ≈5,0 моль·л⁻¹. В этой работе и в [153] также рассмотрено влияние свойств ИОМ, образующих мембранный пакет электродиализатора-концентратора, на эффективность процесса электродиализного концентрирования. В работе Дёмина и соавторов [154] было экспериментально изучено предельное ЭД концентрирование хлорида лития при низкой начальной концентрации (0,05–0,55 моль·л⁻¹), а также построена математическая модель для описания процесса массопереноса.

Рациональное использование водных ресурсов в производстве и муниципальном хозяйстве подразумевает реализацию технологий, позволяющих организовывать замкнутые циклы по воде. В таких случаях высококонцентрированные растворы используются для получения солей путём выпаривания. Стоит отметить, что такой подход может быть достаточно энергозатратен [155]. В настоящее время установлено, что наиболее подходящим инструментом для решения задачи опреснения и одновременного концентрирования природных и промышленных водных растворов является многоступенчатый электродиализ с ионообменными мембранами. Его используют для обработки умеренно концентрированных технологических растворов (в диапазоне 0,025-1 моль·л⁻¹), таких как соковый пар аммиачной селитры [74], диффузионный сок при производстве сахара [156], технические воды гальванических производств [157; 158] и др.

Авторами [155] показано, что перенос воды в многоступенчатом ЭД уменьшается с увеличением количества используемых ступеней переработки при том же количестве переносимой соли, что позволяет получать бóльшую концентрацию электролита. Sun и соавторы [159] построили и апробировали модель, описывающую процесс концентрирования. На её основе можно рассчитать число переноса ионов соли и число гидратации соли. Согласно приводимым в работе данным, для получения насыщенного раствора NaCl требуется три стадии при начальной массовой концентрации 3,5 % и плотности тока $400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$. Аналогичным образом, для достижения массовой концентрации раствора LiCl в 25 % при начальной массовой концентрации 20 % и плотности тока $400 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ требуется три стадии. В исследовании [160] для обработки концентрата морской воды использовался трехступенчатый ЭД, на первой стадии которого применяли мембраны CIMS/ACS, селективные к однозарядным ионам, для отделения ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Эксперименты подтвердили возможность получения соли с чистотой около 85 %.

Предельное электродиализное концентрирование хлорида натрия, сульфата натрия, хлорида лития, нитрата аммония, серной и азотной кислот проведено авторами [147]. Для получения концентрированных растворов серной кислоты с низким содержанием ионов соли предложена двухступенчатая схема восстановления сульфата натрия в серную кислоту с использованием биполярного электродиализа и электродиализатора-концентратора. При плотности тока $2 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$ концентрация полученной кислоты составила $1,16 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ по сульфат-иону с выходом по току 0,89 для стадии ЭД с биполярными мембранами и 0,26 для процесса, проводимого в электродиализаторе-концентраторе. Удельные характеристики, представленные авторами работы, сопоставимы с характеристиками промышленно проводимого процесса.

Хотя электродиализ предлагался в прошлом для извлечения воды из концентратов обратного осмоса, он не применялся при высоких уровнях концентрации соли в рециркулируемом потоке рассола. Oren и соавторы [121]

показали, что использование обратного осмоса совместно с электродиализом позволяет эффективно извлекать 97-98 % соленой воды в виде продукта с содержанием хлоридов $200 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ или менее. Решение проблемы осадкообразования, которая может в таком случае возникать, можно реализовать путём применения электродиализа с селективными к однозарядным ионам мембранами или метатезисного электродиализа (см. раздел 1.2).

Помимо этого, ретентаты обратного осмоса часто содержат ценные соли (например, сульфат натрия и хлорид натрия) [161]. Извлечение и дальнейшее концентрирование этих солей является одним из наиболее перспективных вариантов очистки сточных вод и защиты окружающей среды [162]. В определённой степени электродиализная переработка растворов с высокой минерализацией не только удовлетворяет требованиям по охране окружающей среды, но и улучшает качество промышленного производства.

Описанные работы подтверждают достаточную разработанность вопроса ЭД концентрирования рассолов солей для их дальнейшего выпаривания с целью получения конечного продукта. В то же время электродиализ умеренного концентрированных растворов электролитов изучен в меньшей степени. В частности, показано, что для этого процесса важными параметрами ИОМ являются их селективность в отношении переноса противоионов и их сопротивление. Однако вопрос о том, какое из этих свойств является доминирующим, остаётся не исследованным.

1.6 Модифицирование ионообменных мембран для целей электродиализного концентрирования

Выше (раздел 1.5.3) говорилось о том, что на концентрацию продукта в процессе концентрирования в электродиализаторах-концентраторах оказывает влияние селективность ИОМ и электроосмотический перенос воды через неё. Для проточных электродиализаторов при получении концентратов солей эти параметры оказывают меньшее влияние. Однако при увеличении концентрации

электролита в процессе концентрирования их роль может возрастать. Модифицирование коммерческих ИОМ является наиболее доступным и эффективным инструментом для направленного изменения их свойств. Обычно оно осуществляется с использованием небольшого количества модифицирующих агентов и приводит лишь к незначительному увеличению стоимости мембраны. Модификация поверхности ИОМ в настоящее время зарекомендовала себя как наиболее эффективный подход в управлении свойствами мембраны [27]. Для целей ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов могут подойти модификаторы, увеличивающие гидрофобность поверхности (которая оценивается по контактному углу смачивания поверхности [163]), и селективность переноса противоионов (например, за счёт заполнения макропор проводящим полимером) [164].

Открытие проводящих полимеров в 70-х годах XX века предоставило огромные возможности для разработки мембран, способных проводить электрический ток [165]. Это свойство обусловлено наличием сопряжённых структур в составе полимера. Исследование свойств таких проводящих полимеров, как полипиррол (ПП), полианилин (ПАНИ), политиофен, поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЭДОТ) и др. получило развитие в работах многих авторов [166–168].

Полианилин является электропроводящим полимером, который содержит сопряжённые двойные связи и состоит из чередующихся восстановленных и окисленных повторяющихся звеньев [169] (рисунок 4). Свойства получаемого полимера существенно зависят от условий осуществления синтеза: концентрации раствора мономера, окислительно-восстановительного потенциала инициатора реакции, времени синтеза и т.д. В различных исследованиях показано, что использование полианилина в качестве модификатора снижает электроосмотический перенос воды в процессе ЭД концентрирования [123], а также позволяет увеличить селективный перенос однозарядных противоионов как для КОМ [170], так и для АОМ [171]. Авторами исследования [167] представлены различные условия окислительной полимеризации ПАНИ в

матрице мембраны – в статических условиях при контакте мембраны с растворами, содержащими мономер и инициатор полимеризации, методом последовательной диффузии мономера и окислителя через мембрану, контактирующую с другой стороны с водой, а также полимеризацией в электрическом поле.

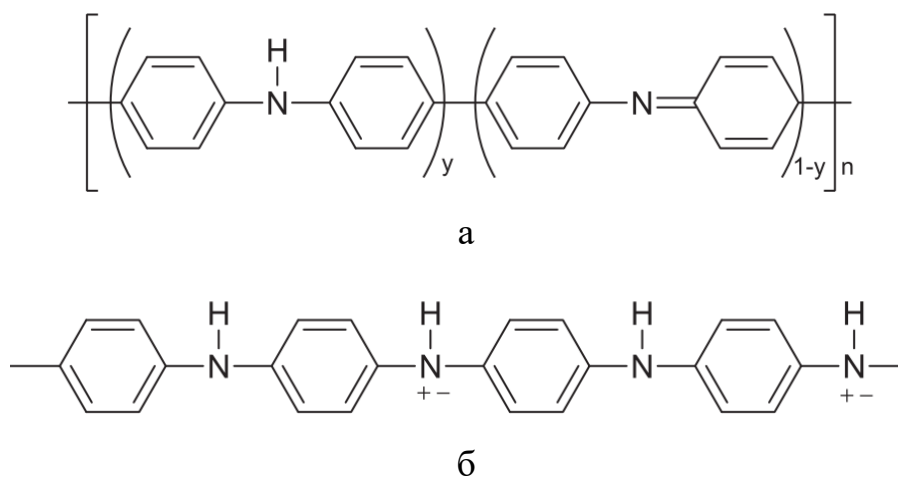


Рисунок 4 – Молекулярная структура полианилина (а) и протонированной (легированной) формы полианилина (эмеральдина) (б). Адаптировано из [169]

Полипиррол (рисунок 5) обладает уникальными свойствами, такими как простота синтеза, экологическая стабильность и высокая электропроводность (приблизительно $105 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и даже более $380 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) для объёмных и тонкопленочных материалов [172]. В полимерах пиррола проводимость возникает из-за переноса электронов вдоль сопряжённой полимерной матрицы, а также из-за движения переносчиков заряда. Когда ПП подвергается окислению, из него выходит электрон, оставляя положительный заряд с деформацией геометрии матрицы (полярон). При дальнейшем окислении образуется много поляронов, и два полярона соединяются, образуя биполяроны. Эти биполяроны способны мигрировать вдоль сопряжённой матрицы, что отвечает за проводящий механизм в полипирроле [169].

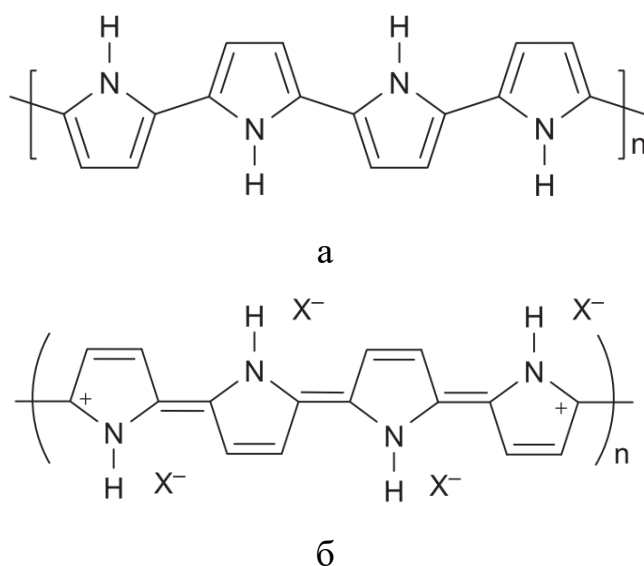


Рисунок 5 – Молекулярная структура полипиррола (а) и его биполярная форма (б). Адаптировано из [169]

Интерес к использованию проводящих полимеров для изменения свойств ИОМ объясняется возможностью управлять свойствами получаемых мембран путём, например, контролируемого изменения прикладываемой разности потенциалов [173]. Основываясь на том, что полипиррол является жёстким полимером со слабоосновными анионообменными группами в кислой среде, некоторые исследователи [174–177] использовали его для модифицирования КОМ и АОМ. При этом у модифицированных образцов наблюдалось появление селективности по отношению к однозарядным противоионам, а также антифаулинговых свойств.

Полипиррол является гидрофобным материалом, хотя и может обладать анионообменными свойствами. На величину его проводимости большое влияние оказывает метод синтеза (с использованием различных поверхностно-активных веществ, красителей и т.д.) [178; 179], а также его морфология (нанотрубки, глобулы и т.д.) [180]. Что касается ионообменной способности ПП, то максимальное теоретическое значение, оценённое в [181], составило $3,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Принимая во внимание плотность ПП, равную $1,5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ сухого ПП [182], это значение равно $5,1 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$ сухого ПП. Известно, что ПП подвергается депротонированию в результате воздействия ионов OH^- [178; 183]

(рисунок 6). Депротонирование приводит к снижению концентрации положительно заряженных фиксированных групп [184; 185] и раскрытию пентациклических колец в цепях ПП.

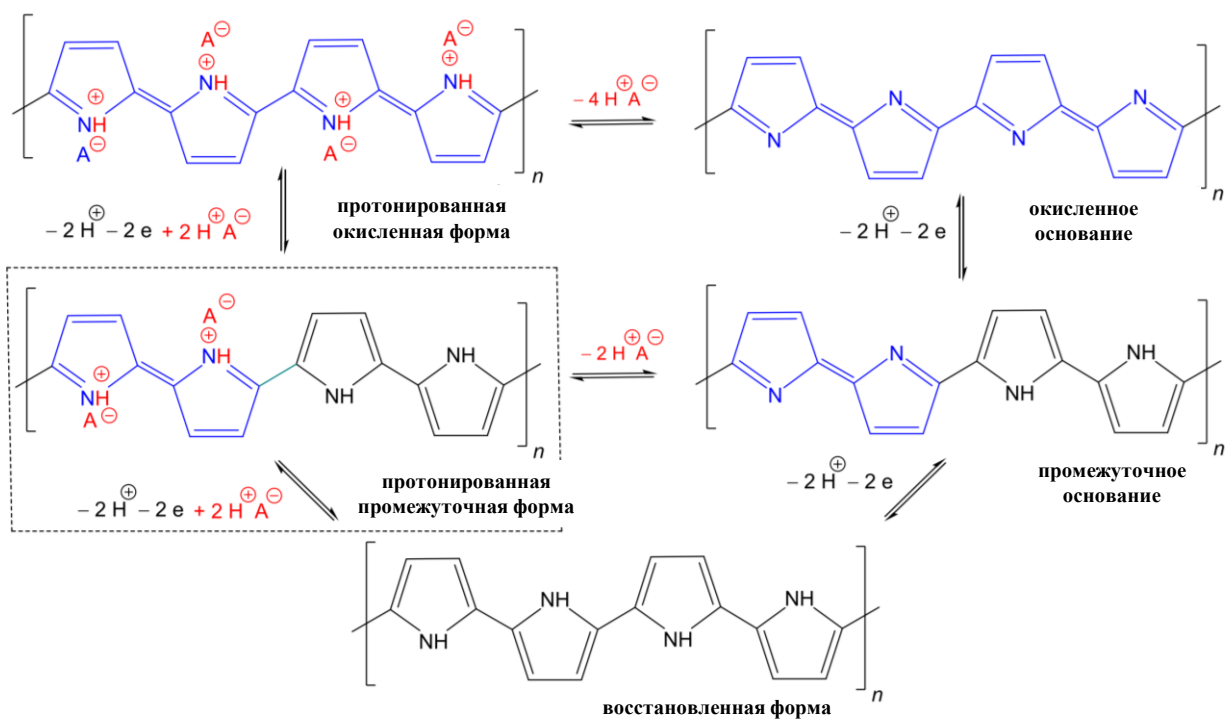


Рисунок 6 – Полипиррол получают окислением пиррола в протонированной промежуточной окислительной форме (в рамке). Он может быть окислен или восстановлен (вертикальные направления) или депротонирован до соответствующего основания (горизонтальное направление). Промежуточная форма состоит из равного количества окисленных (синий) и восстановленных (чёрный) пиррольных звеньев; только окисленные звенья могут быть протонированы кислотой (НА, красный). Адаптировано из [178]

Таким образом, представляет интерес изучение возможностей улучшения свойств мембран путём их модифицирования проводящими полимерами пиррола для повышения удельной электропроводности и селективности в отношении переноса противоионов.

На основе анализа научно-технической литературы проведено обоснование выбора объектов, целей, задач и методов исследования.

2 Экспериментальная часть

2.1 Коммерческие мембраны и растворы

Объектами исследования выступили катионо- и анионообменные гомогенные и гетерогенные мембраны. В частности, эксперименты были выполнены с использованием российских (ОАО «Щёкиноазот») и чешских (Mega a.s.) гетерогенных мембран МК-40, МА-41, Ralex CMH, Ralex AMH-PES, которые изготавливают методом горячего вальцевания размолотых ионообменных смол и пудры полиэтилена низкого давления. После этого в них вводят армирующую капроновую сетку, используя метод горячего прессования. Электрическая неоднородность поверхности этих мембран в основном определяется чередованием проводящих участков (гранул ионообменной смолы) и непроводящих участков (пленки полиэтилена). В случае МК-40 и МА-41 средний диаметр этих гранул колеблется от 5 мкм [186] до 19 мкм [74]; расстояние между проводящими участками поверхности может составлять от 9 мкм [74; 187] до 20 мкм [40] и даже 30 мкм [186]. При изготовлении Ralex AMH-PES и МА-41, а также Ralex CMH и МК-40 используются аналогичные материалы, но в случае мембран Ralex помол смолы более однородный он составляет от 5 мкм [188] до 10 мкм [74]. В результате доля проводящей поверхности, содержащей гидратированные фиксированные группы, составляет от 0,27 [74] до 0,60 [188] в случае Ralex AMH-PES, тогда как для МА-41 этот параметр колеблется от 0,15 до 0,23 [188].

Гомогенные мембраны Neosepta CMX, Neosepta AMX японского производства (Astom) изготавливаются пастовым методом: армирующая поливинилхлоридная (ПВХ) ткань вводится в мембрану на стадии получения композитного материала из пасты, которая состоит из порошка ПВХ и мономеров стирола и дивинилбензола [189]. При сополимеризации этих мономеров образуется композитный ионообменный материал, в который инкорпорированы частички ПВХ; диаметр этих частиц не превышает 100 нм. Между ионообменным материалом и армирующей тканью имеется сильная адгезия – благодаря тому, что

ПВХ входит в состав обоих материалов. Хотя такие мембраны и называют гомогенными [138; 190], их структура является неоднородной на наноуровне и включает в себя две фазы разных полимерных материалов, а также армирующую ткань, диаметр нитей которой около 30 мкм. Набухшие японские мембраны имеют волнистую поверхность [191].

Гомогенные коммерческие и экспериментальные китайские мембраны CJMA-3, CJMA-4, CJMA-6, CJMA-7, CJMC-3, CJMC-5 производятся компанией Hefei Chemjoy Polymer Materials Co. Ltd. Общее название этого типа мембран (CJMCED/CJMAED или CJMED) на сайте производителя подчеркивает возможность их использования в электродиализе. Их ионообменная матрица содержит поливинилиденфторид (ПВДФ) (CJMA-3, CJMC-3, CJMC-5) или полиолефин (CJMA-6, CJMA-7), функционализированные четвертичными аммониевыми группами [192] или сульфогруппами [193]. Матрица сшита через боковые цепи [194]. Мембрана CJMA-4 не содержит армирующего материала. Мембраны CJMED изготавливаются методом литья и армируются полиэтилентерефталатной тканью (торговые марки: Терилен, или Лавсан, или Дакрон) методом горячей прокатки. Преимущества мембран китайского производства состоят в том, что их стоимость ниже по сравнению с другими ионообменными мембранами, представленными на мировом рынке. Например, их стоимость ниже стоимости отечественных гетерогенных мембран. Некоторые характеристики исследованных мембран представлены в таблице 1.

В экспериментах использованы: дистиллированная вода (электропроводность $1,1 \pm 0,1$ мкСм см⁻¹; pH 5,5; 25 °С), твёрдые NaCl, MgCl₂ и Na₂SO₄ квалификации ч.д.а., твёрдый CaCl₂ квалификации ч. (производитель ОАО «Вектон»). pH приготовленных из этих солей растворов составлял $5,4 \pm 0,3$ (NaCl, MgCl₂) и $5,6 \pm 0,3$ (Na₂SO₄). В случае раствора CaCl₂, pH раствора увеличивался с ростом концентрации соли с 6,3 (0,02 моль л⁻¹) до 9,0 (1,0 моль л⁻¹).

Таблица 1 – Исследуемые коммерческие ионообменные мембраны и их основные характеристики

Название	Ионообменная матрица	Толщина в 1,0 моль·л ⁻¹ NaCl, мкм	Обменная ёмкость, ммоль/Г _{наб}	Влагосодержание, Г _{H2O} /Г _{наб} , %	Поверхностное сопротивление в 1,0 моль·л ⁻¹ NaCl, Ом·см ⁻²
Гомогенные мембраны					
СМХ	ДВБ+ПС	136 ± 2	1,61 ± 0,05	28 ± 3	2,5 ± 0,2
АМХ		125 ± 2	1,25 ± 0,05	19 ± 1	2,8 ± 0,2
СJMC-3	ПВДФ	186 ± 2	0,63 ± 0,05	44 ± 3	1,7 ± 0,1
СJMC-5		143 ± 2	0,57 ± 0,05	32 ± 5	1,1 ± 0,1
СJMA-3		155 ± 1	0,57 ± 0,05	17 ± 1	4,2 ± 0,2
СJMA-4		84 ± 1	-	-	2,2 ± 0,2
СJMA-6	полиолефины	120 ± 2	0,90 ± 0,05	18 ± 1	2,4 ± 0,2
СJMA-7		186 ± 2	0,75 ± 0,05	39 ± 2	1,1 ± 0,1
Гетерогенные мембраны					
МК-40	ДВБ+ПС	501 ± 5	1,43 ± 0,05	30 ± 2	6,3 ± 0,2
МА-41		446 ± 5	1,22 ± 0,06	35 ± 2	8,4 ± 0,2
Ralex СМН		530 ± 5	1,79 ± 0,05	-	7,9 ± 0,2
Ralex АМН-PES		535 ± 4	1,33 ± 0,01	46 ± 5	5,7 ± 0,2

2.2 Модифицированные мембраны и методика их модифицирования

Большинство коммерческих АОМ обладают меньшей селективностью, чем КОМ. Поэтому в проводимом исследовании было решено сосредоточиться на улучшении свойств именно анионообменных мембран.

Для приготовления образцов, модифицированных полимерами пиррола, использовали две коммерческие АОМ – гетерогенную мембрану МА-41 и гомогенную мембрану СJMA-3. Идея модифицирования мембран заключалась в

том, что заполнение мезо- и макропор (которые не являются селективными) исходной мембраны полимерами пиррола, обладающими анионообменными свойствами, должно привести к увеличению её селективности по отношению к переносу противоионов. Также ПП должен закрывать трещины, образующиеся между полиэтиленом и армирующей сеткой в местах выхода волокон сетки на поверхность мембраны МА-41 и препятствовать неселективному переносу ионов через них.

Были реализованы два способа получения модифицированных мембран ¹. Согласно одному из них, для получения образцов, в которых предполагалось равномерное распределение полипиррола по объёму образца в результате его полимеризации, использовали следующий протокол (рисунок 7).

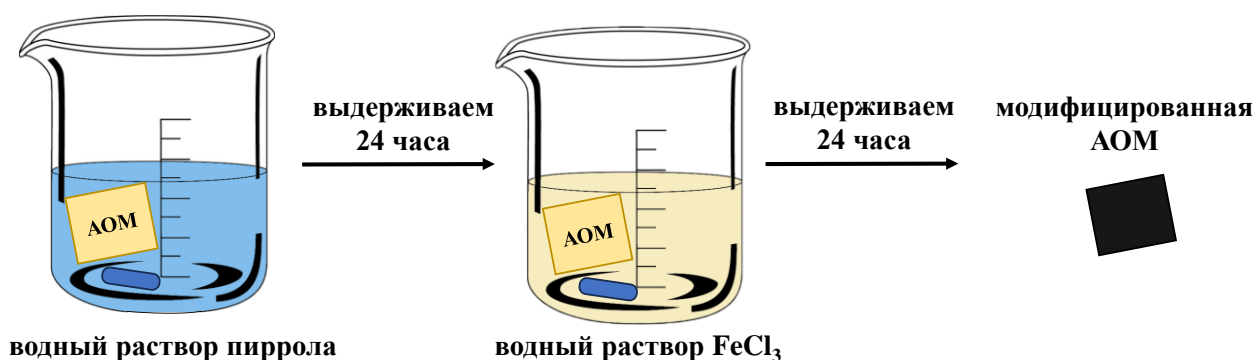


Рисунок 7 – Схема, иллюстрирующая способ получения модифицированных полимерами пиррола АОМ, в которых предполагалось равномерное его распределение в результате полимеризации

Сначала мембраны, прошедшие предварительную солевую подготовку [195], погружали в водный раствор пиррола с концентрацией X моль·л⁻¹ на 24 часа, чтобы образцы уравнились с раствором мономера. Затем без промокания образцы погружали в водный раствор FeCl₃ (для инициирования окислительной полимеризации) с концентрацией Y моль·л⁻¹ на 24 часа.

¹ Автор благодарит к.х.н., доцента Порожного М.В. за предоставление мембран, модифицированных полимерами пиррола, для исследования.

Концентрации мономера (X) и окислителя (Y) варьировались с тем, чтобы подобрать оптимальное соотношение: X=0,025; 0,1; 0,4; Y=0,5; 1,0.

Идея второго способа модифицирования заключалась в том, чтобы добиться относительно равномерного распределения полипиррола в результате его полимеризации только на одной из поверхностей АОМ. Способ реализовывался с использованием двухкамерной ячейки, камеры которой разделяла модифицируемая мембрана (см. раздел 2.3.1, рисунок 9). Через одну из камер прокачивали раствор мономера пиррола определённой концентрации, через другую камеру циркулировала деионизованная вода. После некоторого времени образец извлекали из ячейки и погружали в раствор окислителя (FeCl_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) известной концентрации на определённое время для полимеризации мономера. Некоторые параметры процесса модифицирования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые параметры процесса модифицирования коммерческих мембран МА-41 и СЖМА-3

Коммерческая мембрана	Обозначение модифицированного образца в работе	Нахождение ПП в мембране	Инициатор полимеризации	С мономера, моль·л ⁻¹	С инициатора, моль·л ⁻¹
МА-41	МА-41_mod1	поверхность	Fe^{3+}	0,025	1,0
	МА-41_mod2			0,1	1,0
	МА-41_mod3			0,4	1,0
	МА-41_mod4	объём		0,025	1,0
	МА-41_mod5			0,1	1,0
	МА-41_mod6			0,4	0,5
	МА-41_mod7			$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,1
	МА-41_mod8	0,4			0,4
СЖМА-3	СЖМА-3_mod1	поверхность	Fe^{3+}	0,1	1,0
	СЖМА-3_mod2			0,4	1,0

2.3 Методы исследования

2.3.1 Равновесные и транспортные характеристики мембран

Влагосодержание находили методом воздушно-тепловой сушки [33]. Перед экспериментом мембрану приводили в равновесие с $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствором электролита при $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. После этого образец вынимали из раствора и удаляли плёнку жидкости на торцах и поверхности с помощью фильтровальной бумаги. Массы влажного m_{sw} и сухого m_{dry} образцов получали с помощью анализатора влагосодержания MB25, Ohaus. Испарение воды осуществляли при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы исследуемого образца. Влагосодержание $W, \%$ находили по формуле (21):

$$W, \% = \frac{m_{sw} - m_{dry}}{m_{sw}} \cdot 100 \%. \quad (21)$$

Полную статическую обменную ёмкость (зависит от количества фиксированных групп ИОМ, способных вступать в реакции ионного обмена) по катионам (для КОМ) или анионам (для АОМ) определяли методом обратного кислотно-основного титрования [33]. Для этого образцы исследуемых мембран предварительно переводили в OH^- (для АОМ) и H^+ (для КОМ) форму. После этого мембраны тщательно отмывались дистиллированной водой до постоянного значения сопротивления раствора над мембраной. Образцы массой около $2,0 \text{ г}$ разрезали на мелкие кусочки и помещали в конические колбы. При исследовании обменной ёмкости АОМ в эти колбы вносили раствор $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ объёмом 100 мл (V). При исследовании КОМ вносили $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaOH}$ объёмом 100 мл . Конические колбы с мембранами в указанных растворах выдерживали 24 ч , периодически встряхивая. После этого отбирали аликвоту раствора над мембраной (25 мл) и титровали $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствором NaOH (АОМ) или $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HCl}$ (КОМ) в присутствии смешанного индикатора.

Расчёт полной статической обменной ёмкости Q_{sw} (ммоль/ $\Gamma_{\text{наб}}$) проводили по формуле (22):

$$Q_{sw} = \frac{(V-4 \cdot V_1)}{m_{sw}} C, \quad (22)$$

где V_1 – объём титранта, израсходованный на титрование равновесного раствора, мл.

Концентрацию фиксированных групп ($C_A^{m,v}$) оценивали, используя данные по обменной ёмкости и влагосодержанию (23) [34]:

$$C_A^{m,v} = \frac{Q_{dry} \cdot \rho_w}{W}, \quad (23)$$

где ρ_w – плотность воды (Γ_{H_2O} мл⁻¹).

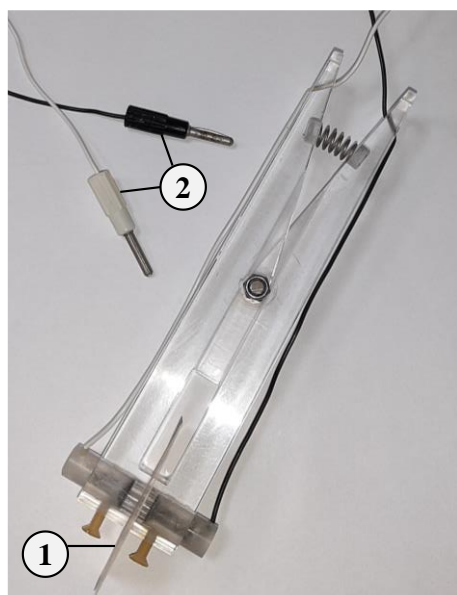
Толщину ионообменных мембран (d) контролировали высокоточным цифровым микрометром МКЦ-25 0,001 с точностью до 1 мкм и с погрешностью 0,1 мкм. Значение толщины мембран получали путём усреднения результатов 10 измерений, сделанных в различных точках исследуемого образца.

Удельную электропроводность ИОМ определяли дифференциальным методом с использованием ячейки-пинцета [195; 196] и измерителя иммитанса MOTESH MT4080 (Motech Industries Inc., Taiwan) при частоте переменного тока 1 кГц (рисунок 8). Измерения всех образцов проводили в растворах исследуемых электролитов, начиная с наименьшей концентрации.

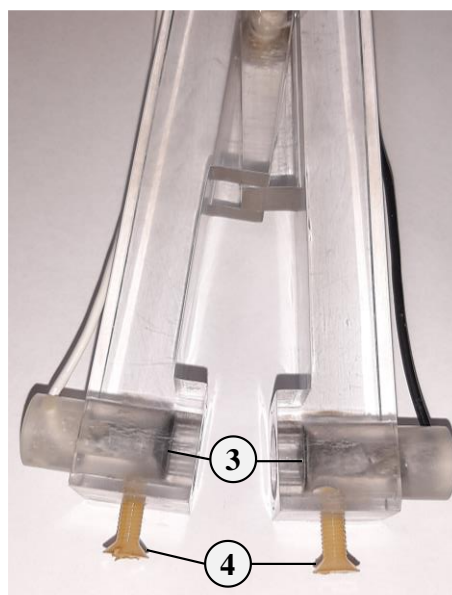
Электропроводность мембран находили по формуле (24):

$$\kappa^* = \frac{d_{mb}}{R_{mb+s} - R_s}, \quad (24)$$

где R_{mb+s} – сопротивление мембраны и раствора; R_s – сопротивление раствора.



а



б

1 – исследуемая мембрана, помещаемая между двумя полужайками; изолированные проводники (2), соединяющие ячейку с измерительным прибором; платиновые платинированные электроды (3) и фиксирующие положение электродов винты (4)

Рисунок 8 – Фотография используемой в экспериментах пинцетной ячейки (а) и её измерительной части (б)

Полученные концентрационные зависимости электропроводности обрабатывали с использованием микрогетерогенной модели [3] для определения объёмной доли гелевой фазы (f_1) и фазы электронейтрального раствора, заполняющего межгелевые промежутки (f_2), исследованных мембран и оценки удельной электропроводности гелевой фазы (уравнение (1)).

Диффузионные характеристики ИОМ исследовали с помощью проточной двухкамерной ячейки (рисунок 9). Мембрана разделяла два тракта: через один из них прокачивалась дистиллированная вода, через другой – раствор соли заданной концентрации. Перед проведением экспериментов все образцы были приведены в равновесие с раствором электролита самой маленькой концентрации $25 \pm 1^\circ \text{C}$ в течение 24 ч. Измерения диффузионной проницаемости проводили от меньшей

концентрации электролита к большей. С каждым из растворов исследуемая мембрана контактировала не менее 5 ч.

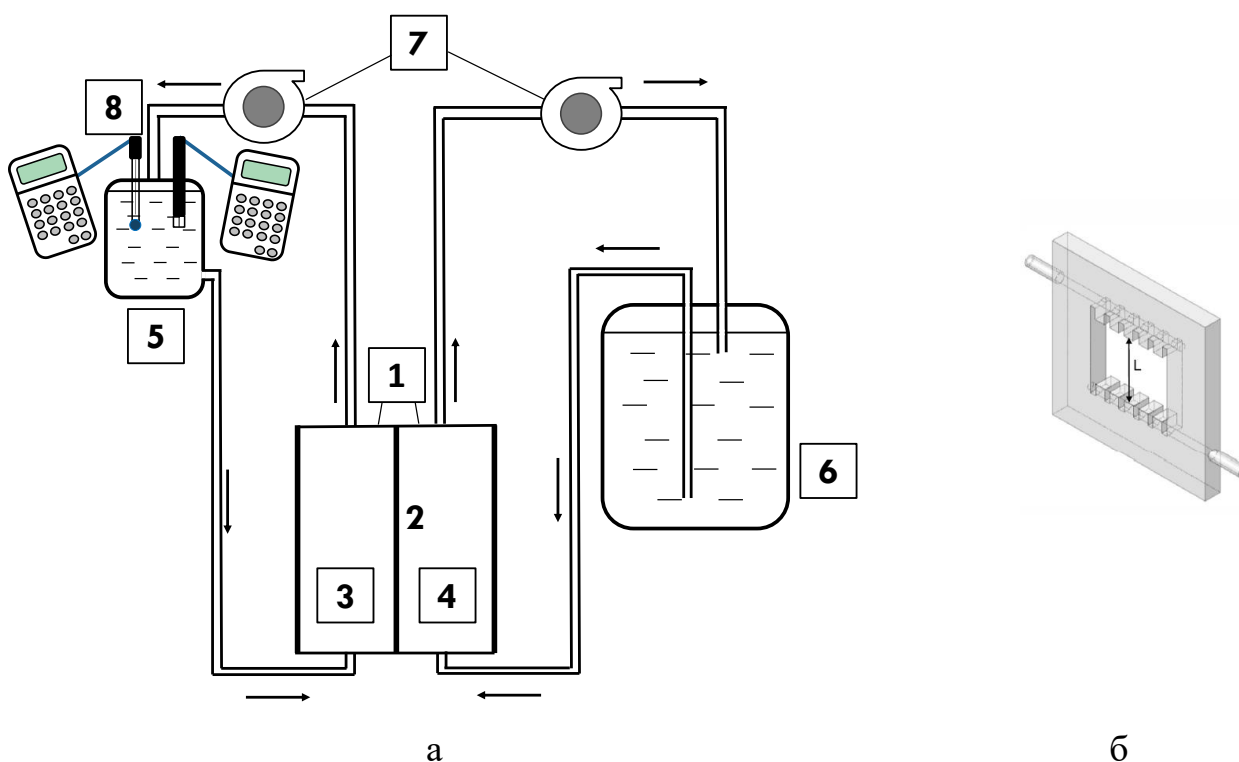


Рисунок 9 – Схема установки для измерения диффузионной проницаемости мембраны (а): (1) ячейка с двумя проточными камерами, (2) исследуемая мембрана, заключённая между двумя рамками, показанными на рисунке (б), (3, 4) проточные камеры ячейки (1), (5) ёмкость с дистиллированной водой (в начале эксперимента), (6) ёмкость с раствором электролита заданной концентрации, (7) насосы, (8) кондуктометрический датчик и рН-электрод, соединённые с кондуктометром и рН-метром, соответственно. Пластиковая рамка со специальными направляющими для жидкости в форме гребенки, которые обеспечивают ламинарный поток жидкости (б)

2.3.2 Кажущиеся числа переноса противоионов

Эксперимент организуют таким образом (рисунок 10), чтобы исследуемая ионообменная мембрана (3) разделяла две камеры (I и II), каждая из которых заполнена раствором одного и того же электролита разной концентрации. К

поверхности мембраны подведены капилляры Луггина (4), в которые помещаются хлоридсеребряные электроды (2) для измерения скачка потенциала – мембранного потенциала E_{mb} (1). Исследуемая мембрана перед экспериментом уравнивается с раствором NaCl определённой концентрации. В одну из камер ячейки подаётся NaCl той же концентрации, с которой была уравновешена исследуемая мембрана, а в другую – раствор с концентрацией меньшей или большей, чем в соседней камере. Для каждой пары концентраций проводится измерение скачка потенциала через мембрану ($E_{эксп}$).

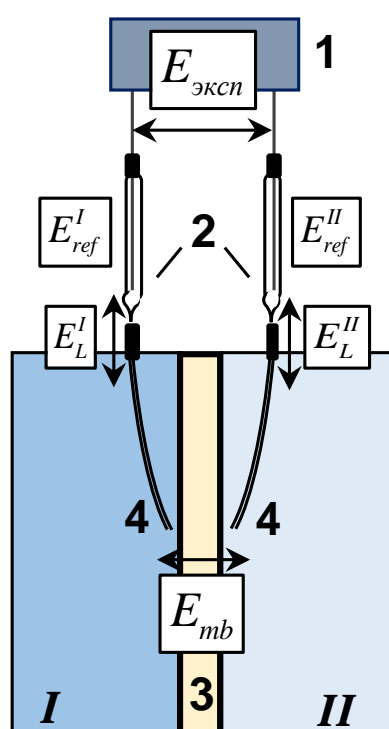


Рисунок 10 – Схема ячейки, используемой для измерения кажущихся чисел переноса противоионов

Сначала измеряют $E_{эксп}$, фиксируя значение концентрации в левой камере ячейки (0,5; 1,0; 2,0 моль·л⁻¹) и варьируя концентрацию в правой камере ячейки (для случая 0,5 моль·л⁻¹ это были концентрации 0,1; 0,2; 1,0; 2,0 моль·л⁻¹; для случая 1,0 моль·л⁻¹ – 0,2; 0,5; 1,5; 2,0 моль·л⁻¹; а для случая 2,0 моль·л⁻¹ – 1,5; 2,5 моль·л⁻¹). Эксперимент для определения $E_{эксп}$ снимали до получения устойчивого значения скачка потенциала (изменение $E_{эксп}$ не более 0,05 мВ в

течение 30 минут), а также повторяли, меняя полярность хлоридсеребряных электродов. Таким образом устранялся возможный вклад асимметрии электродов в величину получаемого значения $E_{\text{эксп}}$. По уравнению (18) определяли максимальную величину мембранного скачка потенциала $E_{mb\text{max}}$, при этом $\gamma_{\pm I}, \gamma_{\pm II}$ рассчитывали из аппроксимированной зависимости $lg\gamma_{\pm} = f(\sqrt{m})$, построенной по данным из [197].

Далее по уравнению (20) проводили расчёт потенциала жидкостного соединения. Например, если в левой камере измерительной ячейки была концентрация $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$, а в правой камере – $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$, то поправка ΔE_L рассчитывалась для первого множителя уравнения (20) при $u_1(\text{Na}^+)$ и $u_3(\text{Cl}^-)$ – раствор в левой камере ячейки, $u_2(\text{K}^+)$ и $u_3(\text{Cl}^-)$ – раствор электролита в хлоридсеребряном электроде. Аналогично расчёт проводили для границы раствор электролита в правой камере ячейки/раствор в ХСЭ и брали разницу этих двух величин. Данная поправка (ΔE_L) с её знаком вычиталась из $E_{\text{эксп}}$ (см. уравнение (20)).

После нахождения E_{mb} рассчитывали $t_{l,app}$ по уравнению (17). Для устранения неопределённости, к какой концентрации относить получаемое значение $t_{l,app}$, использовали метод интерполяции: $t_{l,app}$ определялся графически путём построения зависимости рассчитанных значений $t_{l,app}$ от концентрации NaCl в камере справа, в камере слева концентрация оставалась постоянной (рисунок 11).

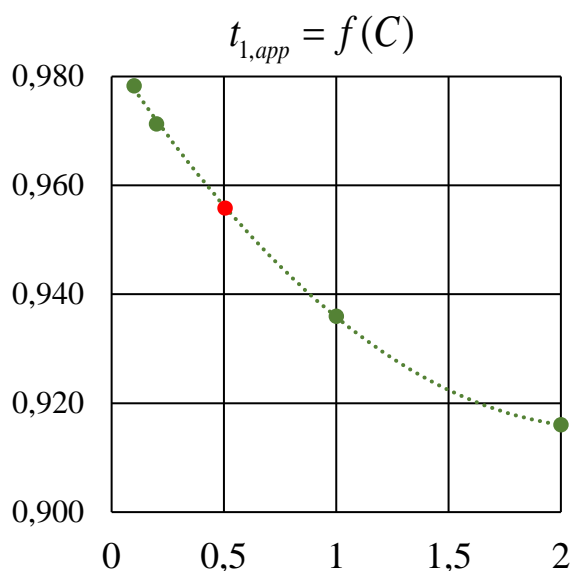


Рисунок 11 – Концентрационная зависимость рассчитанных $t_{1,app}$ от концентрации NaCl в правой камере (концентрация в левой камере 0,5 моль \cdot л $^{-1}$), красной точкой показано найденное $t_{1,app}$ для концентрации 0,5 моль \cdot л $^{-1}$.

Показано на примере мембраны CMX

2.3.3 Электрохимические характеристики мембран

ВАХ и ХП исследованных ИОМ, а также значения рН раствора на входе и выходе камеры обессоливания были измерены с использованием установки, изображённой на рисунке 12, ранее описанной подробно в работах [40; 45].

Исходный раствор перекачивается из ёмкости (1) в ёмкость (3) с помощью насоса (2). Через нижнее отверстие (4) в резервуаре (3) раствор поступает в измерительную ячейку (7) и проходит через четыре её камеры. Отработанный раствор сливается во вспомогательную ёмкость (10). Разница гидростатических давлений между резервуарами (3) и (10) является движущей силой для потока подаваемого раствора. Скорость потока раствора одинакова во всех камерах ячейки, она регулируется клапанами (6). Постоянный уровень раствора в ёмкости (3) поддерживается за счет вытекания раствора через отверстие (5). Камера обессоливания (8) (на рисунке обозначена для случая исследования КОМ, также для случая исследования АОМ обозначена штриховкой) на входе и выходе

соединена с проточной ячейкой (9), оснащённой комбинированными стеклянными электродами для непрерывной регистрации рН и кондуктометрическими датчиками для регистрации электропроводности раствора. Использование ёмкости (1) и ёмкости (3) со сливным отверстием (5) позволяет подавать исследуемый раствор в ячейку без использования насосов. Это снижает электрические помехи при измерении скачка потенциала и исключает пульсацию жидкости внутри камер. Электрохимическое устройство Autolab (Eco Chemie B.V., Нидерланды) (12), соединённое с потенциостатом PGSTAT 100 и компьютером (13), используется в качестве источника электрического тока и для регистрации скачка потенциала на ХСЭ, соединёнными с капиллярами Луггина (11).

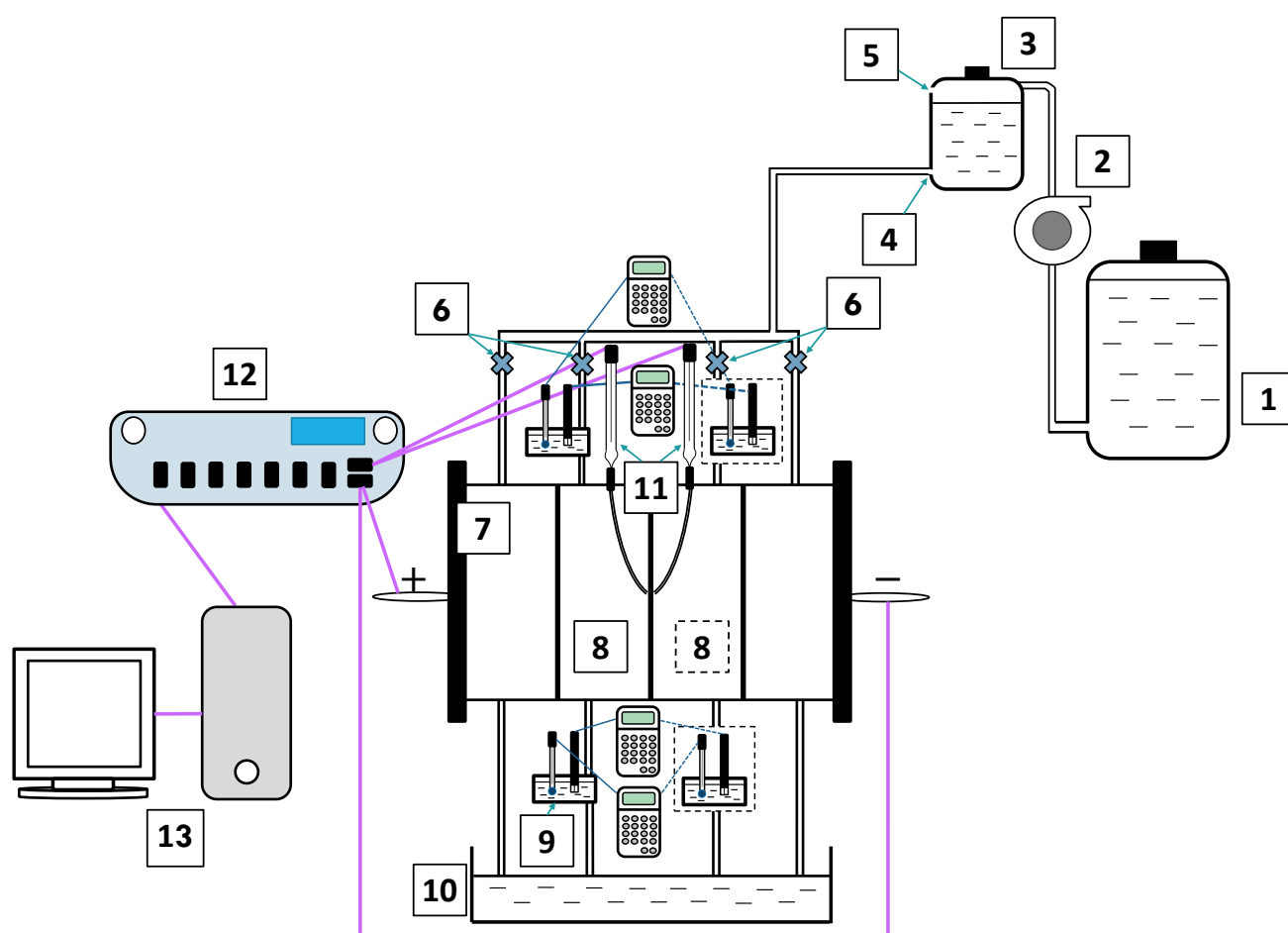


Рисунок 12 – Установка для регистрации электрохимических характеристик исследуемых ионообменных мембран. Обозначения в тексте

Во всех экспериментах вспомогательная анионообменная мембрана МА-41 располагалась рядом с анодом во избежание переноса ионов H^+ , а вспомогательная катионообменная мембрана МК-40 использовалась для предотвращения переноса ионов OH^- , образующихся у поверхности катода, в исследуемые камеры. Капилляры Луггина, используемые для измерения скачка потенциала, располагались по обеим сторонам исследуемой мембраны на расстоянии 700 ± 100 мкм от её поверхности. Для экспериментов, в которых предполагалось свести к минимуму влияние гравитационной конвекции на массоперенос, мембранный пакет располагали горизонтально таким образом, чтобы под исследуемой мембраной (например, катионообменной) формировался более легкий обеднённый диффузионный слой (рисунок 13а) [45]. В остальных случаях эксперименты проводились при вертикальной ориентации ячейки (рисунок 13б).

Межмембранное расстояние h в мембранном пакете составляло $0,61 \pm 0,02$ см, линейная скорость потока V_0 была равна $0,36 \pm 0,01$ см s^{-1} , площадь поляризованной поверхности мембраны – $4,30 (\pm 0,05)$ см². Все эксперименты выполнены при $25,0 \pm 0,1$ °С. Теоретическая предельная плотность тока оценивалась по уравнению Левека (25) [198; 199]:

$$i_{lim}^{Lev} = \frac{z_1 F D C_1^0}{h(T_1 - t_1)} \left[1,47 \cdot \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} - 0,2 \right]. \quad (25)$$

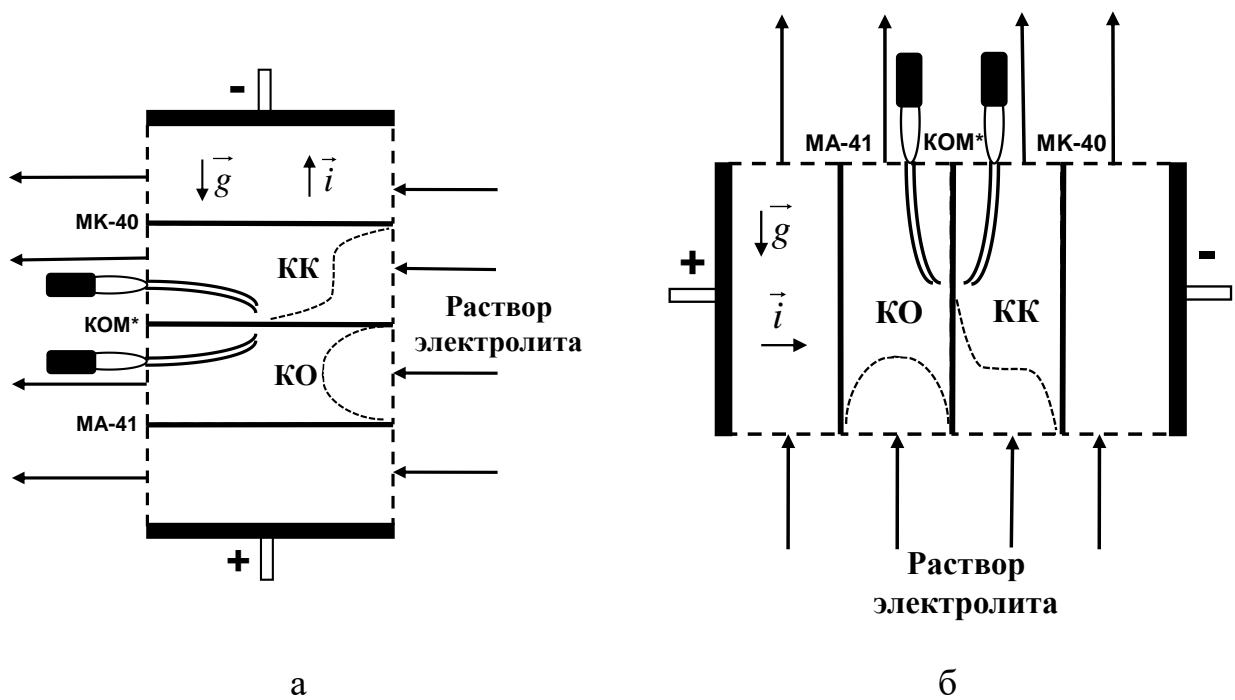


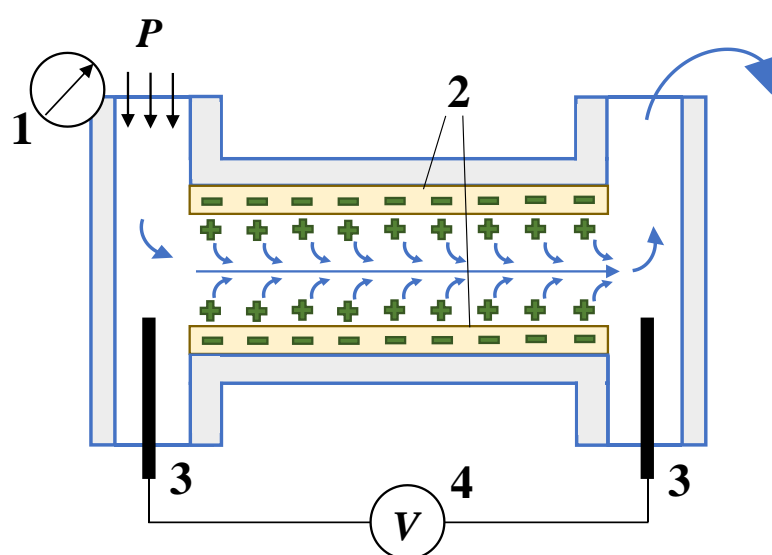
Рисунок 13 – Схема измерительной электрохимической ячейки: КОМ* – исследуемая катионообменная мембрана. Пунктирные линии между мембранами показывают концентрационные профили электролита в камерах ячейки. Стрелки указывают направления электрического тока (i) и ускорение свободного падения (g). Горизонтальная ориентация ячейки (а), вертикальная ориентация ячейки (б)

2.3.4 Потенциал течения и дзета-потенциал поверхности ионообменных мембран

Потенциал тангенциального течения $(\Delta\varphi)_{sp}$ на поверхности мембран измеряли в щелевой ячейке, подробно описанной в работе [200]. Принципиальная схема установки показана на рисунке 14. Ячейка аналогична применяемой в электрокинетическом анализаторе Anton Paar SurPass 3. Последний был использован Yaroshchuk и Luxbacher [201] для измерения внешнего и внутреннего (внутри пор мембраны) дзета-потенциала, а также Sedkaoui и др. [5], которые разработали метод определения продольной проводимости ионообменных мембран по измерениям потенциала течения и тока течения. Эксперименты по

измерению потенциала течения и определению значений дзета-потенциала поверхностей ИОМ были проведены Саббатовским К.Г.

В представленной ячейке два исследуемых образца образуют щелевой прямоугольный канал длиной $25,0 \pm 0,2$ мм, шириной $1,8 \pm 0,2$ мм и высотой 125 ± 1 мкм (в случае использования раствора NaCl) или 100 ± 1 мкм (раствор CaCl₂). Условия эксперимента: температура 25 °С, раствор NaCl (CaCl₂) с концентрацией 0,02 моль-экв л⁻¹ перекачивается с линейной скоростью 530 ± 30 см·с⁻¹.



1 – манометр, 2 – исследуемый образец, 3 – хлоридсеребряный электрод,
4 – мультиметр

Рисунок 14 – Схема щелевой ячейки для измерения потенциала течения

Потенциал течения регистрировался в диапазоне перепадов давления от 0,125 до 0,625 бар с помощью двух электродов Ag/AgCl и мультиметра GW Instek, подключённого через усилитель U5-12. Для того, чтобы выразить дзета-потенциал из измеренного тангенциального потенциала течения мембран применяется классическое уравнение Гельмгольца-Смолуховского (26) [202–205]:

$$\zeta = \frac{(\Delta\varphi)_{sp} \eta \kappa}{\Delta P \varepsilon \varepsilon_0}, \quad (26)$$

где η – динамическая вязкость раствора, ΔP – перепад давления в канале, образованном мембранами, ε – относительная диэлектрическая проницаемость жидкости, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, κ – электропроводность раствора, прокачиваемого через щелевую ячейку.

Небавская и соавторы [79] предложили следующее уравнение (27):

$$\zeta = \frac{(\Delta\varphi)_{sp} \eta \kappa}{\Delta P \varepsilon \varepsilon_0 \gamma} \left(1 + 2 \frac{\kappa^* d}{\kappa h}\right), \quad (27)$$

которое учитывает отношение истинной длины поперечного сечения поверхности мембраны к её проекции на ось z (параметр γ), где κ^* – электропроводность исследуемой мембраны.

Уравнение, эквивалентное уравнению (27), было впервые получено Yaroshchuk и Ribitsch [206] в случае гладкой поверхности мембраны, т.е. когда $\gamma=1$. Затем оно было использовано Fievet и др. [207] для оценки дзета-потенциала керамической мембраны.

Поверхностный заряд (σ) исследуемой мембраны оценивается с использованием уравнения Грэхема (28) [208]:

$$\sigma = \sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 CRT} \sinh\left(\frac{\zeta F}{2RT}\right). \quad (28)$$

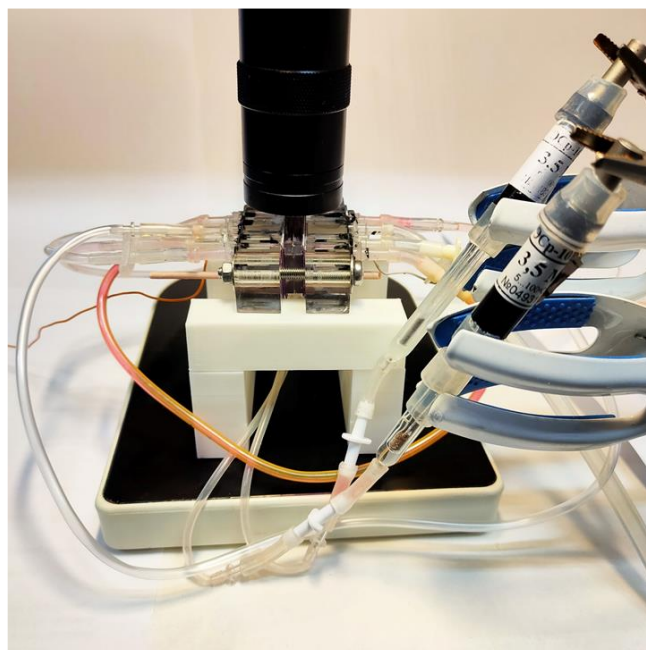
2.3.5 Метод визуализации электроконвективных течений с параллельным измерением хронопотенциограмм

Для визуализации вихревых структур в обеднённом растворе вблизи поверхности мембраны была использована установка (рисунок 15) и методика,

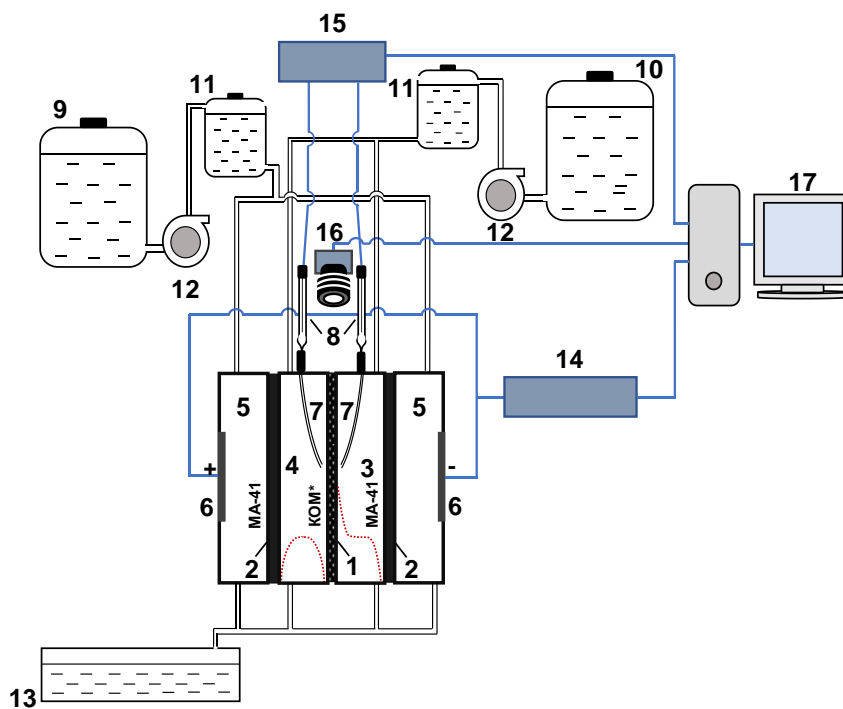
аналогичная разработанной Kwak и соавторами [91]. Эксперименты были проведены совместно с Морозом И.А.

Исследуемая мембрана, например, КОМ* (1) образует камеру концентрирования (3) и камеру обессоливания (4) с двумя вспомогательными мембранами МА-41 (2). Длина камер 0,53 см, межмембранное расстояние 0,32 см. Капилляры Луггина (7) вводятся в камеры с обеих сторон КОМ*. Капилляры, в свою очередь, соединены с микрорезервуарами, в которые погружены измерительные электроды Ag/AgCl (8). Поляризующие электроды (6) расположены в электродных камерах (5). С помощью шприцевого насоса Dixon Instilar 1428 (12) 0,02 моль-экв·л⁻¹ раствор электролита перекачивают из ёмкостей (9) и (10) через КК и КО, а также через электродные камеры. Линейная скорость перекачиваемых растворов составляет 0,07 см с⁻¹ в КК и КО и 19 см с⁻¹ в электродных камерах. Буферные ёмкости (11) предотвращают пульсации раствора, которые могут быть вызваны работой насоса. Ёмкость (13) предназначена для сбора растворов, прошедших через электрохимическую ячейку. Плотность тока в мембранной системе устанавливается источником тока Keithley 2400 (14). СП между капиллярами Луггина измеряется мультиметром Keithley 2010 (15). В растворы, прокачиваемые через КК и КО, добавляли Родамин 6G (R6G) в концентрации 10 мкМ, его молекулы имеют диаметр 16 Å.

При pH, близком к 6, R6G диссоциирует на анион Cl⁻ и катион R6G⁺ [209]. R6G⁺ флуоресцирует в диапазоне длин волн 540–630 нм. Видеосъёмку флуоресценции R6G⁺ в обедненном растворе вблизи поверхности мембраны проводят CMOS-камерой с увеличительным объективом 180X, оснащённой флуоресцентным устройством (16). Размер вихревых структур оценивается по размеру тёмных зон [91]. Разрешение цифровой оптической системы позволяет регистрировать появление вихревых структур диаметром около 100 мкм и более. Цифровая видеозапись осуществляется одновременно с регистрацией ВАХ или ХП.



а



б

Рисунок 15 – Фотография (а) и принципиальная схема (б) экспериментальной установки для измерений ВАХ и ХП исследуемой мембраны параллельно с визуализацией вихревых структур. Числовые обозначения разъясняются в тексте. Пунктирными линиями показаны концентрационные профили электролита в КК и КО

Перед экспериментами через ячейку, показанную на рисунке 15, в течение 20 мин без подачи электрического тока прокачивали раствор, в котором проводились измерения. Затем измеряли ХП исследуемого образца при скорости развертки тока $7 \cdot 10^{-3} \text{ А с}^{-1}$ в течение 1 мин. Интервал между измерениями (при $i = 0$) составлял 15 мин. На стоп-кадрах из видео определялась высота вихревых структур ($d_{\text{ЭК}}$) в середине исследуемого канала, как показано на рисунке 16. Косой штриховой линией проведена внешняя граница слоя обеднённого раствора, возмущённого электроконвекцией на поверхности мембраны. За значение $d_{\text{ЭК}}$ принималось расстояние от поверхности до этой пунктирной линии в середине канала.

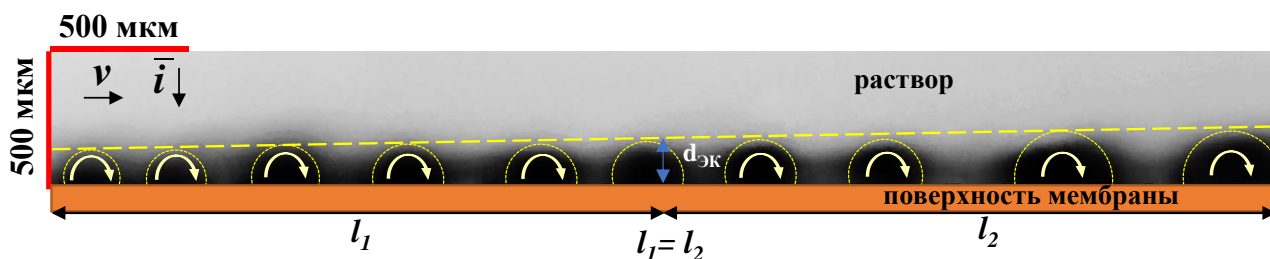


Рисунок 16 – Иллюстрация определения размера вихревых структур в середине исследуемого канала. Вихревые структуры обведены для наглядности.

Направления, в которых прокачивается раствор, и протекает электрический ток, v и i , соответственно, показаны вместе со стрелками

2.3.6 Установка для электродиализа умеренно концентрированных растворов хлорида натрия

Электродиализ умеренно концентрированных растворов хлорида натрия проводили в ячейке, описанной в разделе 2.3.3, в гальваностатическом режиме при плотности тока $i=70 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 6 часов при постоянной температуре $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Начальные объёмы растворов и концентрации: 100 мл $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaCl (камера концентрирования), 2 л $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaCl (камера обессоливания). Каждая из камер была замкнута в цикл сама на себя. Для отслеживания изменения

объёма в камере концентрирования в цикл этой камеры последовательно подключали мерный цилиндр на 100 мл. Погрешность определения объёма составляла 0,5 мл. На выходе каждой из камер регистрировались электропроводность и рН с помощью соответствующих датчиков.

3 Основные результаты характеристики коммерческих ионообменных мембран

3.1 Удельная электропроводность мембран

Многие исследователи широко используют представление о микрогетерогенной структуре ИОМ, выделяя в мембранах две фазы: микропористую гелевую фазу и макропористые межгелевые промежутки, заполненные равновесным раствором. Объёмная доля межгелевых промежутков (f_2) часто определяется как тангенс угла наклона зависимости $lg(\kappa^*)$ vs. $lg(C)$. С точки зрения микрогетерогенной модели такой метод справедлив только в случае использования относительно разбавленных растворов электролитов (вблизи точки изоэлектропроводности, примерно от 0,01 моль·л⁻¹ до 0,5 моль·л⁻¹) и в том случае, если структурный параметр α , отвечающий за взаимное расположение фаз, имеет значение $\alpha < |0,2|$. В то же время, эксперимент (рисунок 17а) и теория (рисунок 17б) показывают, что угол наклона зависимости $lg(\kappa^*)$ vs. $lg(C)$ растёт с увеличением концентрации внешнего раствора. Этот эффект объясняется тем, что в диапазоне концентраций, превышающем верхнюю границу указанной выше области, электропроводность гелевой фазы значительно меньше электропроводности раствора. Если величина параметра α мала и последовательное соединение фаз преобладает, электропроводность мембран определяется слабопроводящими участками геля, и имеет относительно малую величину. Когда величина α значительно превышает 0,2 и преобладает параллельное соединение фаз, электропроводность мембраны контролируется хорошо проводящими областями межгелевого раствора. С ростом концентрации этот контроль усиливается, что и приводит к росту наклона зависимости $lg(\kappa^*)$ vs. $lg(C)$ при увеличении C . Таким образом, чем выше α , тем выше электропроводность мембраны в области высоких концентраций и тем выше наклон $lg(\kappa^*)$ vs. $lg(C)$ в этой области.

При определении объёмной доли межгелевых промежутков как тангенса угла наклона зависимости $lg(\kappa^*)$ vs. $lg(C)$ (рисунок 17а) видно, что угол наклона, определённый в диапазоне концентраций 0,1-0,4 моль-экв·л⁻¹, отличается от угла

наклона, определённого в диапазоне концентраций 0,4-1,0 моль-экв·л⁻¹. Появляется кажущееся противоречие микрогетерогенной модели: параметр f_2 как будто зависит от концентрации раствора.

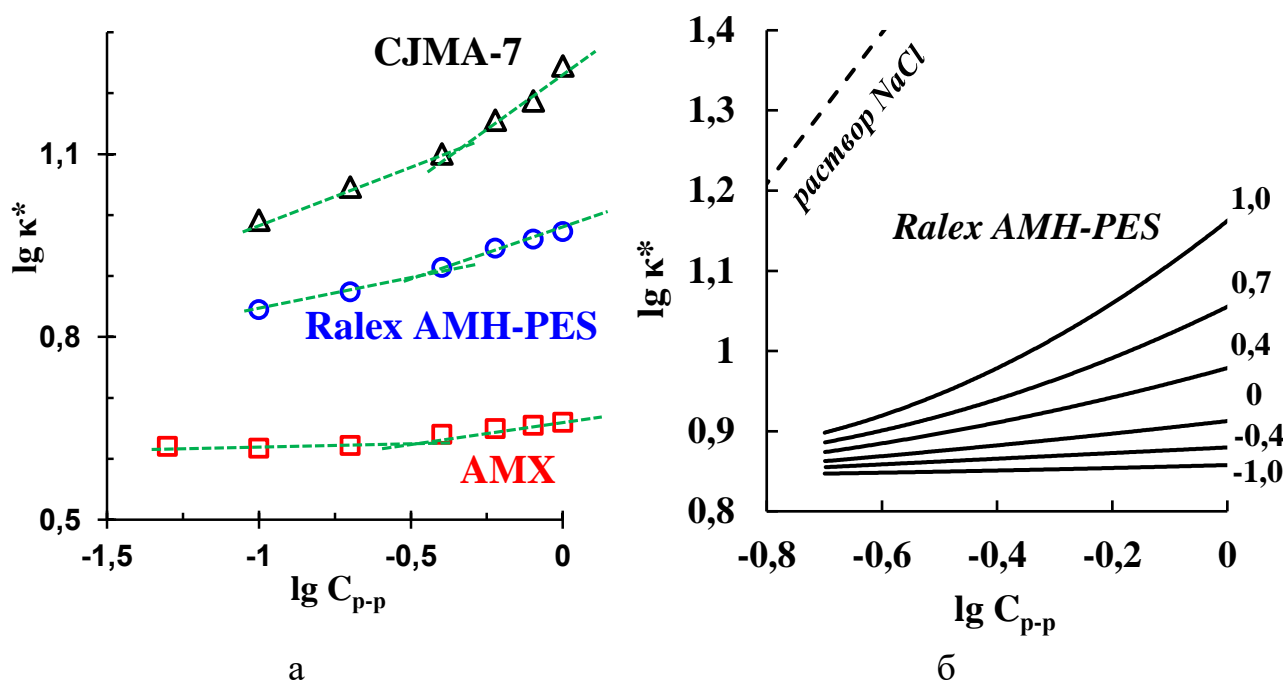


Рисунок 17 – Билогарифмическая зависимость электропроводности мембраны от концентрации: экспериментальные данные (а), данные, рассчитанные по микрогетерогенной модели при фиксированном значении $f_2 = 0,06$ и различных α (указаны рядом с кривыми) (б)

Как указано выше, наклон $\lg(\kappa^*)$ vs. $\lg(C)$ характеризует вклад электронейтрального раствора, заполняющего межгелевые пространства, в электропроводность мембраны. Если концентрация раствора, в котором проводится исследование свойств мембраны, выше концентрации в точке изоэлектропроводности, то чем выше наклон обсуждаемой зависимости, тем более весомым является этот вклад. Когда в мембране нет электронейтрального раствора, наклон этой зависимости минимален, он определяется только приростом концентрации сорбированного гелем электролита и их вкладом в проводимость мембраны; при этом концентрация коионов в гелевой фазе очень

низкая из-за доннановского исключения. Максимальный наклон зависимости $lg(\kappa^*)$ vs. $lg(C)$ отвечает случаю, когда имеется только свободный раствор.

Для устранения гипотетического противоречия, появляющегося в тот момент, когда мы сравниваем значения f_2 , определённые в разных диапазонах концентраций, в данной работе предлагается ввести в рассмотрение понятие «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков» – вспомогательный параметр f_{2app} , определяемый как (29) [164]:

$$f_{2app} = \frac{d \lg \kappa^*}{d \lg C}. \quad (29)$$

Сравнение значений f_{2app} и f_2 для некоторых мембран приведено в таблице 3. Значение f_{2app} растёт с увеличением концентрации. Это связано с ростом вклада межгелевых промежутков в общую проводимость мембраны. Кроме того, в умеренно концентрированных растворах электролитов коионы начинают принимать всё большее участие в проводимости гелевой фазы из-за их увеличивающейся сорбции гелем. По этой причине для облегчения интерпретации концентрационной зависимости электропроводности в широком диапазоне концентраций использовался новый параметр f_{2app} . Его применение особенно удобно в случае мембран со значительным количеством макропор, заполненных равновесным электронейтральным раствором.

На рисунке 18 показаны концентрационные зависимости электропроводности исследуемых АОМ в растворах NaCl и Na₂SO₄. Кроме того, в таблице 3 собраны значения параметров мембран, полученные из этих зависимостей.

Таблица 3 – Параметры микрогетерогенной модели для исследуемых АОМ (представлены для случая использования раствора NaCl). Значение f_{2app} найдено в диапазоне концентраций от 0,4 до 2,0 моль-экв·л⁻¹

АОМ	$\bar{D}_{Cl^-} \cdot 10^6, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	f_{2app}		f_2	$\bar{Q}, \text{ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$	$G \cdot 10^3, \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{см}^3$	α
		NaCl	Na ₂ SO ₄	NaCl			
AMX	0,70	0,10±0,02	0,11±0,02	0,03±0,02	1,5±0,1	0,32	0,39±0,04
Ralex АМН- PES	1,20	0,15±0,02	0,17±0,02	0,06±0,02	1,5±0,1	1,40	0,41±0,04
МА-41	0,62	0,23±0,02	0,22±0,02	0,20±0,02	1,2±0,1	0,26	0,33±0,04
СЖМА-3	0,43	0,27±0,02	0,27±0,02	0,12±0,02	0,9±0,1	0,17	0,28±0,04
СЖМА-4	1,10	0,05±0,02	0,09±0,02	0,05±0,02	0,5±0,1	0,56	0,25±0,04
СЖМА-6	0,32	0,30±0,02	0,29±0,02	0,17±0,02	1,4±0,1	-	0,23±0,04
СЖМА-7	2,30	0,35±0,02	0,39±0,02	0,18±0,02	1,0±0,1	8,4±3,0	0,30±0,04

Указанные в таблице 3 параметры являются входными параметрами для микрогетерогенной модели [3]. Значения этих параметров были найдены путём сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными. При этом был реализован следующий подход: при нахождении оптимальной теоретической зависимости, описывающей $\kappa^* = f(C)$, следует принимать во внимание, что значение f_2 управляет наклоном кривой $\lg(\kappa^*)$ от $\lg(C)$, в то время как при увеличении параметра \bar{D}_{Cl^-} кривая также поднимается навверх, а при его уменьшении – опускается вниз. При подгонке зависимости $P^* = f(C)$, аналогично, управлять наклоном и положением теоретической кривой $\lg(P^*)$ от $\lg(C)$ можно путём изменения α и G (параметр Гнусина) (уравнение (30)):

$$G = \frac{K_D \bar{D}_{Na^+}}{\bar{Q} D_{Na^+}}. \quad (30)$$

В целом, показанные на рисунке 18 расчётные и экспериментальные данные хорошо согласуются с данными, известными из литературы, и расхождение между ними не превышает экспериментальной погрешности определения.

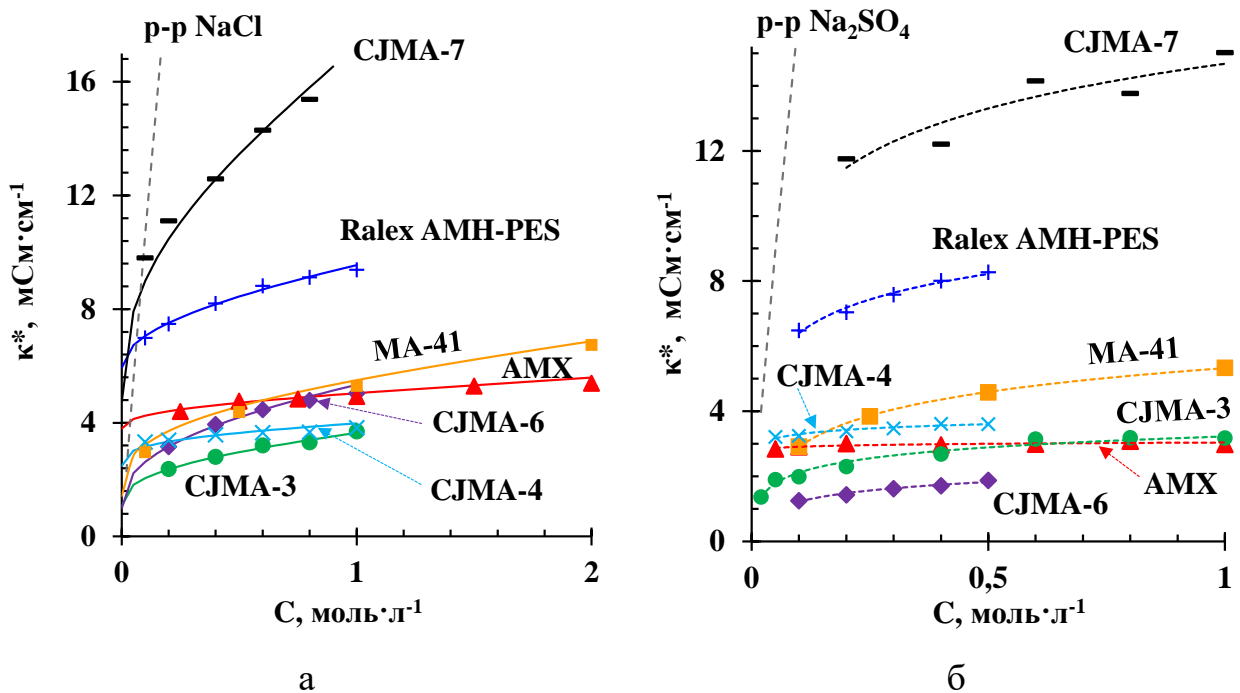


Рисунок 18 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности АОМ в растворах NaCl (а) Na₂SO₄ (б). Маркерами обозначены результаты, полученные экспериментально, линиями показан расчёт по микрогетерогенной модели [3], штриховые линии проведены для наглядности

Мембрана Ralex AMH-PES является гетерогенной, следовательно, она содержит макропоры. Кроме того, эта мембрана относительно сильно гидратирована (таблица 1), что приводит к более высокой подвижности ионов в гелевой фазе и меньшему эффекту доннановского исключения коионов (таблица 3). В результате значения \bar{D}_{Cl^-} и G для этой мембраны являются достаточно высокими, а значение f_{2app} примерно в 1,5 раза больше, чем для гомогенной мембраны AMX. В диапазоне концентраций, превышающем C_{iso} ,

электропроводность Ralex АМН-PES значительно выше, чем у всех остальных изучаемых АОМ (за исключением СЖМА-7). Более того, в соответствии с микрогетерогенной моделью эта разница увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора. Сравнение двух гетерогенных мембран (Ralex АМН-PES и МА-41) между собой показывает, что f_{2app} в мембране МА-41 больше, чем Ralex АМН-PES. Кажущееся противоречие (влагосодержание мембраны Ralex АМН-PES составляет 46 ± 5 против 35 ± 2 $\Gamma_{H_2O}/\Gamma_{наб}$ (%)) у МА-41), объясняется тем, что обменная ёмкость Ralex АМН-PES выше, чем в мембране МА-41, поэтому больше функциональных групп, способных связать молекулы воды. К тому же, при изготовлении мембран Ralex размол ионообменной смолы меньше (см. выше раздел 2.1), поэтому размер пор у таких мембран, по сравнению с мембранами российского производства, меньше. Результатом является меньшая доля электронейтрального раствора в них.

Китайские АОМ имеют завышенные значения f_{2app} . В диапазоне концентраций внешнего раствора, близком к C_{iso} , электропроводность мембраны, согласно уравнению (2), определяется произведением \bar{Q} и \bar{D}_{Cl^-} . Последнее, в основном, зависит от поглощения воды гелевой фазой (максимальное наблюдается для мембраны СЖМА-7) (таблица 1). Поэтому подвижность противоионов в гелевой фазе для мембраны СЖМА-7 является самой большой среди изученных мембран. Значения \bar{D}_{Cl^-} не сильно отличаются для мембран СЖМА-3 и СЖМА-6, но \bar{Q} выше для последней, что определяет её более высокую электропроводность по сравнению с мембраной СЖМА-3. С увеличением концентрации внешнего раствора электропроводность СЖМА-6 растёт быстрее, чем у мембраны СЖМА-3, но разница между ними остаётся небольшой. Самые высокие значения электропроводности в исследуемом диапазоне концентраций NaCl демонстрирует мембрана СЖМА-7, для которой параметр f_{2app} равен примерно 0,35. Стоит отметить, что f_{2app} для этой мембраны значительно выше, чем для гетерогенной МА-41. Этот экспериментальный факт позволяет нам сделать вывод, что мембрана СЖМА-7 содержит ионообменный материал, который имеет более крупные поры по сравнению с другими исследуемыми

мембранами. Размеры пор в ионообменных материалах мембран CJMA-3 и CJMA-6, по-видимому, значительно меньше.

Для неармированной мембраны CJMA-4 наблюдается низкое значение f_{2app} , хотя она обладает достаточно высоким влагосодержанием (таблица 1). Это может быть связано тем, что вода в такой мембране находится только в мезо- и микропорах, которые относятся к гелевой фазе. Если сравнить CJMA-4 с мембраной CJMA-3, обладающей близкими значениями обменной ёмкости и влагосодержания, то в мембране CJMA-3 доля электронейтрального раствора в пять раз больше. Объясняется это тем, что наличие армирующей сетки в такой мембране может приводить к образованию крупных пор вдоль контакта полимера и армирующих нитей.

При переходе от раствора NaCl к раствору Na₂SO₄ (однозарядный противоион Cl⁻ заменяется двухзарядным SO₄²⁻) происходит уменьшение электропроводности всех исследованных АОМ (рисунок 18б). Аналогичное снижение удельной электропроводности было отмечено в работах других исследователей [30; 32]. Оценки, сделанные с использованием микрогетерогенной модели [3], позволяют сделать вывод, что в гелевой фазе мембран AMX, Ralex AMH-PES и CJMA-3 отношение коэффициентов диффузии двухзарядных и однозарядных противоионов составляет 0,3–0,4, в то время как в растворе при бесконечном разбавлении $D_{SO_4^{2-}}/D_{Cl^-} = 0,5$. В литературе такое уменьшение объясняется меньшей подвижностью двухзарядных противоионов в результате ион-ионных взаимодействий одновременно с двумя фиксированными группами [6; 34] и/или пространственными препятствиями, вызванными большим размером сильно гидратированных сульфат-ионов [30; 210]. Низкие значения электропроводности раствора Na₂SO₄ в межгелевых промежутках также способствуют более низким значениям электропроводности мембран в таком растворе.

В случае мембран CJMA-6 и CJMA-7, которые характеризуются самыми высокими значениями f_{2app} , соотношение $\bar{D}_{SO_4^{2-}}/\bar{D}_{Cl^-}$ увеличивается. Это означает, что структурные особенности ионообменной матрицы этих мембран

позволяют, по крайней мере частично, снять ограничения на транспорт сульфат-ионов по сравнению с хлорид-ионами. Это свойство мембран очень привлекательно для их использования при электродиализной обработке сульфат-содержащих и других растворов, содержащих крупные анионы.

Помимо этого, были также исследованы концентрационные зависимости электропроводности КОМ в растворах NaCl, CaCl₂ (данные для мембраны Ralex CMH получены в растворе MgCl₂) (рисунок 19) [193]. При их обработке были использованы те же подходы, что описаны выше для АОМ.

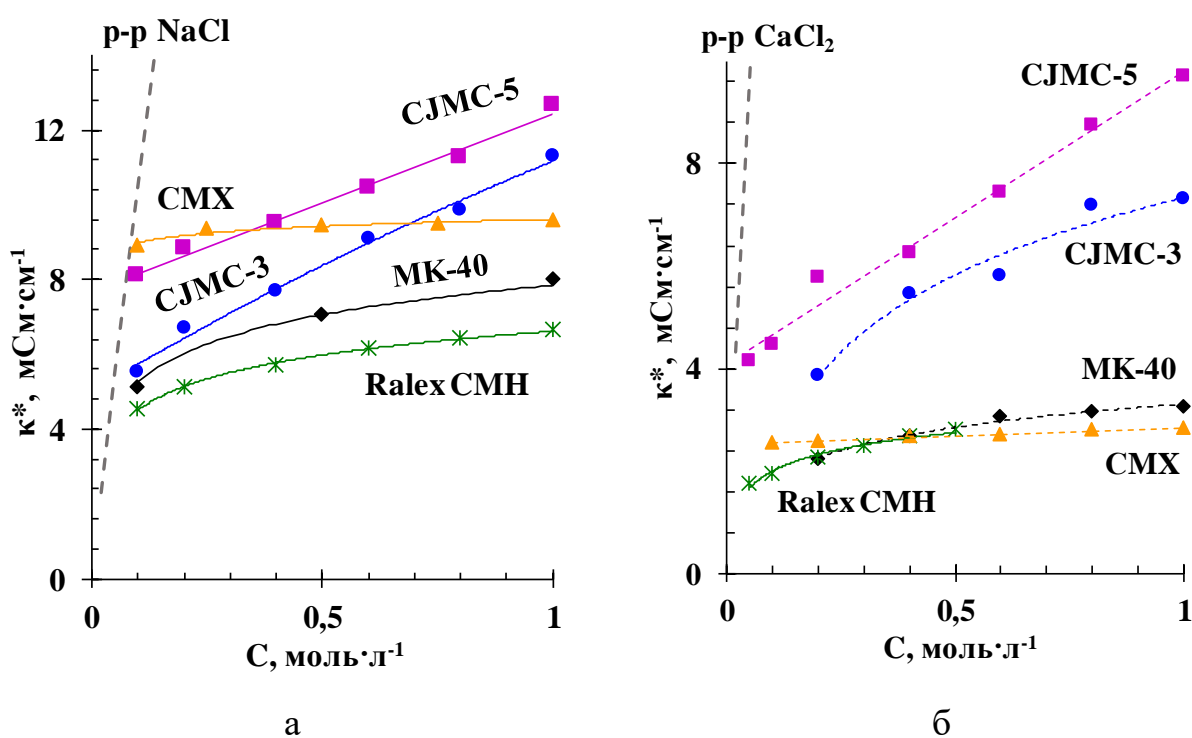


Рисунок 19 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности КОМ в растворах NaCl (а) CaCl₂/MgCl₂ (б). Маркерами обозначены результаты, полученные экспериментально, сплошные и штриховые линии проведены для наглядности

Вблизи точки изоэлектропроводности мембрана CMX демонстрирует самую высокую электропроводность среди исследованных мембран. Интересным является тот факт, что разница в значениях электропроводности CMX и

китайских мембран CJMC-3 и CJMC-5 не так велика, как можно было бы ожидать, учитывая значения \bar{Q} исследованных мембран (таблица 4). По-видимому, более пористая структура ионообменного материала устраняет стерические трудности, возникающие при переносе ионов в сильно сшитом ионообменном материале мембраны CMX. Об этом свидетельствует сравнение значений коэффициента диффузии ионов Na^+ в гелевой фазе мембран, отнесённых к его значениям в растворе (при бесконечном разбавлении), таблица 4.

Таблица 4 – Значения электропроводности в точке изоэлектропроводности, кажущейся объёмной доли межгелевых промежутков (определённой в диапазоне концентраций 0,4-1,0 моль-экв·л⁻¹) и обменной ёмкости гелевой фазы исследованных КОМ

КОМ	$\bar{\kappa}$, мСм·см ⁻¹		f_{2app}		\bar{Q} , ммоль·см ⁻³	$\frac{\bar{D}_{\text{Na}^+}}{\bar{D}_{\text{Ca}^{2+}}}$
	NaCl	CaCl ₂	NaCl	CaCl ₂		
CMX	5,5±0,2	0,3±0,1	0,11±0,02	0,22±0,02	1,8±0,2	37
МК-40	4,7±0,2	1,1±0,2	0,22±0,02	0,26±0,02	2,3±0,2	9
CJMC-3	3,9±0,3	1,3±0,3	0,33±0,02	0,38±0,02	0,9±0,2	6
CJMC-5	5,2±0,3	2,4±0,3	0,28±0,02	0,33±0,02	0,8±0,2	4

Гомогенные мембраны CJMC-3 и CJMC-5 имеют значительно более высокие значения f_{2app} по сравнению с CMX (таблица 4) из-за пористой структуры ионообменного материала и наличия макропор на границах раздела «ионообменная смола/армирующая нить». Следовательно, эти мембраны демонстрируют более высокую электропроводность по сравнению с мембраной CMX в растворах электролитов с концентрацией, превышающей концентрацию в точке изоэлектропроводности.

Электропроводность гетерогенных мембран МК-40 и Ralex CMH в растворе NaCl меньше, чем гомогенных мембран. Это связано с тем, что концентрация фиксированных групп (количество миллимолей фиксированных групп на см³

сорбированной мембраной воды [6]) и проводимость гелевой фазы в случае мембраны СМХ выше, чем в случае МК-40 (таблица 1). Если же сравнивать мембраны МК-40 и Ralex СМН с мембранами СJMСED, то по той же причине, что описана выше (с увеличением концентрации внешнего раствора электролита всё больший вклад в величину κ^* вносит электропроводность электронейтрального раствора, заполняющего межгелевые промежутки), их электропроводность ниже, чем у китайских мембран.

Резкое снижение электропроводности исследуемых сульфокатионитовых мембран при переходе от раствора NaCl к CaCl₂ является предсказуемым и описано в литературе для многих мембран с такими фиксированными группами [6; 30; 114; 210]. Среди причин этого явления можно выделить следующие: задерживание двухзарядных противоионов в результате ион-ионных взаимодействий с двумя фиксированными группами одновременно [6; 34]; стерические затруднения при транспорте крупных, сильно гидратированных ионов кальция [30; 210]; образование слабо диссоциирующих ион-ионных ассоциатов «сульфогруппа-ион кальция». Согласно [26; 113], образование слабо диссоциирующих ассоциатов многозарядных противоионов (таких как кальций, магний или алюминий) с функциональными сульфогруппами снижает их ионизацию, что эквивалентно снижению эффективной обменной ёмкости мембраны. Перечисленные выше явления приводят к уменьшению коэффициента диффузии иона кальция в гелевой фазе мембраны, который можно оценить, используя выражение (31), полученное из уравнения (2):

$$\frac{\bar{\kappa}_{NaCl}}{\bar{\kappa}_{CaCl_2}} = \frac{\bar{D}_{NaCl}}{2\bar{D}_{CaCl_2}}, \quad (31)$$

где 2 показывает заряд иона Ca²⁺.

Во всех случаях $\bar{D}_{Na^+}/\bar{D}_{Ca^{2+}}$ превышает отношение коэффициентов диффузии противоионов в растворе ($D_{Na^+}/D_{Ca^{2+}} = 1,7$). Однако для СJMС-3 и СJMС-5 экранирование ионами кальция фиксированных сульфогрупп в гелевой фазе не так значительно, как в случае СМХ. Причиной этого явления, которое,

безусловно, является положительным для дальнейшего использования CJMSED при переработке кальцийсодержащих растворов, вероятно, является их более низкая обменная ёмкость (таблица 1). Из-за этого количество функциональных групп мембраны, доступных для образования ассоциатов с ионами кальция, меньше, чем в случае CMX. Другой причиной являются более крупные поры CJMC-3 и CJMC-5, в которых ионы Ca^{2+} не испытывают стерических затруднений. Наличие пор большого размера отражает параметр f_{2app} , который более чем в три раза выше для CJMC-3 и CJMC-5, чем для мембраны CMX (таблица 4).

Далее в главе 5 будут подробно рассмотрены особенности поведения сульфокатионитовых мембран при ЭД кальцийсодержащих растворов.

3.2 Диффузионная проницаемость мембран

Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости P , найденные с помощью методики, описанной в разделе 2.3.1, для исследуемых АОМ показаны на рисунке 20.

Общей закономерностью, известной из литературы ([32; 33]) является то, что диффузионная проницаемость гетерогенных мембран выше, чем гомогенных, что связано, главным образом, с диффузией электролита по макропорам. Однако в случае гомогенной мембраны CJMA-7 значения P в растворе NaCl в несколько раз превышают соответствующее значение для мембраны Ralex AMH-PES и более чем на порядок превышают значение P для мембран AMX, CJMA-6 и CJMA-3. По-видимому, макропоры этой мембраны больше, чем у перечисленных выше мембран. В соответствии с микрогетерогенной моделью [3], наиболее значительно на диффузионную проницаемость влияют три параметра: \bar{Q} , f_1 (f_2) и α . Влияние этих параметров на дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости АОМ, P^* , может быть выражено следующим уравнением (32) [2; 36; 211]:

$$P^* = \left\{ \left[f_1 \left(\frac{\bar{P}}{\bar{t}_1} \right)^\alpha + f_2 \left(\frac{D}{t_1} \right)^\alpha \right]^{-1/\alpha} + \left[f_1 \left(\frac{\bar{P}}{\bar{t}_A} \right)^\alpha + f_2 \left(\frac{D}{t_A} \right)^\alpha \right]^{-1/\alpha} \right\}^{-1}, \quad (32)$$

где \bar{t}_1 и t_1 , так же, как и \bar{t}_A и t_A – числа переноса противоионов в гелевой фазе и растворе, соответственно, \bar{P} – коэффициент диффузионной проницаемости гелевой фазы.

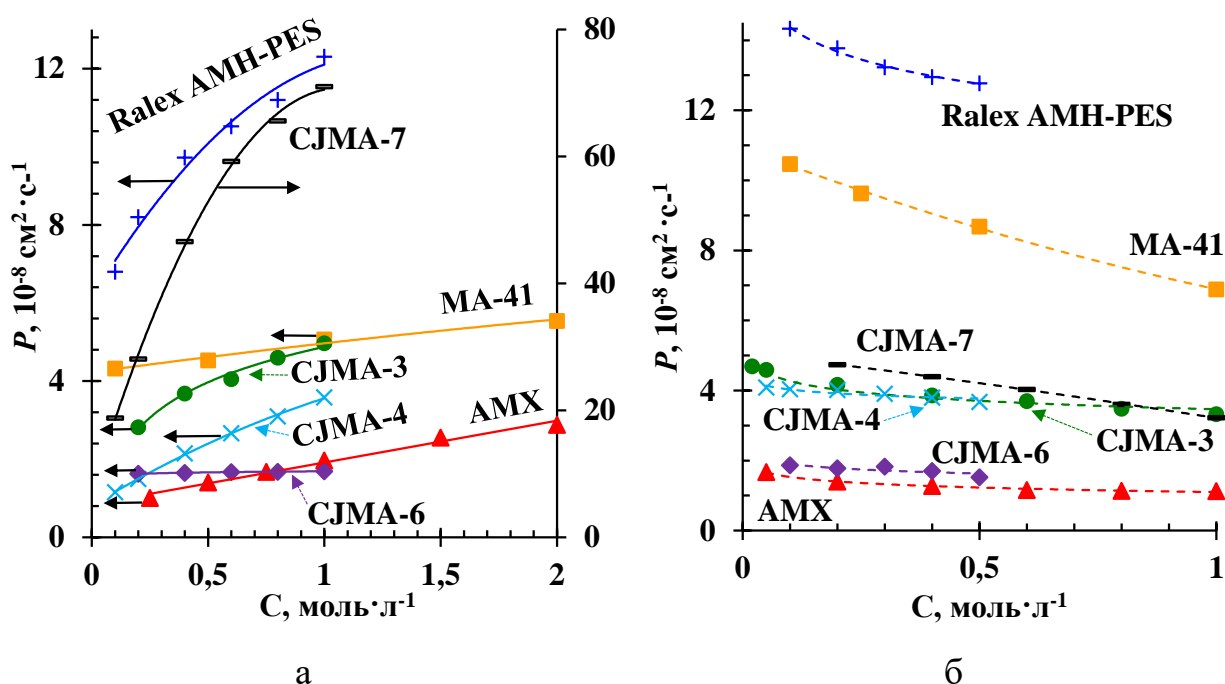


Рисунок 20 – Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости АОМ в растворах NaCl (а) Na₂SO₄ (б).

Маркерами обозначены результаты, полученные экспериментально, сплошные и штриховые линии проведены для наглядности

Диффузионная проницаемость гелевой фазы для 1:1 электролита (NaCl) и 2:1 электролита (Na₂SO₄) могут быть выражены следующим образом (33) и (34) [212]:

$$\bar{P} = 2\bar{t}_1 \bar{D}_A K_D \left(\frac{c}{Q} \right), |z_1| = |z_A| = 1, \quad (33)$$

$$\bar{P} = \frac{3}{2} \bar{t}_1 \bar{D}_A K_D \left(\frac{c}{\bar{Q}} \right)^{1/2}, |z_1| = 2, |z_A| = 1. \quad (34)$$

Мембраны AMX, Ralex AMH-PES и MA-41 обладают близкими значениями \bar{Q} (таблица 3) и схожими ионообменными матрицами на основе дивинилбензола с полистиролом. Сходство матриц предопределяет близкие значения α (таблица 3). Поэтому, как предсказывает модель, диффузионная проницаемость этих мембран увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора NaCl в следующем порядке: AMX < MA-41 < Ralex AMH-PES согласно тому, как увеличивается объёмная доля межгелевого раствора.

Мембраны CJMA-6 и CJMA-7 имеют близкие значения f_{2app} , но значения \bar{Q} у них различны. Согласно приведенным выше уравнениям (33) и (34), \bar{P} обратно пропорционально \bar{Q} : чем выше концентрация фиксированных групп, тем сильнее доннановское исключение коионов из гелевой фазы мембраны [6]. Поэтому для мембраны CJMA-6 наблюдается очень низкая диффузионная проницаемость гелевой фазы, которая практически не зависит от концентрации электролита.

Важное значение играет также величина α , которая влияет на наклон кривой $lg(P^*)$ vs. $lg(C)$: чем больше α , тем больше значение P^* (но тем ниже наклон этой зависимости). Наибольшая диффузионная проницаемость достигается при значении $\alpha = 1$, когда электролит свободно проходит через сквозные поры. При уменьшении α электролиту необходимо преодолевать всё больше и больше элементов гелевой фазы, которые являются существенными барьерами для коионов. Среди четырёх мембран CJMAED мембрана CJMA-7 имеет самые высокие значения α ; значения f_2 и f_{2app} также являются самыми высокими для этой мембраны. Кроме того, величина параметра Гнусина, который характеризует способность коионов преодолевать гелевую фазу, особенно велика. В результате значение P^* для этой мембраны всего в 25 раз ниже коэффициента диффузии NaCl в растворе.

Замена раствора NaCl на раствор Na₂SO₄ с такой же молярной концентрацией эквивалента приводит к заметному увеличению диффузионной

проницаемости всех исследованных мембран, за исключением мембраны CJMA-7 (рисунок 20). Из уравнений (33) и (34) следует, что $\bar{P}(NaCl) < \bar{P}(Na_2SO_4)$, если принять во внимание, что значение $C/\bar{Q} < (C/\bar{Q})^{1/2}$, когда C/\bar{Q} значительно меньше единицы. Увеличение диффузионной проницаемости гелевой фазы вызвано увеличением концентрации коионов в этой фазе из-за усиления электростатических взаимодействий между противоионами и коионами. Другой причиной увеличения диффузионной проницаемости мембран в растворах Na_2SO_4 по сравнению с раствором $NaCl$ может быть небольшое увеличение f_{2app} (таблица 3). Последнее вызвано растяжением ионообменной матрицы [6] при попадании в её поры высокогидратированных сульфат-ионов. Аналогичный эффект, подтверждённый данными контактной эталонной порометрии, наблюдался в работе [211] при исследовании диффузионной проницаемости АОМ в фосфатсодержащих растворах.

Стоит обратить внимание на убывающий характер зависимости $P=f(C)$ в случае исследования раствора сульфата натрия для всех АОМ. По всей видимости, такое поведение мембран связано с тем, что коэффициент диффузии сульфата натрия в растворе сильно уменьшается с ростом C , в отличие от $NaCl$ и $CaCl_2$, для которых это уменьшение незначительно (рисунок 21). Например, отношение коэффициента диффузии электролита D в 1 моль·л⁻¹ растворе к его значению при бесконечном разбавлении, D_0 , равно: 0,921 ($NaCl$) [213; 214] и 0,405 (Na_2SO_4) [215], причём, в случае Na_2SO_4 резкое падение значения D/D_0 наблюдается уже в очень разбавленных ($C < 0,01$ моль·л⁻¹) растворах. Более резкое снижение коэффициента диффузии электролита Na_2SO_4 с ростом концентрации [213; 215], которое сопровождается более значительным уменьшением вязкости раствора [216], объясняют высокой способностью сульфат-ионов к структурированию воды [30] или образованием ассоциатов ионов [217]. С увеличением концентрации электролита доля таких ассоциатов растёт, следствием чего является резкое падение коэффициентов диффузии Na_2SO_4 .

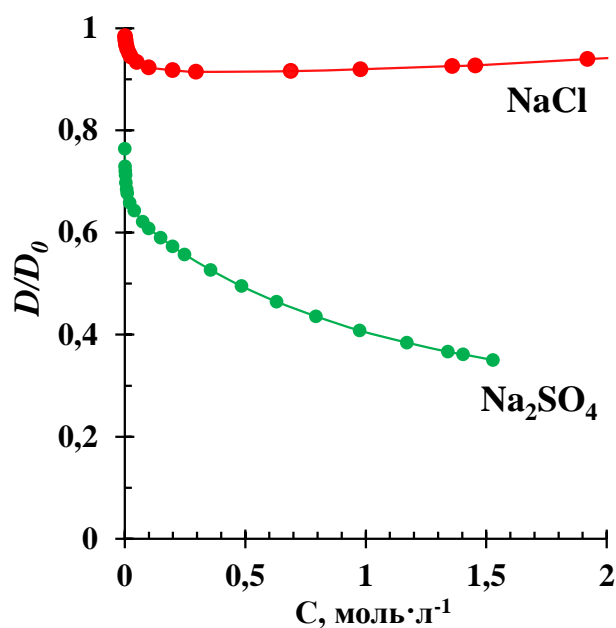


Рисунок 21 – Зависимость коэффициента диффузии электролита, D , от концентрации раствора при температуре 25 °С. Значения D нормированы на соответствующий каждому электролиту коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении раствора, D_0 . Кривые построены по экспериментальным данным, взятым из [213–215]

При рассмотрении аналогичных зависимостей интегрального коэффициента диффузионной проницаемости P для КОМ (рисунок 22) были обнаружены следующие закономерности.

Значения P для растворов NaCl и CaCl₂ мембран серии CJMSED на порядок или более превышают измеренные интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости в остальных мембранах. Диффузионная проницаемость мембраны CMX является самой низкой, это объясняется тем, что в данной мембране отсутствуют макропоры. В случае мембран CJMSED диффузия электролита через макропоры, по-видимому, является доминирующим механизмом переноса электролита. Замена однозарядного противоиона Na⁺ на двухзарядный Ca²⁺ сопровождается увеличением диффузионной проницаемости мембран. Так происходит из-за того, что в присутствии двухзарядного противоиона сорбция электролита усиливается благодаря увеличению силы притяжения между коионом и противоионом. Более высокая концентрация

коионов, перенос которых лимитирует скорость диффузии электролита [6], объясняет наблюдаемое соотношение между значениями P при замене однозарядного противоиона двухзарядным. Кроме того, возможно образование слабо диссоциирующих ассоциатов ионов Ca^{2+} с сульфатными группами, которые снижают эффективную обменную ёмкость мембраны [26]. В дополнение к электростатическим взаимодействиям, которые определяются соотношениями Доннана, возможны взаимодействия более сложные. Они определяются степенью гидратации транспортируемых ионов и фиксированных групп, материалом матрицы мембраны и обсуждаются в обзоре [27].

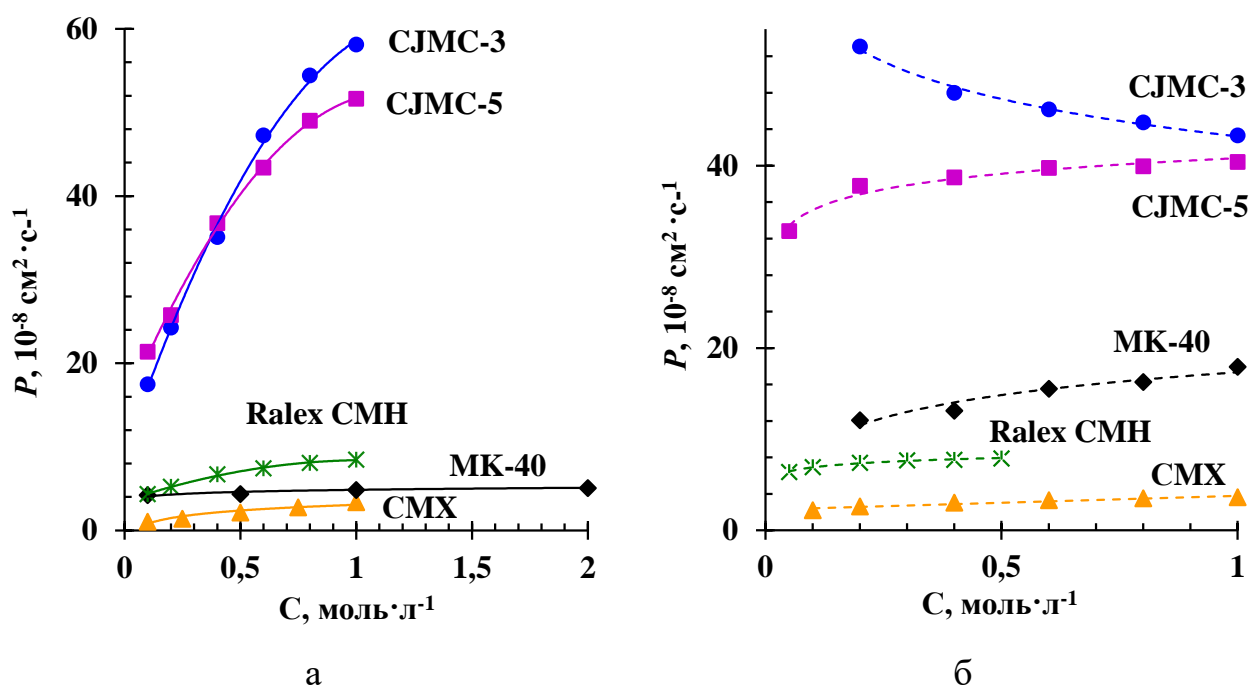


Рисунок 22 – Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости КОМ в растворах NaCl (а), $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$ (б).

Маркерами обозначены результаты, полученные экспериментально, сплошные и штриховые линии проведены для наглядности

Примечательно, что в системах исследуемая КОМ/раствор CaCl_2 наклон зависимости $P = f(C)$ меньше, чем в случае NaCl (рисунок 22). Интересно поведение мембраны CJMC-3: при увеличении концентрации электролита происходит уменьшение P . Похожая зависимость наблюдалась для системы

АОМ/раствор Na_2SO_4 . Однако в случае CaCl_2 коэффициент диффузии электролита в растворе уменьшается только при низких концентрациях, достигая минимума около $0,2$ моль-экв·л⁻¹, а затем увеличивается с увеличением C [214]. Следовательно, причина уменьшения P с увеличением C , которая справедлива для Na_2SO_4 , не может быть применена в случае CaCl_2 .

Основной причиной наблюдаемой зависимости, по-видимому, является уменьшение содержания воды в КОМ с увеличением концентрации внешнего раствора. Это происходит в результате уменьшения разности осмотических давлений между раствором и мембраной [218; 219]. Разница в осмотическом давлении является «движущей силой» набухания мембран, и её уменьшение приводит к уменьшению размера пор и содержания в них воды. Этот эффект должен быть особенно заметен для слабосшитых мембранах СЖМС-3 и СЖМС-5. Уменьшение содержания воды в порах приводит к увеличению концентрации фиксированных групп в расчёте на объём сорбированной воды. Как следует из соотношения Доннана, это должно вызывать более значительное электростатическое исключение коионов и, как следствие, снижение проницаемости мембраны по отношению к диффузии электролита. Freeman и сотрудники [26; 34] подробно исследовали этот эффект для гелевых ИОМ. Снижение коэффициента диффузии ионов с ростом концентрации, вызванное уменьшением набухаемости ИОМ, описано также Козмаем и др. [220]. Другой причиной уменьшения P с увеличением концентрации может быть увеличение пространственных затруднений при уменьшении размера пор, что может особенно проявляться при переносе крупных высоко гидратированных ионов Ca^{2+} . Вторая причина видится менее вероятной, чем первая, поскольку диффузия электролита в ИОМ контролируется коионами.

Аналогичный эффект для мембраны СМХ не наблюдается, так как известно [30], что при увеличении концентрации раствора CaCl_2 с $0,02$ до 1 моль-экв·л⁻¹ уменьшение содержания воды в этой довольно сильно сшитой мембране сопоставимо с погрешностью измерения (5 %). Таким образом, «усадка» ионообменной матрицы с увеличением концентрации внешнего раствора

практически не влияет на концентрационные зависимости диффузионной проницаемости CMX.

3.3 Селективность и числа переноса противоионов в мембранах

Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в АОМ в растворах NaCl и Na₂SO₄ показаны на рисунке 23.

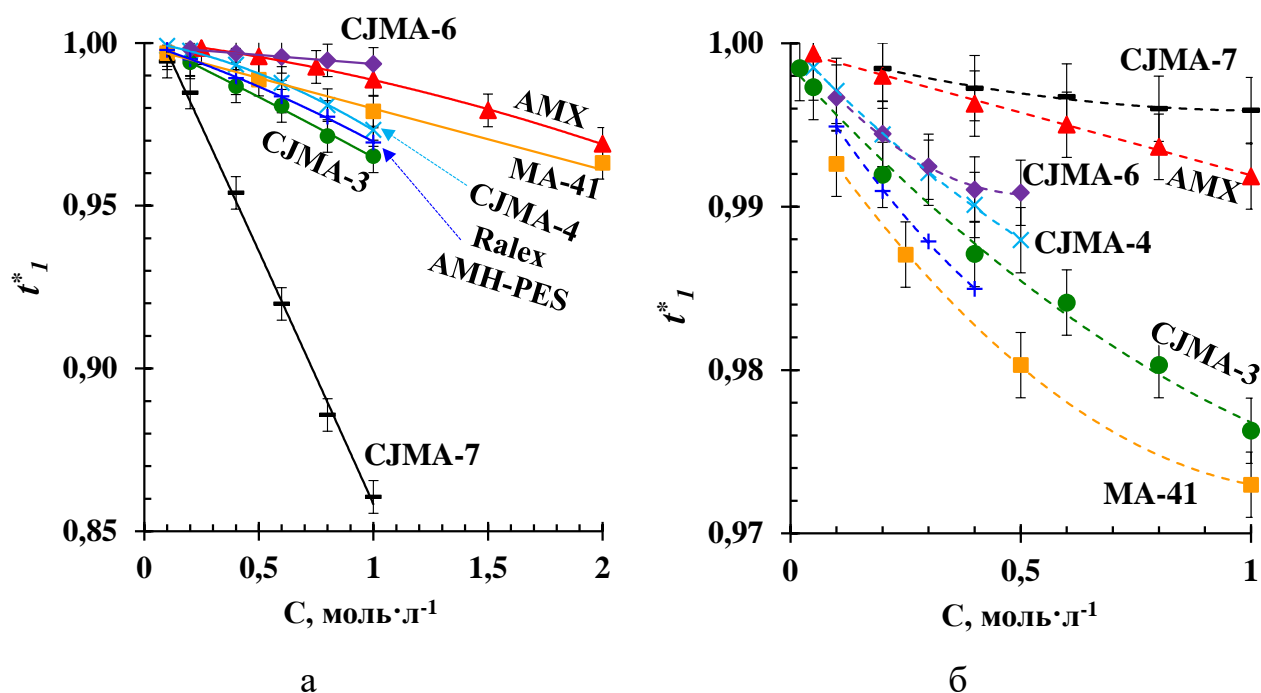


Рисунок 23 – Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в АОМ в растворах NaCl (а) Na₂SO₄ (б) (указаны вместе с погрешностью их определения). Маркерами обозначены результаты, полученные экспериментально, сплошные и штриховые линии проведены для наглядности

Числа переноса противоионов – хлоридов (рисунок 23а) и сульфатов (рисунок 23б), которые характеризуют селективность АОМ в отношении переноса анионов, с ростом концентрации уменьшаются, что, согласно уравнению (8), соответствует увеличению отношения P^*/κ^* . Более высокая диффузионная проницаемость мембран в растворах Na₂SO₄ и их более низкая

электропроводность в SO_4^{2-} -форме приводят к более низким значениям $t^*(\text{SO}_4^{2-})$ по сравнению с $t^*(\text{Cl}^-)$.

Мембраны АМХ и СЖМА-6 демонстрируют самую высокую и близкую между собой селективность в растворе хлорида натрия. Селективность мембран МА-41, Ralex АМН-PES и СЖМА-3 несколько ниже либо из-за более высоких значений f_{2app} и α (Ralex АМН-PES), либо из-за низкой обменной ёмкости (СЖМА-3). Мембрана СЖМА-7 обладает самой низкой селективностью в растворе NaCl, поскольку она характеризуется самым высоким значением f_{2app} и достаточно большим α . Вместе с тем, в растворе Na_2SO_4 эта мембрана обладает самой высокой (среди исследованных АОМ) селективностью; в 1,0 моль·л⁻¹ растворе она равна 0,98. Это подтверждает возможность её перспективного применения для отделения сильно гидратированных ионов от ионов с меньшим размером.

Следует отметить, что для всех мембран в умеренно разбавленных растворах электролитов (0,1 моль·л⁻¹) t^*_1 близко к единице. Более того, даже в умеренно концентрированных (1,0 моль·л⁻¹) растворах NaCl и Na_2SO_4 значения t^*_1 для всех исследованных мембран превышают 0,95. Это означает, что эти мембраны можно использовать в электродиализе как для деминерализации, так и для концентрирования растворов электролитов.

Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в КОМ, определённые в соответствии с уравнением (8) из значений электропроводности и диффузионной проницаемости, представлены на рисунке 24. В случае системы СМХ/NaCl полученные значения t^*_1 близки к результатам [9], полученным для мембраны СМ2 с аналогичной структурой.

Для всех исследованных мембран селективность уменьшается при замене раствора NaCl на раствор CaCl_2 . Мембрана СМХ имеет самые высокие значения t^*_1 как Na^+ , так и Ca^{2+} . Из-за несколько более высокой удельной электропроводности (рисунок 19 а,б) и более низкой диффузионной проницаемости (рисунок 22 а,б) мембрана СЖМС-5 характеризуется большими

числами переноса противоионов по сравнению с мембраной CJMC-3. Общее снижение селективности мембран при переходе к раствору CaCl_2 , по-видимому, вызвано электростатическими взаимодействиями ионов Ca^{2+} с сульфонатными фиксированными группами. Более низкая селективность мембран CJMCED обусловлена, с одной стороны, меньшей обменной ёмкостью (таблица 1), а с другой – более крупными порами, в частности, расширенными макропорами, которые отсутствуют, например, в мембране CMX. Крупные макропоры и структурные дефекты заполняются электронейтральным раствором, в котором перенос ионов не является избирательным.

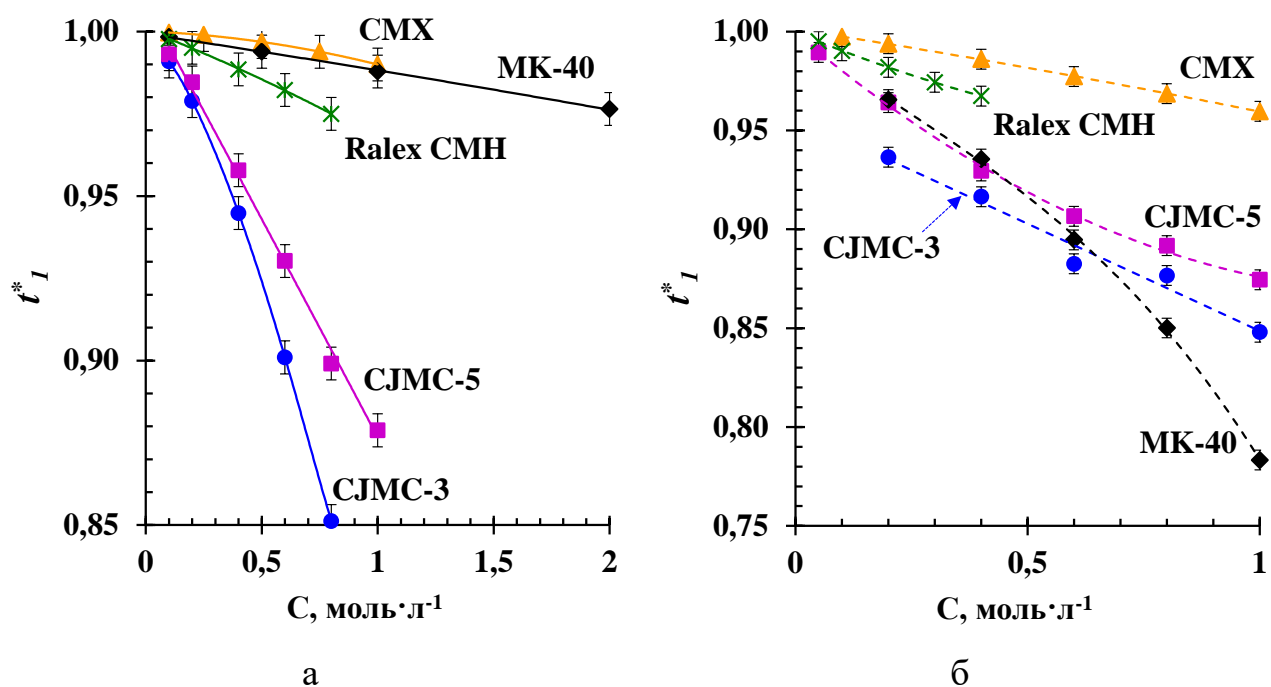


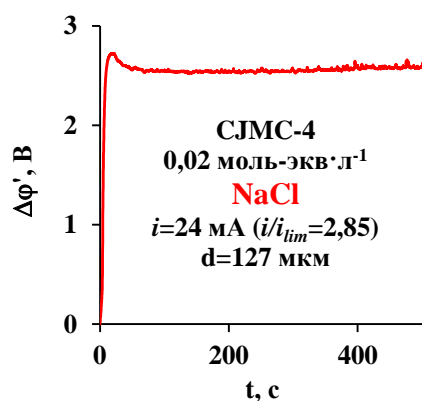
Рисунок 24 – Концентрационные зависимости чисел переноса противоионов в КОМ в растворах NaCl (а), $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2$ (б) (указаны вместе с погрешностью их определения). Маркерами обозначены результаты, полученные экспериментально, сплошные и штриховые линии проведены для наглядности

Следует отметить, что низкая селективность мембран CJMCED наблюдается только в достаточно концентрированных растворах NaCl и CaCl_2 . Это означает, что использование этих мембран в целях электродиализного концентрирования может оказаться не эффективным. Однако в растворах, в

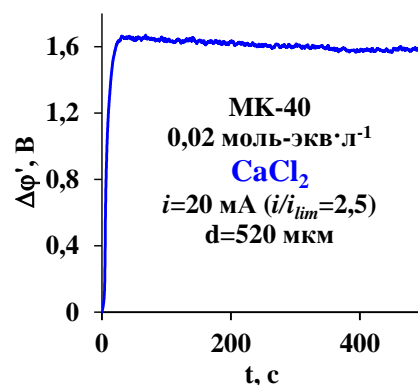
которых общее количество растворённых твёрдых веществ не превышает $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\approx 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) (рассмотрен случай, когда ЭД имеет экономические преимущества перед обратным осмосом [221]), «истинные» числа переноса противоионов в СЖМС-3 и СЖМС-5 достигают значений 0,99 (NaCl) и 0,95 (CaCl_2). Таким образом, использование СЖМС-3 и СЖМС-5 в переработке относительно разбавленных растворов (соленовой воды) может быть привлекательным. Числа переноса противоионов в этих мембранах довольно близки к значениям, полученным для некоторых гетерогенных (МК-40) и гомогенных (СЕМ Type-I, Fijifilm, Нидерланды) [222] ионообменных мембран, которые активно используются для ЭД относительно разбавленных растворов.

3.4 Хронопотенциометрия как инструмент качественной оценки селективности мембран

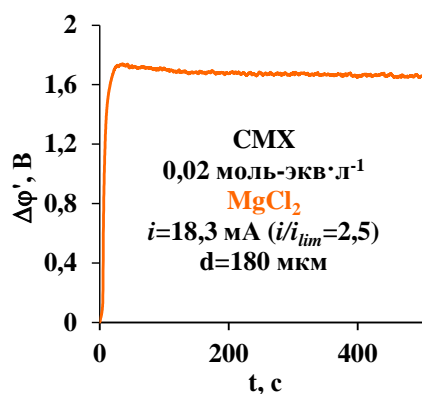
Для ряда катионо- и анионообменных мембран различных производителей были получены хронопотенциограммы при плотности тока, превышающей предельную, используя различную ориентацию электрохимической ячейки (вертикальная и горизонтальная, см. рисунок 13). На рисунке 25 показаны те из них, на которых наблюдался описанный выше (раздел 1.3) локальный максимум скачка потенциала.



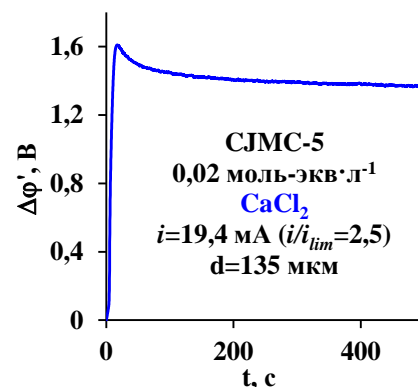
а



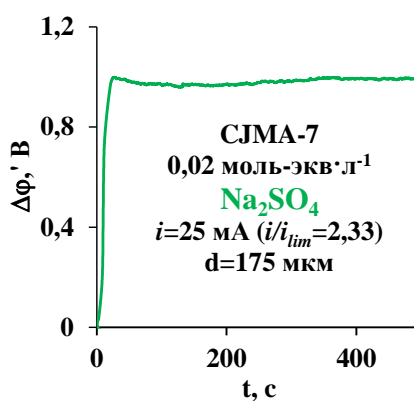
б



в



г



д

Рисунок 25 – Хронопотенциограммы мембран CJMC-4 (а), МК-40 (б), CJMC-5 (в), CJMA-7 (г) и CMX (д), полученные в сверхпредельных токовых режимах в растворах NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄ и MgCl₂. Хронопотенциограммы (а) и (д) получены при вертикальной ориентации ячейки, (б), (в) и (г) – при горизонтальной

Обсуждение этого явления можно начать с оценки вклада гравитационной конвекции в изученных системах в значение СП. Согласно данным [45], гравитационная конвекция ослабевает с уменьшением концентрации электролита в растворе. Степень возможного развития гравитационной конвекции может быть спрогнозирована с помощью значений числа Рэлея, Ra , и критерия Ричардсона, Ri , $Ri = Gr/Re^2$ (где Gr – число Грасгофа). Авторами [45] были проведены соответствующие расчёты и показано, что в 0,05 моль·л⁻¹ и 0,02 моль·л⁻¹ NaCl значения Ra и Ri близки к критическим, что означает слабое развитие гравитационной конвекции, в то время как в 0,005 моль·л⁻¹ растворе NaCl авторы считают её развитие маловероятным.

Ввиду того, что параметры, которые использовались авторами [45] для расчёта (и, соответственно, при которых снимали эксперимент) близки к соответствующим значениям, используемым в данной работе, считаем возможным использовать эти оценки в обсуждениях далее. При концентрациях электролитов 0,02 моль-экв·л⁻¹ в исследуемых системах (рисунок 25), по всей видимости, следует считать вклад этого явления незначительным для каждого из случаев ориентации электрохимической ячейки в эксперименте.

Для экспериментов, организованных таким образом, что обессоливаемый раствор находится под исследуемой мембраной, вероятность развития гравитационной конвекции практически равна нулю. Поэтому далее можно рассмотреть вклад появляющихся в обеднённом диффузионном слое ионов H^+/OH^- у поверхности мембраны в сверхпредельном токовом режиме из-за каталитической реакции диссоциации молекул воды на примере эксперимента, проведённого с мембраной СМХ.

При исследовании поведения электромембранной системы при плотностях тока, превышающих предельную плотность тока (рассчитанную по уравнению Левека (25)), концентрация электролита в обеднённом растворе у поверхности мембраны приближается к нулю по мере того, как время t приближается к переходному времени τ . При достижении определённой пороговой концентрации электролита у поверхности мембраны в системе начинают развиваться

сопряжённые механизмы переноса ионов. Такие механизмы в мембранных системах включают диссоциацию воды и электроконвекцию (см. раздел 1.3). Как показывает эксперимент, для ХП мембраны СМХ, полученных при $i/i_{lim}=2,5$ в растворах NaCl и CaCl₂, изменение значения рН, которое регистрировалось на входе и выходе из КО в моменты времени t , близкие к τ (значение которого ≈ 10 с), составило около 0,1 (рисунок 26). Следовательно, влияние Н⁺ и ОН⁻ ионов на формирование скачка потенциала и инициирование нового механизма переноса ионов при $t = \tau$ можно считать незначительным.

В то же самое время отрицательный знак ΔpH означает, что скорость доставки ионов Н⁺ из АОМ в КО выше, чем скорость доставки ионов ОН⁻ из КОМ в КО. Отсюда следует, что с увеличением времени (и увеличением СП) скорость диссоциации воды на мембране СМХ постепенно увеличивается, но всё же остаётся ниже, чем на вспомогательной мембране МА-41.

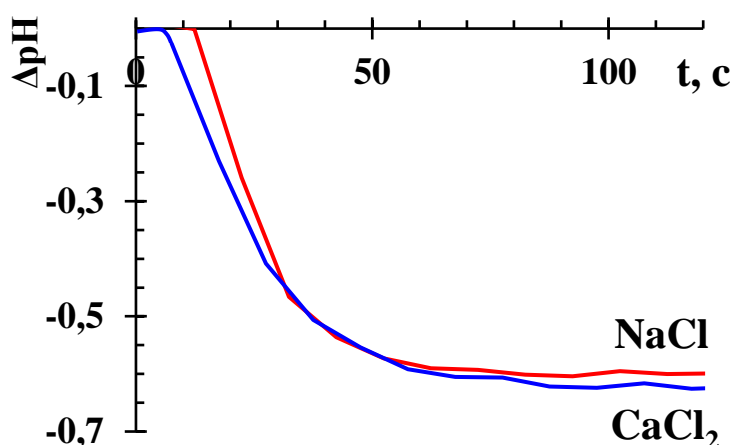
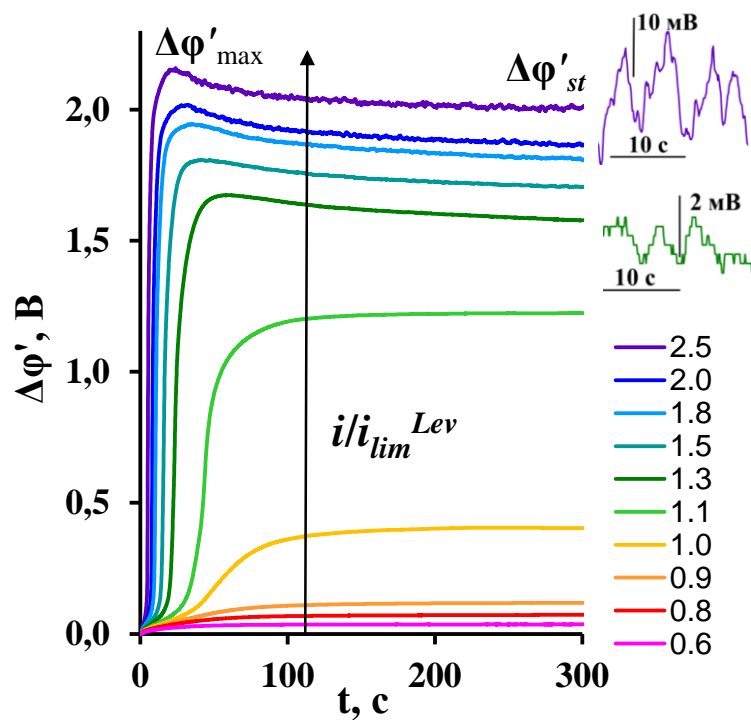


Рисунок 26 – Разность рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного мембраной СМХ и вспомогательной анионообменной мембраной МА-41, измеренная при $i/i_{lim}^{Lev} = 2,5$

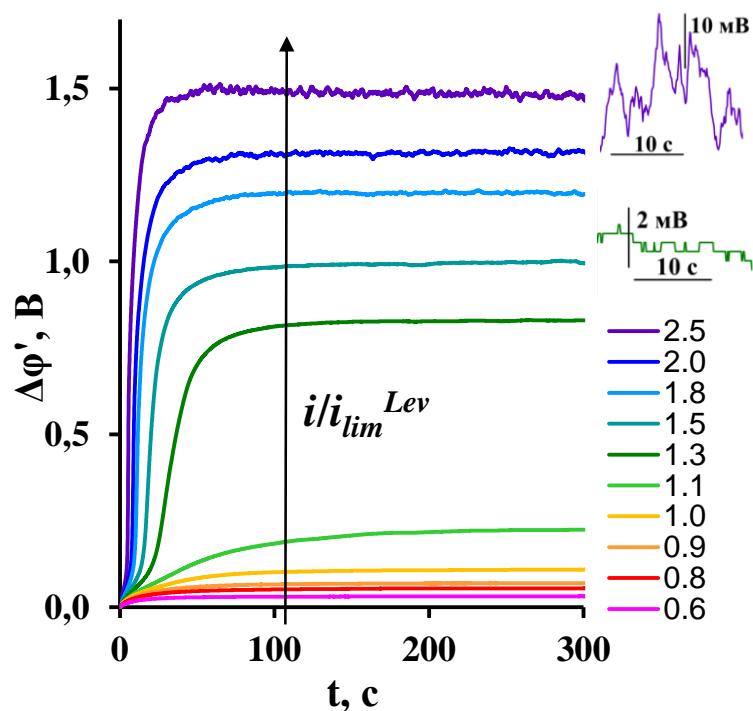
Даже при довольно высоком напряжении, соответствующем $i/i_{lim}^{Lev} = 2,5$, максимальное изменение рН ($\Delta pH \approx 0,6$), достигаемое в квазистационарном состоянии ($t > 100$ с), незначительно. Величина ΔpH означает, что значение рН на выходе из ячейки составляет около 4,9 в случае NaCl и 5,4 в случае CaCl₂; самая высокая концентрация Н⁺ составляет около 10^{-5} М, что мало по сравнению с

концентрацией соли, равной 10^{-2} М. При такой разнице в концентрациях перенос ионов H^+ через КОМ всё ещё незначителен по сравнению с переносом катионов соли. Более того, можно также отметить, что значение ΔpH практически не зависит от того, какой раствор используется, NaCl или $CaCl_2$. Однако в случае раствора $CaCl_2$ наблюдается максимум на ХП (рисунок 27а), в то время как в случае NaCl этого не происходит (рисунок 27б). Следовательно, диссоциация воды не может быть причиной появления максимума скачка потенциала на ХП.

Таким образом, только электроконвекция имеет значение как механизм, позволяющий системе достичь стационарного состояния. Возникновение ЭК приводит к усилению массообмена [57; 97; 223] на границе раздела за счёт конвективной доставки свежего раствора из объёма к поверхности мембраны и отвода обеднённого раствора с поверхности [223]. Электроконвекция и её воздействие усиливаются с увеличением скачка потенциала, так что система со временем достигает стационарного состояния, когда удаление ионов с поверхности мембраны в её объём компенсируется их доставкой из объёма раствора посредством электродиффузии и электроконвекции. О возникновении неустойчивой электроконвекции свидетельствуют колебания СП (которые следуют за колебаниями концентраций и скорости) [57; 97; 223; 224] (рисунок 27, [94]). Колебания СП появляются, когда приложенная плотность тока равна или превышает предельную плотность тока (i_{lim}). Амплитуда этих колебаний увеличивается с увеличением i ; она не превышает 20 мВ как для растворов NaCl, так и для $CaCl_2$, максимальное значение достигается при $i = 2,5 i_{lim}^{Lev}$. Как показано на рисунке 27а, в случае раствора $CaCl_2$ на ХП при $i > 1,1 i_{lim}^{Lev}$, наряду с небольшими колебаниями СП из-за неустойчивой ЭК, появляется локальный максимум во время, немного превышающее τ . Высота этого максимума (измеренная относительно усреднённого значения СП, достигнутого в квазистационарном состоянии примерно через 300 с) увеличивается с увеличением i и составляет около 170 мВ при $i = 2,5 i_{lim}^{Lev}$, что значительно превышает амплитуду колебаний.



a



б

Рисунок 27 – Хронопотенциограммы мембраны СМХ, измеренные в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворах CaCl₂ (а) и NaCl (б) при различных значениях i/i_{lim}^{Lev} (указаны рядом с кривой на рисунках)

Наблюдаемое различие в форме ХП в случае NaCl и CaCl₂, по-видимому, объясняется бóльшим переносом коионов, Cl⁻, через катионообменные мембраны в присутствии ионов Ca²⁺ в растворе. Согласно уравнению Доннана для бинарного электролита (35) [6]:

$$\frac{\bar{c}}{c} = K_D^{|z_A|} \left(\frac{c}{Q}\right)^{\left|\frac{z_A}{z_1}\right|}. \quad (35)$$

концентрация сорбированных коионов, \bar{c} , в КОМ тем выше, чем меньше модуль отношения заряда аниона к заряду катиона, $\left|\frac{z_A}{z_1}\right|$. Физически это связано с тем, что, с одной стороны, чем больше заряд противоиона, тем меньше модуль потенциала Доннана, следовательно, тем ниже барьер для диффузии противоиона в мембрану. С другой стороны, чем меньше заряд коиона, тем легче он преодолевает потенциал Доннана [6]. Формально это следует из самого уравнения (35) и свойств степенной функции при условии, что $\left(\frac{c}{Q}\right) < 1$. Кроме того, двухзарядные катионы, особенно Ca²⁺, имеют склонность к образованию ионных пар с фиксированными сульфонатными группами [225; 226], что эквивалентно снижению эффективной обменной ёмкости. Эти два фактора приводят к значительному увеличению эффективного числа переноса Cl⁻, T_{Cl^-} , в мембране СМХ (приблизительно в 10 раз), когда раствор NaCl заменяют на CaCl₂ (той же моль-экв·л⁻¹ концентрации). Это значительное увеличение наблюдалось экспериментально (рисунок 24).

Сразу после включения тока начинается формирование концентрационных профилей: из-за разницы в числах переноса в растворе и в мембране происходит быстрое снижение концентрации электролита у поверхности мембраны, обращённой к обеднённому диффузионному слою, и увеличение приповерхностной концентрации в обогащённом диффузионном слое. Когда плотность тока превышает предельную, минимальная концентрация электролита (близкая к нулю) в обеднённом растворе у поверхности мембраны достигается в

переходное время τ . Одновременно устанавливается максимальная концентрация на противоположной поверхности мембраны, равная примерно удвоенной концентрации электролита в растворе. В результате внутри мембраны возникает градиент концентрации коионов: их концентрация увеличивается на границе мембраны с обогащённым раствором и уменьшается на границе с обеднённым раствором. Описанные выше процессы требуют времени, близкого к переходному. Кроме того, происходит относительно медленное приближение концентрационных профилей внутри мембраны к их стационарной форме; при этом поток ионов через мембрану из обогащённого раствора в обеднённый раствор увеличивается со временем. Появление коионов в обеднённом растворе вызывает снижение СП через мембрану, что проявляется в образовании пика на ХП. Рост величины локального максимума на ХП связан с бóльшим переносом коионов в результате вызванной током обратной диффузии их через мембрану. Хотя сопротивление мембраны уменьшается в течение этого периода, аналогично тому, как это было обнаружено в работе Лейбовица и др. [100], в работе [94] было показано, что это снижение в случае мембраны СМХ незначительно. Основное снижение сопротивления наблюдается для обеднённого диффузионного слоя, что согласуется с результатами авторов [227], которые изучали потерю проницаемости, вызванную концентрационной поляризацией.

Перенос коионов может служить определённой мерой селективности ИОМ: чем он больше, тем меньше селективность. По высоте пика на ХП можно судить о величине переноса коионов, и, таким образом, оценивать селективность ИОМ. Количественно эта гипотеза была подтверждена расчётами с использованием одномерной нестационарной математической модели, разработанной Мареевым С.А. на основе решения уравнений Нернста-Планка и Пуассона [94].

Возможность оценки диффузионной проницаемости и селективности мембран с использованием экспериментальных хронопотенциограмм и модельных расчётов является важным практическим результатом для процесса электродиализа. Пример численной оценки коэффициента диффузии коиона в мембране СМХ, исходя из экспериментальной ХП, показан на рисунке 28.

Предлагаемый способ качественной оценки селективности ИОМ по величине пика на ХП представляется очень полезным не только для лабораторных исследований, но и для контроля селективности мембран *in situ* в условиях их использования в промышленных электродиализаторах.

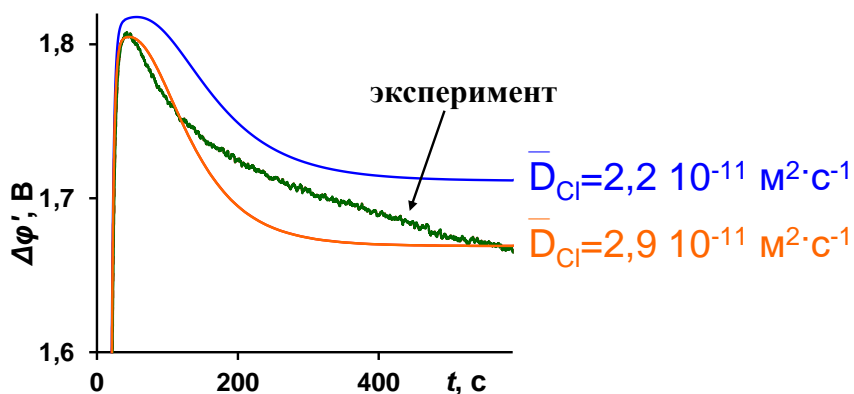


Рисунок 28 – Теоретические (сплошные линии) и экспериментальная (указана стрелкой) хронопотенциограммы мембраны CMX в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂ при $i/i_{lim}^{lev} = 1,6$. Расчётные данные получены при различных значениях коэффициента диффузии Cl⁻ в мембране, D_{Cl^-}

Из экспериментальных данных, представленных ранее на рисунке 25, видно, что обсуждаемое явление возникновения локального максимума на ХП является общим как для гомогенных, так и для гетерогенных мембран, а также связано с самой природой мембран (а именно, с их селективностью), и не зависит от природы электролита, в котором проводится подобное исследование. На рисунке 25 б,г представлены ХП гомогенной мембраны CJMC-5 и гетерогенной мембраны МК-40, измеренные в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂. Видно, что время, необходимое для достижения стационарного состояния СП, существенно больше в случае гетерогенной мембраны, которая значительно толще (520 мкм вместо 135 мкм для CJMC-5). Согласно разработанной в [94] модели, время достижения стационарного состояния определяется временем, необходимым для установления профилей концентрации коионов в мембране, в результате вызванной током концентрационной поляризации. Это время, согласно общей теории диффузии, ожидается равным d_{mb}^2 / \bar{D}_A . Квадрат отношения толщины

мембраны МК-40 к мембране CJMC-5 составляет около 15, коэффициент диффузии коиона (взятый пропорционально диффузионной проницаемости мембраны, см. рисунок 22б) в мембране МК-40 примерно в 5,6 раза выше, чем в мембране CJMC-5. Отсюда оценка с использованием соотношения d_{mb}^2/\bar{D}_A показывает, что время, необходимое для достижения стационарного СП для мембраны МК-40 примерно в два с половиной раза больше, чем для мембраны CJMC-5. Это предсказание приблизительно подтверждается данными, показанными на рисунке 25 б, г: 180 с для CJMC-5 и 400 с для МК-40. Следовательно, для рассматриваемого явления возникновения максимума на ХП тот факт, что микрогетерогенная структура двух мембран различна, не представляется существенным.

Кроме того, на рисунке 25 было показано, что максимум на ХП появляется как в растворах NaCl (но только для мембраны с маленькой обменной ёмкостью, CJMC-4; для мембраны CMX и даже МК-40 в таком растворе максимума не наблюдалось), так и в тернарных электролитах – CaCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄ (для различных мембран). Из этого можно сделать вывод, что одним из условий, облегчающих появление максимума на ХП, является высокий заряд противоиона: для КОМ это двухзарядные ионы Ca²⁺ и Mg²⁺, а для АОМ – SO₄²⁻. Однако наличие двухзарядного противоиона не является необходимым условием для появления максимума СП на ХП. Как объяснялось выше, сорбция ионов мембраной в случае двухзарядного противоиона сильнее, чем в случае однозарядного. Однако в случае китайских мембран CJMCED/CJMAED с низкой обменной ёмкостью Q происходит слабое доннановское исключение, что приводит к появлению локального максимума на ХП даже в случае раствора NaCl. Согласно уравнению (35) для мембран с большим сродством к коиону (которое будет выражаться в большом значении K_D) появление максимума на ХП также возможно в растворе хлорида натрия.

Выводы по главе 3

Как следует из результатов характеристики ИОМ, большинство исследованных мембран в умеренно разбавленных ($\approx 0,1$ моль·л⁻¹) растворах демонстрируют селективность, близкую к 1. Для электродиализа умеренно концентрированных растворов ($\approx 1,0$ моль·л⁻¹) перспективным видится применение японских мембран Neosepta CMX и AMX, являющихся одними из наиболее селективных коммерческих мембран на мировом рынке. Российские мембраны МК-40 и МА-41 лишь ненамного уступают по селективности японским мембранам; они обладают высокой устойчивостью к химическим воздействиям и являются наиболее доступными в настоящий момент. Кроме того, представляет интерес попытка улучшить свойства коммерческих мембран для решения задач концентрирования. Мембраны китайского производства CJMC-5, CJMA-3, CJMA-6 также показывают достаточно высокую селективность и являются одними из самых недорогих на рынке.

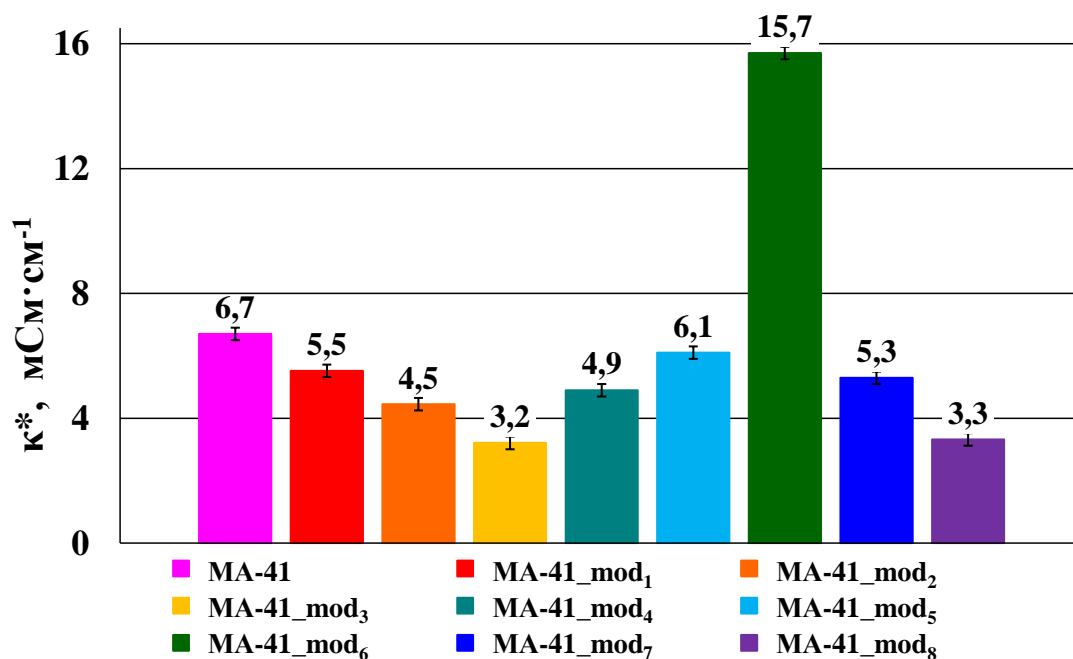
Метод хронопотенциометрии может быть использован для качественной оценки селективности ИОМ по появлению локального максимума (пика) на хронопотенциограммах ИОМ. Этот максимум обусловлен индуцированной током (обратной) диффузией коионов.

4 Основные результаты модифицирования анионообменных мембран

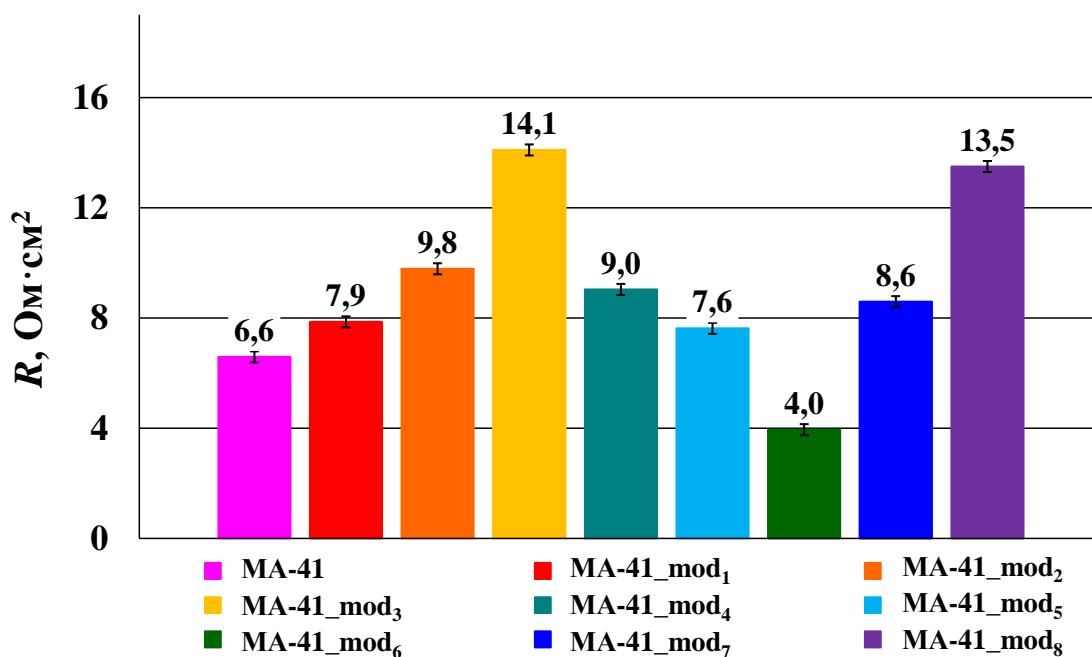
4.1 Транспортные характеристики модифицированных полимерами пиррола анионообменных мембран

Поскольку модифицированные образцы коммерческих ИОМ планировалось применять для электродиализа умеренно концентрированных растворов хлорида натрия, характеристика получаемых образцов мембран (измерение диффузионной проницаемости, электропроводности, чисел переноса противоионов и поверхностного сопротивления) проводилась только в растворе NaCl с концентрацией 2 моль·л⁻¹.

На рисунке 29 показаны результаты определения удельной электропроводности модифицированных образцов, а также величины их поверхностного сопротивления. Анализ данных позволяет заключить, что в результате процедуры модифицирования почти для всех образцов (за исключением МА-41_mod₄) наблюдается уменьшение удельной электропроводности АОМ. Образующиеся в макропорах полимеры пиррола снижают объёмную долю электронеутрального раствора в мембране; наличие такого раствора в гетерогенных мембранах определяет их высокую электропроводность в области достаточно высоких концентраций. В рядах МА-41_mod₁ – МА-41_mod₂ – МА-41_mod₃ и МА-41_mod₇ – МА-41_mod₈ увеличивается концентрация мономера, который использовали для процесса полимеризации ПП на поверхности АОМ (таблица 2), в этом же ряду снижается электропроводность модифицированных образцов. Это косвенно даёт нам основания полагать, что количество полимеров пиррола в этом ряду образцов растёт, и их наличие оказывает всё большее влияние на свойства АОМ.



a



б

Рисунок 29 – Значения удельной электропроводности (а) и сопротивления единичной площади поверхности (б) в 2,0 моль·л⁻¹ растворе NaCl для мембраны MA-41 и её модификаций

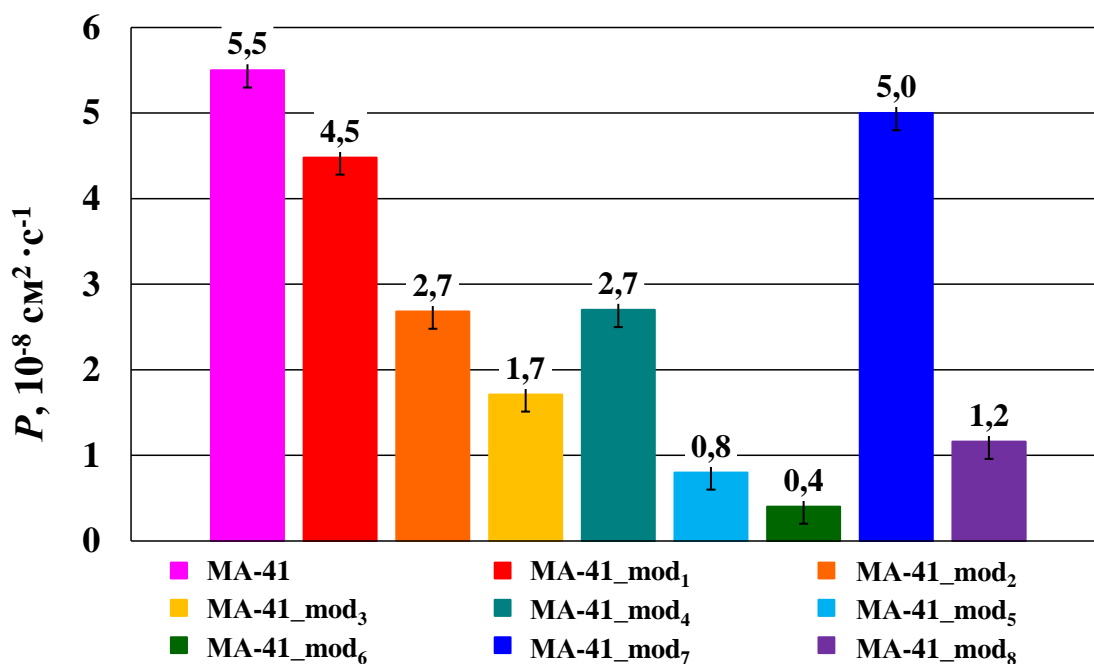
В ряду MA-41_mod₄ – MA-41_mod₅ – MA-41_mod₆ концентрация мономера, используемая для полимеризации, также увеличивается, однако

электропроводность мембран после их модифицирования в том же ряду растёт, при этом образец МА-41_mod₆ обладает электропроводностью более, чем в два раза превышающей электропроводность коммерческой мембраны МА-41. Этот факт является достаточно интересным, потому что обычно любое модифицирование приводит к увеличению сопротивления образцов из-за снижения количества крупных пор в мембране [29]. Однако похожий эффект при использовании полипиррола для модификации ИОМ был описан в литературе [166]. Полипиррол является полимером, на цепях которого могут находиться положительно заряженные группы, поэтому в определённых условиях он выступает в качестве анионообменника. Увеличение электропроводности образцов, которые получали последовательным погружением АОМ в раствор мономера, а затем окислителя (см. раздел 2.2), в этом ряду можно объяснить следующим образом. ПП, у которого есть центры, способные к обмену анионами, занимает макро- и мезопоры мембраны-подложки. Это увеличивает концентрацию противоионов в гелевой фазе модифицированных мембран, что приводит к увеличению их электропроводности. Кроме того, важно, чтобы мембрана сохраняла способность к растяжению после модификации ПП. Это растяжение приводит к увеличению значения \bar{D}_{Cl^-} и количества электронейтрального раствора, заполняющего центральные части макро- и мезопор, f_2 , в модифицированной мембране. Значение f_2 увеличивается, несмотря на то, что ПП занимает макро- и мезопоры [228]. Причина заключается в том, что ПП является веществом, которое в набухшем состоянии имеет относительно большие поры [184]. Разработанная А.Э. Козмаем в работе [228] модель предполагает, что 83 % пространства, занимаемого ПП, остаётся макропористым. Эти макропоры вносят значительный вклад в высокую проводимость мембраны, особенно в концентрированном растворе, удельная электропроводность которого намного выше, чем у гелевой фазы при концентрациях больше, чем 1 моль·л⁻¹.

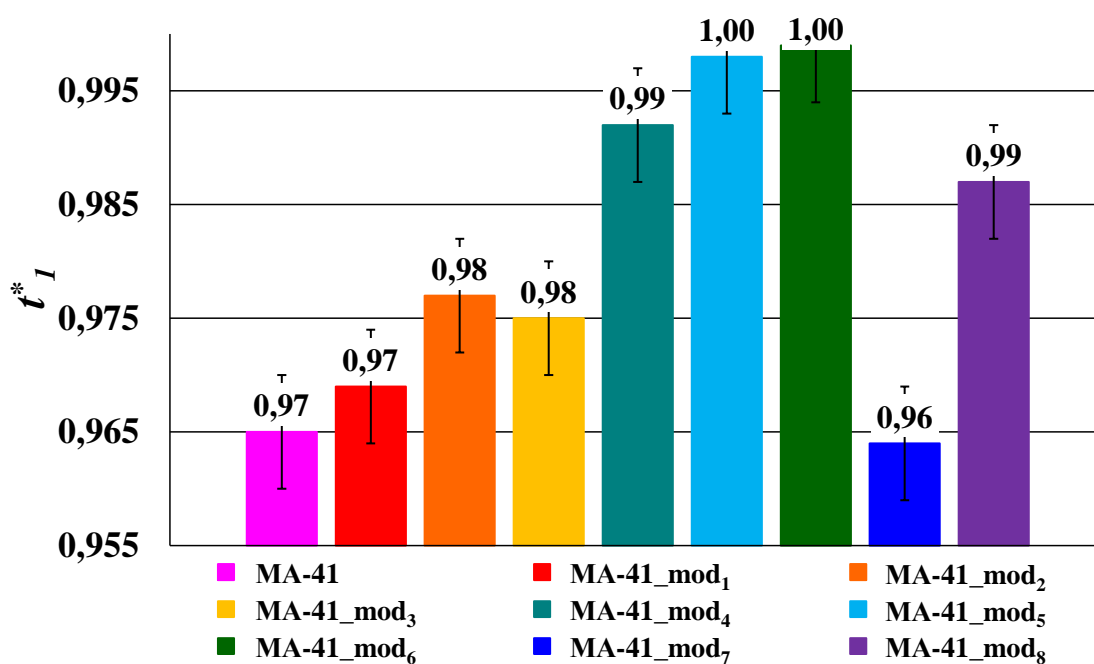
Мембраны, выбираемые для целей электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов, должны обладать, по возможности, как можно более низким сопротивлением, поскольку величина последнего влияет

на энергозатраты. С этой точки зрения модифицированный образец МА-41_mod₆ является наиболее перспективным (рисунок 29б). Для некоторых образцов (МА-41_mod₃, МА-41_mod₇, МА-41_mod₈) величина поверхностного сопротивления превышает аналогичную величину для мембраны МА-41 в полтора-два раза. По всей видимости, использование таких образцов для целей концентрирования не будет экономически целесообразным из-за более высоких энергозатрат.

Зависимости диффузионной проницаемости, а также числа переноса противоионов для исходной мембраны и всех модифицированных на её основе образцов приведены на рисунке 30. Представленные «серии» модифицированных мембран (МА-41_mod₁ – МА-41_mod₂ – МА-41_mod₃; МА-41_mod₄ – МА-41_mod₅ – МА-41_mod₆; МА-41_mod₇ – МА-41_mod₈) демонстрируют общую закономерность изменения диффузионной проницаемости: с увеличением концентрации мономера в модифицирующей смеси происходит уменьшение P . Это уменьшение, по-видимому, обусловлено образованием в макропорах мембран всё большего количества полимеров пиррола. Кроме того, для мембран, которые были модифицированы только с одной стороны – МА-41_mod₁, МА-41_mod₂, МА-41_mod₃, МА-41_mod₇, МА-41_mod₈ – (и эта сторона контактировала с раствором электролита при изучении диффузионной проницаемости, см. раздел 2.3.1) наблюдается меньшее изменение диффузионной проницаемости, чем для образцов, которые были изготовлены путём контакта всей мембраны с мономером и окислителем. Этот факт мы также связываем с большим количеством полимера, который образуется в матрице мембраны.



a



б

Рисунок 30 – Значения диффузионной проницаемости (а) и числа переноса противоионов (б) в 2,0 моль·л⁻¹ растворе NaCl для мембраны MA-41 и её модификаций

Результаты расчёта чисел переноса противоионов с использованием уравнения (8) (рисунок 30б) показывают, что селективность всех

модифицированных на основе МА-41 образцов увеличивается по сравнению с коммерческой мембраной. Для некоторых образцов (МА-41_mod₃, МА-41_mod₈) это определяется, в основном, низкой диффузионной проницаемостью, которая, однако, сопровождается значительным возрастанием сопротивления единичной поверхности мембраны, что может оказать значительное влияние на энергозатраты при ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов. Для других образцов наблюдается незначительное снижение электропроводности (МА-41_mod₅) или даже её увеличение (МА-41_mod₆) и более значимое уменьшение диффузионной проницаемости, что выражается в их исключительно высокой селективности.

Интересно более подробно остановиться на свойствах образца МА-41_mod₆, который сильно отличается от остальных модифицированных мембран. На первый взгляд может показаться, что очень высокая электропроводность мембраны МА-41_mod₆ противоречит тому факту, что её диффузионная проницаемость очень низкая. Однако модель [228] объясняет этот эффект очень низкой эффективной подвижностью коионов в макропорах, занятых ПП. Именно высокая концентрация положительных фиксированных зарядов в полимерных цепях, образующих своеобразные «перегородки» между заполненными электронейтральным раствором пространствами, представляет собой барьер для переноса коионов. Эта особенность структуры ПП учитывается в модели благодаря очень низкому коэффициенту диффузии коионов в ПП и отрицательному значению α в пространствах, занимаемых ПП. Отрицательные значения α отражают тот факт, что последовательные соединения геля и межгелевого раствора преобладают над параллельными соединениями. Поскольку как гелевая фаза, так и межгелевый раствор являются хорошими проводниками для противоионов, величина α оказывает относительно слабое влияние на электропроводность мембраны. Однако для коионов трудно преодолеть гелевую фазу. По этой причине уменьшение α , особенно когда оно отрицательное, сильно снижает диффузию соли.

Сравнение транспортных характеристик МА-41_mod₆ в 2,0 моль·л⁻¹ растворе NaCl с одной из лучших мембран на мировом рынке – АМХ приведено на рисунке 31.

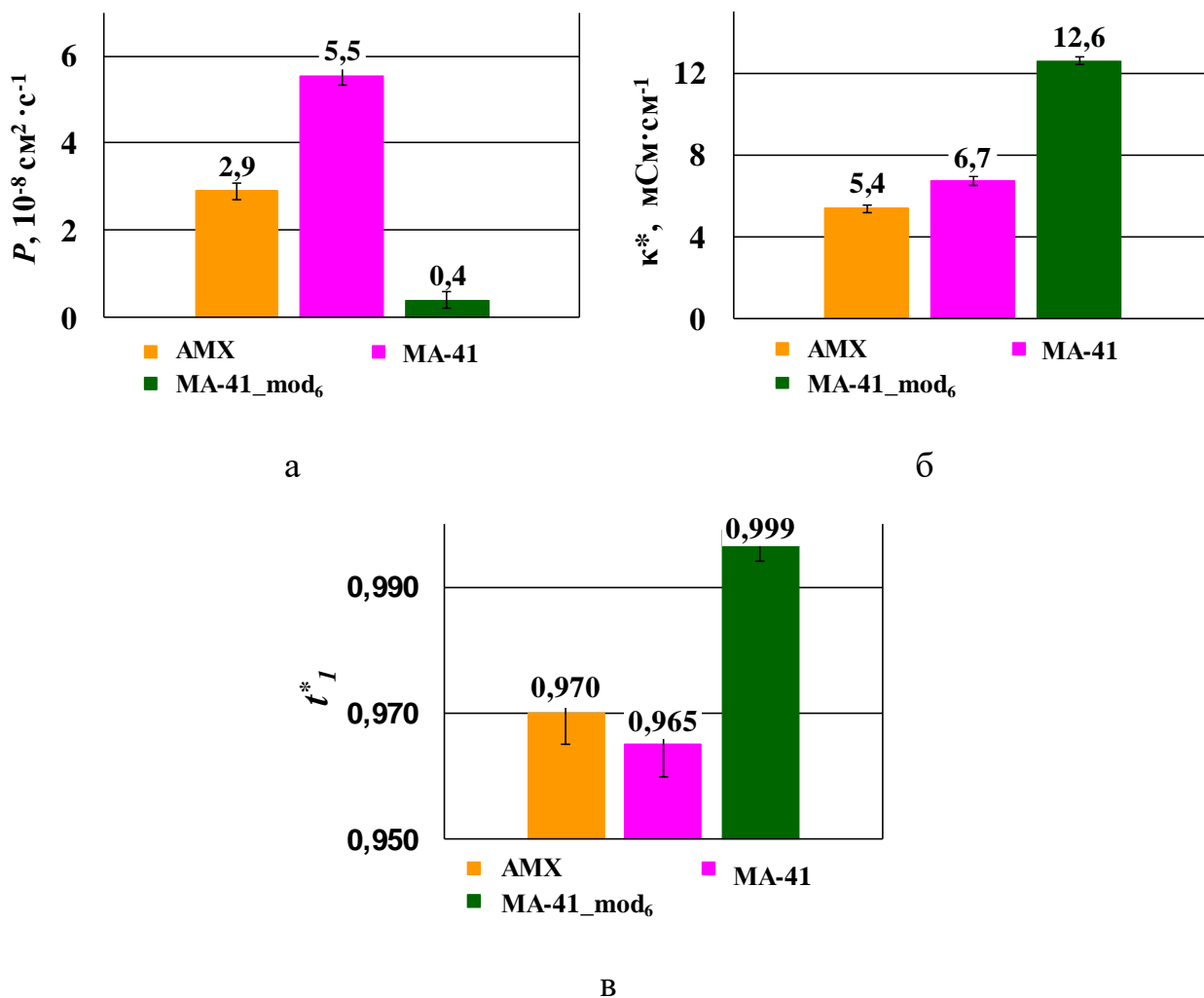


Рисунок 31 – Диффузионная проницаемость (а), удельная электропроводность (б), числа переноса противоионов (в) коммерческих мембран АМХ и МА-41 и модифицированного образца МА-41_mod₆ в 2,0 моль·л⁻¹ NaCl

Модифицированная полипирролом мембрана в 2,0 моль·л⁻¹ растворе NaCl имеет диффузионную проницаемость почти на порядок меньше, чем у мембраны АМХ, в два раза большую удельную электропроводность и, как следствие, исключительно высокую селективность. Использование такой

модифицированной мембраны в процессе электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов выглядело перспективным. Однако уже через пять часов воздействия электрического тока на мембрану МА-41_mod₆ мы наблюдали изменение её характеристик. На рисунке 32 показано, что удельная электропроводность мембраны МА-41_mod₆ и число переноса хлорид-ионов в только модифицированной мембране значительно выше, чем эти характеристики для исходной МА-41, при этом диффузионная проницаемость значительно ниже. Однако после использования мембраны МА-41_mod₆ в процессе электродиализа в течение пяти часов при плотностях тока, близких к предельным значениям или превышающих их, значения удельной электропроводности и селективность становятся ниже, чем для коммерческой мембраны МА-41. Диффузионная проницаемость образца МА-41_mod₆ после ЭД хоть и увеличивается, но всё же остаётся ниже, чем для мембраны МА-41.

На рисунке 33 схематично представлена микрогетерогенная структура АОМ. ПП – это полимер, на цепях которого могут находиться центры, способные к обмену анионами. Увеличение удельной электропроводности и уменьшение диффузионной проницаемости мембраны, модифицированной ПП, может быть объяснено тем, что ПП, проникая в макро- и мезопоры АОМ, замещает находящийся там электронейтральный раствор. Полимерные цепи ПП образуют своего рода селективную стенку, которая разделяет относительно большие поры на пространства меньшего размера (рисунок 33б). В этом случае для того, чтобы ионы могли пройти сквозь пору, им необходимо преодолеть эти селективные «препятствия». Хотя противоионы могут легко проходить сквозь селективные стенки, коионам приходится находить промежутки в полимерных цепях, где локальная концентрация фиксированных зарядов невелика, чтобы перейти из одного заполненного раствором пространства в следующее. Путь коионов довольно извилист и характеризуется большим количеством последовательных соединений, которые им необходимо преодолеть.

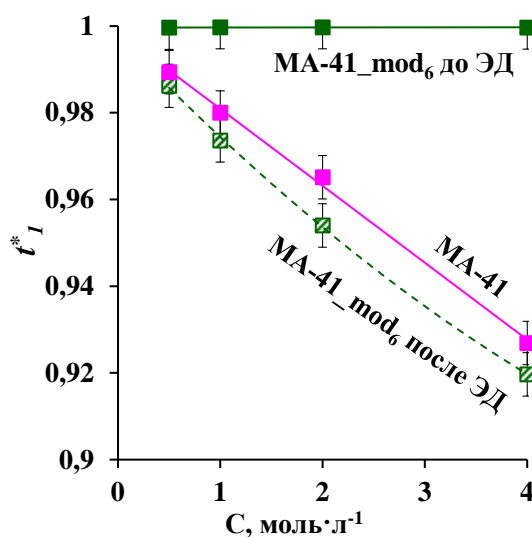
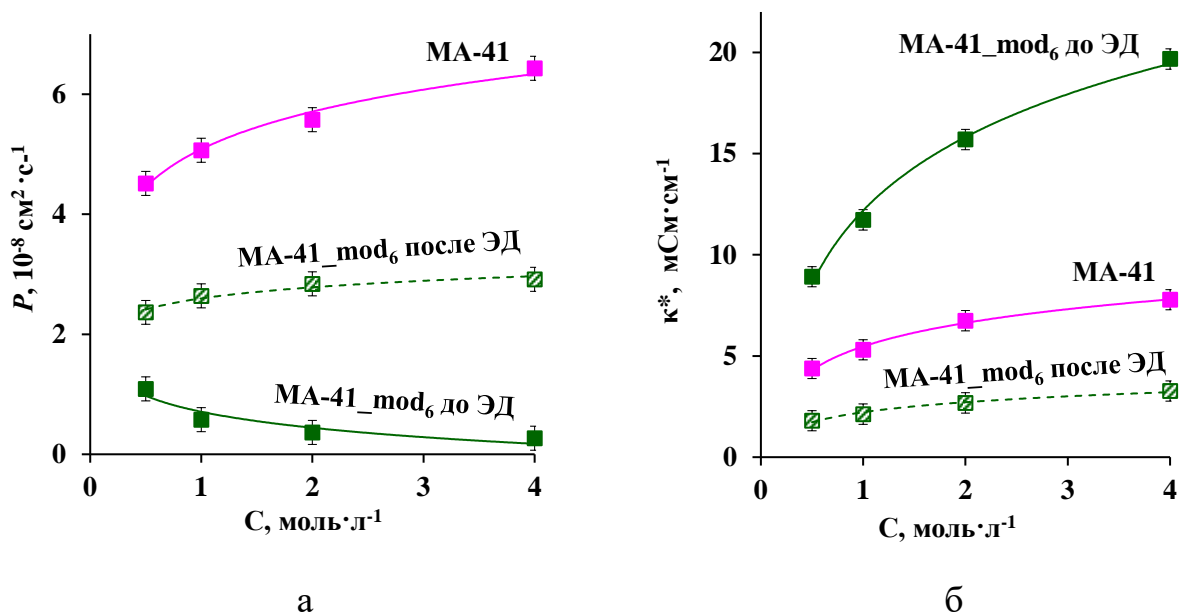


Рисунок 32 – Концентрационные зависимости диффузионной проницаемости (а), удельной электропроводности (б) и чисел переноса противоионов (в) коммерческой МА-41 и модифицированной МА-41_{mod6} мембраны до и после её проработки в электрическом поле в растворе NaCl

При плотности тока близкой или превышающей предельную, наблюдаемое снижение электропроводности мембраны вследствие деградации полипиррола (потеря фиксированных зарядов на цепях) (рисунок 33в) может быть объяснено увеличением концентрации ионов OH^- в мембране вследствие диссоциации молекул воды на межфазной границе мембрана/обедненный раствор. Это

приводит к снижению обменной ёмкости полипиррола, что, в свою очередь, облегчает транспорт коионов через полимерные цепи (см. раздел 1.6).

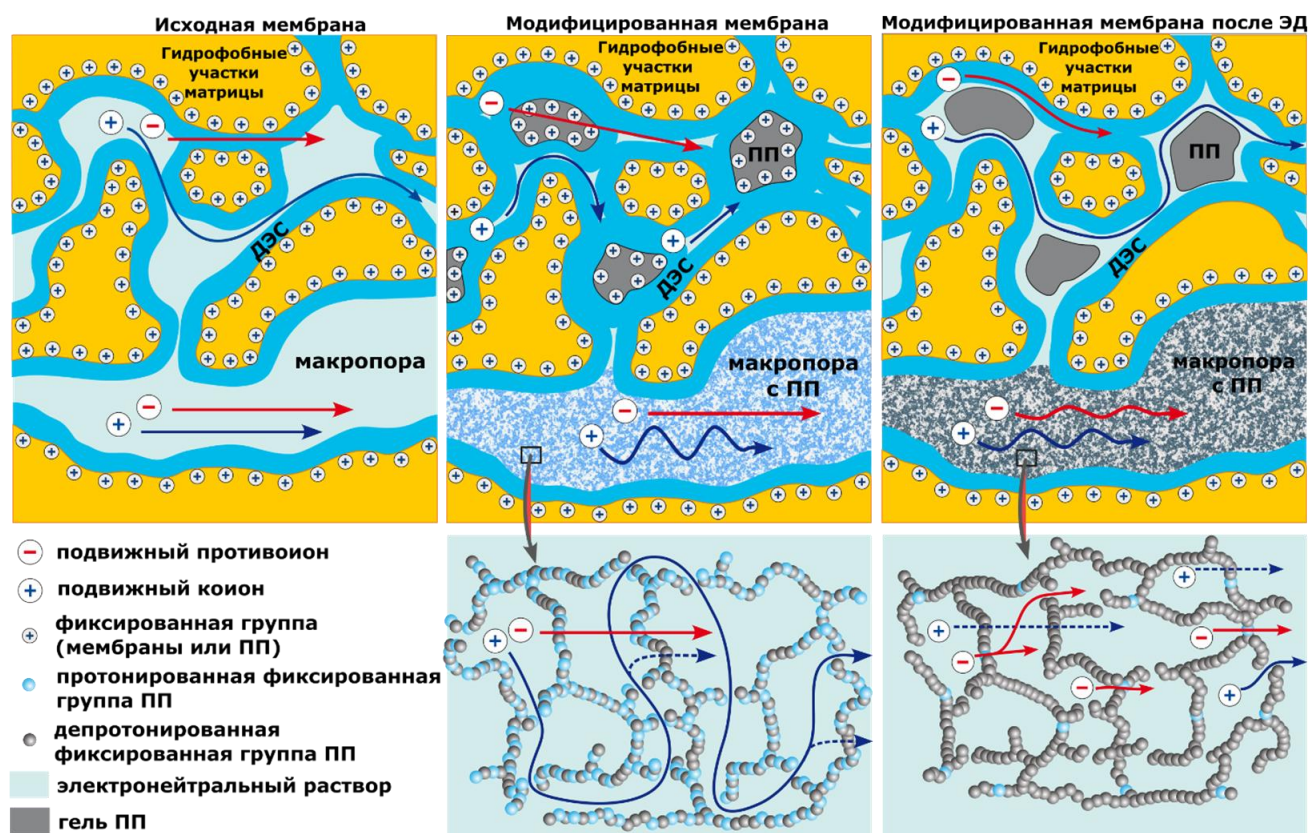


Рисунок 33 – Схематическое изображение изменений в структуре исследуемой мембраны на разных стадиях её обработки: (а) исходная мембрана МА-41, (б) модифицированная полимерами пиррола мембрана, (в) мембрана (б), которая была некоторое время использована в процессе ЭД. Стрелками показаны пути прохождения ионов во время диффузии соли через мембрану. Структура мембраны представлена в соответствии с современными концепциями [229–231]: мезопоры (ионные кластеры) соединены друг с другом более узкими ионопроводящими каналами; макропоры образуются из-за структурных дефектов, включая промежутки между ионообменным материалом и непроводящими наполнителями, такими как волокна армирующей ткани.

Адаптировано из [228]

Стоит обратить внимание на необычную концентрационную зависимость P в мембране MA-41_mod₆ (рисунок 32а): вместо увеличения диффузионной проницаемости с ростом концентрации (как это обычно показывают эксперименты, например, [9; 33]) мы видим её уменьшение. В работе [232] была описана деградация плёнки пиррола в процессе измерения вольтамперных характеристики и хронопотенциограмм. Деградация полимера сопровождалась снижением коэффициента диффузии, что авторы объяснили увеличением поперечных связей между цепями полимера, уменьшением длины сопряженных связей и уменьшением подвижности цепей полимера. В мембранной электрохимии обычно рост зависимости $P = f(C)$ объясняется тем фактом, что концентрация коионов в мембране увеличивается с увеличением концентрации из-за ослабления эффекта исключения Доннана. В случае MA-41_mod₆ исключение Доннана ослабевает с увеличением концентрации. Однако эффект уменьшения параметра α с увеличением концентрации раствора и то, что $\alpha < 0$, имеют большее значение. Этот эффект вызван уменьшением размера пор мембраны из-за потери мембраной воды в концентрированном растворе и увеличением извилистости пути коионов. Как показано в работе [228], α уменьшается с увеличением концентрации и для MA-41, и для её модификации. Однако только в случае свежеприготовленного ПП $\alpha < 0$. При ЭД проработке α становится хоть и небольшой, но положительной величиной из-за потери зарядов на цепях ПП. Уменьшение обменной ёмкости ПП облегчает транспорт коионов через его цепи. Как следствие, доля последовательных соединений уменьшается, и α увеличивается.

На рисунке 34 представлены результаты исследования удельной электропроводности и сопротивления единичной площади поверхности для модифицированных образцов на основе мембраны CJMA-3; на рисунке 35 – данные по диффузионной проницаемости и селективности образцов. В целом, наблюдается тенденция к аналогичному описанному выше изменению свойств модифицированных мембран по сравнению с коммерческим образцом. Для модифицированного образца CJMA-3_mod₂ диффузионную проницаемость

удалось снизить более, чем на порядок (рисунок 35) по сравнению с исходной CJMA-3. По всей видимости, эффект модифицирования для китайских мембран более значим, так как изначально они обладают более скромными (по сравнению с MA-41) характеристиками. Кроме того, значения чисел переноса противоионов в них показывают возможность применения этих мембран в целях ЭД умеренно концентрированных растворов.

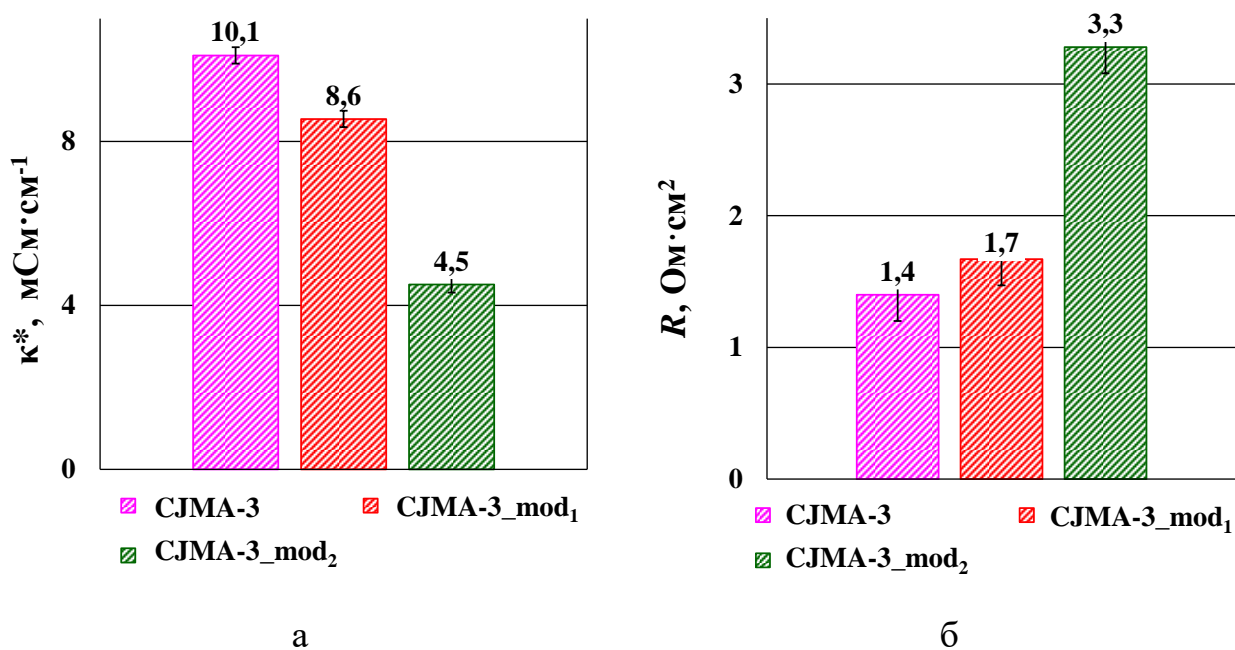


Рисунок 34 – Значения удельной электропроводности (а) и поверхностного сопротивления (б) в 2,0 моль·л⁻¹ растворе NaCl для мембраны CJMA-3 и её модификаций

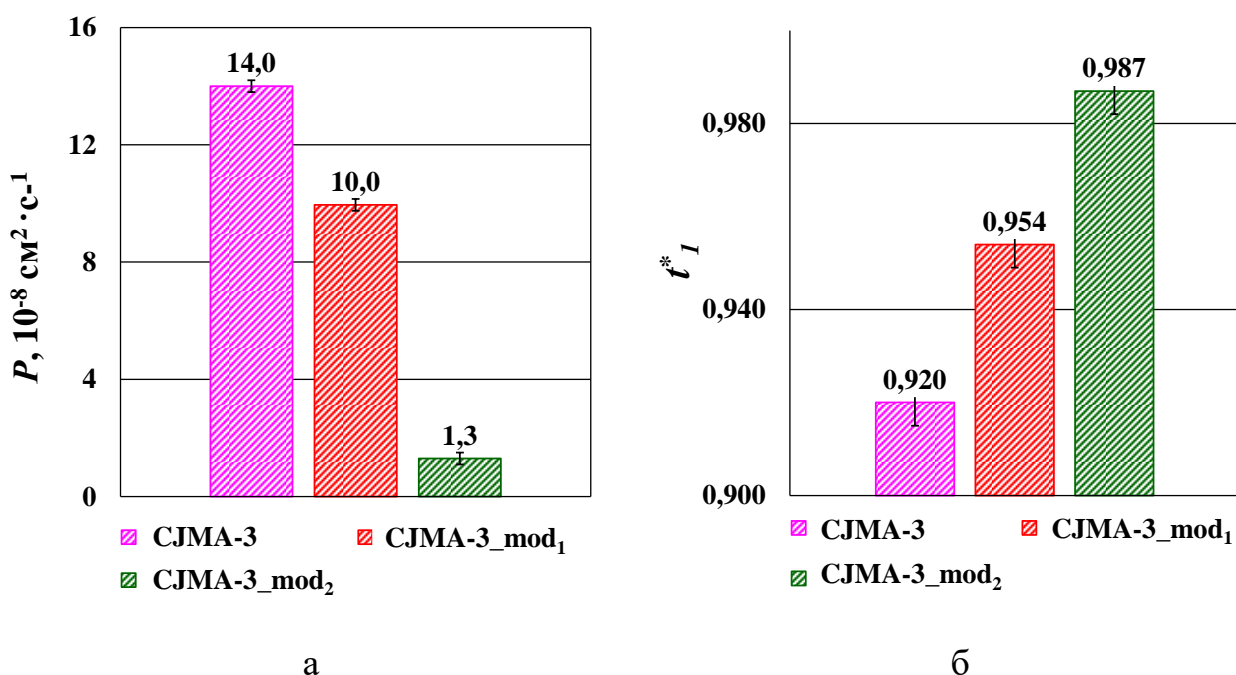
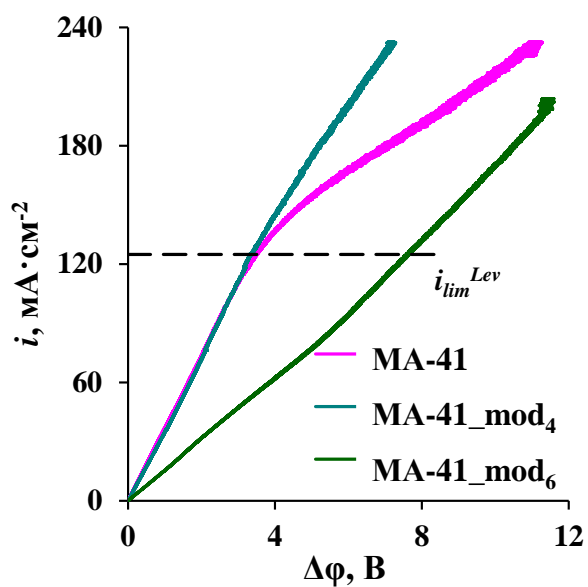


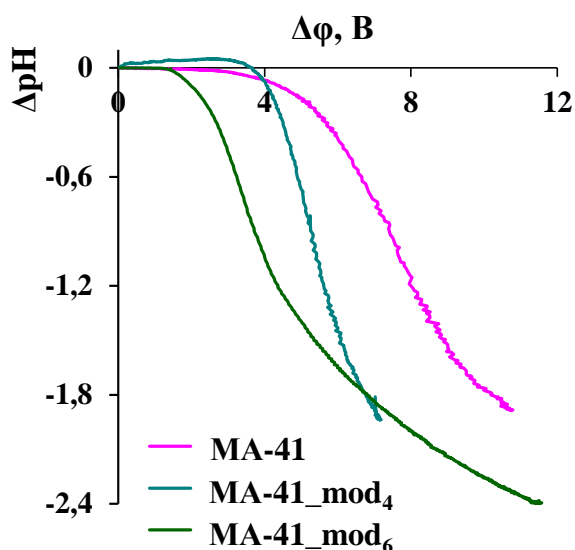
Рисунок 35 – Значения диффузионной проницаемости (а) и числа переноса противоионов (б) в 2,0 моль·л⁻¹ растворе NaCl для мембраны CJMA-3 и её модификаций

4.2 Электрохимические характеристики модифицированных полимерами пиррола анионообменных мембран

Все модифицированные образцы мембран были также охарактеризованы при помощи методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Ввиду того, что мембраны предполагалось применять для задач ЭД умеренно концентрированных растворов хлорида натрия, то на данном этапе исследования были получены ВАХ АОМ в 0,5 моль·л⁻¹ растворе NaCl. Такие условия были выбраны для того, чтобы оценить возможное появление дополнительных переносчиков заряда в результате каталитической реакции диссоциации воды на межфазной границе в камере обессоливания, образованной исследуемой АОМ и МК-40, при проведении процесса умеренного ЭД концентрирования в гальваностатическом режиме. На рисунке 36 представлены ВАХ модифицированных мембран MA-41_mod₄ и MA-41_mod₆ (которые показали очень высокую селективность на предварительном этапе исследований) в сравнении с исходной мембраной MA-41.



a



б

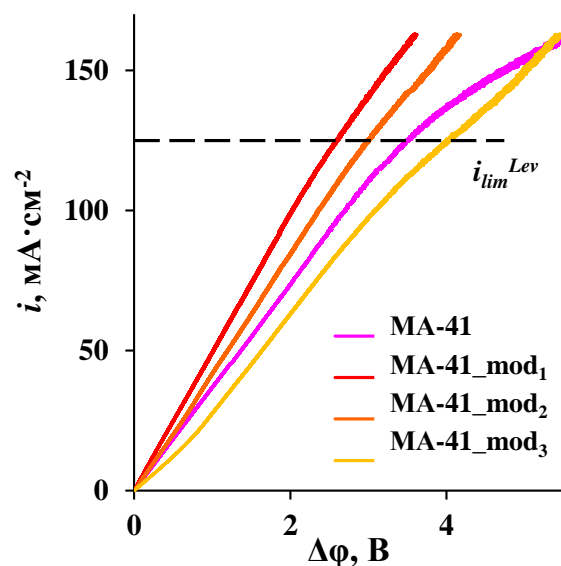
Рисунок 36 – Вольтамперные характеристики (а) и соответствующие им значения разницы рН на входе и выходе камеры обессоливания (б) в 0,5 моль·л⁻¹ растворе NaCl для мембран МА-41, МА-41_mod₄, МА-41_mod₆

Экспериментальные данные показывают, что при увеличении концентрации пиррола, используемого для целей модифицирования, помимо увеличения сопротивления, возрастает скорость диссоциации воды у поверхности АОМ, образующей камеру обессоливания. Так, при скачке потенциала, равном 5 В, разница рН между входом и выходом камеры обессоливания составляет -0,16

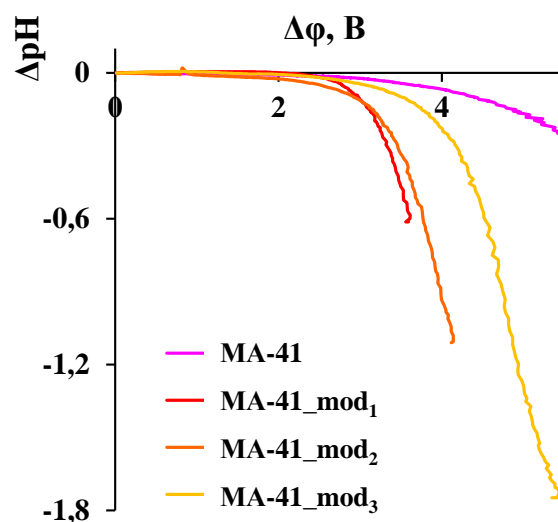
(МА-41), $-0,67$ (МА-41_mod₄) и $-1,39$ (МА-41_mod₆). Большую скорость диссоциации воды при использовании модифицированных ПП мембран, возможно, следует связывать с тем, что ионы железа, использующиеся в качестве инициатора окислительной полимеризации, не могут быть полностью вымыты из мембраны [233]. При этом известным является тот факт, что ионы *d*-металлов являются катализаторами реакции диссоциации воды [234]. Несмотря на то, что ВАХ МА-41_mod₄ и МА-41 до 3,5 В совпадают друг с другом, после наступления предельного состояния у поверхности модифицированной мембраны начинается достаточно сильная каталитическая реакция диссоциации воды. Данный факт может стать проблемой при использовании такой мембраны в процессе концентрирования при $i=\text{const}$ из-за того, что при постепенном обессоливании питающего раствора будет увеличиваться скачок потенциала, что, в конечном счёте, может привести к диссоциации воды, а не концентрированию соли.

Возможное решение проблемы виделось в использовании мембран, модифицированных ПП только с одной стороны. При этом модифицированную сторону таких мембран при проведении процесса концентрирования предполагалось обращать в КК для снижения обратной диффузии электролита. Полученные в системе 0,5 М NaCl в камере обессоливания / 2,0 М NaCl в камере концентрирования вольтамперные характеристики образцов МА-41_mod₁, МА-41_mod₂ и МА-41_mod₃ представлены на рисунке 37.

Несмотря на то, что модифицированная сторона мембран была обращена в сторону камеры обессоливания, скорость диссоциации воды в камере обессоливания удалось снизить лишь незначительно. Возможное объяснение этому явлению может быть следующее. Ионы Fe^{3+} в небольшом количестве всё же остаются в модифицированной мембране, и под действием электрического тока (при условии нахождения вблизи поверхности модифицированной мембраны со стороны камеры обессоливания) могут попадать в КО и служить катализатором реакции диссоциации воды.



а



б

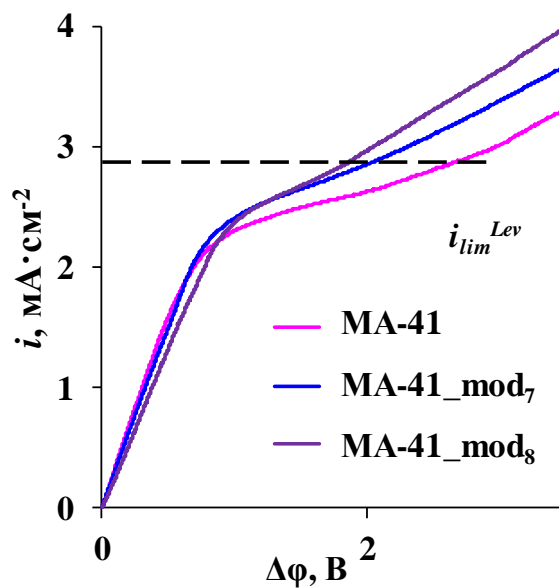
Рисунок 37 – Вольтамперные характеристики (а) и соответствующие им значения разницы рН на входе и выходе камеры обессоливания (б) в системе $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl (КО)} / 2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl (КК)}$ для мембран МА-41, МА-41_mod₁, МА-41_mod₂, МА-41_mod₃

Кроме того, стоит отметить, что при одном и том же скачке потенциала (допустим, 3,5 В) самое большое значение ΔpH для модифицированных образцов наблюдается в случае мембраны МА-41_mod₁ (с меньшей концентрацией мономера) – -0,33; а самое маленькое – для мембраны МА-41_mod₃ (с большей

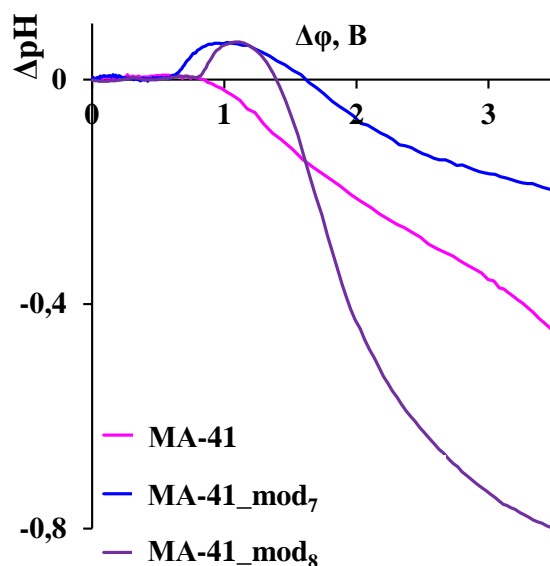
концентрацией мономера в этом сравнительном ряду) – $-0,10$. Концентрация инициатора полимеризации для всех этих мембран была одинаковой. Не углубляясь в причины особенностей полимеризации пиррола, можно лишь отметить тот факт, что при достаточно низком скачке потенциала (около $2,5$ В) диссоциация воды в КО с представленными на рисунке 37 модифицированными образцами практически отсутствует. Это даёт нам возможность испытания представленных образцов для целей концентрирования раствора NaCl при условиях, близких к обозначенным.

Использование ПП в качестве модификатора для улучшения свойств мембран показало себя весьма эффективным (особенно для целей снижения обратной диффузии). Однако поведение модифицированных мембран (полученных с использованием Fe^{3+} в качестве инициатора реакции полимеризации) в электрическом поле выявило увеличение скорости каталитической реакции диссоциации воды в КО. Стоило проверить гипотезу о том, что другое вещество, которое будет использоваться в качестве инициатора полимеризации, может решить эту проблему. Образцы MA-41_mod₇ и MA-41_mod₈ были изготовлены с использованием $S_2O_8^{2-}$ в качестве инициатора полимеризации. На рисунке 38 представлены ВАХ этих образцов в $0,02$ моль·л⁻¹ растворе NaCl. Сравнение изменения pH в камере обессоливания проводилось при ориентации модифицированной поверхности мембраны в сторону камеры концентрирования, как и в экспериментах, описанных выше.

Экспериментальный предельный ток, который может быть найден методом касательных, для модифицированных образцов MA-41_mod₇ и MA-41_mod₈ оказывается несколько выше соответствующей величины для коммерческой мембраны MA-41. Причём для каждой из мембран в области скачка потенциала, близкого к значению предельной плотности тока, наблюдается кратковременное незначительное увеличение ΔpH (порядка $0,05$) и далее его уменьшение.



a



б

Рисунок 38 – Вольтамперные характеристики (а) и соответствующие им значения разницы рН на входе и выходе камеры обессоливания (б) в растворе $0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$ для мембран MA-41, MA-41_mod₇, MA-41_mod₈

В случае мембраны MA-41_mod₇ удаётся снизить скорость диссоциации воды на межфазной границе обеднённый диффузионный слой/поверхность АОМ. К сожалению, из-за того, что селективность этой мембраны в пределах экспериментальной ошибки равна селективности немодифицированного образца,

применение МА-41_mod₇ в целях ЭД умеренно концентрированных растворов не видится целесообразным. Однако тот факт, что смена инициатора полимеризации пиррола в определённых условиях может решить проблему высокой скорости каталитической реакции диссоциации воды, можно считать положительным.

Выводы по главе 4

Показано, что полимеры пиррола могут использоваться в качестве модифицирующего агента для уменьшения доли макропор в АОМ, что значительно снижает диффузионную проницаемость последних и увеличивает их селективность. Эффект модифицирования более значим для мембран с изначально более низкой селективностью. В некоторых случаях при модифицировании удаётся значительно увеличить удельную электропроводность образцов по сравнению с исходной мембраной. Эффект является недолговечным, наблюдается только для «свежеприготовленной» мембраны. Использование модификации только одной из поверхностей АОМ, которая обращена в сторону камеры концентрирования, позволяет увеличить стабильность характеристик образца. В проведённых экспериментах модифицирование полимерами пиррола с использованием в качестве инициатора полимеризации Fe^{3+} приводит к увеличению скорости каталитической реакции диссоциации воды на межфазной границе обеднённый раствор/поверхность мембраны. Смена инициатора полимеризации на $S_2O_8^{2-}$ в некоторых случаях может приводить к уменьшению скорости этой нежелательной реакции.

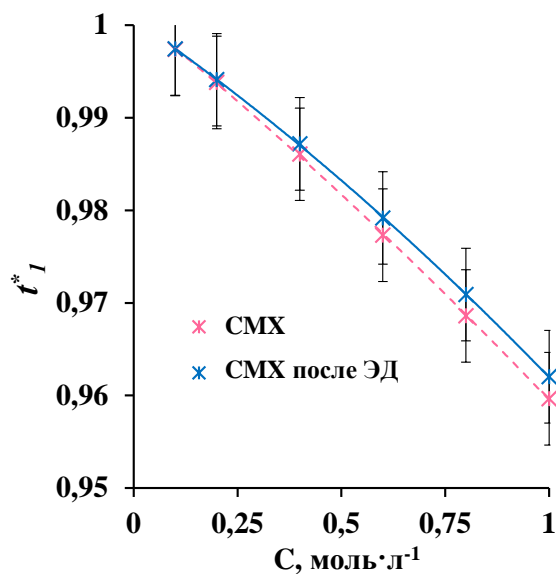
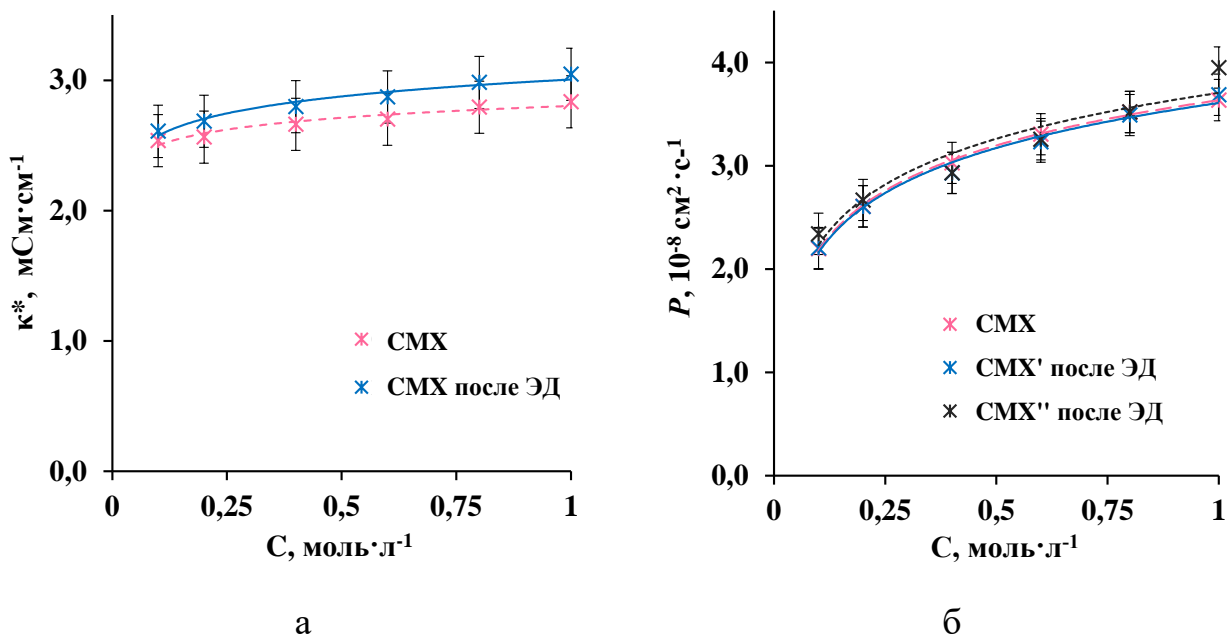
5 Влияние ионов Ca^{2+} в перерабатываемом растворе на поведение сульфокатионитовых мембран в процессе электродиализа

5.1 Влияние ионов Ca^{2+} в перерабатываемом растворе на транспортные характеристики сульфокатионитовых мембран

Удельная электропроводность мембраны и её диффузионная проницаемость определяются физико-химическими свойствами: концентрацией фиксированных групп и подвижностью (коэффициентом диффузии) ионов в объёме мембраны [6; 199]. Подвижность и концентрация противоионов определяют проводимость мембраны, соответствующие параметры коионов определяют диффузионную проницаемость мембраны. Концентрация противоионов зависит от концентрации фиксированных зарядов (обменная ёмкость Q). Величина Q также влияет на концентрацию коионов: чем больше Q , тем сильнее исключение коионов из-за эффекта Доннана.

В разделах 3.1–3.3 были приведены зависимости удельной электропроводности, диффузионной проницаемости и чисел переноса противоионов для «свежих» сульфокатионитовых мембран СМХ, СЖМС-5 и МК-40 в растворах хлорида натрия и хлорида кальция.

Данные мембраны были использованы для длительной электродиализной переработки растворов, содержащих ионы Ca^{2+} . Было показано, что такое воздействие электрического тока не приводит к заметным изменениям транспортных характеристик, определяемых объёмом мембраны. На рисунке 39 показаны результаты изучения диффузионной проницаемости, удельной электропроводности и ЧП противоионов для мембраны СМХ в растворе CaCl_2 , которая длительное время проработала при ЭД обессоливании раствора, содержащего $0,02$ моль-экв·л⁻¹ ионов Ca^{2+} [235]. Это означает, что такие свойства объёма мембраны, как обменная ёмкость, коэффициенты диффузии ионов, константа Доннана сорбции коионов не зависят от продолжительности пребывания мембраны в растворах CaCl_2 , даже когда мембрана подвергается воздействию электрического тока.



в

Рисунок 39 – Концентрационные зависимости электропроводности (а), коэффициента диффузионной проницаемости (б) и «истинного» числа переноса противоиона (в) для мембраны SMX в растворе CaCl₂. Символ (') указывает на случай, когда сторона мембраны, которая формировала камеру обессоливания в электродиализаторе, обращена к дистиллированной воде; символ (") относится к случаю, когда эта сторона обращена к раствору CaCl₂.

Кроме того, проводились эксперименты, в которых сначала КОМ уравнивали с раствором NaCl, затем с CaCl₂ и затем снова с раствором NaCl.

Было показано, что в том случае, если сульфокатионитовая мембрана контактировала с раствором NaCl, затем с раствором CaCl₂, а после этого снова с NaCl, то её удельная электропроводность, измеренная в 0,5 моль·л⁻¹ растворе NaCl в пределах экспериментальной ошибки была такой же, как и в том случае, если данная мембрана была уравновешена только с раствором NaCl (таблица 5).

Таблица 5 – Удельная электропроводность сульфокатионообменных мембран CMX и CJMC-5, измеренная в 0,5 моль·л⁻¹ растворе NaCl (мСм·см⁻¹)

Мембрана	Контакт только с раствором NaCl	Контакт с NaCl, затем CaCl ₂ , затем снова с NaCl
CMX	9,2 ± 0,2	9,2 ± 0,2
CJMC-5	11,0 ± 0,2	10,9 ± 0,2

Из представленных данных можно сделать вывод, что длительная проработка сульфокатионитовых мембран в Ca²⁺-содержащих растворах не приводит к изменению характеристик мембран, определяемых свойствами объёма. К таким характеристикам относятся удельная электропроводность, диффузионная проницаемость и числа переноса противоионов.

5.2 Электрохимические характеристики катионообменных мембран при их использовании в электродиализе раствора, содержащего ионы Ca²⁺

Для оценки влияния ионов кальция в питающем растворе на изменение свойств сульфокатионитовых мембран в процессе ЭД были выбраны гомогенные и гетерогенные КОМ различных производителей – МК-40, Ralex CMH, CMX, CJMC-5. Исследовался длительный процесс обессоливания при плотностях тока, превышающих предельную ($i/i_{lim}=1,3$). Было обнаружено, что эксплуатация в течение 12 часов приводит к значительному изменению свойств ИОМ, которые контролируются их поверхностью. В частности, возрастает длина плато предельного тока на вольтамперных характеристиках мембран.

На рисунке 40 представлены ВАХ гомогенных мембран СМХ (а) и СЖМС-5 (б), измеренные после воздействия на мембрану электрического тока в течение разного времени при обессоливании 0,02 моль-экв·л⁻¹ раствора CaCl₂ [235].

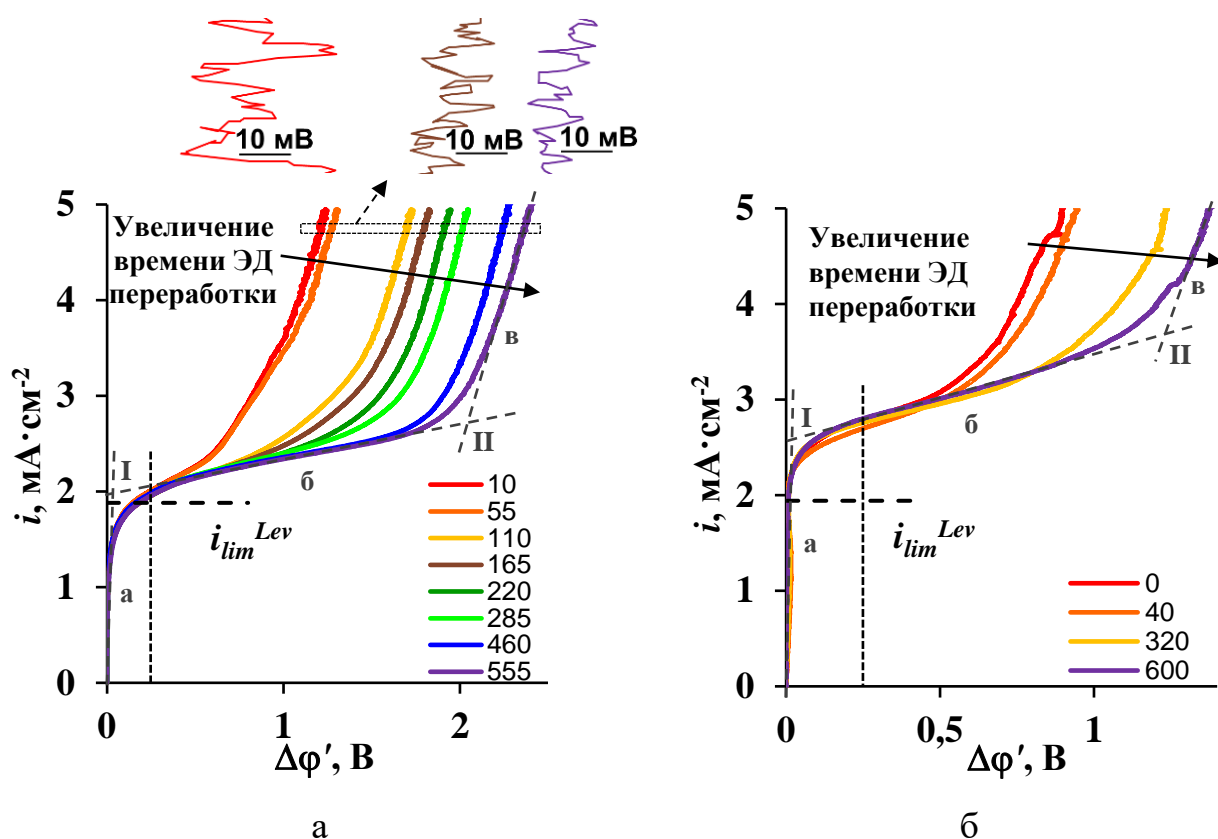


Рисунок 40 – Вольтамперные характеристики мембран СМХ (а) и СЖМС-5 (б) в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂, полученные после различной продолжительности воздействия на мембрану электрического тока при обессоливании этого раствора. Продолжительность ЭД (в минутах) указана рядом с соответствующей кривой. Пунктирная горизонтальная линия соответствует теоретическому значению предельной плотности тока i_{lim}^{Lev} (1,88 мА·см⁻² для СМХ и 1,94 мА·см⁻² для СЖМС-5), рассчитанному по уравнению (25). Пунктирная вертикальная линия обозначает $\Delta\phi'_{lim} = 0,25$ В

На рисунке 41 обобщены результаты графической обработки этих ВАХ и приведены длина и наклон плато предельного тока. Это плато (участок между точками I и II, пересечение касательных) показано на рисунке 40. Оно

соответствует предельной или немного превышающей предельную плотности тока, когда имеет место только устойчивая равновесная ЭК, дающая сравнительно небольшой вклад в увеличение массопереноса [60]. Плато предельного тока заканчивается резким подъемом ВАХ, который соответствует переходу к неравновесной неустойчивой ЭК и значительному росту скорости массопереноса [57].

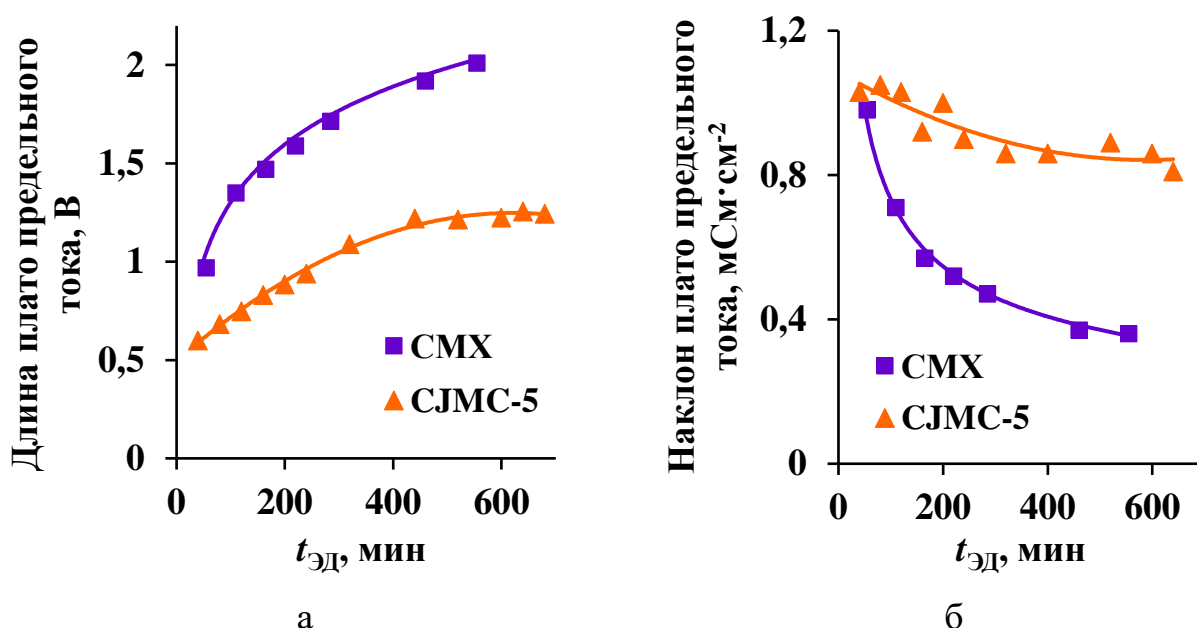


Рисунок 41 – Длина (а) и наклон (б) плато предельного тока вольтамперных характеристик, представленных на рисунке 40, в зависимости от продолжительности использования ($t_{ЭД}$) КОМ в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂ для мембран CMX и CJMC-5

Следует отметить, что метод экспериментального определения предельного тока на ВАХ по пересечению касательных (точка I на рисунке 40), даёт оценку значения i_{lim} , в которой не учитывается прирост массопереноса на плато предельного тока. Хотя этот прирост и сравнительно мал, в рассматриваемом случае сравнения различных образцов мембран он имеет значение, так как снижается с увеличением времени использования мембраны в электрическом поле, $t_{ЭД}$. Тем не менее, более пологое плато даёт более высокое значение точки

пересечения касательных, то есть завышенное значение предельного тока. Для более объективной оценки влияния времени пребывания мембраны в электрическом поле ($t_{эд}$) на прирост скорости массопереноса, вызванный развитием ЭК, на рисунке 41 представлены длина и наклон плато предельного тока в зависимости от $t_{эд}$. Длина плато тем больше, чем больше требуется скачок потенциала для перехода к интенсивной ЭК с эффективным массопереносом. В то же время, чем больше наклон плато, тем больше прирост массопереноса в области малых скачков потенциала.

Для оценки предельной плотности тока, учитывающей вклад ЭК в массоперенос в области сравнительно небольших скачков потенциала (такая плотность тока обозначена как i_{lim}^{exp1}), в данной работе предлагается использовать значение плотности тока при $\Delta\phi'_{lim} = 0,25$ В. Такое значение приведенного скачка потенциала относится примерно к половине плато предельного тока, то есть к состоянию системы, когда устойчивая равновесная ЭК уже хорошо развита, но переход к неравновесной ЭК еще не произошел. Важно также отметить, что при таком значении $\Delta\phi'$ диссоциация молекул воды на границе обедненный раствор/мембрана незначительна и не даёт заметного вклада в значение плотности тока. Обработка экспериментальных ВАХ показывает, что для СМХ и СЖМС-5 значение i_{lim}^{exp1} в пределах погрешности эксперимента будет примерно одинаковым вне зависимости от времени воздействия тока на мембрану. Однако если для СМХ $i_{lim}^{exp1} \approx i_{lim}^{Lev}(СМХ) = 1,88$ $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$, то для СЖМС-5 $i_{lim}^{exp1} = 2,58$ $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$, что примерно на 33 % больше, чем $i_{lim}^{Lev}(СЖМС-5) = 1,94$ $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$.

Причинами значительного превышения i_{lim}^{exp1} над i_{lim}^{Lev} в случае СЖМС-5 могут быть (1) меньшая селективность мембраны СЖМС-5 по сравнению с СМХ, (2) большая скорость диссоциации воды или (3) более интенсивная ЭК на этой мембране по сравнению с мембраной СМХ. Что касается более низкой селективности мембраны СЖМС-5, то этот фактор учитывался при расчёте i_{lim}^{Lev} по уравнению (25). Отметим, что в таком разбавленном растворе, как 0,02 моль-экв·л⁻¹ CaCl₂, этот фактор не имеет существенного значения: значения

i_{lim}^{Lev} , рассчитанные при $T_1 = 1$ и $0,978$ (число переноса Ca^{2+} в мембране при концентрации $0,02$ моль-экв·л⁻¹ раствора $CaCl_2$), составляют $1,86$ мА·см⁻² и $1,94$ мА·см⁻², соответственно. Как показано ниже, нет существенной разницы в скорости диссоциации воды, которая мала как в случае мембраны СЖМС-5, так и СМХ. Таким образом, основным фактором является более интенсивная ЭК на мембране СЖМС-5. Последнее может быть связано с особой морфологией поверхности этой мембраны, которая способствует развитию равновесной ЭК [60], происходящей в диапазоне от 0 до $0,5$ В скорректированных скачков потенциала. Увеличение продолжительности воздействия электрического тока на каждую из КОМ в ЭД раствора $CaCl_2$ ($t_{эд}$) приводит к увеличению длины плато предельного тока ВАХ (участок б между точками I и II пересечения тангенсов, рисунок 41а) и уменьшению его наклона (рисунок 41б). Эти параметры позволяют количественно оценить снижение интенсивности ЭК с увеличением продолжительности проработки мембраны в электрическом поле. Как следует из теории Рубинштейна и Зальцмана, меньшая длина плато ВАХ указывает на более раннее начало интенсивной неустойчивой электроконвекции, т. е. на более ранний переход от преимущественно диффузионного к преимущественно электроконвективному механизму массопереноса [57; 82; 236]. Другим свидетельством снижения ЭК является уменьшение амплитуды колебаний $\Delta\varphi'$ при заданной плотности тока с увеличением $t_{эд}$ (рисунок 40а): более низкие колебания указывают на меньшую ЭК; меньшая ЭК требует более высокого скачка потенциала для протекания той же плотности тока. Причиной снижения ЭК при увеличении $t_{эд}$ может быть формирование на поверхности сульфокатионитовой мембраны адсорбированного слоя ионов кальция. Более подробно обсуждение данного явления дано ниже (раздел 5.4).

Видно, что изменение параметров ВАХ для мембраны СМХ более существенно, чем для мембраны СЖМС-5. В частности, использование СМХ в ЭД Ca^{2+} -содержащих растворов приводит к большему удлинению длины плато, чем в случае мембраны СЖМС-5. По-видимому, это обусловлено формированием более плотного адсорбированного слоя ионов кальция в случае мембраны СМХ.

Гипотетически это может быть связано с большей обменной ёмкостью мембраны СМХ по сравнению с СМС-5 (таблица 1): большая концентрация фиксированных ионов $-\text{SO}_3^-$ на поверхности мембраны приводит к большей концентрации связанных ионов Ca^{2+} и более значительному изменению свойств поверхности.

На рисунке 42 показаны ВАХ гетерогенных мембран МК-40 и Ralex СМН в $0,02$ моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl_2 [237]. Представлены данные, полученные для двух крайних случаев: «свежая» мембрана и мембрана, проработавшая под током в течение 12 ч. Было показано, что после десяти часов проработки ВАХ мембраны перестают изменяться. Общей закономерностью является то, что для гетерогенных мембран, по сравнению с гомогенными, изменения формы ВАХ менее выражены. Объяснением может быть меньшая доступность сульфогрупп гетерогенных мембран для ионов кальция; доля проводящей поверхности у этих мембран составляет от 20 % до 40 %, в то время как для гомогенных она может достигать 100 %.

Отметим также, что изменения в форме ВАХ для мембраны МК-40 являются менее значительными по сравнению с Ralex СМН (таблица 6). Особенности формы ВАХ гетерогенных мембран, а также причины их изменения со временем проработки под током, по всей видимости, аналогичны тем, что описаны выше для гомогенных.

Меньший размер частиц ионообменной смолы и большая доля смолы по сравнению с наполнителем полиэтиленом позволяет добиться более высокой доли проводящей поверхности мембран Ralex СМН. В работе [238] показано, что для мембраны Ralex СМН доля проводящей поверхности, занятой зёрнами сульфокатионитовой смолы, составляет около 30 %, в то время как для мембраны МК-40 этот показатель почти в 2 раза меньше. Это обусловлено различиями в технологиях производства мембран, в том числе использованием при производстве мембраны Ralex СМН ионообменной смолы более мелкого и однородного помола.

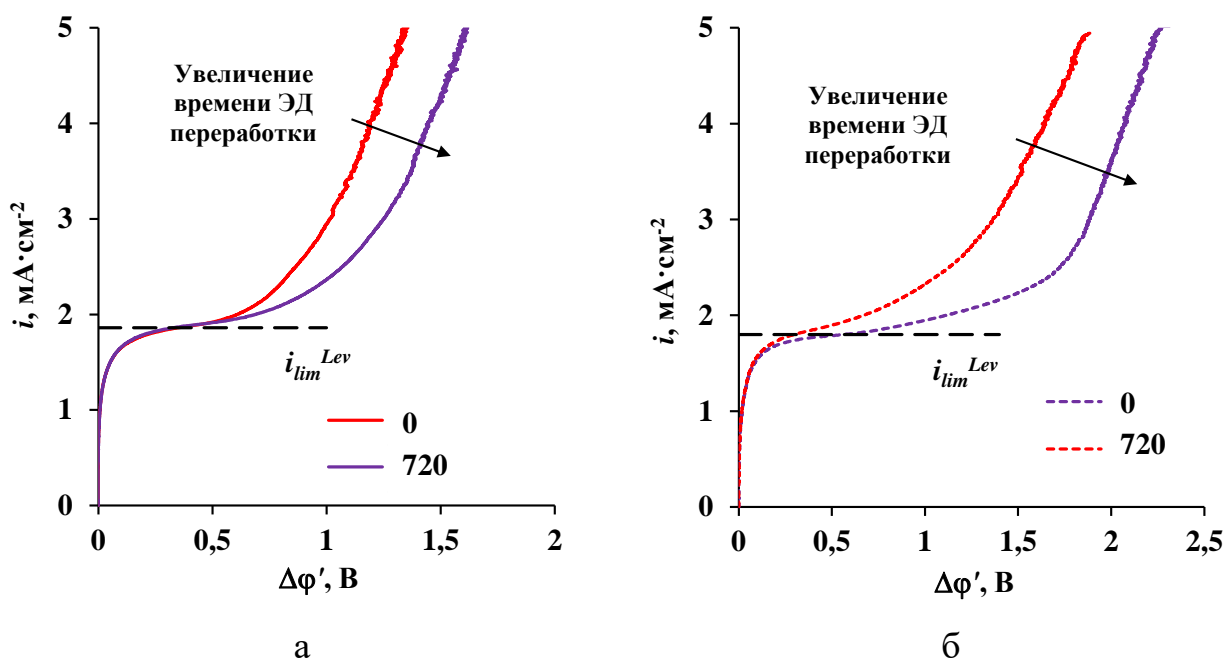


Рисунок 42 – Вольтамперные характеристики мембран МК-40 (а) и Ralex CMH (б) в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂, полученные после различной продолжительности воздействия на мембрану электрического тока при обессоливании этого раствора. Продолжительность ЭД (в минутах) указана рядом с соответствующей кривой. Пунктирная горизонтальная линия соответствует теоретическому значению предельной плотности тока i_{lim}^{Lev}

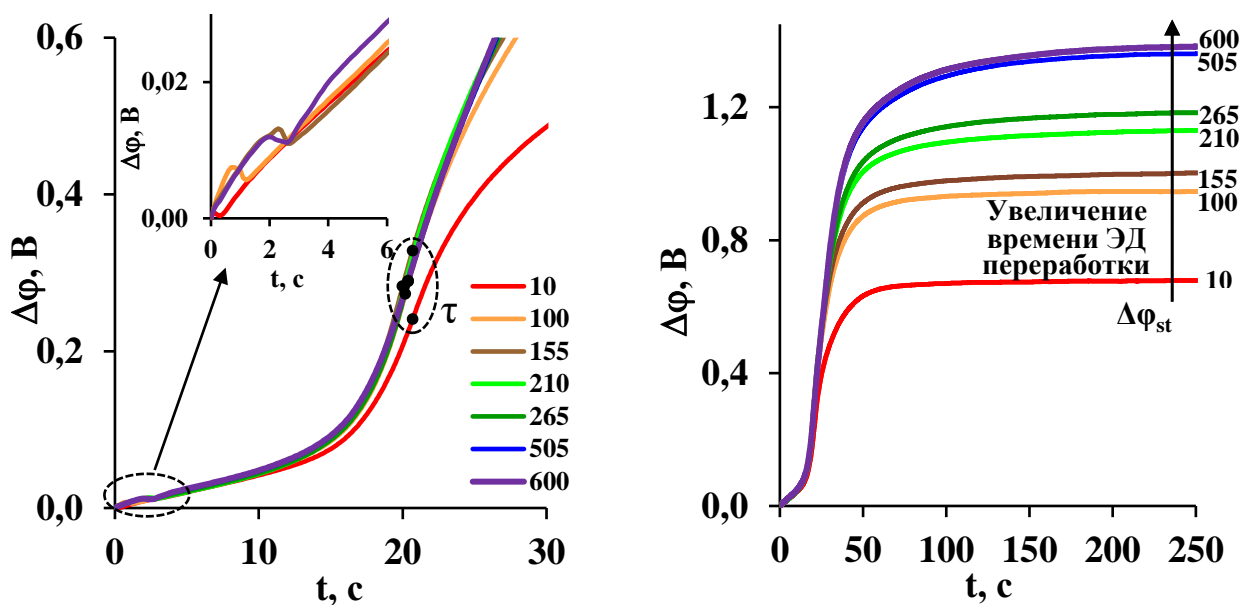
Таблица 6 – Длина и наклон плато предельного тока вольтамперных характеристик, представленных на рисунке 42, в зависимости от продолжительности использования мембран МК-40 и Ralex CMH в ЭД 0,02 моль-экв·л⁻¹ раствора CaCl₂

Мембрана	$t_{ЭД}$	Длина плато, В	Наклон плато, мСм·см ⁻²
МК-40	0 ч	0,87	0,30
	12 ч	1,11	0,29
Ralex CMH	0 ч	1,17	0,45
	12 ч	1,68	0,20

Значительные отличия в свойствах поверхности мембран МК-40 и Ralex CMH, обусловленные различной долей поверхности, занятой ионитом,

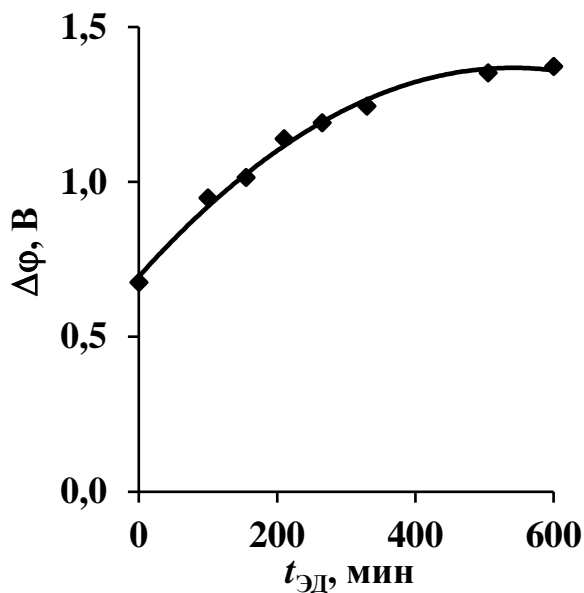
подтверждаются результатами измерения углов смачивания, представленными в статье [163]. В случае мембраны МК-40 угол смачивания составляет 70 ± 1 , для мембраны Ralex СМН наблюдается асимметрия: для одной стороны мембраны угол смачивания равен 43 ± 5 , для другой – 74 ± 5 . Последнее авторы связывают с тем, что, во-первых, доля гидрофобного инертного связующего на менее гидрофильной поверхности больше, во-вторых, волокна армирующей ткани на этой поверхности выступают в большей степени. Отметим, что исследования с образцом мембраны Ralex СМН проводились при различной ориентации, но в случае обратной стороны мембраны Ralex СМН изменения на ВАХ после 12 ч проработки были незначительными.

На рисунке 43а и 43б представлены ХП мембраны СМХ, измеренные после различной продолжительности воздействия на мембрану электрического тока ($t_{ЭД}$) при обессоливании $0,02$ моль-экв·л⁻¹ раствора CaCl₂. Плотность тока, при которой измерялись ХП, выбиралась такой, чтобы она превышала теоретическую предельную плотность тока (i_{lim}^{lev}), но в то же время не была слишком большой, чтобы не происходил процесс интенсивной диссоциации воды. Увеличение $t_{ЭД}$ приводит к смещению локального максимума ХП, регистрируемого в моменты времени $0-4$ с на участке, предшествующем переходному времени τ (рисунок 43а). Стационарные значения СП на ХП (достигаемые при $t > 200$ с) растут с увеличением $t_{ЭД}$ (рисунок 43б,в). Изменения формы ХП с увеличением $t_{ЭД}$, особенно увеличение скачка потенциала, свидетельствуют о снижении интенсивности ЭК. Локальные максимумы и минимумы в значениях $\Delta\phi$ при малых временах на ХП наблюдались ранее [72; 79] и объяснялись неустойчивой равновесной ЭК [57; 80]. Изменение положения этих экстремумов, возможно, связано с эволюцией поверхностной плотности заряда за счет адсорбции кальция на поверхности мембраны.



а

б



в

Рисунок 43 – Начальные участки (а) и полные ХП (б) мембраны СМХ в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂ при $i/i_{lim} = 1,3$, измеренные при различных значениях $t_{ЭД}$; стационарные значения СП, найденные по ХП на рисунке (б), представлены как функции $t_{ЭД}$ (в). На рисунке (а) значение $t_{ЭД}$ указано рядом с соответствующей кривой. Значения переходного времени τ , найденные по данным ХП, в пределах погрешности эксперимента одинаковы для всех кривых и равны $20,4 \pm 0,3$ с

5.3 Оценка разности чисел переноса продуктов диссоциации воды в анионо- и катионообменных мембранах

Известно [46; 48], что сульфатные группы КОМ обладают низкой каталитической активностью в отношении реакции диссоциации воды. Для СМХ, используемых в растворах NaCl и KCl, этот факт неоднократно подтверждался измерением разности pH раствора между входом и выходом камеры обессоливания ЭД ячейки, ΔpH . При использовании растворов CaCl₂ диссоциация воды на мембране СМХ лишь незначительно усиливается по сравнению с раствором KCl [239]. Величина ΔpH для камеры обессоливания определяется разницей в скорости диссоциации воды на анионообменной и катионообменной мембранах. Поверхность АОМ доставляет в КО ионы H⁺, а поверхность КОМ – ионы OH⁻ (рисунок 44).

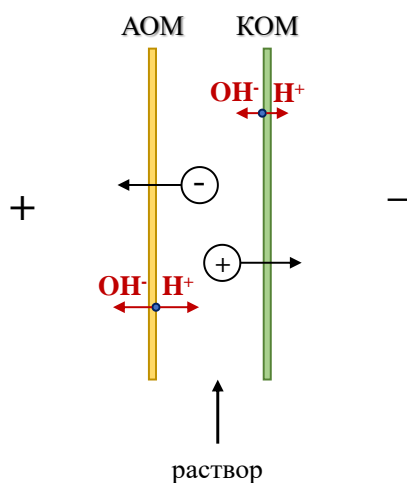


Рисунок 44 – Схема диссоциации воды, происходящей на поверхностях анионообменной (АОМ) и катионообменной (КОМ) мембран, образующих камеру обессоливания в электродиализаторе

Обычно при достаточно высокой плотности тока скорость диссоциации воды на границе АОМ/обеднённый раствор выше по сравнению с соответствующей скоростью на границе КОМ/обеднённый раствор, что приводит к подкислению дилюата. Такая разница в скорости диссоциации воды

обусловлена разной каталитической активностью фиксированных функциональных групп: первичные, вторичные и третичные аммониевые группы, обычно присутствующие (иногда в небольших количествах) в АОМ, гораздо более охотно участвуют в реакциях протонного обмена с водой, чем сульфонатные группы КОМ [46; 48]. Скорость диссоциации воды на границе раздела мембрана/раствор может быть количественно определена плотностью потока ионов H^+ в обеднённом растворе, $J_s(H^+)$, в случае АОМ, и плотности потока OH^- , $J_s(OH^-)$, в случае КОМ. В обоих случаях указанные выше потоки направлены от границы мембраны в КО. Потоки ионов H^+ (OH^-) можно представить через числа переноса соответствующего иона k ($k = H^+, OH^-$) в обеднённом растворе T_k^S или в мембране T_k^A или T_k^C , индексы A и C относятся к АОМ и КОМ, соответственно (уравнения (36) и (37)):

$$J_{H^+}^S = \frac{T_{H^+}^S i}{F} = \frac{T_{OH^-}^A i}{F}, \quad (36)$$

$$J_{OH^-}^S = \frac{T_{OH^-}^S i}{F} = \frac{T_{H^+}^C i}{F}. \quad (37)$$

Равенство числа переноса H^+ (OH^-) в растворе числу переноса OH^- , (H^+) в мембране следует из того, что одна молекула воды может образовать один ион H^+ и один ион OH^- . Далее получим (уравнения (38)-(42)):

$$C_{H^+}^{in} w + T_{OH^-}^A \cdot \frac{i}{F_S} + R_{H^+} = C_{H^+}^{out} w, \quad (38)$$

$$C_{OH^-}^{in} w + T_{H^+}^C \cdot \frac{i}{F_S} + R_{OH^-} = C_{OH^-}^{out} w, \quad (39)$$

$$(C_{H^+}^{in} - C_{OH^-}^{in}) w + (T_{OH^-}^A - T_{H^+}^C) \frac{i}{F_S} = (C_{H^+}^{out} - C_{OH^-}^{out}) w, \quad (40)$$

$$T_{OH^-}^A - T_{H^+}^C = [(C_{H^+}^{out} - C_{H^+}^{in}) - (C_{OH^-}^{out} - C_{OH^-}^{in})] \frac{V \cdot h \cdot a \cdot F}{i \cdot L \cdot d}, \quad (41)$$

$$T_{H^+}^C - T_{OH^-}^A = -[(C_{H^+}^{out} - C_{H^+}^{in}) - (C_{OH^-}^{out} - C_{OH^-}^{in})] \frac{wF}{I}, \quad (42)$$

где w – объёмная скорость раствора, $cm^3 \cdot c^{-1}$.

Уравнение (42) позволяет рассчитать разность между числами переноса ($T_{H^+}^C - T_{OH^-}^A$), используя разницу рН на входе и выходе из камеры обессоливания. На рисунке 45 представлена разность ($T_{H^+}^C - T_{OH^-}^A$) для двух пар мембран: СМХ/МА-41 и СЈМС-5/МА-41, где МА-41 – вспомогательная АОМ, формирующая канал обессоливания электродиализного аппарата. Поскольку в каждом случае используется одна и та же АОМ, значение $T_{OH^-}^A$ должно быть одинаковым при одной и той же плотности тока. Таким образом, сравнение значений ($T_{H^+}^C - T_{OH^-}^A$) для двух пар мембран даёт представление о значениях $T_{H^+}^C$ для СМХ и СЈМС-5 относительно друг друга. Эта информация представляет интерес даже в том случае, если величина $T_{OH^-}^A$ остаётся неизвестной при использовании метода измерения ΔpH , применённого в данной работе.

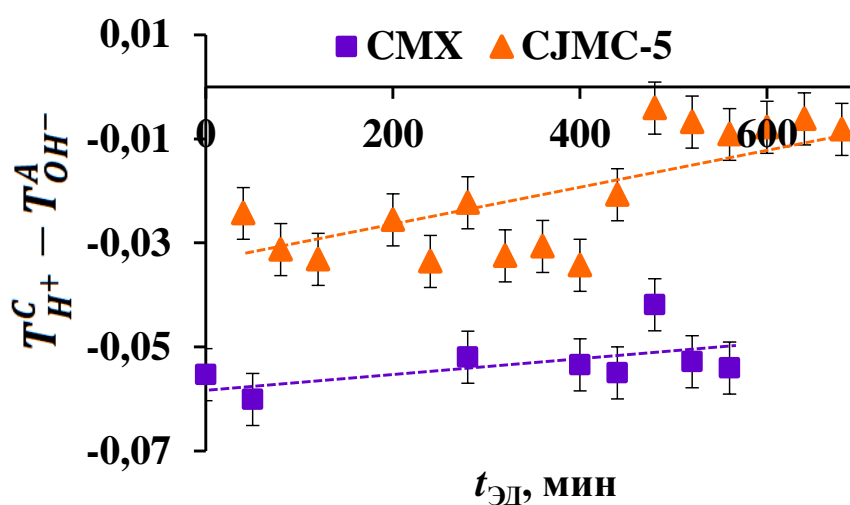


Рисунок 45 – Разница между числом переноса иона H^+ в КОМ, $T_{H^+}^C$, и числом переноса иона OH^- в мембране МА-41, $T_{OH^-}^A$, ($T_{H^+}^C - T_{OH^-}^A$), в зависимости от продолжительности использования КОМ в ЭД 0,02 моль-экв·л⁻¹ раствора $CaCl_2$ при $i/i_{lim}^{lev} = 2,13$, $t_{ЭД}$. Пунктирные линии проведены для наглядности

Тот факт, что разность ($T_{H^+}^C - T_{OH^-}^A$) отрицательна как для мембран СМХ, так и для мембран СЈМС-5, свидетельствует о том, что скорость диссоциации воды на

мембране МА-41 выше, чем на исследуемых КОМ. На рисунке 45 также видно, что значение $T_{H^+}^C$ больше для СЖМС-5, чем для СМХ примерно на 0,02 (при $i/i_{lim}^{Lev} = 2,13$). Соответственно, скорость диссоциации воды на мембране СЖМС-5 выше, чем на мембране СМХ.

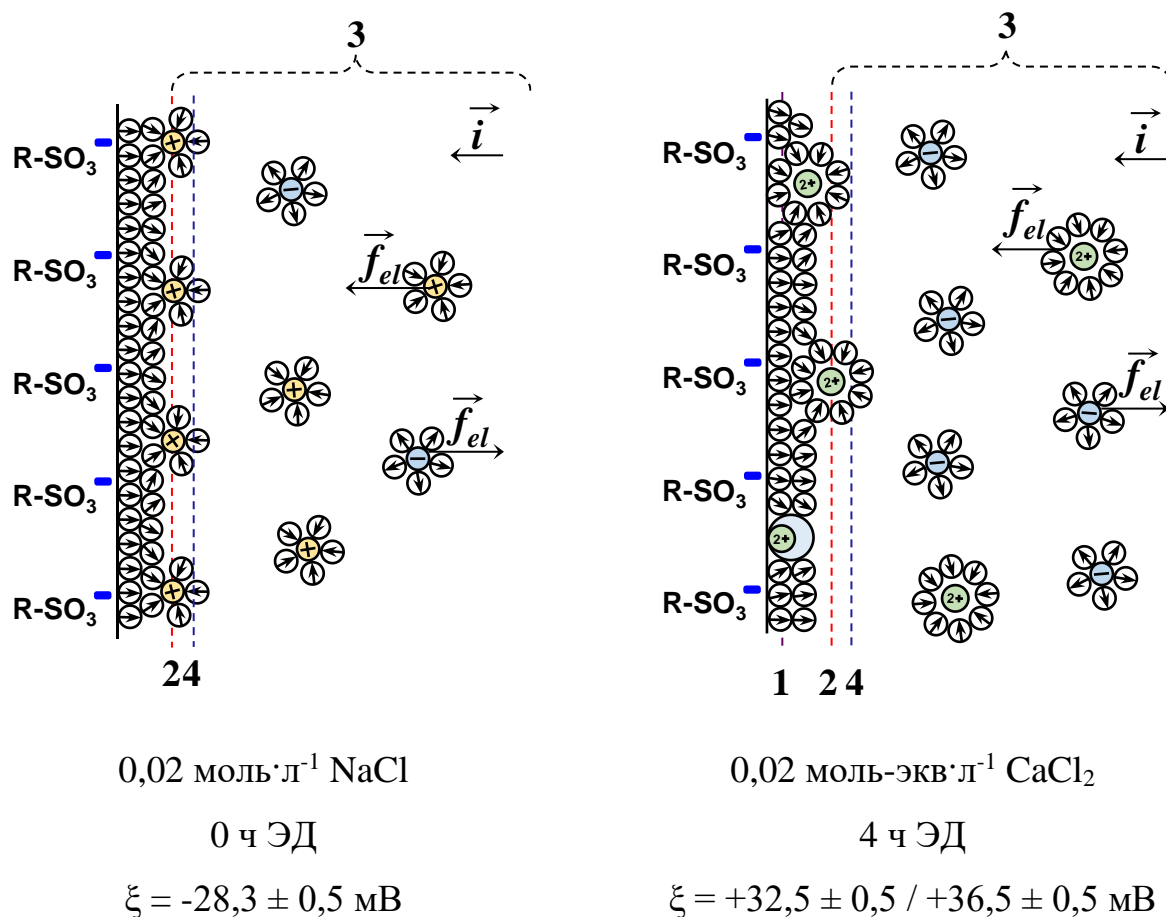
Данные, представленные на рисунке 45, показывают, что для каждой из мембран (СМХ, СЖМС-5) наблюдается тенденция к увеличению эффективного числа переноса протонов в КОМ, $T_{H^+}^C$, обусловленная увеличением продолжительности их выдерживания в сверхпредельных токовых режимах в 0,02 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂. Эта тенденция свидетельствует о незначительном увеличении скорости образования Н⁺/ОН⁻ на границе КОМ/обедненный раствор. По-видимому, это связано с увеличением количества специфически адсорбированных ионов Ca²⁺ на поверхности мембраны, что приводит к созданию своего рода биполярной мембраны. Однако группы –SO₃⁻ не проявляют каталитической активности в отношении диссоциации воды [46]. Поэтому образование такого биполярного контакта на поверхности мембраны не приводит к существенному увеличению скорости этой реакции. Видно, что отклонение значений $T_{H^+}^C$ относительно значения при $t_{ЭД} = 0$ не превышает 0,03. Небольшое значение $(T_{H^+}^C - T_{ОН^-}^A)$ (по модулю) означает, что вклад продуктов диссоциации воды в изменение ВАХ и КП с продолжительностью использования КОМ в ЭД Ca²⁺-содержащего раствора незначителен.

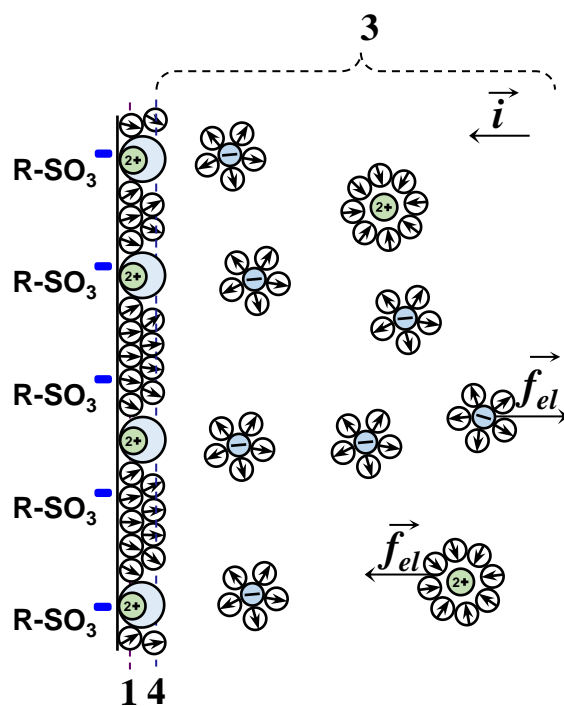
5.4 Дзета-потенциал и изменения структуры двойного электрического слоя сульфокатионитовых мембран при их использовании в электродиализе кальцийсодержащего раствора

На рисунке 46 приведены значения дзета-потенциала поверхностей мембраны СМХ, уравновешенной с раствором NaCl и не использовавшейся в электродиализе, а также мембраны СМХ, которая использовалась при ЭД

переработке Ca^{2+} -содержащего раствора в сверхпредельном токовом режиме, и была уравновешена с раствором CaCl_2 .

Дзета-потенциал относится к плоскости скольжения, которая показана цифрой 4 на изображениях двойного электрического слоя (ДЭС) сульфированных КОМ (рисунок 46). Она расположена в диффузном слое на расстоянии около 1 нм от поверхности мембраны. В случае раствора NaCl ДЭС включает в себя плотный слой Гельмгольца и диффузный слой. Внешняя плоскость Гельмгольца проходит через центры подвижных гидратированных катионов, расположенных на определённом расстоянии от поверхности мембраны. Пространство между поверхностью и внешней плоскостью Гельмгольца включает в себя гидратированные фиксированные отрицательно заряженные сульфогруппы и гидратированные катионы солей, а также частично дегидратированные катионы (плоскость 2). Диффузный слой (3) примыкает к плоскости Гельмгольца (2) и содержит гидратированные катионы и анионы, находящиеся в тепловом движении и обеспечивающие полную электронейтральность ДЭС [240].





0,02 моль-эquiv·л⁻¹ CaCl₂

12 ч ЭД

$\xi = +49,8 \pm 0,5$ мВ

Обозначения: 1 – внутренняя плоскость Гельмгольца; 2 – внешняя плоскость Гельмгольца; 3 – диффузный слой; 4 – плоскость скольжения.

Стрелки показывают ориентацию дипольного момента молекул воды; однозарядные катионы (+) и анионы (-), а также двухзарядные катионы (2+) показаны с их гидратной оболочкой.

Рисунок 46 –Схема изменений в структуре двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности сульфированной КОМ [235]

Диффузный слой в случае NaCl заряжен положительно; электрический потенциал в растворе (включая плоскость скольжения) отрицательный, если его принять равным нулю на достаточно большом расстоянии от поверхности мембраны. Если КОМ находится в растворе CaCl₂, эксперимент показывает, что дзета-потенциал положительный. Следовательно, заряд поверхности мембраны становится положительным. Это возможно при наличии хемосорбции (специфической адсорбции) ионов Ca²⁺ на поверхности. Как показано на схемах

(рисунок 46), частично дегидратированные ионы Ca^{2+} , адсорбированные на поверхности, могут изменять знак поверхностного заряда (который включает фиксированные анионы $-\text{SO}_3^-$ и специфически адсорбированные катионы Ca^{2+}). Как следствие, заряд диффузного слоя становится отрицательным, а электрический потенциал в этом слое становится положительным. Те же качественные результаты получены при одномерном моделировании, основанном на уравнениях Нернста-Планка-Пуассона [235].

Что касается возможной адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности КОМ, отметим, что в дополнение к электростатическим взаимодействиям, сульфонатные группы и ионы кальция вступают в специфические (донорно-акцепторные) взаимодействия [26]. В результате возможна сверхэквивалентная адсорбция ионов Ca^{2+} , когда заряд, переносимый этими ионами, адсорбированными во внутреннем слое Гельмгольца, превышает заряд, переносимый фиксированными ионами, расположенными в поверхностном слое мембраны. Это явление хорошо известно в электродной кинетике, когда, например, из-за адсорбции анионов на поверхности ртутного электрода суммарный заряд анионов в плотном слое может быть больше заряда поверхности электрода [241; 242]. Такие специфические взаимодействия могут быть значительными, приводя к «выдавливанию» воды [243] из гидратной оболочки адсорбированных ионов. Конкретно адсорбированные ионы в теории ДЭС были приняты во внимание Грэхемом [244]. В случае сульфированных КОМ, когда вода выдавливается из гидратных оболочек ионов Ca^{2+} и $-\text{SO}_3^-$, расстояние между этими ионами уменьшается, что ещё больше усиливает взаимодействие между ними. Аналогичный эффект был описан Sata и соавторами [245] для фосфатнокислотных групп КОМ. Один ион Ca^{2+} может вступать в электростатические взаимодействия сразу с двумя фиксированными $-\text{SO}_3^-$ (рисунок 46), компенсируя их отрицательный электрический заряд [246; 247]. По-видимому, некоторые из двухзарядных ионов Ca^{2+} могут вступать в специфическое взаимодействие только с одной группой $-\text{SO}_3^-$ (рисунок 46). В этом случае один заряд иона Ca^{2+} связывается с ионом $-\text{SO}_3^-$, а другой остаётся

свободным. Эта возможность была показана Чжао и др. [226] на основе квантово-механических расчётов. Следовательно, общая плотность заряда ионов Ca^{2+} в очень тонком слое приповерхностного раствора может быть больше, чем плотность заряда фиксированных ионов $-\text{SO}_3^-$ на поверхности КОМ. Аналогичный эффект был описан Bellon и Slouka [248], когда в результате модификации поверхности анионообменной мембраны карбоксильными группами и короткими одноцепочечными фрагментами ДНК положительный заряд поверхности мембраны нейтрализовался или даже становился отрицательным. Как следствие, было обнаружено, что интенсивность электроконвекции снизилась (участок плато предельного тока ВАХ увеличился).

Эффект внешнего электрического поля, вероятно, может быть объяснён тем фактом, что оно способствует такой ориентации ионов в поверхностном слое, которая облегчает взаимодействие ионов Ca^{2+} и $-\text{SO}_3^-$. Внешняя электрическая сила воздействует на катионы по направлению к поверхности мембраны (рисунок 46), что способствует вытеснению воды из пространства между ионами Ca^{2+} и $-\text{SO}_3^-$ и частичной дегидратации этих ионов. Чем больше продолжительность воздействия электрического тока на мембрану, тем больше общий положительный заряд поверхности. Максимальное значение положительного заряда поверхности и дзета-потенциала достигается, по-видимому, тогда, когда ионы Ca^{2+} занимают все «свободные» места на поверхности, доступные для специфического взаимодействия.

Были проведены некоторые оценки обратимости подобного взаимодействия частично дегидратированных ионов кальция с фиксированными сульфогруппами. При промывке образцов мембраны СМХ с различным временем проработки в электрическом поле в Ca^{2+} -содержащем растворе (0 ч и 12 ч) в течение 20 мин (таблица 7) 0,02 моль·л⁻¹ раствором NaCl происходит снижение значения дзета-потенциала их поверхности с $+32,5 \pm 0,5$ и $+49,8 \pm 0,5$ до $+25,0 \pm 0,9$ и $+37,0 \pm 2,0$ мВ, соответственно. В каждом из случаев снижение ζ составляет около 25 %. Знак ζ остаётся положительным.

Таблица 7 – Изменение значений дзета-потенциала при промывке образцов мембраны СМХ 0,02 моль·л⁻¹ NaCl в течение 20 минут

Время проработки образца мембраны СМХ в 0,02 моль-экв·л ⁻¹ растворе CaCl ₂ , ч	Дзета-потенциал, ζ, мВ	Дзета-потенциал, ζ, мВ после 0,02 моль·л ⁻¹ раствора NaCl
0	+32,5 ± 0,5	+25,0 ± 0,9
12	+49,8 ± 0,5	+37,0 ± 2,0

В другом эксперименте мембрану СМХ, предварительно подвергнутую воздействию электрического тока в 0,01 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂, погружали в 0,1 моль·л⁻¹ NaCl на 3 часа. Далее его промывали несколькими порциями 0,01 моль-экв·л⁻¹ раствора CaCl₂ и уравнивали с тем же раствором. После этого получали ХП при $i/i_{lim}^{lev} = 1,3$ (рисунок 47, кривые 3,4). Было замечено, что СП на мембране после такой обработки немного уменьшился, но не вернулся к своему первоначальному значению, измеренному до воздействия на мембрану электрического тока (рисунок 47, кривая 1). В аналогичных условиях был использован для «регенерации» 0,1 моль·л⁻¹ раствор HCl. Результат был примерно таким же, как и в случае использования 0,1 моль·л⁻¹ раствора NaCl: наблюдалось лишь незначительное уменьшение СП на ХП.

Дополнительно был проведён эксперимент, в котором такую же мембрану СМХ, предварительно подвергнутую воздействию электрического тока в 0,01 моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂, как описано выше, погрузили в 0,1 моль·л⁻¹ NaCl, но уже на 48 часов (рисунок 48). После уравнивания такого образца с 0,01 моль-экв·л⁻¹ раствора CaCl₂ и снятия вольтамперных характеристик было обнаружено, что свойства образца, который прошёл такую «регенерацию», полностью возвращаются к свойствам образца, который ранее не был использован в ЭД (рисунок 48, кривые 1 и 3). Однако, как и в случае с меньшим временем выдерживания образца в растворе NaCl, при дальнейшей проработке в Ca²⁺-содержащем растворе в электрическом поле, характеристики мембраны

снова постепенно начинают изменяться (увеличивается СП на ХП и увеличивается длина плато на ВАХ).

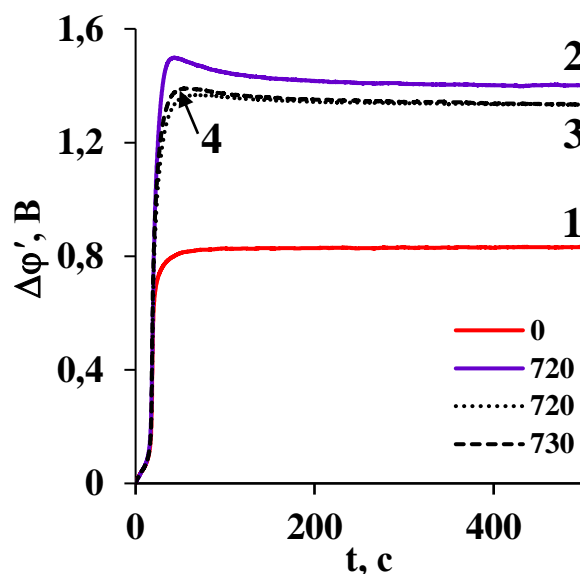


Рисунок 47 – ХП мембраны CMX, полученные в $0,01$ моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂ при $i = 1,21$ мА·см⁻² ($i/i_{lim}^{Lev} = 1,3$). 1: свежая мембрана, не подвергавшаяся воздействию электрического тока; 2: мембрана, подвергнутая воздействию электрического тока в течение 12 ч; 3: мембрана, подвергнутая воздействию электрического тока и затем выдержанная 3 ч в $0,1$ моль·л⁻¹ NaCl; 4: мембрана 3, которая после «регенерации» была вновь подвергнута воздействию электрического тока в течение дополнительных 10 минут. Указана общая продолжительность (в минутах) работы мембраны CMX при $i = 1,21$ мА·см⁻² перед измерением ХП

Проведённые эксперименты показывают, что взаимодействие ионов кальция с фиксированными сульфогруппами в электрическом поле не является необратимым. Однако, при ЭД переработке растворов, содержащих кальций, необходимо принимать во внимание такое взаимодействие, потому что оно приводит к изменению электрохимических характеристик (ВАХ, ХП), которые контролируются свойствами поверхности КОМ.

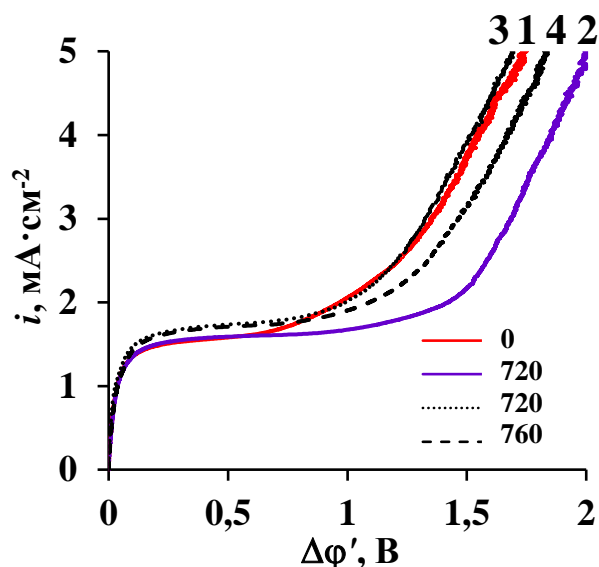


Рисунок 48 – ВАХ мембраны CMX, полученные в $0,01$ моль-экв·л⁻¹ растворе CaCl₂. 1: свежая мембрана, не подвергавшаяся воздействию электрического тока; 2: мембрана, подвергнутая воздействию электрического тока в течение 12 ч; 3: мембрана, подвергнутая воздействию электрического тока и затем выдержанная 3 ч в $0,1$ моль·л⁻¹ NaCl; 4: мембрана 3, которая после «регенерации» была вновь подвергнута воздействию электрического тока в течение дополнительных 40 минут

5.5 Визуализация электроконвективного перемешивания раствора у поверхности катионообменной мембраны, проработавшей длительное время в кальцийсодержащем растворе

Далее ЭК, как фактор, наиболее сильно влияющий на форму ВАХ, будет рассматриваться на примере мембраны CMX, так как обнаруженное явление удлинения участка «плато» ВАХ для данной мембраны проявлялось в большей степени.

Мембрана CMX обладает волнистой поверхностью. Эта особенность, а также низкая способность её фиксированных групп к тому, чтобы катализировать реакцию диссоциации воды, создают благоприятные условия для развития ЭК на поверхности CMX [191; 249]. Локальные максимумы СП, которые наблюдаются на ХП в первые несколько секунд после включения тока, указывают на развитие

электроосмоса первого рода (ЭО I). Чем больше размер ЭК вихрей, тем больше разница между максимальным и минимальным значениями СП (рисунок 43а), и тем меньше время, необходимое для появления локального максимума, из-за более легкого развития ЭО I. Эти вихри доставляют более концентрированный раствор из объёма к поверхности мембраны и, таким образом, способствуют ослаблению концентрационной поляризации [82; 115; 116].

На рисунке 43а показано, что увеличение $t_{эд}$ сопровождается уменьшением амплитуды колебаний СП в течение первых секунд после включения тока. Также наблюдается увеличение скорости роста скачка потенциала со временем проработки мембраны в электрическом поле, $t_{эд}$. Эти признаки указывают на ослабление ЭО I с ростом $t_{эд}$, несмотря на увеличение плотности поверхностного заряда в абсолютном значении. По-видимому, это ослабление ЭО I связано с изменением знака поверхностного заряда с отрицательного на положительный. Наличие тонкого положительно заряженного поверхностного слоя мембраны уменьшает абсолютное значение (и, возможно, изменяет знак) заряда в растворе, непосредственно прилегающем к поверхности мембраны. Кроме того, возможно изменение знака заряда раствора вблизи поверхности мембраны.

При малых токах, когда возникает ЭО I, объёмный заряд раствора отрицательный (поскольку адсорбированные ионы кальция сообщают поверхности положительный заряд), и вихри электроконвекции вращаются в определённом направлении; при более высоких токах, когда возникает интенсивный электроосмос второго рода (ЭО II) или неравновесная электроконвекция (по терминологии Рубинштейна и Зальцмана), объёмный заряд становится положительным, что вызывает вращение вихрей в противоположном направлении. По-видимому, такое изменение направления вихрей при увеличении плотности тока, является причиной роста критического значения скачка потенциала $\Delta\phi'$, которое необходимо для возникновения неравновесной электроконвекции (ЭО II), способной существенно увеличить скорость массопереноса. Задержка развития неравновесной электроконвекции Рубинштейна-Зальцмана и является причиной удлинения плато предельного тока,

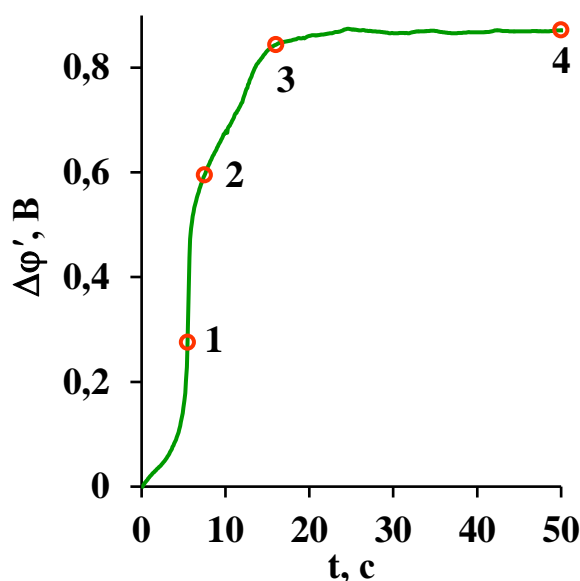
наблюдаемого на ВАХ сульфокатионитовых мембран после их использования в ЭД кальцийсодержащего раствора (рисунки 40, 42, 43).

Задержка развития неравновесной электроконвекции, возникающая при увеличении $t_{эд}$, сопровождается уменьшением размеров вихревых структур. Размер этих структур можно оценить по амплитуде и периоду колебаний СП в верхней области ВАХ (рисунок 40а), а также путём визуализации. Видеоснимки, полученные параллельно с измерением ХП, показаны на рисунках 49 и 50.

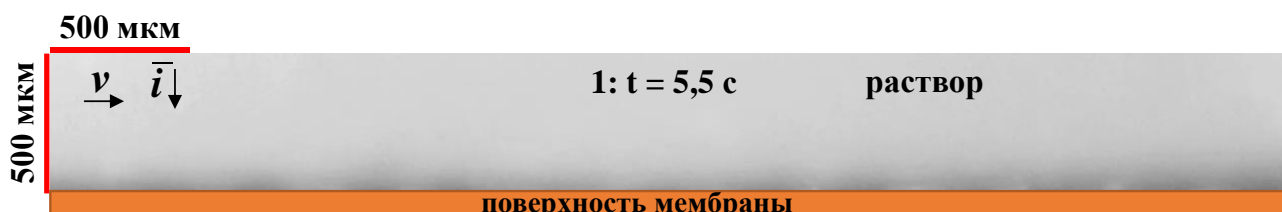
Раствор, обогащённый флуоресцентным катионом R6G⁺ (и ионами исследуемого электролита) на кадрах, полученных из видео визуализации, имеет светло-серый цвет, а обеднённый раствор имеет черный цвет. Соответственно, более тёмные области показывают зоны с обеднённым раствором: конвективные потоки с обеднённым раствором поднимаются от поверхности мембраны. Они затем смыкаются в один или несколько вихрей, образующих вихревой кластер вблизи поверхности мембраны. Зоны, в которых преобладают конвективные потоки, идущие из объёма раствора к поверхности, имеют более светлые тона. Направление потока ЭК зависит от ионов, образующих объёмный заряд. Только относительно большие вихри, образующиеся в сверхпредельных токовых режимах, могут быть визуализированы при помощи оборудования, которое было использовано при организации исследований в этой работе. В этом случае знак пространственного заряда определяется катионами, как объяснено выше. Когда поверхность волнистая, тангенциальная составляющая электрического тока и связанные с ней электроконвективные потоки направляются от вершин «холмов» ко дну «долин», следуя траекториям катионов. Эти ЭК потоки встречаются на дне долины, которая образует конвективный поток, поднимающийся с поверхности. Следовательно, на дне «долин» образуются обеднённые зоны тёмного цвета.

Представляет интерес проследить динамику развития ЭК вихрей с увеличением времени, прошедшего после включения тока. Вблизи точки перегиба ХП, показанной на рисунке 49а (точка 1, соответствует переходному времени), у поверхности мембраны СМХ визуализируется тёмная полоса обессоленного раствора (рисунок 49б, $t = 5,5$ с). Это не означает, что ЭК

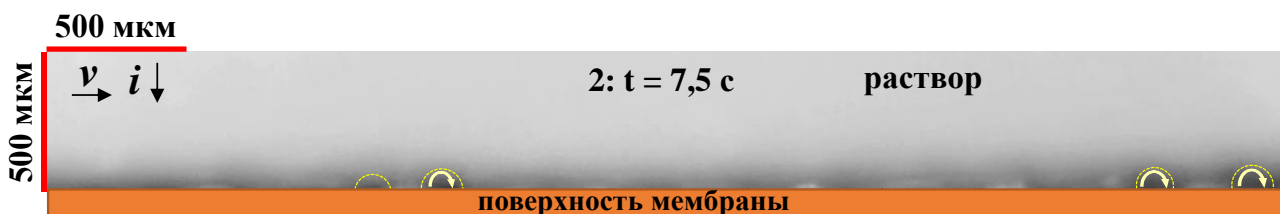
структуры не могут формироваться ранее. Но из-за того, что поверхность мембраны не идеально плоская, а плоскость мембраны трудно расположить строго перпендикулярно устройству видеорегистрации, наличие вихревых кластерных структур можно надежно наблюдать только в том случае, если их размер достигает примерно 100 мкм или более. В точке 2 на ХП ($t = 7,5$ с) чётко визуализируются отдельные вихри, перемешивающие обеднённый раствор на поверхности СМХ. Благодаря такому перемешиванию скорость снижения концентрации приповерхностного электролита уменьшается, что способствует замедлению роста СП с течением времени. На участке между точками 2 и 4 вихри постепенно становятся больше, и в точке 4 они достигают максимальных значений, соответствующих достижению стационарного состояния системы.



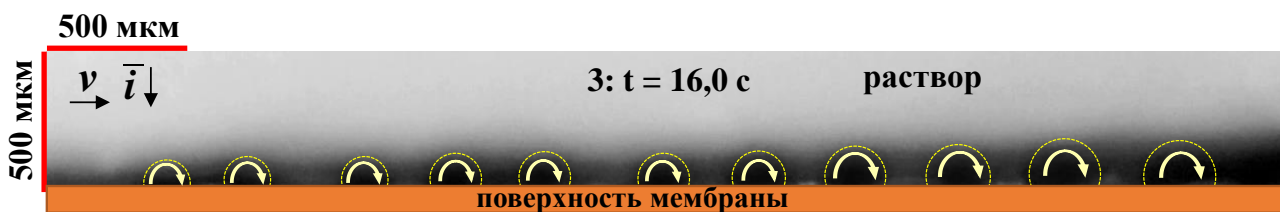
а



б



В



Г



Д

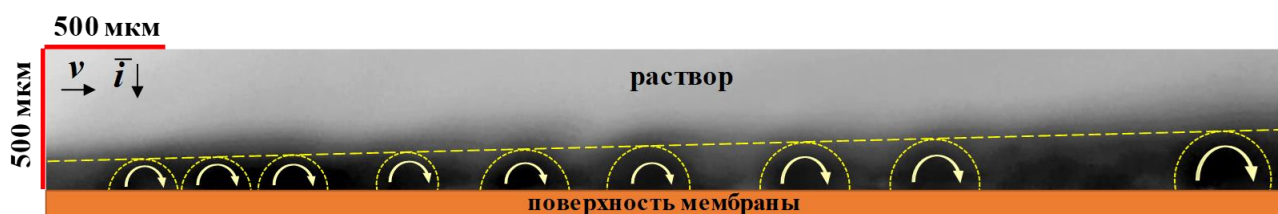
Рисунок 49 – ХП мембраны СМХ (которая не использовалась ранее при ЭД Ca^{2+} -содержащего раствора), полученная в $0,02$ моль-экв·л $^{-1}$ растворе CaCl_2 при $i/i_{lim}^{exp} = 2,16$ (а) и видеоснимки, полученные параллельно с ХП через следующие промежутки времени после включения тока: $5,5$ с (точка 1 на ХП, переходное время – минимальное время, когда можно обнаружить появление электроконвективных вихрей) (б), $7,5$ с (точка 2, появление чётко различимых вихрей) (в), 16 с (точка 3, предшествующая достижению стационарного состояния (г), 50 с (точка 4, стационарное состояние, формирование диффузионного слоя завершено, отдельные вихревые скопления трудно различимы) (д)

На рисунке 50 показаны видеоснимки, полученные для двух образцов мембраны СМХ, один из которых не подвергался воздействию электрического тока перед измерениями, а другой использовался для обессоливания $0,02$ моль-экв·л $^{-1}$ раствора CaCl_2 (при $\Delta\phi = 1,5$ В) в течение 720 мин. Эти данные

были получены через 50 с после включения тока, то есть они относятся к стационарному участку ХП. Как видно, размер вихревых структур меньше для образца, подвергнутого воздействию электрического тока. Этот результат коррелирует с результатами, представленными выше для ВАХ и ХП.



а



б

Рисунок 50 – Кадры, полученные из видео визуализации вихревых электроконвективных кластеров у поверхности мембраны СМХ при $\Delta\phi' = 1,5$ В: а – образец, не подвергавшийся воздействию электрического тока в растворе CaCl_2 ; б – образец, подвергавшийся воздействию тока в течение 720 мин при ЭД $0,02$ моль-экв·л⁻¹ раствора CaCl_2 . Вихревые кластеры обведены для ясности

Результаты измерения среднего размера вихревых ЭК структур в центре камеры обессоливания в стационарном состоянии для различных $\Delta\phi'$ представлены на рисунке 51. Заметим, что подобное представление результатов визуализации вихревой структуры при ЭК в мембранных системах было представлено в работах Васильевой В.И. и сотрудников [86; 88; 89]. Из рисунка 51 видно, что во всем диапазоне скачков потенциала для мембраны, длительное время проработавшей в ЭД раствора хлорида кальция, размер электроконвективных структур меньше, чем для «свежей» мембраны.

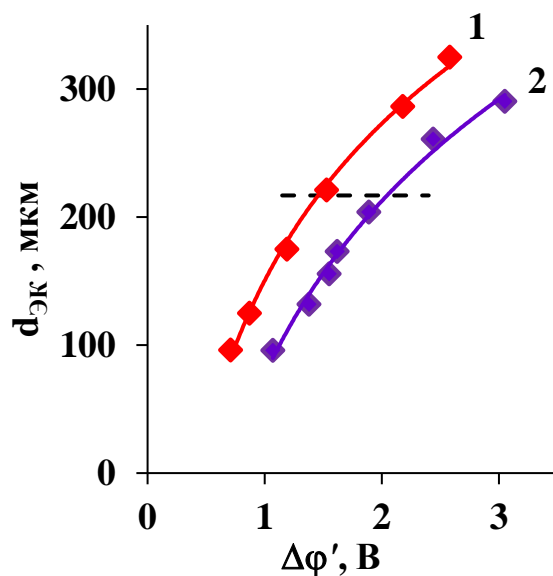


Рисунок 51 – Зависимость среднего размера вихревых ЭК структур, $d_{ЭК}$, от приложенного СП $\Delta\phi'$ для образца мембраны СМХ, не использовавшегося в ЭД Ca^{2+} -содержащего раствора (кривая 1) и образца, проработавшего 12 часов в электрическом поле при сверхпредельной плотности тока (кривая 2).

Пунктирная линия на рисунке показывает толщину диффузионного слоя.

5.6 Исследование возможности применения сульфокатионитовой мембраны, длительное время проработавшей в электродиализе Ca^{2+} -содержащего раствора, для селективного разделения ионов Na^+ и Ca^{2+}

Явление, описанное выше, может быть негативным в случае использования сульфокатионитовых мембран для переработки кальцийсодержащих растворов в сверхпредельных токовых режимах из-за подавления электроконвекции ввиду взаимодействия ионов кальция с фиксированными сульфогруппами. Однако, как было показано в разделе 5.4, это приводит к изменению знака заряда поверхности (рисунок 46). Известны попытки многих исследователей при изучении конкурентного переноса одно- и двухзарядных противоионов повысить коэффициент специфической селективной проницаемости ($P_{1/2}$) за счёт изменения свойств поверхности ИОМ. В частности, при нанесении на поверхность мембраны слоя с зарядом, противоположным заряду мембраны-

подложки, из-за электростатического отталкивания между противоионами и одноимённо заряженной поверхностью удаётся обеспечить преимущественный перенос однозарядных ионов [27]. Для создания такого слоя на поверхности мембраны часто используются полиэтиленимин, полиаллиламин, поли(аллиламина гидрохлорид), поли(4-стиролсульфонат натрия) и др. агенты [250; 251]. Общим для таких модификаций является то, что достижение высоких коэффициентов специфической селективной проницаемости сопровождается увеличением сопротивления мембраны, а также увеличения каталитического действия функциональных групп на скорость диссоциации воды на межфазной границе обеднённый диффузионный слой/ИОМ.

Образование на поверхности сульфокатионитовой мембраны слоя, состоящего из частично дегидратированных ионов кальция, который изменяет её заряд, может увеличить селективность мембраны к однозарядным ионам. Подобный эффект был отмечен в работе [23], когда при электродиализном разделении хлоридов магния и лития за счет накопления двухзарядных ионов Mg^{2+} у поверхности сульфокатионитовой мембраны Selemion CSO формировался положительно заряженный слой, способствующий преимущественному переносу однозарядных ионов Li^+ за счет меньшего электростатического отталкивания по сравнению с ионами Mg^{2+} . Для проверки этой гипотезы была выбрана мембрана СМХ из-за того, что для неё изменение знака поверхности вследствие адсорбции ионов кальция было выражено в большей степени (см. раздел 5.2). Было проведено сравнение потоков ионов Na^+/Ca^{2+} через мембрану со значениями потоков для исходной мембраны при переработке смешанного раствора хлоридов натрия и кальция [237]. Среднюю величину потоков определяли по изменению концентраций этих ионов в КК электродиализной ячейки (уравнение (43)), а затем использовали для расчёта коэффициента специфической селективной проницаемости (уравнение (44)):

$$j_i = \frac{V}{S} \frac{dC_i}{dt}, \quad (43)$$

$$P_{Na^+/Ca^{2+}} = \frac{j_{Na^+} C_{Ca^{2+}}^0}{j_{Ca^{2+}} C_{Na^+}^0}, \quad (44)$$

где j_i – поток иона i через мембрану, где i соответствует Na^+ или Ca^{2+} ; C_i – молярная концентрация иона i в камере концентрирования; V – объём циркулирующего в камере концентрирования электролита, $P_{Na^+/Ca^{2+}}$ – коэффициент специфической селективной проницаемости, характеризующий способность мембраны селективно переносить однозарядные ионы натрия по сравнению с двухзарядными кальция; $C_{Na^+}^0, C_{Ca^{2+}}^0$ – исходные молярные концентрации ионов в камере концентрирования.

Полученные результаты разделения смеси $0,02$ моль-экв·л⁻¹ NaCl + $0,02$ моль-экв·л⁻¹ CaCl₂ в гальваностатическом режиме при $i=2,22$ А·м⁻² в течение 8 часов представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Значения потоков ионов Na^+/Ca^{2+} через мембрану СМХ и коэффициентов специфической селективной проницаемости

Мембрана СМХ	$j_{Na^+}, 10^{-5}$ моль·м ⁻² ·с ⁻¹	$j_{Ca^{2+}}, 10^{-5}$ моль·м ⁻² ·с ⁻¹	$P_{Na^+/Ca^{2+}}$
Исходная	9,30	3,95	0,97
После проработки под током	10,79	2,77	1,64

Исходя из данных этой таблицы, в условиях проведённых экспериментов коэффициент специфической селективной проницаемости не использовавшейся в ЭД переработке растворов мембраны СМХ принимает значение меньше единицы, что указывает на её более выраженную селективность по отношению к двухзарядным ионам. Это вполне характерно для коммерческих мембран такого типа, поскольку одним из определяющих их селективность факторов являются силы электростатического притяжения между фиксированными группами и противоионами, которые больше в случае многозарядных противоионов [252]. За

счёт специфической адсорбции ионов Ca^{2+} на поверхности мембраны СМХ, которая привела к формированию положительно заряженного слоя, удалось снизить поток через мембрану двухзарядных ионов кальция и повысить поток однозарядных ионов натрия (таблица 8). При этом коэффициент специфической селективной проницаемости вырос на 69 % и достиг значения 1,64. Для сравнения, в работе [251] для мембраны СМХ $P_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}}$ удалось поднять на 111 %, получив величину, сопоставимую с $P_{\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}}$ для коммерческой мембраны CMS (Astom Corporation, Япония), которая позиционируется производителем как селективная по отношению к однозарядным противоионам. Этот результат был достигнут за счёт нанесения на мембрану СМХ покрытия, состоящего из 21 чередующегося слоя полиэлектролитов полиэтиленimina и поли(4-стиролсульфонат натрия), при этом уже после нанесения одного слоя полиэтиленimina коэффициент специфической селективной проницаемости мембраны возрос на 70 %. Однако, авторы отмечают, что использование полиэтиленimina в качестве модифицирующего слоя приводит к заметному усилению процесса нежелательного появления ионов H^+ и OH^- из-за каталитической реакции диссоциации воды при достижении предельной плотности тока в силу высокой каталитической активности входящих в его состав аминогрупп. В случае наличия слоя специфически адсорбированных ионов Ca^{2+} на поверхности мембраны СМХ скорость диссоциации воды и образования ионов H^+ и OH^- не меняются при проведении переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция. Это, безусловно, является преимуществом, поскольку для селективного разделения каталитическая реакция диссоциации воды является нежелательным процессом из-за снижения эффективного массопереноса.

Выводы по главе 5

В сверхпредельных токовых режимах частично дегидратированные ионы Ca^{2+} могут быть специфически адсорбированы на поверхности различных сульфированных катионообменных мембран, что приводит к изменению знака

заряда их поверхности. При этом характеристики, которые зависят от объёма мембраны (удельная электропроводность, диффузионная проницаемость и числа переноса противоионов), в пределах экспериментальной ошибки остаются без изменений.

Вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы и степень развития электроконвекции, которые контролируются свойствами поверхности мембраны, изменяются после использования КОМ в ЭД Ca^{2+} -содержащего раствора в сверхпредельных токовых режимах. Длина плато предельного тока на ВАХ и стационарный скачок потенциала при заданной плотности тока растут с увеличением продолжительности использования КОМ с фиксированными сульфогруппами в ЭД, а интенсивность развития электроконвекции при заданной разности потенциалов уменьшается.

Описанные изменения свойств мембран могут быть объяснены «выдавливанием» молекул воды из пространства между ионом Ca^{2+} и фиксированной сульфогруппой, которое приводит к тому, что связи между ионами Ca^{2+} и SO_3^- становятся очень прочными. Результатом становится изменение знака заряда поверхности КОМ, что приводит к подавлению раннего развития неравновесной электроконвекции Рубинштейна-Зальцмана.

Установлено, что формирование на поверхности мембраны СМХ тонкого адсорбированного слоя ионов Ca^{2+} с зарядом, противоположным заряду её фиксированных групп, повышает специфическую селективность мембраны к переносу однозарядных ионов в процессе электродиализной переработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция. Рассчитанное для данной системы значение коэффициента специфической селективной проницаемости достигает величины 1,64. Стоит отметить, что наличие такого слоя не приводит к значимому увеличению скорости диссоциации воды на обеднённой межфазной границе. Предлагаемый подход в перспективе может быть использован для создания ИОМ, селективных к однозарядным противоионам.

6 Влияние чисел переноса воды и селективности ионообменных мембран в отношении переноса противоионов на процесс электродиализного концентрирования

6.1 Расчёт чисел переноса воды в ионообменных мембранах косвенным методом

В данной главе мы попытаемся дать ответ на вопрос: насколько значимыми являются такие свойства ИОМ, как электроосмотические числа переноса воды и селективность в отношении переноса противоионов, в процессе ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов.

Для оценки электроосмотического переноса воды были выбраны две гомогенные мембраны СМХ и АМХ, являющиеся одними из лучших на мировом рынке. Значения чисел переноса воды, t_w , находятся из уравнения Скачарда (16). Для использования этого подхода необходимо провести измерения мембранного потенциала (E_{mb}) удельной электропроводности мембран (κ^*) и их диффузионной проницаемости (P^*). Из величин E_{mb} рассчитываются $t_{l,app}$ (уравнение (17)), далее из κ^* и P^* вычисляются «истинные» числа переноса ионов (t_1^*), которые затем используются при расчёте t_w по уравнению Скачарда. При расчёте E_{mb} учитывали вклад в величину мембранного потенциала поправки, принимающей во внимание потенциал жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита (уравнение (20)).

Для каждой из рассмотренных систем были получены зависимости $t_{l,app}=f(C)$. На рисунке 52 представлены рассчитанные значения $t_{l,app}$ для мембраны АМХ при фиксированной концентрации NaCl в левой камере ячейки.

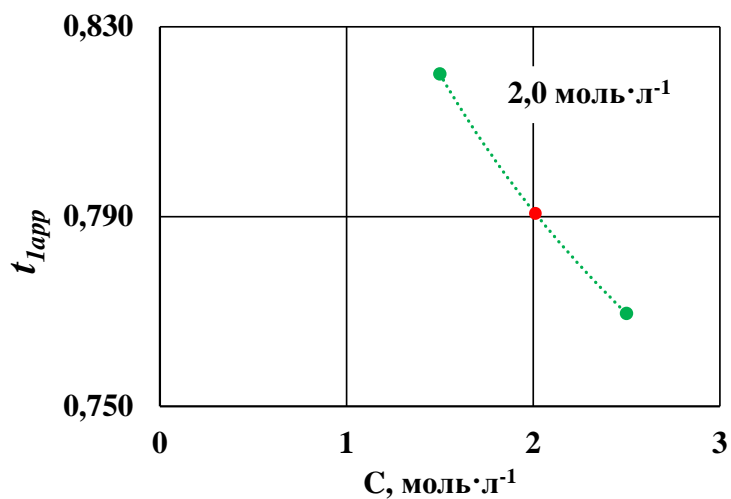
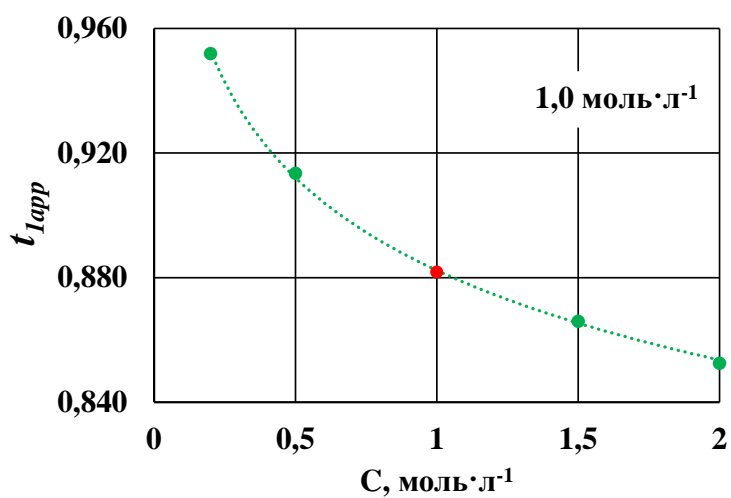
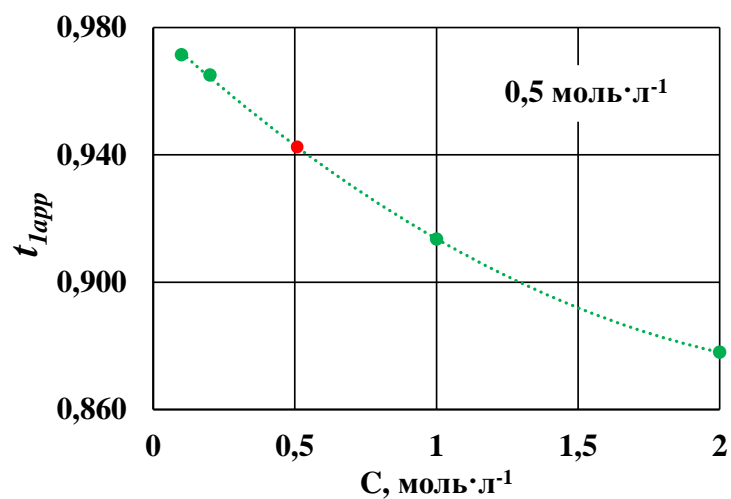


Рисунок 52 – Зависимость рассчитанных кажущихся чисел переноса ионов Cl^- с учётом поправки ΔE_L для мембраны АМХ в зависимости от концентрации раствора NaCl в правой камере ячейки при фиксированной концентрации в левой камере (отвечает красной точке на графиках)

Результаты расчёта t_w с использованием значений $t_{l,app}$ совместно с истинными числами переноса представлены в таблице 9. В таблице даны также значения t_w , найденные в независимом эксперименте объёмным методом (результаты измерений предоставлены д.х.н., проф. Н.А. Кононенко и д.х.н., проф. С.А. Шкирской, способ проведения эксперимента описан в разделе 1.5.2).

Анализ результатов показывает, что учёт ΔE_L даёт возможность гораздо более реалистично оценить величину t_w , особенно в анионообменных мембранах. Учёт ΔE_L особенно значим для АОМ. Отметим, что в случае КОМ этот учёт приводит к небольшому увеличению рассчитанных чисел переноса воды, а в случае АОМ, напротив, к их снижению. Следует подчеркнуть, что без учёта ΔE_L найденные значения t_w как для мембраны СМХ, так и для мембраны АМХ являются неадекватными. В случае СМХ t_w растут с ростом концентрации раствора, что противоречит физико-химическому анализу и известным экспериментальным данным: при увеличении концентрации ИОМ теряет воду, её структура становится более плотной, а проводящие поры/каналы сужаются, что приводит к снижению электроосмотического переноса воды. В случае АМХ t_w снижаются с ростом концентрации, однако без учёта ΔE_L их значения чрезмерно велики. Важно отметить, что использованный метод оценки t_w из измерений мембранного потенциала и с учётом ΔE_L позволяет получать значения, близкие по величине к их наиболее точной оценке из прямых измерений переноса объёма под действием электрического тока (таблица 9).

Отметим, что использование уравнения Скачарда для нахождения чисел переноса воды известно [140]. Новизна предлагаемого способа расчёта t_w заключается в том, что оценка значений $t_{l,app}$, необходимых для расчёта t_w , проводится с учётом поправки – потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита.

Таблица 9 – Кажущиеся числа переноса противоионов и числа переноса воды, найденные без учета и с учетом поправки ΔE_L

СМХ						
С, моль·л ⁻¹	t_I^*	t_{Iapp}		t_w		t_w (объёмный метод)
		без ΔE_L	с ΔE_L	без ΔE_L	с ΔE_L	
0,5	0,997	0,968	0,954	$3,2 \pm 1,0$	$4,7 \pm 1,0$	-
1,0	0,989	0,905	0,914	$4,6 \pm 1,0$	$4,1 \pm 1,0$	-
2,0	0,963	0,774	0,837	$5,0 \pm 1,0$	$3,4 \pm 1,0$	-
АМХ						
С, моль·л ⁻¹	t_I^*	t_{Iapp}		t_w		t_w (объёмный метод)
		без ΔE_L	с ΔE_L	без ΔE_L	с ΔE_L	
0,5	0,996	0,828	0,943	$18,4 \pm 1,0$	$5,8 \pm 1,0$	$4,7 \pm 0,2$
1,0	0,989	0,703	0,885	$15,6 \pm 1,0$	$5,7 \pm 1,0$	$4,4 \pm 0,2$
2,0	0,975	0,480	0,792	$13,2 \pm 1,0$	$4,9 \pm 1,0$	$3,8 \pm 0,2$

6.2 Электродиализ умеренно концентрированных растворов хлорида натрия

Электродиализная переработка умеренно концентрированных растворов NaCl определяется как селективностью используемых для этих целей ИОМ, так и числами переноса воды в этих мембранах. Менее значимым является осмотический перенос воды через ИОМ [2]. Ранее (глава 3) было показано, что для целей умеренного ЭД концентрирования могут подходить обладающие достаточно высокой селективностью коммерческие мембраны: СМХ, АМХ, МК-40, МА-41, СЈМС-5, СЈМА-3, СЈМА-6 и поверхностно модифицированные образцы (глава 4): МА-41_mod₂, МА-41_mod₃, СЈМА-3_mod₁, СЈМА-3_mod₂. Несмотря на высокую селективность образцов МА-41_mod₄, МА-41_mod₅ и, в особенности, МА-41_mod₆, высокая скорость диссоциации воды в камере обессоливания при использовании этих мембран не позволит успешно применять их для целей настоящего исследования.

Далее будут представлены результаты ЭД концентрирования раствора NaCl (см. раздел 2.3.6) для случаев, когда камера концентрирования образована мембраной МК-40 (во всех экспериментах) и МА-41 или СЖМА-3, либо одной из модификаций этих мембран.

Важной характеристикой проводимых экспериментов является величина выхода по току (η). Она рассчитывалась с использованием метода Гитторфа, заключающегося в определении изменения концентрации раствора электролита в камере концентрирования (от 2,0 до 2,3 моль·л⁻¹). Рассчитанные для различных пар мембран значения η_{exp} представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Числа переноса коионов в мембранах и выход по току в процессе электродиализного концентрирования раствора NaCl с использованием коммерческих и модифицированных ионообменных мембран

Пара мембран, формирующих КК	t_-^{*C} / t_+^{*A} в 2,4 моль·л ⁻¹ растворе NaCl	$\eta_{exp} = \frac{(C_2 \cdot V_2 - C_1 \cdot V_1) \cdot F}{It}$	$\eta_{theor} = 1 - T_+^A - T_-^C \approx 1 - t_+^{*A} - t_-^{*C}$
МК-40 / МА-41	0,03 / 0,04	0,96 ± 0,02	0,93 ± 0,02
МК-40 / СЖМА-3	0,03 / 0,10	0,89 ± 0,02	0,87 ± 0,02
МК-40 / МА-41_mod ₂	0,03 / 0,04	0,92 ± 0,02	0,93 ± 0,02
МК-40 / МА-41_mod ₃	0,03 / 0,03	0,96 ± 0,02	0,94 ± 0,02
МК-40 / СЖМА-3_mod ₁	0,03 / 0,06	0,90 ± 0,02	0,91 ± 0,02
МК-40 / СЖМА-3_mod ₂	0,03 / 0,03	0,93 ± 0,02	0,94 ± 0,02

Известен подход, согласно которому эффективность процесса электродиализа при обессоливании раствора электролита определяется выражением [2] (45):

$$\eta = 1 - T_+^A - T_-^C, \quad (45)$$

где T_+^A и T_-^C – эффективные числа переноса катионов в АОМ и анионов в КОМ, соответственно.

Если распространить этот подход для процесса ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов, а T_+^A и T_-^C принять приближенно равными истинным числам переноса, найденным из значений электропроводности и диффузионной проницаемости мембран (глава 3), то получим следующие значения, представленные как η_{theor} в таблице 10. Анализ данных таблицы 10 позволяет сделать вывод, что имеется хорошее согласие (в пределах экспериментальных ошибок) между экспериментальными и теоретическими значениями η .

Из представленных данных можно сделать вывод, что для всех исследованных систем выходы по току коррелируют с селективностью используемых ИОМ. Для коммерческих мембран использование менее селективной СЖМА-3 приводит к уменьшению выхода по току по сравнению со случаем, когда используется МА-41. В то же время использование модифицированных образцов мембраны МА-41 не позволяет заметно увеличить выход по току процесса ЭД умеренно концентрированных растворов хлорида натрия. По всей видимости, это связано с тем, что изначальная селективность коммерческой мембраны уже является достаточно высокой (даже в концентрированных растворах NaCl).

В случае использования мембраны СЖМА-3_mod₂ из данных таблицы 10 видно, что рост её селективности приводит к увеличению выхода по току процесса на 5 %. Для образца СЖМА-3_mod₁ в пределах экспериментальной ошибки увеличение числа переноса противоиона не приводит к увеличению выхода по току. По всей видимости, это можно связать с погрешностью определения η , которая сильно зависит от точности определения объёма в начале и конце эксперимента в КК (см. раздел 2.3.6).

Кроме того, в таблице 11 приведены некоторые дополнительные параметры процесса ЭД концентрирования для случая использования мембран МА-41, СЈМА-3, МА-41_mod3, СЈМА-3_mod2 в камере концентрирования. При проведении экономических оценок стоимости процесса концентрирования за основу была взята работа [74].

Таблица 11 – Некоторые параметры процесса электродиализного концентрирования раствора хлорида натрия. Сопротивление единичной площади поверхности R и числа переноса противоионов t_{Cl^-} приведены для 2,0 моль·л⁻¹ раствора NaCl

АОМ	$R, \text{ Ом} \cdot \text{ см}^2$	t_{Cl^-} в АОМ	η_{exp}	$t_w^* = \frac{(V_2 - V_1) \cdot F}{i \cdot S \cdot \Delta t}$	$\Delta\phi$ на парной камене. В	t для достижения $C(\text{NaCl}) =$ $= 2,3 \text{ моль} \cdot \text{ л}^{-1}$, мин	Капитальные затраты, евро·кг ⁻¹ NaCl	Энергозатраты, евро·кг ⁻¹ NaCl	Общие затраты, евро·кг ⁻¹ NaCl
МА-41	6,6	0,97	0,96	$5,0 \pm 0,2$	4,2	230	0,041	0,080	0,121
СЈМА-3	1,4	0,92	0,89	$5,4 \pm 0,2$	2,7	290	0,044	0,055	0,099
МА-41_mod3	13,4	0,98	0,96	$5,4 \pm 0,2$	4,3	250	0,043	0,082	0,125
СЈМА-3_mod2	3,3	0,99	0,93	$5,4 \pm 0,2$	2,9	230	0,042	0,057	0,099

Известно, что оценка общих затрат на использование ЭД технологии в конкретном случае может сильно отличаться в зависимости от свойств используемых мембран, состава перерабатываемого раствора, требований, предъявляемых к конечному продукту, и других особенностей. Чаще всего рассматривают капитальные затраты и эксплуатационные расходы. Капитальные затраты в экономике определяют как стоимость вложений в приобретение оборудования, зданий и сооружений, строительство и так далее. В ЭД технологии капитальные затраты включают в себя приобретение электродиализных установок, электрооборудования, насосов, резервуаров, приборов контроля и управления и прочее. Существует подход, согласно которому все капитальные затраты можно рассчитать как функцию стоимости мембран, пропорциональную

площади мембраны, необходимой для процесса. В данном исследовании расчёт капитальных затрат для исследуемых пар мембран проведён с использованием следующих допущений: требуемая площадь мембран обратно пропорциональна выходу по току, уменьшение требуемой площади мембраны на 100 % снижает капитальные затраты на 75 % [74].

Эксплуатационные расходы во многом определяются энергопотреблением модулей ЭД, а также включают в себя энергозатраты на перекачку растворов, затраты на заработную плату, замену мембран и запасных частей установки, реактивы и платежи по кредитам. Энергозатраты на проведение процесса ЭД зависят от выхода по току для данной пары мембран и могут быть рассчитаны в кВт·ч/кг получаемого продукта. Энергозатраты в данной работе были рассчитаны при условии стоимости 0,04 евро за кВт·ч [74].

Из данных таблицы 11 можно сделать следующие выводы. В случае модифицирования гомогенной мембраны CJMA-3 полимерами пиррола рост её селективности приводит к небольшому увеличению выхода по току (η_{exp}), что снижает капитальные затраты на процесс ЭД концентрирования. Однако из-за роста сопротивления образца CJMA-3_mod₂ по сравнению с коммерческой мембраной наблюдается увеличение энергозатрат. В результате несмотря на то, что модифицирование позволяет нам увеличить селективность мембраны, стоимость конечного продукта в рамках сделанных допущений остаётся неизменной.

В то же время можно обратить внимание на сравнение характеристик процесса электродиализа при использовании мембран MA-41 и CJMA-3_mod₂. Несмотря на то, что процесс умеренного ЭД концентрирования с мембраной CJMA-3_mod₂ характеризуется меньшим значением выхода по току по сравнению со случаем MA-41 ввиду значительно меньшего сопротивления единичной площади поверхности модифицированной мембраны, энергозатраты при её использовании почти в 1,5 раза ниже. Это приводит к тому, что общие затраты для получения 1 кг NaCl в случае использования CJMA-3_mod₂ тоже будут ниже. Из этих данных можно сделать вывод о том, что селективность мембран для целей

ЭД умеренно концентрированных растворов оказывает меньшее влияние, чем в случае предельного ЭД концентрирования. Следует подчеркнуть, что минимальное время, которое требуется для достижения концентрации в камере концентрирования $2,3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl}$ (230 минут), одинаково при использовании мембран CJMA-3_mod₂ и MA-41. При этом по сравнению с исходной мембраной CJMA-3 в случае использования CJMA-3_mod₂ это время меньше на 60 мин.

Стоит отметить, что изменение объёма в камере концентрирования в процессе электродиализа умеренно концентрированных растворов (которое может быть охарактеризовано числом переноса воды для пары мембран, образующих камеру концентрирования, t_w^*) в случае использования мембран MA-41_mod₃, CJMA-3, CJMA-3_mod₂ одинаково. t_w^* для обсуждаемых систем составляет 5,4. Исходя из того, что выходы по току процесса концентрирования для систем, образованных этими мембранами, сильно отличаются между собой, можно сделать вывод, что t_w^* не так сильно влияет на степень концентрирования электролита, как в случае предельного ЭД концентрирования.

Выводы по главе 6

Показано, что применение уравнения Скачарда для косвенного определения чисел переноса воды в ИОМ с учётом поправки (потенциала жидкостного соединения) при расчёте мембранного потенциала позволяет более реалистично оценить числа переноса воды, особенно для анионообменных мембран. Приведённый результат подтверждён данными, полученными прямым определением чисел переноса воды объёмным методом.

Числа переноса ионов в ионообменных мембранах, полученные из данных по диффузионной проницаемости и электропроводности, могут быть использованы для расчёта выхода по току в практике электродиализа умеренно концентрированных растворов. Обнаружено, что существует хорошее согласие между значениями η , определенными по методу Гитторфа и рассчитанными с использованием чисел переноса коионов.

Использование модифицированного образца CJMA-3_mod₂ с большей селективностью, чем у коммерческой мембраны, позволяет повысить выход по току ЭД концентрирования. Несмотря на то, что в этом случае уменьшаются капитальные затраты, возрастание сопротивления модифицированных мембран приводит к росту энергозатрат. В целом, стоимость конечного продукта (в рамках сделанных при расчётах допущений) остаётся неизменной.

Другим важным выводом является то, что использование модифицированной гомогенной мембраны, обладающей меньшей селективностью, но также и меньшим поверхностным сопротивлением (CJMA-3_mod₂), может быть экономически более оправдано, чем использование более селективной, но плохо проводящей гетерогенной мембраны (MA-41) из-за высоких энергозатрат в случае последней. В этой связи улучшение характеристик сравнительно недорогих китайских мембран при помощи их модифицирования следует считать перспективным ввиду дороговизны и относительной недоступности японских мембран, обладающих одними из лучших характеристик на мировом рынке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Получены результаты характеристики коммерческих ИОМ некоторых производителей, а также модификаций этих мембран на основе полимеров пиррола с использованием измерений удельной электропроводности, диффузионной проницаемости в широком диапазоне концентраций внешнего раствора электролита и методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии. Сформулированы рекомендации по использованию изученных мембран для ЭД умеренно концентрированных растворов.

2. Предложено ввести в рассмотрение новое понятие – «кажущаяся объёмная доля межгелевых промежутков», вспомогательный параметр f_{2app} , который облегчает интерпретацию концентрационной зависимости удельной электропроводности.

3. Показано, что модификация ионообменных мембран полимерами на основе пиррола приводит к увеличению их селективности в отношении переноса противоионов. Эффект модифицирования более значим для мембран с изначально низкой селективностью: числа переноса противоионов в мембране CJMA-3_mod₂ после введения полипиррола увеличиваются с 0,92 до 0,99 в 2,0 моль·л⁻¹ растворе NaCl.

4. Установлена причина удлинения участка плато вольтамперных характеристик сульфокатионитовых мембран при наличии ионов кальция в растворе. Впервые показано, что это явление обусловлено изменением знака заряда поверхности мембраны вследствие специфической адсорбции ионов кальция. Смена знака заряда поверхности мембраны подавляет раннее развитие неравновесной электроконвекции, вызывающей интенсификацию массопереноса.

5. Показано, что специфическая адсорбция ионов кальция на поверхности сульфокатионитовой мембраны может быть использована для получения мембран, селективных к однозарядным катионам. Экспериментально установлено, что коэффициент специфической селективной проницаемости для мембраны с адсорбированными ионами кальция в процессе электродиализа

смешанного эквинормального раствора ($\text{NaCl}+\text{CaCl}_2$) составляет 1,64, что сопоставимо с аналогичной величиной для коммерчески производимых мембран, селективных к однозарядным ионам.

6. Впервые оценка чисел переноса воды косвенным методом с использованием уравнения Скачарда проведена при учёте потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор электролита. Найдено, что такой способ позволяет более реалистично оценивать числа переноса воды, особенно в анионообменных мембранах.

7. Показано, что числа переноса ионов в ионообменных мембранах, рассчитанные на основании экспериментальных значений диффузионной проницаемости и электропроводности, могут быть использованы для оценки выхода по току, $\eta_{\text{эксп}}$, в практике электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов. Установлено, что полученные таким образом значения $\eta_{\text{эксп}}$ близки к значениям, определённым методом Гитторфа, в пределах экспериментальной ошибки последнего.

Полученные результаты позволяют предложить проведение дальнейших исследований: (1) поиск путей стабилизации характеристик мембран, модифицированных полимерами пиррола; (2) оптимизация структуры слоя адсорбированных ионов кальция на поверхности сульфокатионитовых мембран с целью получения устойчивых ИОМ, селективных к переносу однозарядных катионов; (3) развитие экспериментальных и теоретических исследований ЭД умеренно концентрированных растворов электролитов, уделяя большее внимание изучению механизма переноса воды.

Автор выражает глубокую признательность д.х.н. профессору Письменской Н.Д. за постоянное внимание к настоящей работе и полезные дискуссии при интерпретации данных. Автор также благодарит Мороза И.А. за помощь в проведении экспериментов по визуализации электроконвективных структур, к.х.н. Саббатовского К.Г. за предоставление результатов измерения потенциала течения и значений дзета-потенциала для мембран, д.х.н. Кононенко Н.А. и д.х.н.

Шкирскую С.А. за предоставление данных по числам переноса воды, измеренных объёмным методом, а также их обсуждение.

Список литературы

1. Березина Н. П. Синтетические ионообменные мембраны / Н. П. Березина // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 9. – С. 37-42.
2. Заболоцкий В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – Наука. – Москва, 1996. – 392 с.
3. Zabolotsky V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 1993. – V. 79. – № 2-3. – P. 181-198.
4. Efficient and stable anion exchange membrane: Tuned membrane permeability and charge density for molecular/ionic separation / M. Manohar, A. K. Thakur, R. P. Pandey, V. K. Shahi // Journal of Membrane Science. – 2015. – V. 496. – P. 250-258.
5. A new lateral method for characterizing the electrical conductivity of ion-exchange membranes / Y. Sedkaoui, A. Szymczyk, H. Lounici, O. Arous // Journal of Membrane Science. – 2016. – V. 507. – P. 34-42.
6. Helfferich F. Ion Exchange / F. Helfferich. – McGraw-Hil. – London and New York, 1962. – 624 p.
7. Мембраны и мембранные технологии. / ред.: А. Б. Ярославцев. – Научный мир. – Москва, 2013. – 612 с.
8. Диффузия электролита через ионообменные мембраны / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, А. А. Шудренко, О. П. Ивина // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68. – № 3. – С. 565-570.
9. A simplified procedure for ion-exchange membrane characterisation / C. Larchet, L. Dammak, B. Auclair [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2004. – V. 28. – № 10. – P. 1260.
10. Tanaka Y. Ion-exchange membrane electrodialysis for saline water desalination and its application to seawater concentration / Y. Tanaka // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2011. – V. 50. – № 12. – P. 7494-7503.
11. Abou-Shady A. Recycling of polluted wastewater for agriculture purpose using electrodialysis: Perspective for large scale application / A. Abou-Shady // Chemical Engineering Journal. – 2017. – V. 323. – P. 1-18.

12. Influence of the whey type on composition and properties of its mineralizates / A. G. Khramtsov, A. V. Blinov, A. A. Blinova, A. V. Serov // *Foods and Raw Materials*. – 2017. – V. 5. – № 1. – P. 30-40.
13. Deacidification of cranberry juice by electrodialysis: Impact of membrane types and configurations on acid migration and juice physicochemical characteristics / E. Serre, E. Rozoy, K. Pedneault [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – V. 163. – P. 228-237.
14. Soy sauce desalting by electrodialysis / M. Fidaleo, M. Moresi, A. Cammaroto [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2012. – V. 110. – № 2. – P. 175-181.
15. More value from food waste: Lactic acid and biogas recovery / M. S. Kim, J. G. Na, M. K. Lee [et al.] // *Water Research*. – 2016. – V. 96. – P. 208-216.
16. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: Technology, challenges, and future direction / M. Xie, H. K. Shon, S. R. Gray, M. Elimelech // *Water Research*. – 2016. – V. 89. – P. 210-221.
17. Hoshino T. Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane / T. Hoshino // *Desalination*. – 2013. – V. 317. – P. 11-16.
18. Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation / A. Iizuka, Y. Yamashita, H. Nagasawa [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – V. 113. – P. 33-41.
19. Monoethanolamine (MEA) Degradation: Influence on the Electrodialysis Treatment of MEA-Absorbent / E. G. Novitsky, E. A. Grushevenko, I. L. Borisov [et al.] // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – № 5. – P. 491.
20. Treatment of RO concentrate by means of a combination of a willow field and electrodialysis / K. Ghyselbrecht, E. Van Houtte, L. Pinoy [et al.] // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2012. – V. 65. – P. 116-123.
21. Fracsis: Ion fractionation and metathesis by a NF-ED integrated system to improve water recovery / Y.-F. Zhang, L. Liu, J. Du [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 523. – P. 385-393.

22. Jaroszek H. Potassium nitrate synthesis by electro dialysis-metathesis: The effect of membrane type / H. Jaroszek, P. Dydo // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 549. – P. 28-37.
23. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electro dialysis using monovalent selective ion-exchange membranes / X. Y. Nie, S. Y. Sun, Z. Sun [et al.] // *Desalination*. – 2017. – V. 403. – P. 128-135.
24. Prospects of Membrane Science Development / P. Y. Apel, O. V. Bobreshova, A. V. Volkov [et al.] // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – V. 1. – № 2. – P. 45-63.
25. Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes / P. Y. Apel, S. Velizarov, A. V. Volkov [et al.] // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – V. 4. – № 2. – P. 69-92.
26. Geise G. M. Fundamental water and salt transport properties of polymeric materials / G. M. Geise, D. R. Paul, B. D. Freeman // *Progress in Polymer Science*. – 2014. – V. 39. – № 1. – P. 1-42.
27. Luo T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 555. – P. 429-454.
28. Nikonenko V. V. Ion transfer in and through charged membranes: structure, properties, and theory / V. V. Nikonenko, A. B. Yaroslavtsev, G. Pourcelly // A. Perico, A. Ciferri eds. – Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2012. – P. 267-335.
29. Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: relationship with the structure and methods for its improvement / I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko, A. Yaroslavtsev // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2020. – V. 21. – № 15. – P. 5517.
30. Impact of solution composition on the resistance of ion exchange membranes / S. Zhu, R. S. Kingsbury, D. F. Call, O. Coronell // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 554. – P. 39-47.
31. Желонкина Е. А. Физико-химические свойства ионообменных мембран в растворах, содержащих многозарядные ионы / Е. А. Желонкина, С. В. Шишкина // *Вестник технологического университета*. – 2016. – Т. 19. – № 9. – С. 132-136.

32. Теоретическая оценка дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости ионообменных мембран / О. А. Демина, Н. А. Кононенко, И. В. Фалина, А. В. Демин // Коллоидный журнал. – 2017. – Т. 79. – № 3. – С. 259-269.
33. Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 139. – № 1-2. – P. 3-28.
34. Kamcev J. Equilibrium ion partitioning between aqueous salt solutions and inhomogeneous ion exchange membranes / J. Kamcev, D. R. Paul, B. D. Freeman // *Desalination*. – 2018. – V. 446. – P. 31-41.
35. Филиппов А. Н. Исследование диффузии электролитов различной природы через катионообменную мембрану / А. Н. Филиппов, Н. А. Кононенко, О. А. Демина // Коллоидный журнал. – 2017. – № 4. – С. 509-520.
36. Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes / N. P. Gnusin, N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 243. – № 1-2. – P. 301-310.
37. Specific ion effects on the permselectivity of sulfonated poly(ether sulfone) cation exchange membranes / H. J. Cassady, E. C. Cimino, M. Kumar, M. A. Hickner // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 508. – P. 146-152.
38. Pawlowski S. Sustainable power generation from salinity gradient energy by reverse electrodialysis / S. Pawlowski, J. Crespo, S. Velizarov // *Electrokinetics Across Disciplines and Continents* / A. B. Ribeiro [et al.] eds. – Cham : Springer International Publishing, 2016. – P. 57-80.
39. Sata T. Ion exchange membranes : preparation, characterization, modification and application / T. Sata. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2004. – 314 p.
40. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? / N. D. Pismenskaya, E. V. Pokhidnia, G. Pourcelly, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 566. – P. 54-68.
41. Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments

and perspectives / L. Ge, B. Wu, D. Yu [et al.] // Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2017. – V. 25. – № 11. – P. 1606-1615.

42. Peers A. M. Membrane phenomena / A. M. Peers // Discussions of the Faraday Society. – 1956. – V. 21. – P. 124–125.

43. Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M. A.-K. Urtenov, E. V. Kirillova, N. M. Seidova, V. V. Nikonenko // Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – V. 111. – P. 14208-14222.

44. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya [et al.] // Separation and Purification Technology. – 1998. – V. 14. – № 1-3. – P. 255-267.

45. Coupled convection of solution near the surface of ion-exchange membranes in intensive current regimes / N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, E. I. Belova [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2007. – V. 43. – № 3. – P. 307-327.

46. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // Electrochimica Acta. – 1984. – V. 29. – № 2. – P. 151-158.

47. Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis / C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz [et al.] // Desalination. – 1972. – V. 10. – № 2. – P. 181-214.

48. Zabolotskii V. I. Dissociation of water molecules in systems with ion-exchange membranes / V. I. Zabolotskii, N. V. Shel'deshov, N. P. Gnusin // Russian Chemical Reviews. – 1988. – V. 57. – № 8. – P. 801-808.

49. Krol J. J. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange membranes / J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // Journal of Membrane Science. – 1999. – V. 162. – № 1-2. – P. 155-164.

50. Харкац Ю. И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит / Ю. И. Харкац // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 7. – С. 974.

51. Kharkats Y. I. Theory of the effect of migration current exaltation taking into account dissociation-recombination reactions / Y. I. Kharkats, A. V. Sokirko // Journal

of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1991. – V. 303. – № 1-2. – P. 27-44.

52. Model and experimental studies of gravitational convection in an electromembrane cell / A. V. Pismensky, M. K. Urtenov, V. V. Nikonenko [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – V. 48. – № 7. – P. 756-766.

53. Zabolotsky V. I. On the role of gravitational convection in the transfer enhancement of salt ions in the course of dilute solution electrodialysis / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 1996. – V. 119. – № 2. – P. 171-181.

54. Григорчук О. В. Температурное поле в электромембранной системе при естественной конвекции / О. В. Григорчук, Е. Н. Коржов, В. А. Шапошник // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – № 12. – С. 1676-1679.

55. Rubinstein I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective interface / I. Rubinstein // Physics of Fluids A. – 1991. – V. 3. – № 10. – P. 2301-2309.

56. Rubinstein I. Breakdown of a stationary solution to the Nerst–Planck–Poisson equations / I. Rubinstein, L. A. Segel // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1979. – V. 75. – P. 936–940.

57. Rubinstein I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // Physical Review E. – 2000. – V. 62. – № 2. – P. 2238-2251.

58. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V. V. Nikonenko, A. V. Kovalenko, M. K. Urtenov [et al.] // Desalination. – 2014. – V. 342. – P. 85-106.

59. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells / M. K. Urtenov, A. M. Uzdenova, A. V. Kovalenko [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2013. – V. 447. – P. 190-202.

60. Rubinstein I. Equilibrium electroconvective instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // Physical Review Letters. – 2015. – V. 114. – № 11. – P. 114502.

61. Mishchuk N. A. Concentration polarization of interface and non-linear

- electrokinetic phenomena / N. A. Mishchuk // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2010. – V. 160. – № 1-2. – P. 16-39.
62. Levich V. G. On the theory of nonequilibrium double layer / V. G. Levich. – 1959. – 869 p.
63. Rubinstein I. Extended space charge in concentration polarization / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2010. – V. 159. – № 2. – P. 117-129.
64. Dukhin S. S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications / S. S. Dukhin // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 1991. – V. 35. – P. 173-196.
65. Mishchuk N. A. Electroosmosis of the second kind / N. A. Mishchuk, P. V. Takhistov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1995. – V. 95. – № 2-3. – P. 119-131.
66. Mishchuk N. A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane / N. A. Mishchuk // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 1998. – V. 140. – № 1-3. – P. 75-89.
67. Maletzki F. Ion transfer across electro dialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage current characteristics and current noise power spectra under different conditions of free convection / F. Maletzki, H.-W. Rösler, E. Staude // *Journal of Membrane Science.* – 1992. – V. 71. – № 1-2. – P. 105-116.
68. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting conductance through a cation exchange electro dialysis membrane / I. Rubinshtein, B. Zaltzman, J. Pretz, C. Linder // *Russ. J. Electrochem.* – 2002. – V. 38. – P. 853-863.
69. Kim J. Controlling ion transport with pattern structures on ion exchange membranes in electro dialysis / J. Kim, S. Kim, R. Kwak // *Desalination.* – 2021. – V. 499. – P. 114801.
70. Examination of the equations for calculation of chronopotentiometric transition time in membrane systems / D. Y. Butylskii, E. D. Skolotneva, S. A. Mareev [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2020. – V. 353.
71. Effect of the sulfocation-exchanger dispersity on the surface morphology,

- microrelief of heterogeneous membranes and development of electroconvection in intense current modes / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, V. I. Zabolotsky, L. Novak // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 566. – P. 317-328.
72. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – V. 500. – P. 161-170.
73. Electrodialysis with asymmetrically profiled membranes: Influence of profiles geometry on desalination performance and limiting current phenomena / L. Gurreri, A. Filingeri, M. Ciofalo [et al.] // *Desalination*. – 2021. – V. 506. – Art. 115001.
74. Electrodialysis treatment of secondary steam condensate obtained during production of ammonium nitrate. Technical and economic analysis / S. Melnikov, S. Loza, M. Sharafan, V. Zabolotskiy // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – V. 157. – P. 179-191.
75. Rubinstein I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik // *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*. – 2002. – V. 65. – № 4. – P. 10.
76. Ibanez R. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes / R. Ibanez, D. F. Stamatialis, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – V. 239. – № 1. – P. 119-128.
77. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current / J. Balster, M. H. Yildirim, D. F. Stamatialis [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111. – № 9. – P. 2152-2165.
78. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer / N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, N. A. Melnik [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2012. – V. 116. – № 7. – P. 2145-2161.
79. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / K. A. Nebavskaya, V. V. Sarapulova, K. G. Sabbatovskiy [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. –

V. 523. – P. 36-44.

80. Zaltzman B. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / B. Zaltzman, I. Rubinstein // *J. Fluid Mech.* – 2007. – V. 579. – P. 173-226.

81. Current-induced membrane discharge / M. B. Andersen, M. van Soestbergen, A. Mani [et al.] // *Physical Review Letters.* – 2012. – V. 109. – № 10. – P. 108301.

82. 2D Patterned ion-exchange membranes induce electroconvection / F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier [et al.] // *Advanced Materials Interfaces.* – 2019. – V. 6. – № 1. – P. 1-11.

83. Певницкая М. В. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов / М. В. Певницкая // *Электрохимия.* – 1992. – Т. 28. – С. 1708.

84. Пономарев М. И. Лазерная интерферометрия диффузионных пограничных слоев у поверхности поляризованных ионитовых мембран / М. И. Пономарев, В. В. Теселкин, В. Д. Гребенюк // *Химия и технология воды.* – 1985. – Т. 7. – № 4. – С. 78.

85. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах / В. И. Васильева, О. В. Григорчук, Т. С. Ботова [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2008. – Т. 8. – № 3. – С. 359-379.

86. Shaposhnik V. A. The interferometric investigations of electromembrane processes / V. A. Shaposhnik, V. I. Vasil'eva, O. V. Grigorchuk // *Advances in Colloid and Interface Science.* – 2008. – V. 139. – № 1-2. – P. 74-82.

87. Диффузионные пограничные слои на границе ионообменная мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа / В. И. Васильева, В. А. Шапошник, В. И. Заболоцкий [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2005. – Т. 5. – № 4. – С. 545-560.

88. The membrane–solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser interferometry / V. I. Vasil'eva, V. A. Shaposhnik, O. V. Grigorchuk, I. P. Petrunya // *Desalination.* – 2006. – V. 192. – № 1-3. – P. 408-414.

89. The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and

transport mechanisms under overlmiting current density / V. Vasil'eva, V. Zabolotsky, V. Shaposhnik [et al.] // *Desalination and Water Treatment*. – 2010. – V. 14. – № 1-3. – P. 214-219.

90. Жильцова А. В. Влияние природы ионогенных групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах / А. В. Жильцова, М. Д. Малыхин, В. И. Васильева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9. – № 6. – С. 904-915.

91. Microscale electro dialysis: Concentration profiling and vortex visualization / R. Kwak, G. Guan, W. K. Peng, J. Han // *Desalination*. – 2013. – V. 308. – P. 138-146.

92. Direct 3D observation and unraveling of electroconvection phenomena during concentration polarization at ion-exchange membranes / F. Stockmeier, M. Schatz, M. Habermann [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 640. – Art. 119846.

93. Belloň T. Overlimiting convection at a heterogeneous cation-exchange membrane studied by particle image velocimetry / T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 643. – Art. 120048.

94. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes / V. D. Titorova, S. A. Mareev, A. D. Gorobchenko [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 624. – Art. 119036.

95. Thomas F. G., Henze G. Introduction to voltammetric analysis: theory and practice / F. G. Thomas, G. Henze. – CSIRO Publishing, 2001. – 252 p.

96. 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 / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, N. Pismenskaya [et al.] // *Desalination*. – 2016. – V. 393. – P. 102-114.

97. Druzgalski C. L. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface / C. L. Druzgalski, M. B. Andersen, A. Mani // *Physics of Fluids*. – 2013. – V. 25. – № 11. – Art. 110804.

98. Martí-Calatayud M. Mass transfer phenomena during electro dialysis of multivalent ions: chemical equilibria and overlmiting currents / M. Martí-Calatayud,

- M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz // *Applied Sciences*. – 2018. – V. 8. – № 9. – P. 1566.
99. Block M. Polarization phenomena in commercial ion-exchange membranes / M. Block, J. A. Kitchener // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1966. – V. 113. – № 9. – P. 947.
100. Transient response of nonideal ion-selective microchannel-nanochannel devices / N. Leibowitz, J. Schiffbauer, S. Park, G. Yossifon // *Physical Review E*. – 2018. – V. 97. – № 4. – P. 1-8.
101. Influence of surface modification of MK-40 membrane with polyaniline on scale formation under electrodialysis / M. A. Andreeva, N. V. Loza, N. D. Pis'menskaya [et al.] // *Membranes*. – 2020. – V. 10. – № 7. – P. 145.
102. Barros K. S. Evaluation of the effect of the solution concentration and membrane morphology on the transport properties of Cu(II) through two monopolar cation-exchange membranes / K. S. Barros, T. Scarazzato, D. C. R. Espinosa // *Separation and Purification Technology*. – 2018. – V. 193. – P. 184-192.
103. Evaluation of the transport properties of copper ions through a heterogeneous ion-exchange membrane in etidronic acid solutions by chronopotentiometry / T. Scarazzato, Z. Panossian, M. García-Gabaldón [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 535. – P. 268-278.
104. Treatment of molybdate solutions by electrodialysis: The effect of pH and current density on ions transport behavior / L. Marder, S. D. Bittencourt, J. Zoppas Ferreira, A. M. Bernardes // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – V. 167. – P. 32-36.
105. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions / M. C. Martí-Calatayud, D. C. Buzzi, M. García-Gabaldón [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – V. 466. – P. 45-57.
106. Asraf-Snir M. Scaling of cation exchange membranes by gypsum during Donnan exchange and electrodialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren. // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 567. – P. 28-38.
107. Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination

during secondary effluent treatment / R. Liu, Y. Wang, G. Wu [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 322. – P. 224-233.

108. Selectrodialysis and bipolar membrane electrodialysis combination for industrial process brines treatment: Monovalent-divalent ions separation and acid and base production / M. Reig, C. Valderrama, O. Gibert, J. L. Cortina // *Desalination*. – 2016. – V. 399. – P. 88-95.

109. Schoenrock K. W. R. Ion exchangers in the sweetener industry / K. W. R. Schoenrock // *Ion Exchangers*. – 2011. – P. 949-980.

110. Cetin G. Removal of hardness of earth alkaline metals from aqueous solutions by ion exchange method / G. Cetin // *ISRN Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 2014. – P. 1-7.

111. Oren Y. The state of the solution-membrane interface during ion transport across an ion-exchange membrane / Y. Oren, A. Litan // *J. Phys. Chem.* – 1974. – V. 78. – P. 1805-1811.

112. Selvey C. Kinetic effects on ion transport at the membrane-solution interface / C. Selvey, H. Reiss // *Journal of Membrane Science*. – 1987. – V. 30. – № 1. – P. 75-96.

113. Geise G. M. Comparison of the permeation of $MgCl_2$ versus $NaCl$ in highly charged sulfonated polymer membranes / G. M. Geise, B. D. Freeman, D. R. Paul // *Modern applications in membrane science and technology* / I. C. Escobar, B. Van der Bruggen eds. – Washington DC: American Chemical Society, 2011. – P. 239-245.

114. Filippov A. N. Diffusion of electrolytes of different natures through the cation-exchange membrane / A. N. Filippov, N. A. Kononenko, O. A. Demina // *Colloid Journal*. – 2017. – V. 79. – № 4. – P. 556-566.

115. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis / V. V. Nikonenko, S. A. Mareev, N. D. Pis'menskaya [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – V. 53. – № 10. – P. 1122-1144.

116. Mani A. Electroconvection near electrochemical interfaces: experiments, modeling, and computation / A. Mani, K. M. Wang. – 2020. – P. 509-529.

117. Choi J.-H. H. Heterogeneity of ion-exchange membranes: The effects of membrane heterogeneity on transport properties / J.-H. H. Choi, S.-H. H. Kim,

S.-H. H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – V. 241. – № 1. – P. 120-126.

118. Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current–voltage characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions / V. V. Gil, M. A. Andreeva, L. Jansezian [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 281. – P. 472-485.

119. Zabolotskii V. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electro dialysis / V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov // *Desalination*. – 2014. – V. 342. – P. 183-203.

120. Mikhaylin S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 229. – P. 34-56.

121. Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach / Y. Oren, E. Korngold, N. Daltrophe [et al.] // *Desalination*. – 2010. – V. 261. – № 3. – P. 321-330.

122. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes / H. Strathmann. – 2004. – 1-348 p.

123. Composite sulfonated cation-exchange membranes modified with polyaniline and applied to salt solution concentration by electro dialysis / K. V. Protasov, S. A. Shkirskaya, N. P. Berezina, V. I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2010. – V. 46. – № 10. – P. 1131-1140.

124. Заболоцкий В. И. Транспорт ионов и воды при электродиализном концентрировании хлорида лития из водно-органических растворов / В. И. Заболоцкий, А. В. Демин, О. А. Демина // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 349-357.

125. Mulder M. Basic principles of membrane technology / M. Mulder. – Kluwer aca. – Netherlands, 1996. – 563 p.

126. Schmid G. Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme. VI. Konvektionsleitfähigkeit (theoretische Betrachtung) / G. Schmid // *Ibid.* – 1952. – V. 56. – № 3. – P. 181-193.

127. Oda Y. On the electro-osmotic water transport through cation-exchange resin membranes / Y. Oda, T. Yawataya // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1955. – V. 28. – № 4. – P. 263-269.
128. Lakshminarayanaiah N. Electroosmosis in ion-exchange membranes / N. Lakshminarayanaiah // Journal of The Electrochemical Society. – 1969. – V. 116. – № 3. – P. 338.
129. Breslau B. R. A Hydrodynamic model for electroosmosis / B. R. Breslau, I. F. Miller // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1971. – V. 10. – № 4. – P. 554-565.
130. Yaroshchuk A. E. Phenomenological theory of pressure-driven transport of ternary electrolyte solutions with a common coin and its specification for capillary space-charge model / A. E. Yaroshchuk, Y. A. Vovkogan // Journal of Membrane Science. – 1994. – V. 86. – № 1-2. – P. 1-18.
131. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния природы противоиона на электроосмотический перенос воды в сульфокатионитовых мембранах / И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, С. А. Шкирская [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – № 5. – С. 323-332.
132. Березина Н. П. Модельное описание электротранспорта воды в ионообменных мембранах / Н. П. Березина, Н. П. Гнусин, О. А. Демина // Электрохимия. – 1990. – Т. 26. – № 9. – С. 1098-1104.
133. Филиппов А. Н. Ячеечная модель ионообменной мембраны. электропроводность и электроосмотическая проницаемость / А. Н. Филиппов // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 6. – С. 758-768.
134. Филиппов А. Н. Апробация ячейочной модели катионообменной мембраны на 1 : 1 электролитах / А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 5. – С. 325-333.
135. Филиппов А. Н. Верификация ячейочной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны и ее сравнение с гомогенной моделью / А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – № 5. – С. 650-659.
136. Гнусин Н. П. К вопросу об электроосмотической проницаемости

- ионообменных мембран / Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, О. А. Демина // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59. – № 3. – С. 679-682.
137. Trivijitkasem P. Water transport in ion exchange membranes / P. Trivijitkasem, T. Østvold // *Electrochimica Acta*. – 1980. – V. 25. – № 2. – P. 171-178.
138. Mizutani Y. Structure of ion exchange membranes / Y. Mizutani // *Journal of Membrane Science*. – 1990. – V. 49. – № 2. – P. 121-144.
139. Хладик Д. Физика электролитов / Д. Хладик. – Мир. – Москва, 1978. – 555 с.
140. Larchet C. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes / C. Larchet, B. Auclair, V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49. – № 11. – P. 1711-1717.
141. Specific ion effects on membrane potential and the permselectivity of ion exchange membranes / G. M. Geise, H. J. Cassady, D. R. Paul [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – № 39. – P. 21673-21681.
142. Correlation between transport parameters of ion-exchange membranes / B. Auclair, V. Nikonenko, C. Larchet [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2002. – V. 195. – № 1. – P. 89-102.
143. Junction potentials bias measurements of ion exchange membrane permselectivity / R. S. Kingsbury, S. Flotron, S. Zhu [et al.] // *Environmental Science and Technology*. – 2018. – V. 52. – № 8. – P. 4929-4936.
144. Barry P. H. Junction potentials, electrode standard potentials, and other problems in interpreting electrical properties of membranes / P. H. Barry, J. M. Diamond // *The Journal of Membrane Biology*. – 1970. – V. 3. – № 1. – P. 93-122.
145. Liu H. Influence of membrane structure-dependent water transport on conductivity-permselectivity trade-off and salt/water selectivity in electrodialysis: Implications for osmotic electrodialysis using porous ion exchange membranes / H. Liu, Q. She // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 650. – P. 120398.
146. Письменский В. Ф. Совершенствование электроионитных аппаратов для глубокой деминерализации и предельного концентрирования растворов электролитов: дис. ... канд. тех. наук / В. Ф. Письменский. – Краснодар, 1982. – 244 с.

147. Melnikov S. S. Study of electrodialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electrodialysis / S. S. Melnikov, O. A. Mugtamtov, V. I. Zabolotsky // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – V. 235. – P. 116198.
148. Concentration of seawater reverse osmosis brines using electrodialysis for a zero discharge system / S. Casas, C. Aladjem, J. L. Cortina [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2012. – V. 44. – P. 1749-1750.
149. Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis / M. Reig, S. Casas, C. Aladjem [et al.] // *Desalination*. – 2014. – V. 342. – P. 107-117.
150. Шудренко А. А. Исследование процесса концентрирования электролитов в системах с ионообменными мембранами: дис. ... канд. хим. наук / А. А. Шудренко. – Краснодар, 1997. – 159 с.
151. Певницкая М. В. Электроионитное концентрирование водных растворов / М. В. Певницкая, В. К. Варенцов, Н. П. Гнусин // *Журнал прикладной химии*. – 1969. – Т. 42. – № 3. – С. 336-340.
152. Заболоцкий В. И. Транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализном концентрировании электролитов / В. И. Заболоцкий, А. А. Шудренко, Н. П. Гнусин // *Электрохимия*. – 1988. – Т. 24. – № 6. – С. 744-750.
153. Гребенюк В. Д. Сравнительная характеристика мембран МА-40 и МА-41 в условиях предельного концентрирования растворов хлорида натрия электродиализом / В. Д. Гребенюк, Н. А. Пономаренко, Лакота-Фабуляк Я.Г. // *Журнал прикладной химии*. – 1985. – Т. 58. – № 4. – С. 928-931.
154. Demin A. V. Model verification of limiting concentration by electrodialysis of an electrolyte solution / A. V. Demin, V. I. Zabolotskii // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2008. – V. 44. – P. 1058-1064.
155. Multistage-batch electrodialysis to concentrate high-salinity solutions: Process optimisation, water transport, and energy consumption / H. Yan, Y. Wang, L. Wu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vols. 570-571. – P. 245-257.
156. Никулина О. К. Очистка диффузионного сока с применением

- электродиализа / О. К. Никулина, О. В. Дымар // Сахар. – 2021. – Т. 3. – С. 32-36.
157. A review of cleaner production in electroplating industries using electro dialysis / T. Scarazzato, Z. Panossian, J. A. S. Tenório [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 168. – P. 1590-1602.
158. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electro dialysis / T. Benvenuti, R. S. Krapf, M. A. S. Rodrigues [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2014. – V. 129. – P. 106-112.
159. Limiting concentration during batch electro dialysis process for concentrating high salinity solutions: A theoretical and experimental study / B. Sun, M. Zhang, S. Huang [et al.] // Desalination. – 2021. – V. 498. – Art. 114793.
160. Separation of divalent ions from seawater concentrate to enhance the purity of coarse salt by electro dialysis with monovalent-selective membranes / W. Zhang, M. Miao, J. Pan [et al.] // Desalination. – 2017. – V. 411. – P. 28-37.
161. Lefebvre O. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review / O. Lefebvre, R. Moletta // Water Research. – 2006. – V. 40. – № 20. – P. 3671-3682.
162. Electro dialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and freshwater / C. Jiang, Y. Wang, Z. Zhang, T. Xu // Journal of Membrane Science. – 2014. – V. 450. – P. 323-330.
163. Sessile drop method: critical analysis and optimization for measuring the contact angle of an ion-exchange membrane surface / M. Ponomar, E. Krasnyuk, D. Butylskii [et al.] // Membranes. – 2022. – V. 12. – № 8.
164. Transport characteristics of CJMAED™ homogeneous anion exchange membranes in sodium chloride and sodium sulfate solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, V. Titorova [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – V. 22. – № 3. – P. 1-24.
165. Le T. H. Electrical and electrochemical properties of conducting polymers / T. H. Le, Y. Kim, H. Yoon // Polymers. – 2017. – V. 9. – № 4.
166. Chemical physics insight of PPy-based modified ion exchange membranes: A fundamental approach / I. Salmeron-Sanchez, J. Asenjo-Pascual, J. R. Avilés-Moreno

- [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2022. – V. 643. – Art. 120020.
167. Influence of conditions of polyaniline synthesis in perfluorinated membrane on electrotransport properties and surface morphology of composites / N. A. Kononenko, N. V. Loza, S. A. Shkirskaya [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2015. – V. 19. – № 9. – P. 2623-2631.
168. Multisensory systems based on perfluorosulfonic acid membranes modified with polyaniline and PEDOT for multicomponent analysis of sulfacetamide pharmaceuticals / A. Parshina, A. Yelnikova, T. Titova [et al.] // Polymers. – 2022. – V. 14. – № 13. – P. 2545.
169. Ramesan M. T. Role of nanoparticles on polymer composites / M. T. Ramesan, K. Suhailath // Micro and Nano Fibrillar Composites (MFCs and NFCs) from Polymer Blends. – Elsevier Ltd., 2017. – P. 301-326.
170. Surface modification of composite ion exchange membranes by polyaniline / H. Farrokhzad, M. R. Moghbeli, T. Van Gerven, B. Van Der Bruggen // Reactive and Functional Polymers. – 2015. – V. 86. – P. 161-167.
171. Sata T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis - Effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions / T. Sata // Journal of Membrane Science. – 2000. – V. 167. – № 1. – P. 1-31.
172. Pang A. L. Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review / A. L. Pang, A. Arsad, M. Ahmadipour // Polymers for Advanced Technologies. – 2021. – V. 32. – № 4. – P. 1428-1454.
173. Burgmayer P. An ion gate membrane: electrochemical control of ion permeability through a membrane with an embedded electrode / P. Burgmayer, R. W. Murray // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – V. 104. – № 22. – P. 6139-6140.
174. Sata T. Preparation and properties of composite membranes composed of anion-exchange membranes and polypyrrole / T. Sata, T. Yamaguchi, K. Matsusaki // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – V. 100. – № 41. – P. 16633-16640.
175. Mechanisms for enhanced transport selectivity of like-charged ions in hydrophobic-polymer-modified ion-exchange membranes / L. Kong, E. Palacios, X.

- Guan [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – V. 658. – Art. 120645.
176. Gohil G. S. Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes / G. S. Gohil, V. V. Binsu, V. K. Shahi // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – V. 280. – № 1-2. – P. 210-218.
177. Vázquez-Rodríguez G. Synthesis and characterization of commercial cation exchange membranes modified electrochemically by polypyrrole: Effect of synthesis conditions on the transport properties / G. Vázquez-Rodríguez, L. M. Torres-Rodríguez, A. Montes-Rojas // *Desalination*. – 2017. – V. 416. – P. 94-105.
178. Trchová M. Resonance raman spectroscopy of conducting polypyrrole nanotubes: disordered surface versus ordered body / M. Trchová, J. Stejskal // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2018. – V. 122. – № 48. – P. 9298-9306.
179. Polypyrrole nanoparticles with high dispersion stability via chemical oxidative polymerization in presence of an anionic–non-ionic bifunctional polymeric surfactant / C. Yang, X. Wang, Y. Wang, P. Liu // *Powder Technology*. – 2012. – V. 217. – P. 134-139.
180. Polypyrrole salts and bases: superior conductivity of nanotubes and their stability towards the loss of conductivity by deprotonation / J. Stejskal, M. Trchová, P. Bober [et al.] // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – № 91. – P. 88382-88391.
181. Ge H. Ion exchange properties of polypyrrole / H. Ge, G. G. Wallace // *Reactive Polymers*. – 1992. – V. 18. – № 2. – P. 133-140.
182. López Cascales J. J. Molecular dynamic simulation of the hydration and diffusion of chloride ions from bulk water to polypyrrole matrix / J. J. López Cascales, T. F. Otero // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. – № 4. – P. 1951-1957.
183. Li Y. Electrochemical overoxidation of conducting polypyrrole nitrate film in aqueous solutions / Y. Li, R. Qian // *Electrochimica Acta*. – 2000. – V. 45. – № 11. – P. 1727-1731.
184. Increasing the conductivity and adhesion of polypyrrole hydrogels with electropolymerized polydopamine / E. Chalmers, H. Lee, C. Zhu, X. Liu // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32. – № 1. – P. 234-244.
185. Xie H. Transition of polypyrrole from electroactive to electroinactive state

investigated by use of in situ FTIR spectroscopy / H. Xie, M. Yan, Z. Jiang // *Electrochimica Acta*. – 1997. – V. 42. – № 15. – P. 2361-2367.

186. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electro dialysis conditions / V. I. Zabolotskiy, A. Y. But, V. I. Vasil'eva [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 526. – P. 60-72.

187. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data / V. I. Vasil'eva, N. A. Kranina, M. D. Malykhin [et al.] // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2013. – V. 7. – № 1. – P. 144-153.

188. Transfer of electrolyte ions and water dissociation in anion-exchange membranes under intense current conditions / V. I. Zabolotskii, V. V. Bugakov, M. V. Sharafan, R. K. Chermit // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – V. 48. – № 6. – P. 650-659.

189. Hori Y. Morphology of Ion Exchange Membranes / Y. Hori, T. Nakatani, Y. Mizutani // *J. Electron. Microsc.* – 1986. – V. 35. – № 3. – P. 220-226.

190. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective // *Journal of Membrane Science*. – 2005. – V. 263. – №. 1-2. – P. 1-29.

191. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S. A. Mareev, D. Y. Butylskii, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 563. – P. 768-776.

192. Recovery of gamma-aminobutyric acid (GABA) from reaction mixtures containing salt by electro dialysis / Y. Wang, Z. Zhang, C. Jiang, T. Xu // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – V. 170. – P. 353-359.

193. Transport and electrochemical characteristics of CJMCED homogeneous cation exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions / V. Sarapulova, D. Butylskii, V. Titorova [et al.] // *Membranes*. – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 1-23.

194. Yan H. Developing ion exchange membrane for treating high salinity water using electro dialysis / H. Yan, Y. Wang, T. Xu // *Proceedings of the 5th international conferences on Sustainable Chemical Product and Process Engineering (SCPPE)*. –

2019. – P. 65-67.

195. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Г. А. Дворкина [и др.] // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 328-335.

196. Conductivité membranaire: interprétation et exploitation selon le modèle à solution interstitielle hétérogène / N. . Belaid, B. Ngom, L. Dammak [et al.] // European Polymer Journal. – 1999. – V. 35. – № 5. – P. 879-897.

197. Lide D. R. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide. – N.Y. : CRC Press, 1995. – 2712 p.

198. Newman J. S. Electrochemical systems / J. S. Newman. – New York : Prentice Englewood Cliffs: New York, USA, 1973. – 432 p.

199. Modelling of ion transport in electromembrane systems: impacts of membrane bulk and surface heterogeneity / V. Nikonenko, A. Nebavsky, S. Mareev [et al.] // Applied Sciences. – 2018. – V. 9. – № 1. – P. 25.

200. Sabbatovskii K. G. Electrosurface properties of poly(ethylene terephthalate) films irradiated by heavy ions and track membranes based on these films / K. G. Sabbatovskii, A. I. Vilenskii, V. D. Sobolev // Colloid Journal. – 2016. – V. 78. – № 4. – P. 573-575.

201. Yaroshchuk A. Interpretation of electrokinetic measurements with porous films: role of electric conductance and streaming current within porous structure / A. Yaroshchuk, T. Luxbacher // Langmuir. – 2010. – V. 26. – № 13. – P. 10882-10889.

202. Hagemeyer G. Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values / G. Hagemeyer, R. Gimbel // Desalination. – 1998. – V. 117. – № 1-3. – P. 247-256.

203. Afonso M. D. Streaming potential measurements to assess the variation of nanofiltration membranes surface charge with the concentration of salt solutions / M. D. Afonso, G. Hagemeyer, R. Gimbel // Separation and Purification Technology. – 2001. – V. 22-23. – P. 529-541.

204. Surface characterization of polyelectrolyte complex membranes based on sodium cellulose sulfate and various cationic components / J. Lukáš, K. Richau, H. H. Schwarz,

- D. Paul // *Journal of Membrane Science*. – 1997. – V. 131. – № 1-2. – P. 39-47.
205. Fouling mitigation of anion exchange membrane by zeta potential control / J.-S. Park, H.-J. Lee, S.-J. Choi [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 259. – № 2. – P. 293-300.
206. Yaroshchuk A. Role of channel wall conductance in the determination of ζ -potential from electrokinetic measurements / A. Yaroshchuk, V. Ribitsch // *Langmuir*. – 2002. – V. 18. – № 6. – P. 2036-2038.
207. Determining the ζ -potential of plane membranes from tangential streaming potential measurements: Effect of the membrane body conductance / P. Fievet, M. Sbaï, A. Szymczyk, A. Vidonne // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – V. 226. – № 1-2. – P. 227-236.
208. Butt H.-J. *Physics and chemistry of interfaces* / H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl. – Germany : Wiley-VCH, 2006. – 386 p.
209. Tunable cytotoxicity of rhodamine 6G via anion variations / P. K. S. Magut, S. Das, V. E. Fernand [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – № 42. – P. 15873-15879.
210. Theoretical estimation of differential coefficients of ion-exchange membrane diffusion permeability / O. A. Demina, N. A. Kononenko, I. V. Falina, A. V. Demin // *Colloid Journal*. – 2017. – V. 79. – № 3. – P. 317-327.
211. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions / N. Pismenskaya, V. Sarapulova, E. Nevakshenova [et al.] // *Membranes*. – 2019. – V. 9. – № 12. – P. 170.
212. Транспортные характеристики гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран в растворах NaCl, CaCl₂ и Na₂SO₄ / В. В. Сарапулова, В. Д. Титорова, В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2019. – Т. 9. – № 3. – С. 198-213.
213. Robinson R. A. *Electrolyte solutions* / R. A. Robinson, R. H. Stokes. – 1959.
214. Rard J. A. The mutual diffusion coefficients of NaCl·H₂O and CaCl₂·H₂O at 25 °C from Rayleigh interferometry / J. A. Rard, D. G. Miller // *Journal of Solution*

Chemistry. – 1979. – V. 8. – № 10. – P. 701-716.

215. Rard J. A. The mutual diffusion coefficients of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C from Rayleigh interferometry / J. A. Rard, D. G. Miller // *Journal of Solution Chemistry*. – 1979. – V. 8. – № 10. – P. 755-766.

216. Ahl J. Salt diffusion in brick structures Part II The effect of temperature, concentration and salt / J. Ahl // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – № 13. – P. 4247-4254.

217. Leaist D. G. Diffusion and ion association in concentrated solutions of aqueous lithium, sodium, and potassium sulfates / D. G. Leaist, J. Goldik // *Journal of Solution Chemistry*. – 2001. – V. 30. – № 2. – P. 103-118.

218. Transport characteristics of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions / V. V. Sarapulova, V. D. Titorova, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – V. 1. – № 3. – P. 168-182.

219. A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution / A. E. Kozmai, V. V. Nikonenko, S. Zyryanova [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 567. – P. 127-138.

220. Modelling of anion-exchange membrane transport properties with taking into account the change in exchange capacity and swelling when varying bathing solution concentration and pH / A. E. Kozmai, V. V. Nikonenko, S. Zyryanova [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – V. 590. – P. 117291.

221. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. – 2010. – V. 264. – № 3. – P. 268-288.

222. Transport characteristics of fujifilm ion-exchange membranes as compared to homogeneous membranes AMX and CMX and to heterogeneous membranes MK-40 and MA-41 / V. Sarapulova, I. Shkorkina, S. Mareev [et al.] // *Membranes*. – 2019. – V. 9. – № 7. – P. 1-23.

223. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S. M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101. – № 23. – P. 1-4.

224. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes / V. V. Nikonenko, V. I. Vasil'eva, E. M. Akberova [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 235. – P. 233-246.
225. Removal of calcium and magnesium using polyaniline and derivatives modified PVDF cation-exchange membranes by Donnan dialysis / M. Şahin, H. Görçay, E. Kir, Y. Şahin // *Reactive and Functional Polymers*. – 2009. – V. 69. – № 9. – P. 673-680.
226. Perfluorooctane sulfonate removal by nanofiltration membrane the role of calcium ions / C. Zhao, J. Zhang, G. He [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 233. – P. 224-232.
227. Effect of concentration polarization on permselectivity / R. Abu-Rjal, V. Chinarian, M. Z. Bazant [et al.] // *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2014. – V. 89. – № 1. – P. 1-10.
228. Is it possible to prepare a “super” anion-exchange membrane by a polypyrrole-based modification? / A. Kozmai, M. Porozhnyy, V. Ruleva [et al.] // *Membranes*. – 2023. – V. 13. – № 1.
229. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology / K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chemical Reviews*. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4637-4678.
230. Gierke T. D. Morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies. / T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson // *Journal of polymer science. Part A-2, Polymer physics*. – 1981. – V. 19. – № 11. – P. 1687-1704.
231. Mauritz K. A. State of understanding of Nafion / K. A. Mauritz, R. B. Moore // *Chemical Reviews*. – 2004. – V. 104. – № 10. – P. 4535-4585.
232. Otero T. F. Polypyrrole: Diffusion coefficients and degradation by overoxidation / T. F. Otero, M. Márquez, I. J. Suárez // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108. – № 39. – P. 15429-15433.
233. Cassagnol C. Influence of the dopant on the polypyrrole moisture content: Effects on conductivity and thermal stability / C. Cassagnol, P. Olivier, A. Ricard // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – V. 70. – № 8. – P. 1567-1577.

234. Шельдешов, Н. В. Заболоцкий В. И. Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране / В. И. Шельдешов, Н. В. Заболоцкий, В. В. Ганыч // Электрохимия. – 1994. – Т. 30. – № 12. – С. 1458-1461.
235. How bulk and surface properties of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electro dialysis of a Ca^{2+} containing solution / V. D. Titorova, I. A. Moroz, S. A. Mareev [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2022. – V. 644. – Art. 120149.
236. Wessling M. Nanometer-thick lateral polyelectrolyte micropatterns induce macroscopic electro-osmotic chaotic fluid instabilities / M. Wessling, L. G. Morcillo, S. Abdu // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – P. 1-5.
237. Исследование специфической адсорбции ионов кальция на поверхности гетерогенных и гомогенных катионообменных мембран для повышения их селективности к однозарядным ионам / В. В. Гиль, В. Д. Рулева, М. В. Порожный, М. В. Шарафан // Мембраны и мембранные технологии. – 2023. – Т. 12. – № 1. – С. 181-193.
238. Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран / В. И. Васильева, А. В. Жильцова, Э. М. Акберова, А. И. Фатаева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 3. – С. 257-261.
239. Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electro dialysis with ion-exchange membranes / O. A. Rybalkina, K. A. Tsygurina, E. D. Melnikova [et al.] // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 299. – P. 946-962.
240. The electrical double layer / D. Pletcher, R. Greff, R. Peat [et al.] // Instrumental Methods in Electrochemistry. – 2010. – P. 149-177.
241. Dutkiewicz E. The specific adsorption of naphthalenesulfonate ions at the mercury-electrolyte interface / E. Dutkiewicz, J. Stuczynska // Electrochimica Acta. – 1989. – V. 34. – № 11. – P. 1513-1517.
242. Payne R. Specific adsorption of chloride ions at the mercury/aqueous solution interface / R. Payne // Transactions of the Faraday Society. – 1968. – V. 64. – P. 1638-

1655.

243. Activation behavior for ion permeation in ion-exchange membranes: Role of ion dehydration in selective transport / R. Epsztein, E. Shaulsky, M. Qin, M. Elimelech // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – V. 580. – P. 316-326.

244. Grahame D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. / D. C. Grahame // *Chemical Reviews*. – 1947. – V. 41. – № 3. – P. 441-501.

245. Sata T. Transport properties of phosphonic acid and sulfonic acid cation exchange membranes / T. Sata, T. Yoshida, K. Matsusaki // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – V. 120. – № 1. – P. 101-110.

246. Monovalent and divalent ion sorption in a cation exchange membrane based on cross-linked poly (p-styrene sulfonate-co-divinylbenzene) / M. Galizia, F. M. Benedetti, D. R. Paul, B. D. Freeman // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – V. 535. – P. 132-142.

247. Sata T. Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis / T. Sata // *Journal of Membrane Science*. – 1994. – V. 93. – № 2. – P. 117-135.

248. Belloň T. Overlimiting behavior of surface-modified heterogeneous anion-exchange membranes / T. Belloň, Z. Slouka // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – V. 610. – Art. 118291.

249. Lemay N. Voltage spike and electroconvective vortices generation during electrodialysis under pulsed electric field: Impact on demineralization process efficiency and energy consumption / N. Lemay, S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2019. – V. 52. – P. 221-231.

250. Simultaneous improvement of the monovalent anion selectivity and antifouling properties of an anion exchange membrane in an electrodialysis process, using polyelectrolyte multilayer deposition / S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – V. 431. – P. 113-120.

251. Layer-by-layer modification of cation exchange membranes controls ion selectivity and water splitting / S. Abdu, M. C. Martí-Calatayud, J. E. Wong [et al.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 3. – P. 1843-1854.

252. Chapotot A. Transport competition between monovalent and divalent cations through cation-exchange membranes. Exchange isotherms and kinetic concepts / A. Chapotot, G. Pourcelly, C. Gavach // *Journal of Membrane Science*. – 1994. – V. 96. – № 3. – P. 167-181.