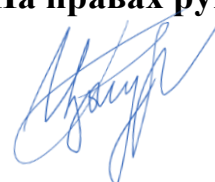


**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи



ЦЫГУРИНА КСЕНИЯ АЛЕКСЕЕВНА

**СОПРЯЖЕННЫЙ ПЕРЕНОС КАТИОНОВ АММОНИЯ И
МОЛЕКУЛ ГИДРАТИРОВАННОГО АММИАКА
В СИСТЕМАХ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ**

1.4.6. Электрохимия

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

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Письменская Н.Д.**

Краснодар – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	5
Введение	7
1 Аналитический обзор	12
1.1 Аммонийный азот, как один из макроэлементов, и его роль в биосфере	12
1.2 Классификация аммоний-содержащих сточных вод	15
1.3 Переработка сточных вод для дальнейшего извлечения аммонийного азота традиционными методами	17
1.4 Мембранные методы извлечения и концентрирования аммонийного азота	22
1.4.1 Современные тенденции организации экономики замкнутых циклов	22
1.4.2 Прямой осмос и баромембранные процессы	24
1.4.3 Мембранные биореакторы и мембранные микробиологические топливные элементы	25
1.4.4 Мембранная емкостная деионизация	27
1.4.5 Электродиализ	28
1.4.6 Переработка конденсата сокового пара с использованием электродиализа	38
1.5 Нерешенные проблемы электродиализа аммоний-содержащих растворов	42
2 Объекты и методы исследования	45
2.1 Объекты исследования	45
2.1.1 Ионообменные мембраны	45
2.1.2 Растворы	47
2.2 Методы исследования	48
2.2.1 Сканирующая электронная и оптическая микроскопия	48
2.2.2 Обменная емкость ионообменных мембран	49
2.2.3 Удельная электропроводность ионообменных мембран	49

2.2.4	Измерение диффузионной проницаемости мембран	55
2.2.5	Определение рН внутреннего раствора ионообменных мембран	54
2.2.6	Электрохимические характеристики	55
2.2.7	Хронопотенциометрия	57
2.2.8	Импедансная спектроскопия	59
2.2.9	Массообменные характеристики.....	60
3	Транспортные характеристики ионообменных мембран в отсутствие постоянного электрического поля	62
3.1	Оценка рН внутреннего раствора мембран с использованием визуально-колористического метода	62
3.2	Транспортные характеристики катионообменных мембран	66
3.3	Транспортные характеристики анионообменных мембран	70
3.3.1	Механизм «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменную мембрану	70
3.3.2	Влияние обменной емкости и химической природы фиксированных групп на «облегченную» диффузию коионов аммония	77
4	Поведение ионообменных мембран в наложенном электрическом поле	84
4.1	Катионообменные мембраны в растворах KCl и NH ₄ Cl	84
4.1.1	Вольтамперные характеристики	84
4.1.2	Хронопотенциограммы	86
4.1.3	Генерация Н ⁺ , ОН ⁻ ионов и электроконвекция	88
4.2	Анионообменные мембраны в растворах KCl и NH ₄ Cl	94
4.3	Причины различного поведения катионо- и анионообменных мембран в наложенном электрическом поле	97
4.3.1	Диссоциация воды с участием фиксированных групп мембран	97
4.3.2	Генерация протонов и ионов гидроксила в присутствии катионов аммония	100

4.3.3 Генерация ионов H^+ , OH^- в системе СМХ/раствор электролита	101
4.3.4 Генерация ионов H^+ , OH^- в системе АМХ/раствор электролита	102
4.4 Проявления «облегченной» электродиффузии NH_4^+ на вольтамперных характеристиках и хронопотенциограммах анионообменной мембраны	108
4.5 Влияние реакций протонирования-депротонирования противоионов и коионов на электрохимическую деградацию анионообменных мембран в растворах KCl и NH_4Cl	110
4.6 Электрохимические характеристики анионообменных мембран в растворах KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$	116
5 Апробация приемов противодействия «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменные мембраны	123
5.1 Подкисление раствора в контуре концентрирования электродиализатора	123
5.2 Модифицирование анионообменных мембран	128
Заключение	135
Список литературы	137
Приложение А Формулирование математической модели и параметры, использованные для моделирования массопереноса в системе анионообменная мембрана/раствор NH_4Cl (или KCl) в отсутствии электрического поля	166
Приложение Б Формулирование математической модели и параметры, использованные для расчета переноса фосфатов в системе анионообменная мембрана/раствор KH_2PO_4 в условиях протекания электрического поля	177

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АОМ – анионообменная мембрана
БПМ – биполярная мембрана
БПМЭД – электродиализ с биполярными мембранами
ВАХ – вольтамперная характеристика
ГПМ – газопроницаемая мембрана
ДВБ – дивинилбензол
ДК – диссоциация кислоты
ДС – диффузионный слой
ИОМ – ионообменная мембрана
КДВ – каталитическая диссоциация воды
КОМ – катионообменная мембрана
^МАОМ – селективная к моновалентным анионам анионообменная мембрана
МБР – мембранный биореактор
МЕД – мембранная емкостная деионизация
МК – мембранный контактор
МКЖЖ – мембранный контактор «жидкость-жидкость»
^МКОМ – селективная к моновалентным катионам катионообменная мембрана
ММТЭ – мембранный микробный топливный элемент
МФ – микрофльтрация
МЭД – метатезисный электродиализ
НФ – нанофльтрация
ОО – обратный осмос
ПВДФ – поливинилиденфторид
ПВХ – поливинилхлорид
ПО – прямой осмос
ПС – полистирол
ПЭ – полиэтилен
ПЭА – полиэтиленамин

ПЭПА – полиэтиленполиамин

УФ – ультрафильтрация

ХП – хронопотенциограмма

ЭД – электродиализ

ЭДК – предельное электродиализное концентрирование

ЭМР – электрохимическое мембранное разделение

ЭПХ – эпихлоргидрин

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Необходимость обеспечить продуктами питания возрастающее население Земли заставляет производить все больше аммонийных удобрений. Для этих целей ежегодно производится около двухсот миллионов тонн аммиака и скоро будет расходоваться до 2 % вырабатываемой электроэнергии. Это производство сопровождается мощными выбросами парниковых газов. Кроме того, аммоний в составе коммунальных, промышленных и сельскохозяйственных сточных вод, попадает в гидросферу, вызывая эвтрофикацию водоемов. Единым решением этих проблем может стать создание экономики замкнутых циклов по аммонию с использованием природоподобных мембранных процессов, включая электродиализ (ЭД). В исследованиях Shi L., Saabas D., Guo H. продемонстрированы преимущества ЭД с биполярными мембранами в безреагентной конверсии катионов NH_4^+ в молекулы гидратированного аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для извлечения последних из многокомпонентных растворов с использованием газоразделительных мембран или для осаждения струвита. Заболоцкий В.И., Мельников С.С., Cartina J.L. разработали ЭД процессы концентрирования солей аммония из разбавленных растворов до коммерчески привлекательных значений. Вместе с тем, многие исследователи, в том числе van Linden N., Шапошник В.А. и др. обращают внимание на усиление генерации H^+ , OH^- ионов, более низкие выходы по току и более высокие энергозатраты при ЭД переработке аммоний-содержащих растворов по сравнению с растворами электролитов (NaCl , KCl и др.), которые не участвуют в реакциях переноса протона. Решение этих проблем позволило бы увеличить эффективность применения ЭД для переработки аммоний-содержащих растворов.

Степень разработанности темы исследования. По аналогии с электролитами, которые не участвуют в реакциях переноса протонов, наблюдаемые особенности электродиализа аммоний-содержащих растворов в основном объясняют (Vecino X., Monetti J., Shi L., Ward A.J. и др.)

недостаточно высокой селективностью катионообменных мембран (КОМ) в отношении переноса противоиона NH_4^+ . Нифталиев С.И. и Козадерова О.А. обращают внимание на более высокую электропроводность КОМ в аммоний-содержащих растворах и сдвиг рН в их объеме в кислую область, а также предполагают возможность участия ионов аммония и фиксированных групп мембран в реакциях протолиза друг с другом. Однако эти исследования носят пока фрагментарный характер. Механизмы переноса катионов NH_4^+ и образующихся после их депротонирования молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в анионообменных мембранах до сих пор находятся вне поля зрения исследователей.

Цель работы – изучение закономерностей сопряженного переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами для совершенствования электродиализной переработки аммоний-содержащих растворов.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Исследовать транспортные характеристики катионообменных и анионообменных мембран в растворах хлорида калия и хлорида аммония и определить механизмы переноса NH_4^+ и молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в отсутствие постоянного электрического поля.

2. Выявить закономерности электрохимического поведения катионо- и анионообменных мембран в наложенном электрическом поле при электродиализном обессоливании растворов NH_4Cl и KCl .

3. Предложить и апробировать приемы повышения эффективности электродиализного обессоливания и концентрирования аммоний-содержащих растворов путем модифицирования ионообменных мембран или оптимизации условий их проведения.

Научная новизна. Впервые обнаружено явление «облегченной» диффузии коионов – катионов аммония в анионообменной мембране (АОМ), которое имеет место и в наложенном электрическом поле, и в его отсутствии. Предложен механизм явления «облегченной» диффузии, причиной возникновения которого является участие NH_4^+ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в реакциях

переноса протона в объеме анионообменной мембраны и на ее границах с обедненным и обогащенным аммоний-содержащим раствором.

Показано, что именно «облегченная» диффузия NH_4^+ приводит к существенному росту диффузионной проницаемости АОМ, является причиной усиления генерации протонов у их поверхности и вызывает специфическую деструкцию мембран, изготовленных пастовым методом.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость исследования обусловлена раскрытием механизма явления «облегченной» диффузии коионов аммония в АОМ и определением, что именно это явление провоцирует усиление генерации H^+ и OH^- ионов на границе АОМ/обедненный раствор.

Практическая значимость исследования заключается в предложении оптимальных условий проведения ЭД, способствующих росту выхода по току и степени извлечения катионов аммония методом электродиализа. Так, одним из предложенных способов является подкисление концентрируемого аммоний-содержащего раствора до pH 3 для снижения явления «облегченной» диффузии. Другой способ заключается в улучшении свойств гетерогенной мембраны МА-41 ее модифицированием полимерами пиррола. Это позволяет многократно уменьшить ее диффузионную проницаемость в аммоний-содержащих растворах благодаря усилению доннановского исключения коионов NH_4^+ на границе АОМ/обогащенный раствор и сокращению диаметра макропор.

На примере гетерогенной мембраны МА-41 и гомогенной мембраны АМХ показано, что мембраны, произведенные методом горячего прессования ионообменной смолы и инертного связующего (МА-41), более стабильны при ЭД переработке аммоний-содержащих растворов по сравнению с мембранами, произведенными пастовым методом (АМХ), которые содержат поливинилхлорид.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе. Методологической основой диссертационного исследования послужили теоретические представления о явлениях переноса в мембранных системах,

сопряженных с протеканием реакций переноса протона в объеме ионообменных мембран, на границах мембрана/раствор и во внешнем растворе. При подготовке диссертации был использован комплекс методов для определения рН внутреннего раствора мембран (визуально-колористический метод), транспортных, электрохимических и массообменных характеристик ионообменных мембран (дифференциальный метод определения удельной электропроводности; вольтамперометрия, хронопотенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, и др.) и параметров процесса электродиализа (одновременное измерение чисел переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды в катионообменных и анионообменных мембранах, определение степени извлечения и выходов по току целевых компонентов и др.). Интерпретация полученных данных проведена с привлечением современных теоретических представлений. Верификация и подтверждение правильности сделанных выводов осуществлена с привлечением математической модели.

Основные положения, представляемые к защите:

1. Причиной увеличения диффузионной проницаемости и снижения селективности анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах по сравнению с растворами NaCl или KCl является «облегченная» диффузия коионов NH_4^+ .

Установленный механизм явления «облегченной» диффузии коионов аммония в анионообменной мембране состоит в (1) частичном депротонировании NH_4^+ на границе АОМ/обогащенный раствор с образованием $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на границе и внутри мембраны; (2) диффузии этих молекул к границе АОМ/обедненный раствор; (3) формировании на этой границе катионов аммония, которые выделяются в обедненный раствор, и ионов гидроксила, которые диффундируют к границе АОМ/обогащенный раствор.

2. «Облегченная» диффузия коионов аммония в анионообменной мембране провоцирует усиление генерации протонов у ее поверхности в обедненном растворе. Каталитическая диссоциация воды в интенсивных

токовых режимах увеличивает концентрацию $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в мембране, что приводит к деградации материала ионообменных мембран, изготовленных пастовым методом.

3. Модифицирование гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 полимерами пиррола и подкисление концентрируемого раствора до рН 3 способствуют повышению выхода по току и снижению энергозатрат при электродиализном извлечении и одновременном концентрировании ионов аммония из водных растворов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов работы базируется на использовании современных экспериментальных методов исследования и подтверждается согласованностью теоретически ожидаемых, литературных и экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись на всероссийских и международных конференциях: PERMEA 2019 Membrane Conference of Visegrád Countries (Будапешт, Венгрия, 2019); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, Россия, 2018, 2021); XV Юбилейной всероссийской научной конференции (с международным участием) Мембраны-2022 (Тульская обл., Россия, 2022); Ежегодной отчетной конференции грантодержателей Кубанского научного фонда (Сочи, Россия, 2022); Международной научной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2019, 2021, 2023); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, Россия, 2023).

Работа выполнена в рамках проектов РФФ № 21-19-00087 и КНФ № МФИ-20.1/128.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и двух приложений. Материал работы изложен на 188 страницах машинописного текста, включая 74 рисунка, 2 таблицы, список литературы из 258 наименований.

1 Аналитический обзор

1.1 Аммонийный азот, как один из макроэлементов, и его роль в устойчивом развитии биосферы

Нутриенты – это биологически значимые химические элементы, необходимые организму человека или животного для обеспечения нормальной жизнедеятельности. Макроэлементами называют вещества, суточное потребление которых превышает 200 мг. Ими являются калий, кальций, магний, натрий и хлор, которые необходимы для построения костных тканей или составляют основу нативных жидкостей. К биогенным макроэлементам относят водород, углерод, кислород, серу, азот и фосфор, которые расходуются живыми организмами для воспроизводства белков, жиров, углеводов, ферментов, витаминов и гормонов. Таким образом, азот в составе хлорофилла, аминокислот, витаминов и ферментов, нуклеиновых кислот и многих других соединений является важным компонентом обмена веществ живых организмов и растений. На рисунке 1 приведен цикл трансформаций азота в биосфере.

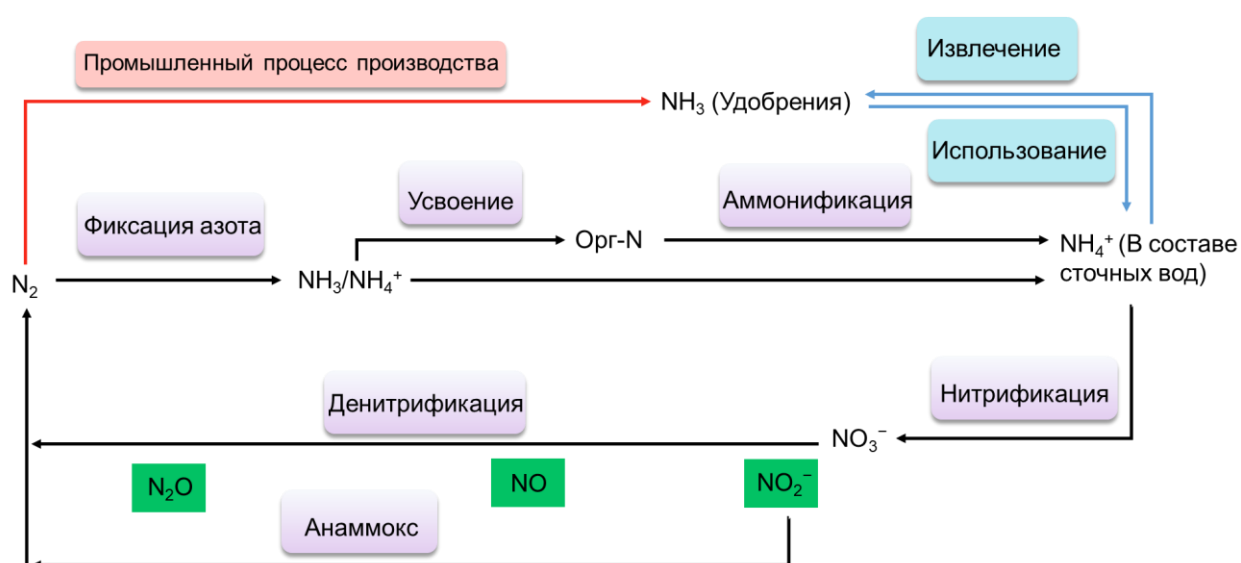


Рисунок 1 – Цикл трансформаций азота в биосфере

Как известно, в атмосфере азот находится в химически инертной форме N_2 , что препятствует его усвоению живыми организмами напрямую. Для того, чтобы азот трансформировался в биологически доступную форму, необходимо наличие азотфиксирующих бактерий. В почвах или на корнях растений эти бактерии через нитрогеназу превращают азот в аммоний [1]. Затем аммоний окисляется до нитритов и нитратов нитрифицирующими бактериями [2]. Этот процесс называется нитрификацией. Напротив, денитрификацией называется восстановление нитратов до молекулярного азота под воздействием микроорганизмов [3]. Она замыкает цикл превращений азота. Реализация данного цикла не должна происходить с нарушениями биогенного или антропогенного характера. Вместе с тем, урбанизация населения ведет к все более существенному сдвигу естественного природного процесса круговорота азота в окружающей среде. Действительно, человечество, численность которого к 2037 году может составить 9 миллиардов [4] получает нутриенты с продуктами питания животного и растительного происхождения. Для выращивания сельскохозяйственных культур все интенсивнее используют минеральные удобрения, которые содержат азот и фосфор. Наиболее ценными считаются те из них, которые содержат N в виде катионов аммония, NH_4^+ , или P в виде анионов фосфорной кислоты $H_xPO_4^{(3-x)-}$.

В 2018 году мировой рыночный спрос на удобрения составил 194,4 млн. тонн и по прогнозам [5] будет в дальнейшем увеличиваться на 2 % в год. Аммиак для производства таких удобрений, традиционно синтезируют с использованием катализаторов, высоких давлений и температур из азота и водорода, применяя метод Габера-Боша (Haber-Bosch). Водород получают с использованием парового риформинга природного газа или путем электролиза. Азот извлекают из атмосферного воздуха криогенным методом [6]. По данным [7] методом Габера-Боша производится более 200 миллионов тонн аммиака в год. Суммарное потребление энергии при производстве тонны аммиака составляет около 9500 кВт ч t^{-1} и увеличивается до 12 000 кВт ч t^{-1} ,

если H_2 генерируют путем электролиза воды, а не с использованием паровой конверсии метана [7; 8]. По некоторым прогнозам [9; 10], в ближайшие годы энергозатраты для синтеза аммиака методом Габера-Боша могут составить 1-2 % от мирового потребления энергии. Кроме того, применение метода Габера-Боша генерирует 4-8 тонн CO_2 на тонну производимых азотных удобрений [11]. Такое многотоннажное извлечение азота из атмосферы оказывает все большее влияние на природный цикл азота (рисунок 1). На удобрения идет около 80 % производимого аммиака. Остальные 20 % аммиака и его производных используются во взрывчатых веществах, входят в состав фармацевтических препаратов и чистящих средств, применяются во многих других промышленных процессах [12].

Следует заметить, что только 16 % азота из удобрений усваивается животными и человеком в виде протеинов. Поэтому животноводство является еще одним мощным источником выбросов N и P в окружающую среду. Причем уже в 2018 году суммарное поголовье крупного рогатого скота, свиней, баранов и коз только в Турции, Испании, Франции и Германии составляло 62, 56 и 40 млн. голов [13], и оно быстро увеличивается. Кроме того, аммоний и фосфаты накапливаются в фильтрах полигонов твердых бытовых отходов благодаря естественному гниению (биохимическому разложению) органической фазы [14–16]. Содержание аммония в фильтрах полигонов твердых бытовых отходов составляет от 2 до 4 кг т^{-1} [17]. В результате фосфаты и аммоний в избытке поступают в окружающую среду из промышленных, коммунальных, животноводческих сточных вод, а также вымываются из почв сельскохозяйственного назначения. Все возрастающие вследствие урбанизации объемы промышленных, сельскохозяйственных и коммунальных отходов не успевают переработаться бактериями или усвоиться живыми организмами [18]. В результате идет накопление соединений азота и фосфора до превышения предельно допустимых концентраций. Вследствие таких сдвигов водные природные объекты подвергаются эвтрофикации и гипоксии [19]; развиваются различные

патологии у их обитателей. Например, излишки аммония вызывают болезни жабер, конвульсии, кому и смерть рыб [20]. Кроме того, аммиак является парниковым газом: эмиссия NH_3 из водных сред способствует усилению парникового эффекта [21]. Газообразные продукты разложения азотсодержащих веществ вступают в реакции окисления в озоновом слое Земли, что приводит к его разрушению [22]. Порядка 10-40 % азотных удобрений превращаются в N_2 и частично трансформируются в окислы азота, которые могут влиять на процесс всемирного потепления и загрязнения атмосферы [6]. Особенно опасным для окружающей среды представляется газ N_2O , влияние которого на глобальное потепление в 296 раз выше по сравнению с CO_2 [23].

Таким образом развивается парадоксальная ситуация. С одной стороны, человечеству требуется все больше аммония, фосфатов и других нутриентов. На их производство тратятся не возобновляемые ресурсы и/или огромное количество электроэнергии. С другой стороны, эти вещества в нарастающих количествах попадают в биосферу в составе сточных вод или газообразных выбросов и наносят ей непоправимый ущерб. Эффективным решением этих взаимосвязанных проблем может стать извлечение и концентрирование аммония, фосфатов и других питательных веществ из различных антропогенных и техногенных отходов и возвращение этих нутриентов в производственные процессы, в частности, для получения удобрений [24–26]. Разработка высокоэффективных систем круговорота питательных веществ позволит значительно снизить антропогенную и техногенную нагрузку на окружающую среду и минимизировать сдвиг азотного цикла биосферы.

1.2 Классификация аммоний-содержащих сточных вод

Азот-содержащие отходы могут содержать твердую и жидкую фазу, токсичные примеси, а аммоний может быть связан в нерастворимые или сложные соединения [27; 28]. Всесторонний обзор азот-содержащих отходов дан в обзоре Deng и соавторов [6]. Предложена классификация, которая

включает четыре группы отходов (рисунок 2) и устанавливает взаимосвязь между их составом и способом переработки.

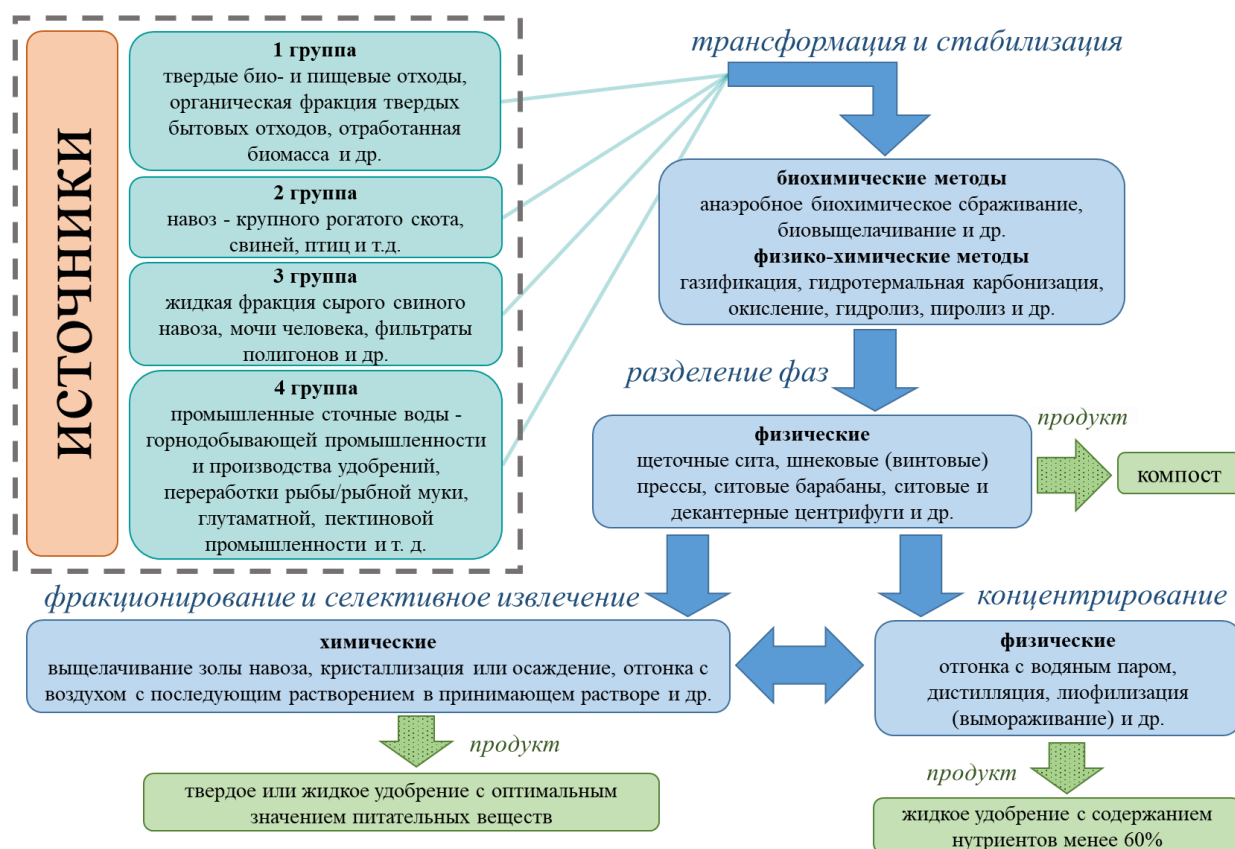


Рисунок 2 – Блок-схема традиционных процессов переработки аммоний-содержащих отходов с последующим их выделением и концентрированием

К первой группе можно отнести твердые био- и пищевые отходы, отработанную биомассу, например, водорослевой ил или отработанный активный ил очистных сооружений. Известно, что в таких отходах общее содержание аммонийного азота в растворенном и нерастворенном состоянии составляет примерно 1 г кг^{-1} , а содержание азота по Кьельдалю колеблется на уровне от 3 до 12 г кг^{-1} в основном благодаря его нахождению в белках [29]. Во вторую группу включены все виды навоза животных, обитающих на фермах. Общее содержание аммония составляет для крупного рогатого скота 1 г кг^{-1} навоза, для птиц 2 г кг^{-1} , для свиней 4 г кг^{-1} [30]. Также эта группа отходов характеризуется высоким содержанием аммония в органической форме и фосфатов. К третьей группе причисляются жидкая фракция

необработанного свиного навоза, человеческая моча и фильтраты свалок и отходов. Содержание азота по Кьельдалю в таких стоках колеблется от 3 до 7 г л⁻¹ отходов. В стоках, которые относятся к третьей группе, содержится высокая доля взвешенных веществ, которая составляет около 19 г л⁻¹. В четвертую группу входят сточные воды различных промышленных производств, например, горнодобывающих или связанных с добычей и производством удобрений, а также предприятий по переработке рыбы и рыбной муки, производству глутамата, пектина и др. Следует заметить, что отходы горнодобывающей промышленности и промышленности по производству удобрений практически не содержат органических примесей, а концентрация аммония в них составляет от 2 до 5 г л⁻¹ [6]. Переработка стоков, относящихся к данной группе, может состоять из меньшего количества этапов из-за их менее разнообразного состава по сравнению с перечисленными ранее.

1.3 Переработка сточных вод для дальнейшего извлечения аммонийного азота традиционными методами

Большое разнообразие качественного и количественного состава аммоний-содержащих твердых отходов и стоков делает сложной междисциплинарной проблемой их переработку и извлечение аммонийных солей.

Перед извлечением и концентрированием отдельных компонентов необходимо осуществить стабилизацию и трансформацию перерабатываемых растворов. Сложные органические и нерастворимые соединения на этом этапе переходят в более простые неорганические растворенные вещества. Для данной цели используются биохимические методы, а именно анаэробное сбраживание. Этот процесс осуществляется с участием анаэробных микроорганизмов, которые питаются органическими соединениями и разлагают их до простых веществ (метана, углекислого газа, сероводорода, аммония и др.) [31; 32].

Переработка навоза домашнего скота привлекательна тем, что можно извлечь биогаз и использовать его в качестве топлива, снизить количество патогенов и органических твердых веществ [33], получить твердые удобрения (рисунок 3).



Рисунок 3 – Схема применения продуктов анаэробного сбраживания навоза сельскохозяйственных животных

Биовыщелачивание основано на способности некоторых микроорганизмов осуществлять свою жизнедеятельность в условиях с низким значением рН, а именно переводить в растворенное состояние твердые остатки и тяжелые металлы [34]. В обзоре Deng и соавт. [6] приводится подробное описание биохимических методов и способов повышения их эффективности, в том числе анаэробное сбраживание с добавлением жиров, масел, остатков еды и других компонентов, отстаивание с разделением твердой и жидкой фракций, сдвиг рН в щелочную область или повышение температуры для выделения аммиака и др.

В настоящее время анаэробное сбраживание стало многотоннажным производством. Согласно статистическим данным [35] в 2020 году в резервуары для переработки навоза подавалось 117 тонн в сутки аммония в составе минеральных соединений и 76 тонн фосфорных соединений. К 2050

году прогнозируется рост этих показателей до 195 и 122 тонн в сутки, соответственно. Биохимические методы относительно недороги [36], но требуют длительного времени пребывания перерабатываемой массы в биореакторах (несколько недель) из-за медленной кинетики биохимического процесса. Кроме того, биореакторы занимают большие площади и вызывают выбросы парниковых газов. Содержание N_2O в этом газе может достигать 80 % [37], поэтому его необходимо улавливать.

Физико-химические процессы (газификация, гидротермальная карбонизация, окисление, гидролиз, пиролиз и др.) позволяют конвертировать биомассу в газы и золу [38]. Использование некоторых из этих методов (например, сжигание [39]) приводит к обогащению золы фосфором, а азот переходит в газовую фазу. Зола может содержать от 11 до 23 мас. % P_2O_5 и около 2 мас. % калия, что сопоставимо с их содержанием в фосфоритных породах [40]. Использование этих методов для перевода нутриентов в форму, удобную для дальнейшей переработки, требует значительно меньше времени. Например, окисление требует от нескольких секунд до нескольких минут и обеспечивает конверсию до 80-90 % органического азота в неорганический [36]. Однако к недостаткам этих методов относятся необходимость больших затрат электроэнергии и химических реагентов, а также более сложные (чем биореакторы) конструкции реакторов.

Следующим этапом после стабилизации идет разделение фаз на газовую, жидкую и твердую. Биогаз собирается, очищается и затем используется для производства энергии [41]. В процессах разделения используются щеточные сита, шнековые прессы, ситовые барабаны, ситовые и декантерные центрифуги [42]. Sancho и соавт. [43] предлагают использовать прямую фильтрацию для извлечения питательных веществ из различных потоков. Некоторые немеханические методы, такие как добавление флокулянтов, могут повысить эффективность разделения [44].

После выделения жидкой фазы необходимо сконцентрировать полезные вещества. Самый простой метод – это выпаривание (рисунок 4), которое,

например, позволяет извлечь 95 % воды из мочи [45] путем нагревания с применением теплообменников или солнечной энергии.



Рисунок 4 – Схема осуществления выпаривания воды из мочи

Лиофилизация (концентрирование замораживанием) позволяет отделить воду от жидкости путем кристаллизации льда при низкой температуре с последующим удалением льда из концентрата [46]. Понижение температуры приводит к обогащению раствора питательными веществами и деминерализации льда из-за разницы давления пара в соленой и чистой воде. Более подробно эти методы описаны в обзоре [47]. Известны работы, в которых метод лиофилизации позволяет извлекать из мочи или навоза от 50 до 99 % питательных веществ, однако на это требуются дополнительные энергозатраты [48–50].

Жидкая фракция с высокой концентрацией солей далее обрабатывается с целью селективного разделения и извлечения компонентов. На этом этапе применяются методы с добавлением химических реагентов для осаждения, например, струвита [51; 52]. Следует отметить, что струвитное осаждение позволяет извлечь 75 % и более фосфатов, но значительно менее эффективно

по отношению к аммонии, так как в создаваемой щелочной среде аммоний частично или полностью находится в форме летучего аммиака [53]. Термическая дистилляция более привлекательна для извлечения летучих компонентов из жидких сред [54]. Этот процесс может осуществляться непрерывно. Недостатками метода являются сложность и громоздкость конструкций ректификационных колонн, а также большие затраты энергии на обогрев [55].

Метод удаления и абсорбции аммиака включает нагревание жидкости с рН 8-12 до температуры 60-80 °С [56; 57]. При этом аммоний трансформируется в аммиак и улетучивается из него в поток воздуха (рисунок 5).

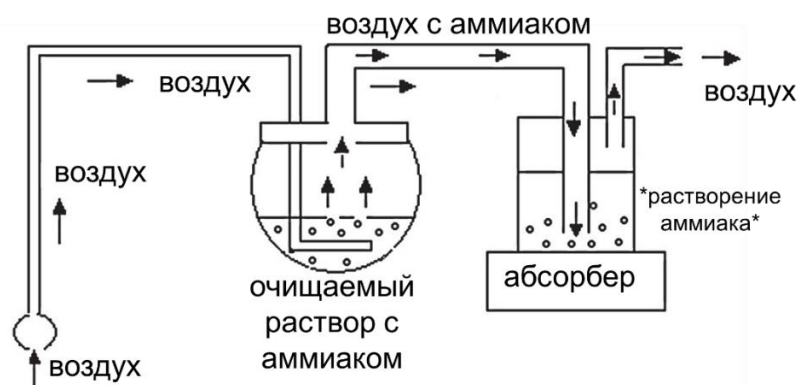


Рисунок 5 – Схематичное изображение процесса удаления и абсорбции аммиака под воздействием сдвига рН и нагрева

Поток газа, содержащего аммиак, барботируют через азотную, серную или фосфорную кислоты для получения жидких удобрений (сульфата/фосфата или нитрата аммония). Примеры полномасштабной коммерциализации этого процесса приведены в работе [58]. Производство таких биоудобрений экологически привлекательно, особенно если агрессивные кислоты заменить на более устойчивые, например, лимонную кислоту [59]. Vaneeckhaute и соавт. [57] отмечают, что процесс удаления и абсорбции аммиака требует меньших капитальных затрат, чем восстановление аммиака другими методами, однако

затраты на этот процесс во многом зависят от способа повышения рН перерабатываемой жидкости.

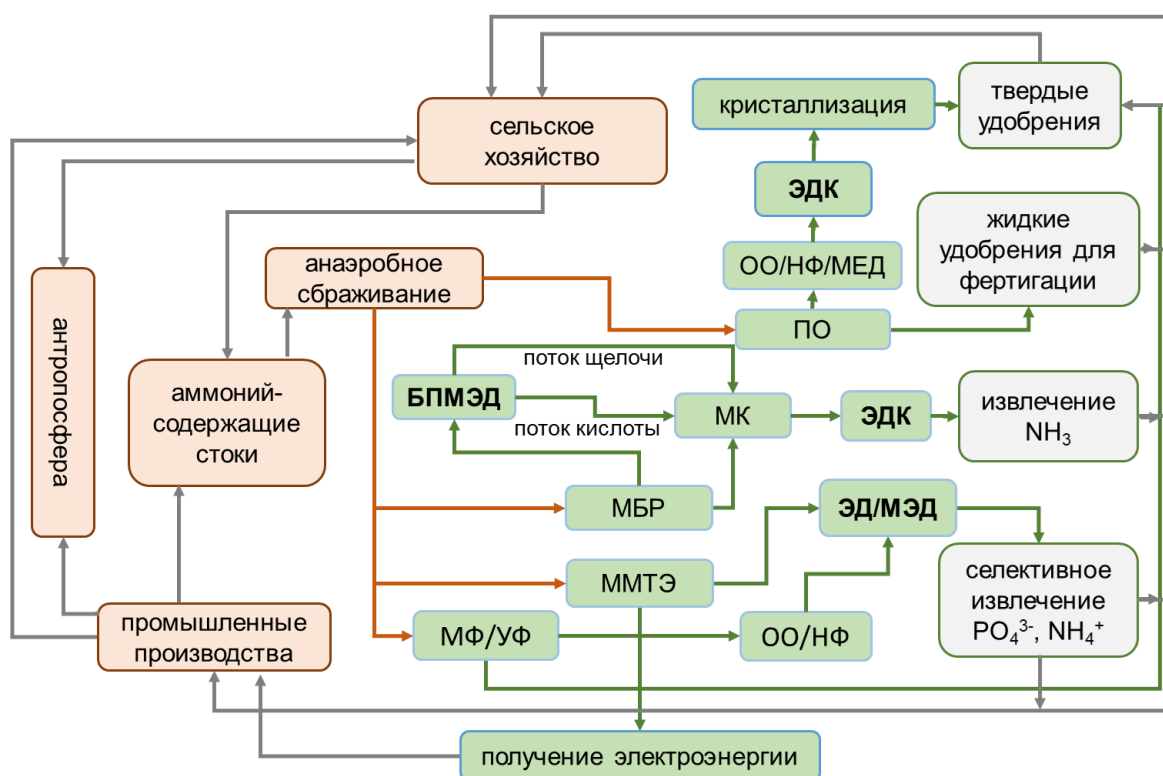
1.4 Мембранные методы извлечения и концентрирования аммонийного азота

1.4.1 Современные тенденции организации экономики замкнутых циклов

Современные тенденции организации экономики замкнутых циклов по азоту и другим нутриентам подробно описаны в обзорах [60–62]. В основном они направлены на замену традиционных процессов мембранными методами извлечения целевых компонентов [63], а также на разработку многостадийных гибридных процессов с использованием различных типов мембран [64]. До недавнего времени коммерческое применение мембранных технологий было фрагментированным и ограничивалось высокой стоимостью мембран [29]. Рост производства мембран в последние годы дает надежду на снижение их стоимости. Поэтому можно ожидать, что мембранные технологии станут экономически конкурентоспособными по сравнению с традиционными технологиями. На рисунке 6 приведена принципиальная схема замкнутого цикла по N и P, составленная путем анализа большого количества литературных источников, которые приведены далее по тексту. Она включает в себя традиционные биохимические методы как первую стадию переработки различных типов отходов. Для дальнейшего отделения нутриентов от менее ценных веществ, а также извлечения и концентрирования аммонийного азота и фосфатов или получения электроэнергии, предложены мембранные методы.

Стоит отметить, что разрабатываемые в настоящее время мембранные технологии извлечения нутриентов достаточно сложно классифицировать по стадиям, характерным для традиционных методов (первичная трансформация органических и неорганических веществ в приемлемые живыми организмами

формы; извлечение из многокомпонентных и многофазных смесей; концентрирование). Это обусловлено многофункциональностью мембранных модулей, каждый из которых, как правило, одновременно выполняет несколько функций [65; 66]. В таких модулях трансформация сложных веществ и разделение продуктов их распада [67; 68]; генерация биоэлектрической энергии и селективное извлечение отдельных компонентов [69]; нейтрализация жидких стоков [70; 71]; и концентрирование нутриентов часто реализуются параллельно.



МФ – микрофльтрация, УФ – ультрафльтрация, НФ – нанофльтрация, ОО – обратный осмос, ПО – прямой осмос, МЕД – мембранная емкостная деионизация, МК – мембранный контактор с газоразделительными мембранами, МБР – мембранный биореактор, ММТЭ – мембранный микробный топливный элемент, ЭД – обычный электродиализ, ЭДК – предельное электродиализное концентрирование, МЭД – метатезисный электродиализ, БПМЭД – электродиализ с биполярными мембранами
 Рисунок 6 – Блок-схема организации замкнутых циклов по аммонийному азоту и фосфатам с использованием мембранных методов

Следует рассмотреть некоторые из мембранных процессов, уделив особое внимание тем из них, в которых используются ионообменные мембраны.

1.4.2 Прямой осмос и баромембранные процессы

Прямой осмос (ПО), как правило, применяется для концентрирования нутриентов из сточных вод или растворов, прошедших сбраживание [72–74]. В обзорах [51; 75] собраны статьи, обсуждающие различные аспекты применения ПО для извлечения аммония и фосфатов. В частности, весьма перспективным представляется применение солей Mg^{2+} и Ca^{2+} [76] или морской воды [77] в контуре концентрированного («вытягивающего» воду) растворе. Попадая через полупроницаемую мембрану в питающий раствор (сточная вода, жидкая фаза после стадии сбраживания) эти катионы способствуют осаждению струвита [51; 75]. Метод не требует сложного оборудования и высоких энергозатрат, а ПО мембраны подвержены фаулингу в наименьшей степени по сравнению с применяемыми в других процессах.

Микрофльтрация (МФ), ультрафльтрация (УФ), нанофльтрация (НФ), обратный осмос (ОО). В литературе можно найти свидетельства успешного применения процессов ОО [78], УФ-ОО [79], МФ-НФ [80] или НФ-ОО [17] для извлечения нутриентов. Например, Samanta и соавторы [80] показали, что последовательное применение микро- и нанофльтрации позволяет получить из сырого свиного навоза воду, которая не содержит твердых частиц, и извлечь до 50-70 % ионов калия и аммония из МФ пермеата. Grossi и соавторы [79] добились 80 % извлечения соединений азота из стоков золотодобывающей промышленности, использовав УФ-ОО модуль и давление в 6 бар. Вместе с тем, при концентрациях NH_4Cl в питающем растворе более 5 г л^{-1} , давление в единичном ОО модуле должно быть увеличено до 30 бар [81]. Таким образом, чтобы сконцентрировать нутриенты до коммерчески значимых концентраций, необходимо использовать каскады из нескольких

НФ и/или ОО модулей [17]. А это увеличивает производственные затраты и сложность управления процессом.

1.4.3 Мембранные биореакторы и мембранные микробиологические топливные элементы

В последние годы наметилась тенденция совмещения в едином модуле биохимического процесса преобразования нутриентов в формы, удобные для их дальнейшей переработки, и применения ПО [82; 83], МФ и УФ полимерных и керамических мембран [84–86], а также ОО [87], НФ [88; 89], ионообменных (ИОМ) [90] или газоразделительных [91] мембран в мембранных биореакторах (МБР). Такое совмещение позволяет селективно и безреагентно выделять целевые компоненты даже в том случае, если их концентрации в жидких или газообразных фазах невелики. В случае применения мембранных микробных топливных элементов (ММТЭ) преобразование нутриентов из сложных органических веществ в простые неорганические формы совмещается с получением электроэнергии благодаря одновременному осуществлению окислительно-восстановительных реакций с участием микроорганизмов. Интерес к разработке этих методов чрезвычайно высок. Действительно, поиск в Scopus по ключевым словам «membrane bioreactor OR membrane fuel cell» дает 17991 публикаций (обращение от 04.03.2023). Причем, только в 2022 году опубликовано более 4900 статей. Наибольшее количество биохимических устройств, описанных в этих публикациях, содержит ИОМ (1800 шт.), МФ и УФ (8000 шт.), НФ (3100), ПО (2900 шт.), а также плоские и полволоконные газоразделительные мембраны (9000 шт.) (рисунок 7).

Пример микробного мембранного топливного элемента с катионообменной мембраной (КОМ) для селективного выделения катионов и полволоконными мембранами [65] или газопроницаемым катодом [66] для селективного отведения летучих компонентов представлен на рисунке 8.

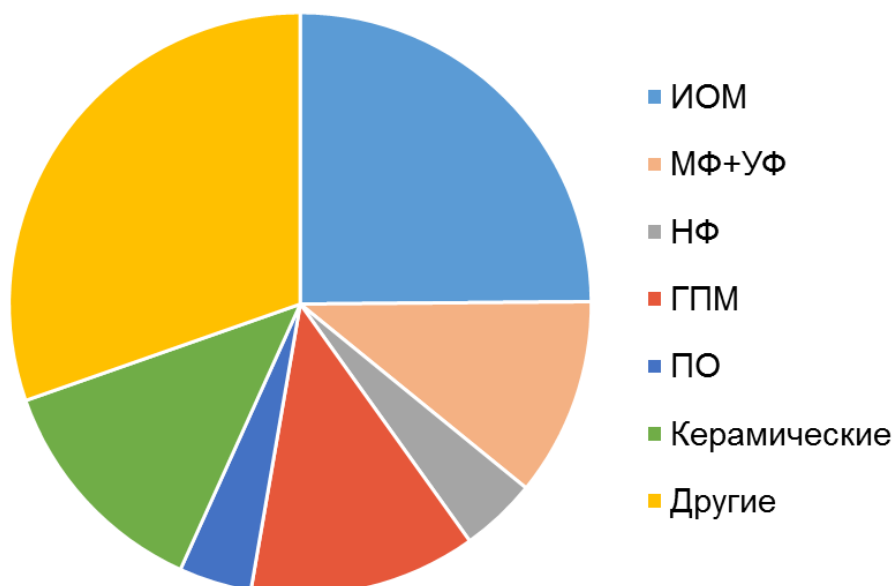


Рисунок 7 – Доля публикаций в Scopus (обращение от 03.03.2022), посвященных разработке мембранных биореакторов и мембранных микробных топливных элементов, которые содержат ионообменные (ИОМ), микро- (МФ) и ультрафильтрационные (УФ), нанофильтрационные (НФ), осмотическими (ПО), газопроницаемые (ГПМ) и другие мембраны

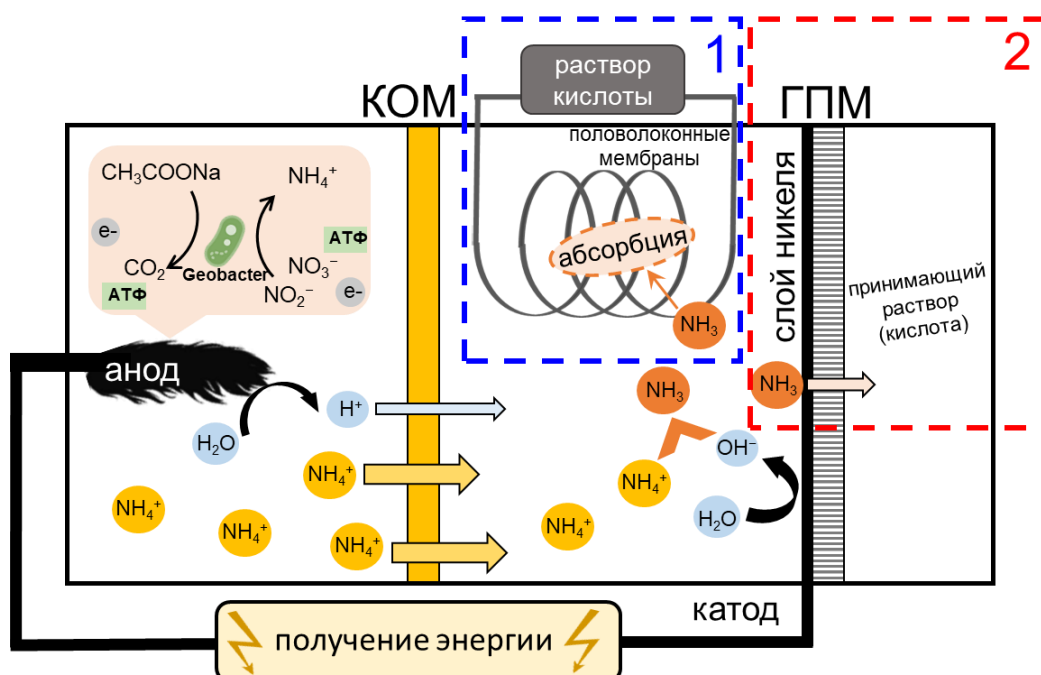


Рисунок 8 – Принципиальная схема мембранного микробного топливного элемента с параллельным селективным выделением и отводом летучего аммиака через газопроницаемые полуволокнистые мембраны (вариант 1) или плоский газопроницаемый катод (ГПМ) (вариант 2).

Адаптировано из [65; 66]

Процесс может осуществляться как с получением энергии от реакций разложения органических веществ микроорганизмами на аноде, так и дополнительно стимулироваться наложением внешнего электрического поля. Сорбция отведенного через газопроницаемые мембраны или газопроницаемый катод аммиака производится раствором кислоты (H_2SO_4). В результате получается раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который можно использовать в качестве удобрения или химического реактива при условии отсутствия других летучих компонентов, снижающих чистоту конечного продукта.

Следует отметить перспективность использования плоских или полуволоконных газоразделительных мембран в процессах выделения аммония из многокомпонентных растворов. Если обе поверхности таких мембран находятся в контакте с жидкостями (рисунок 8), такие устройства называют мембранными контакторами “жидкость-жидкость” (МКЖЖ). Применение таких устройств [55; 92] позволяет извлечь до 98-99 % аммиака из коммунальных сточных вод и жидкой фазы после сбраживания, если их рН сдвинуть в щелочную область. В этом случае аммоний в перерабатываемой жидкости превращается в летучий аммиак, который устремляется через газопроницаемую мембрану в раствор кислоты. Сопряженный транспорт и аммиака и паров воды лимитирует концентрацию аммония в принимающем растворе [93], которая как правило, не превышает 5-8 % вес, в то время как коммерчески привлекательной для использования, например, в качестве жидких удобрений является концентрация аммония 15-32 % вес [94]. Поэтому МКЖЖ целесообразно использовать в связке с процессом электродиализного (ЭД) концентрирования [92] (раздел 1.4.5).

1.4.4 Мембранная емкостная деионизация

Сущность мембранной емкостной деионизации (МЕД) состоит в адсорбции катионов на поверхности катода и анионов на поверхности анода в наложенном электрическом поле (стадия 1) и десорбции этих ионов после его

выключения (стадия 2). Этот метод характеризуется относительно низкими энергозатратами. Он позволяет извлечь ионные примеси из многокомпонентных растворов (стадия 1) и сконцентрировать их на стадии 2. Ионообменные мембраны селективно пропускают катионы к катоду и анионы к аноду (рисунок 9), увеличивая выходы по току [95; 96].

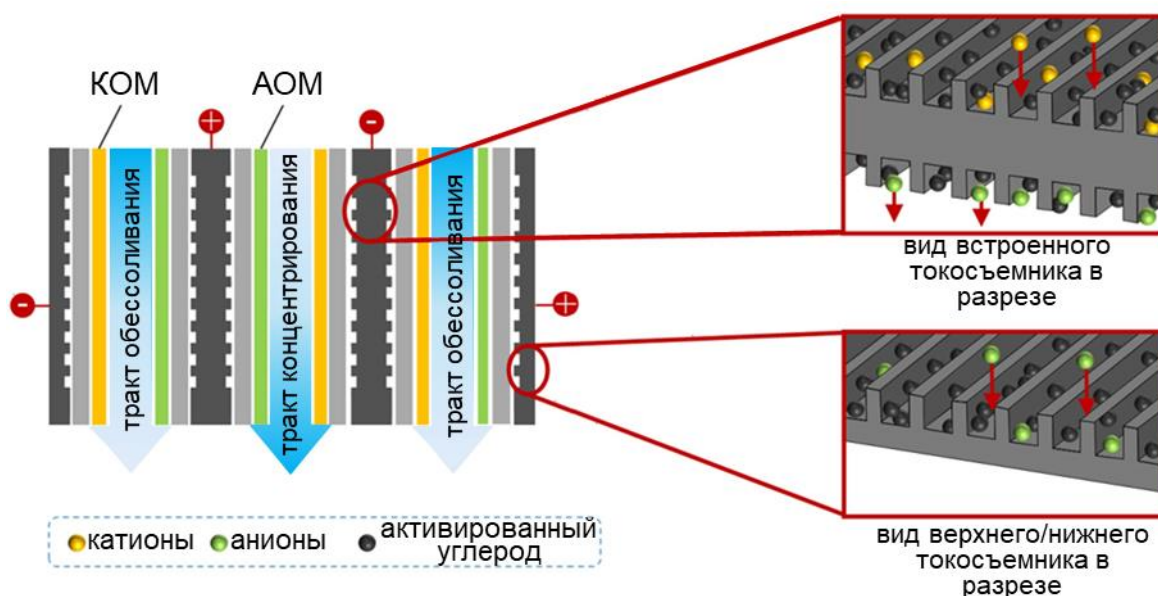


Рисунок 9 – Схематичное изображение модуля для емкостной деионизации с катионообменными (КОМ) и анионообменными (АОМ) мембранами [96]

В случае переработки реальных коммунальных сточных вод МЕД продемонстрировал достаточно высокую степень извлечения катионов, равную 39 % (NH_4^+), 47 % (Mg^{2+}) и 33 % (Ca^{2+}), и относительно низкое энергопотребление ($1,16 \text{ кВт м}^{-3}$) [95]. Следует заметить, что на катоде или аноде адсорбируются все катионы или анионы, находящиеся в перерабатываемом растворе. Их разделение является отдельной задачей, которая может быть решена с помощью НФ или электродиализа (ЭД).

1.4.5 Электродиализ

Электродиализные аппараты содержат пакет ионообменных мембран между катодом и анодом. Обзоры, посвященные применению этого метода для

извлечения и концентрирования нутриентов даны в [60; 62; 64; 68; 97; 98]. В Таблице 1 собраны примеры исследований последних лет с использованием этого метода.

Обычный (классический) электродиализ характеризуется мембранными пакетами с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами (КОМ и АОМ, соответственно) (рисунок 10а). Они образуют парную камеру, состоящую из камеры обессоливания (КО) и камеры концентрирования (КК). Этот метод апробирован для жидких сред, включая муниципальные сточные воды [99], обработанную щелочью золу остатка сточных вод [70], и др. Чтобы обеспечить высокий фактор концентрирования целевого компонента с использованием классических мембранных пакетов, применяют так называемый порционный (циркуляционный) режим. В этом случае контур камер концентрирования является замкнутым: раствор непрерывно циркулирует через камеры концентрирования и промежуточную емкость. Объем раствора в этом контуре является минимально возможным для обеспечения устойчивой работы электродиализного аппарата. Например, использование такого порционного режима в КО и КК позволило достичь практически полного извлечения нитратов из перерабатываемого раствора и сконцентрировать их в 19 раз при энергопотреблении $4,35 \text{ кВт кг}^{-1} \text{ NO}_3^-$ [99]. Интегрирование половолоконного мембранного контактора ММЖЖ для извлечения аммиака из раствора, прошедшего этап сбраживания, в принимающий раствор разбавленной кислоты с классическим электродиализом для концентрирования получаемой соли аммония позволяет достичь коммерчески привлекательной концентрации аммония, равной 15-32 % вес с энергопотреблением $0,21 \pm 0,08 \text{ кВт кг}^{-1}$ в пересчете на килограмм получаемой соли [92; 100; 101]. Известно, что компания Saltworks Technologies Inc.© коммерциализировала электродиализную технологию концентрирования аммония из промышленных сточных вод и жидких стоков полигонов твердых бытовых отходов с целью получения дешевых удобрений [102].

Таблица 1 – Примеры некоторых установок, предназначенных для извлечения нутриентов из различных стоков, в которых используется электродиализ и его разновидности

Метод	Подробности проведения эксперимента	Рабочий раствор	Достигнутые результаты	Недостатки	Цель	Ссыл.
ЭМР	ЭМР (электрохимическое мембранное разделение) объединенные в трехкамерную ячейку электродиализ и мембранное разделение: катод//КОМ//ГПМ/анод. Во всех случаях в катодной камере применялся 0,1 М раствор NaCl. $i = 10 \text{ мА см}^{-2}$, $U = 2,9 \text{ В}$, $t = 9 \text{ ч}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ имитат муниципальной сточной воды ($30 \text{ мг } (\text{NH}_4^+) \text{ л}^{-1}$), сточных вод кожевенных предприятий ($300 \text{ мг } (\text{NH}_4^+) \text{ л}^{-1}$), продукт анаэробного сбраживания (3000 мг N л^{-1})	Процесс проводится без добавления щелочи; обеспечивается поточное извлечение NH_3 . Степень извлечения аммония: 65 %; степень удаления (очистки) аммония: 73 %.	Обратная диффузия NH_4^+ , снижение потока аммония в 2,5 раза при увеличении минерализации исходного раствора с 300 до 3000 мг N л ⁻¹	Селективное извлечение аммония	[103]
ЭД	Катод//КОМ//АОМ/анод, аппарат содержал 1 парную камеру, состоящую из американских КОМ и АОМ. $U = 5 \text{ В}$, $t = 6 \text{ ч}$	Раствор после анаэробного сбраживания: $1417 \pm 29 \text{ мг л}^{-1}$ (общее содержание неорганического азота), $103 \pm 6 \text{ мг л}^{-1}$ (PO_4^{3-}), $393 \pm 27 \text{ мг л}^{-1}$ (Na^+), $236 \pm 21 \text{ мг л}^{-1}$ (K^+), $308 \pm 23 \text{ мг л}^{-1}$ (Ca^{2+}), $1175 \pm 48 \text{ мг л}^{-1}$ (Cl^-), $2707 \pm 186 \text{ мг л}^{-1}$ (взвешенных веществ), $1663 \pm 35 \text{ мг л}^{-1}$ (химическое потребление кислорода)	Степень очистки: $74 \pm 4 \%$ (аммония), $60 \pm 2 \%$ (P ^V). Энергозатраты: $17,7 \pm 0,6 \text{ кВт ч кг}^{-1}$ (аммония) или $291,3 \pm 13,3 \text{ кВт ч кг}^{-1}$ (фосфата)	Потеря почти 30 % Cl^- вследствие его окисления на аноде	Извлечение аммония и фосфатов; безреагентная корректировка pH за счет электродных реакций	[104]
ЭД	Обычный ЭД аппарат, состоящий из 4 парных камер, образованных чешскими КОМ и АОМ. Рабочая площадь (S) каждой мембраны равнялась 64 см^2 ;	Сточная вода после отстойника: $67,8 \text{ мг л}^{-1}$ (Cl^-), 100 мг л^{-1} (NO_3^-), ($113,3 \text{ мг л}^{-1}$ (SO_4^{2-}),	Высокая степень извлечения воды; коэффициент концентрирования NO_3^- : 4,6 (в одну стадию); 19,2 (в две стадии).	Загрязнение АОМ органическими соединениями по сравнению с КОМ	Извлечение и концентрирование аммония	[99]

	<p>$W = 60 \text{ л ч}^{-1}$; $U = 6,6 \text{ В}$. Объем раствора в трактах обессоливания и концентрирования составляли 2 и 0,5 л, соответственно; циркуляционный режим; $t = 120 \text{ ч}$</p>	<p>68,22 мг л⁻¹ (Na⁺), 33,55 мг л⁻¹ (K⁺), 52,4 мг л⁻¹ (Ca²⁺), 10,19 мг л⁻¹ (химическое потребление кислорода), 500 мг л⁻¹ (содержание растворенных солей), 340 мг л⁻¹ (суммарное солесодержание)</p>	<p>Энергозатраты: 1,44 кВт ч кг⁻¹ (NO₃⁻) (в одну стадию); 4,34 кВт ч кг⁻¹ (NO₃⁻) (в две стадии).</p>			
ЭД	<p>Традиционный ЭД аппарат, содержащий 10 парных камер с чешскими КОМ и АОМ и двумя дополнительными КОМ возле электродов. $S = 64 \text{ см}^2$. Плотность электрического поля меняется так, чтобы обеспечить ($i < i_{\text{lim}}$) при осуществлении обессоливания в циркуляционном режиме</p>	<p>Модельный раствор сточный вод: 6,6 мг л⁻¹ (NH₄HCO₃)</p>	<p>Степень удаления: 90 % (аммония); Достижимая концентрация NH₄⁺ 10 г л⁻¹. Энергозатраты: 5,4М Дж кг⁻¹(аммония); NH₃ использовался как топливо в твердооксидном топливном элементе с производством энергии 13 МДж кг⁻¹ (аммония)</p>	<p>Заметный перенос воды и диффузия аммония в камеры обессоливания и электродные камеры</p>	<p>Извлечение аммония и получение энергии</p>	[105]
МЭД	<p>Электродиализатор формировался 5 элементарными квадрами, состоящими из ^МКОМ, ^МАОМ, КОМ, АОМ немецкого производства. $S = 64 \text{ см}^2$; $U = 7,8 \text{ В}$, $W = 10,62 \text{ см с}^{-1}$, $t = 140 \text{ мин}$</p>	<p>Имитат сырого свиного навоза: 40 мг-Р л⁻¹ (NaH₂PO₄·H₂O), 500 мг-Н л⁻¹ (NH₄Cl), 100 мг-SO₄ л⁻¹ (Na₂SO₄), 400 мг-К л⁻¹ (KCl), 60 мг-Мг л⁻¹ (MgCl₂) и 100 мг-Са л⁻¹ (CaCl₂)</p>	<p>Энергопотребление 28,38 кВт ч кг⁻¹ PO₄-Р при степени извлечения 89,6 %; энергопотребление 0,783 кВт ч кг⁻¹ NH₄-N при степени извлечения 63,2 %. Извлеченные Mg²⁺ и Ca²⁺ в течение процесса могут быть использованы на следующем этапе осаждения фосфатов (с добавлением 2 моль л⁻¹ NaOH)</p>	<p>Выход по току 30,23 % (NH₄-N), 4,16 % (PO₄-P)</p>	<p>Селективное извлечение фосфатов и аммония</p>	[106]
БПМЭД	<p>Щелочной БПМЭД электродиализатор, в котором чередовались БПМ и КОМ. АОМ использовалась только возле катода для отделения электродной камеры. $S = 36,7 \text{ см}^2$; $U = 30 \text{ В}$, $W = 180 \text{ мл мин}^{-1}$, $t = 60 \text{ мин}$</p>	<p>Сточная вода после сбраживания: 1188,85 ± 31,5 мг л⁻¹ (NH₃-N); 120,66 ± 3,46 мг л⁻¹ (Ca²⁺); 81,66 ± 2,42 мг л⁻¹ (Mg²⁺);</p>	<p>Степень извлечения аммония: 60 %; эффективность удаления: 86,5 % (NH₄⁺); 95,1 % (K⁺); 84,0 % (Ca²⁺); 63,2 % (Mg²⁺); энергопотребление: 15,0 кВт ч кг⁻¹N; нет необходимости в подготовке питающего раствора, так как в</p>	<p>5,2 % аммония перешло в другие камеры электродиализатора, в том числе электродные; наблюдалось осаждение 82,6–91,8 %</p>	<p>Безреагентный сдвиг pH для селективного извлечения аммония</p>	[107]

		101,58 ± 4,24 мг л ⁻¹ (K ⁺); 275,21 ± 7,66 мг л ⁻¹ (Na ⁺); pH 7,63 ± 0,1	электродиализаторе отсутствуют АОМ, высокочувствительные к фаулингу (за исключением электродных камер).	Ca ²⁺ и 62,6–76,0 % Mg ²⁺ на КОМ		
БПМЭД	БПМЭД с тремя парными камерами, состоящими из немецких БПМ, АОМ и КОМ. S = 62 см ²	Модельный раствор сточной воды после сбраживания или конденсата: 6,6 г л ⁻¹ (NH ₄ HCO ₃)	Эффективность удаления аммония: от 85 до 91 %; энергопотребление: 19 МДж кг ⁻¹ (аммония). Замена АОМ на КОМ в электродиализаторе снижает потери NH ₄ ⁺	Утечка гидроксил-анионов, диффузия растворенного аммиака из щелочной камеры в тракт обессоливания через БПМ, что привело к снижению выходов по току с 69 до 54 % в циркуляционном режиме (27 % NH ₄ ⁺ оказывается в электродной камере, пройдя через КОМ)	Безреагентный сдвиг pH для селективного извлечения аммония	[108]
БПМЭД	БПМЭД из трех мембранных пакетов: БПМ//АОМ//КОМ//БПМ, или двух мембранных пакетов – кислотного БПМ//КОМ//БПМ или щелочного БПМ//АОМ//БПМ. S = 180 см ² , I = 3А, U _{max} < 60 В, t = 330 мин	Модельный раствор жидкой фракции навоза: 4,28 г (NH ₄ Cl), 9,90 г л ⁻¹ ((NH ₄) ₂ SO ₄), 2,64 г л ⁻¹ (NaH ₂ PO ₄), 5,39 г л ⁻¹ (CH ₃ COONH ₄), 1,33 мл л ⁻¹ (пропионовая кислота), 2,64 мл л ⁻¹ (масляная кислота), 2,04 мл л ⁻¹ (валериановая кислота)	Последовательное применение щелочного БПМЭД и кислотного БПМЭД привело к снижению потерь NH ₃ и возможности сконцентрировать его до 16 г л ⁻¹ в щелочной камере (степень извлечения почти 99 %), однако энергозатраты возросли до 2,73 МДж с 1,20 МДж (используя БПМЭД с тремя камерами в качестве элементарного звена)	Степень извлечения методом БПМЭД составила: 44,5 % (NH ₄ ⁺), 81,6 % (Cl ⁻) 96,0 % (PO ₄ ³⁻); утечка около 18 % NH ₃ из щелочной камеры; потребление 70 % энергии на преодоление сопротивления раствора и нежелательную утечку NH ₃	Безреагентный сдвиг pH для селективного извлечения аммония и фосфатов	[71]
БПМЭД + ЖЖМК	БПМЭД из трех элементарных камер с четырьмя повторяющимися звеньями, состоящими из японских КОМ, АОМ и БПМ. Площадь каждой мембраны (S) равнялась 189 см ² . В модуле для МКЖЖ использовалась китайская	Имитат сточной воды: NH ₄ Cl (5 г л ⁻¹), NaCl (2 г л ⁻¹), Na ₂ SO ₄ (2 г л ⁻¹)	Энергопотребление на процесс БПМЭД: 119,88 кДж моль ⁻¹ NH ₄ ⁺ -N; выход по току составил: 80,0 %. Степень извлечения составила более 99 %; энергозатраты: 111,26 кДж моль ⁻¹ (NH ₄ ⁺); остаточное содержание NH ₄ ⁺ в	Заметная диффузия NH ₃ как коиона через АОМ; обрастание мембран органическими и неорганическими компонентами при	Сдвиг pH в щелочную область БПМЭД для трансформации NH ₄ ⁺ в NH ₃ и извлечения	[109]

	<p>половолоконная мембрана. Средние скорости прокачивания раствора через щелочную и кислотную камеры были 2 и 1 см с⁻¹ соответственно. i = 20 мА см⁻²</p>		<p>перерабатываемом растворе достигло менее 10 мг л⁻¹, а концентрация продукта (NH₄)₂SO₄ составила 139,1 г л⁻¹</p>	<p>переработке реальных сточных вод</p>	<p>аммония из сточных вод</p>	
<p>БПМЭД + МЕД</p>	<p>БПМЭД с тремя элементарными звеньями, состоящими из трех камер, образованных японскими КОМ, АОМ и БПМ. S = 17,5 см²; t = 8 ч, U = 1,4 В</p>	<p>Имитат сточной воды: 2,5 ммоль PO₄³⁻ и 12,5 ммоль NH₄⁺. Имитат морской воды для кислотной камеры с содержанием морской соли 35 г л⁻¹</p>	<p>Удаление около 89 % фосфатов и 77 % аммония, очистка сточной воды на 81 %. Энергозатраты составили 3,22 кВт ч кг⁻¹ N. Одновременное получение струвита и концентрирование NH₄⁺</p>	<p>Внесение MgCl₂×6H₂O для осаждения струвита</p>	<p>Подщелачивание раствора БПМЭД для осаждения струвита в виде осадка и использование МЕД для отвода NH₄⁺</p>	<p>[110]</p>

Следует заметить, что питающие растворы являются многокомпонентными и, как правило, содержат несколько сортов анионов и катионов. Конкурентный перенос этих ионов через мембраны снижает эффективность извлечения и концентрирования целевых компонентов [99].

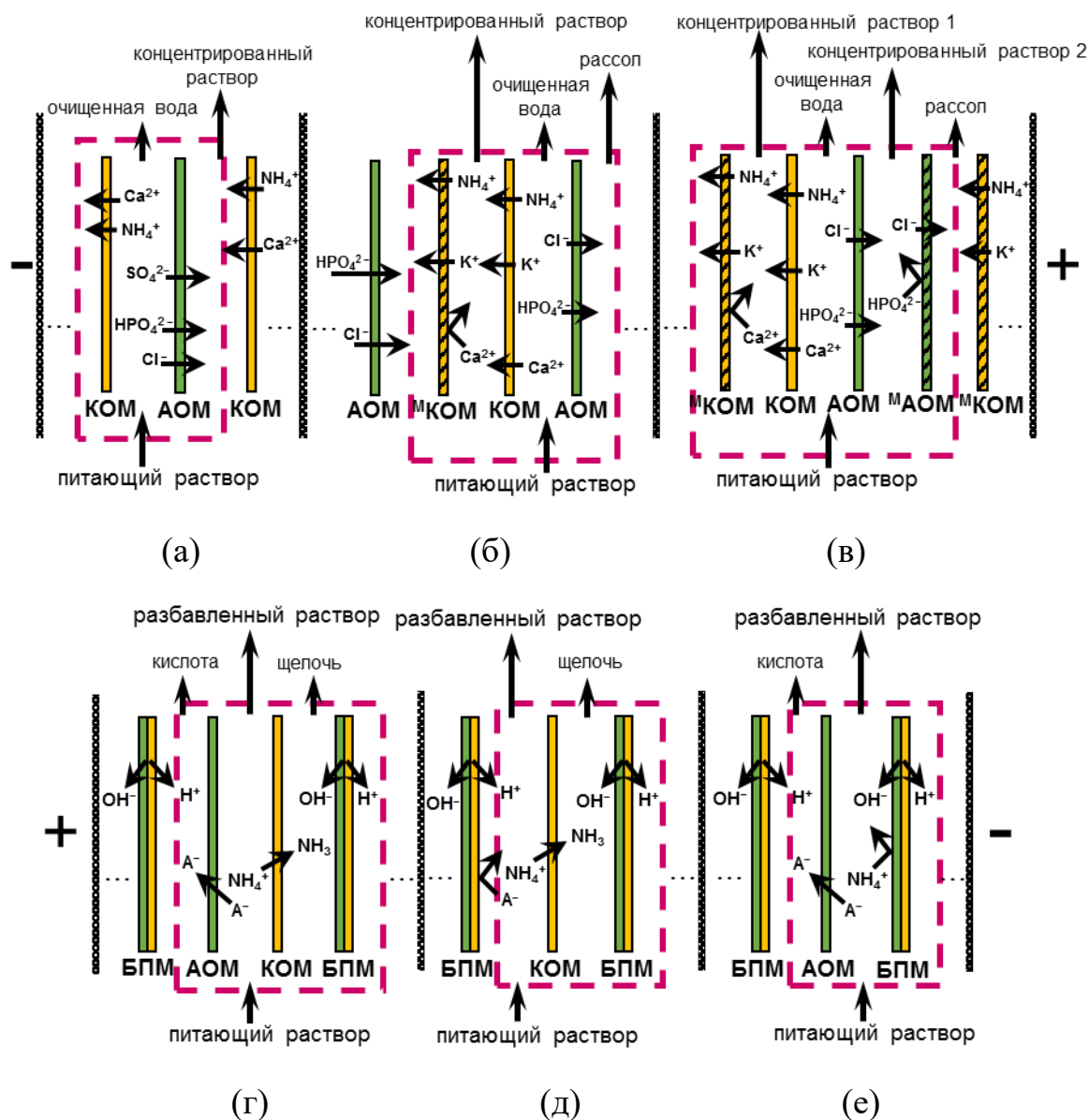


Рисунок 10 – Виды элементарных звеньев мембранных пакетов, используемых для различных типов электродиализа: обычный (а), селекродиализ (б), метатезисный (в), bipolarный (г-е).

Адаптировано из [71; 111]

Применение селекродиализа (СЭД) позволяет решить эту проблему [112–114] благодаря наличию в мембранном пакете электродиализатора селективных к моновалентным ионам катионообменных (^MKOM) или

анионообменных (^МАОМ) мембран (рисунок 10 б). Например, Wang и соавт. [115] добились 18-кратного увеличения концентрации NH_4^+ при его извлечении с помощью СЭД из жидкой составляющей свиного навоза. Однако, энергозатраты составили 202-258 МДж кг^{-1} (в пересчете на азот). Ward и соавт. [116] смогли сконцентрировать аммоний в 8,5 раз при энергозатратах 18 МДж кг^{-1} (в пересчете на азот), сравнимых с достигаемыми в традиционно применяемом процессе анаэробного сбраживания *Anaptoх* [117].

В том случае, когда мембранный пакет содержит и катионо-, и анионообменные мембраны, селективные к монозарядным ионам (рисунок 8в), процесс называют метатезисным электродиализом (МЭД). Ye и соавт. [106] продемонстрировали (рисунок 11), что использование МЭД позволяет фракционировать многокомпонентный раствор на потоки, обогащенные анионами многозарядных нутриентов (PO_4^{3-} и SO_4^{2-}) и двухзарядных катионов (Mg^{2+} и Ca^{2+}).

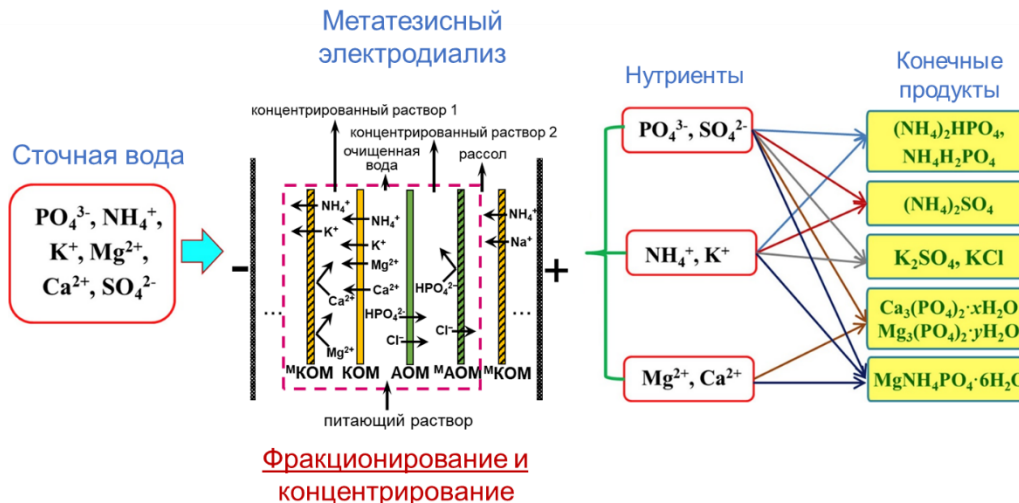


Рисунок 11 – Возможное попарное фракционирование и концентрирование нутриентов из многокомпонентных растворов с использованием СЭД, в котором ^МКОМ и ^МАОМ – селективные к моновалентным катионам и анионам мембраны, соответственно. Адаптировано из [106]

Однозарядные катионы (K^+ и NH_4^+) могут быть сконцентрированы в контуре рассола. Ye и соавт. установили, что анионы SO_4^{2-} и Cl^- переносятся через АОМ гораздо легче по сравнению с фосфатами. Перенос катионов через

КОМ усиливается в следующей последовательности: $\text{Na}^+ \approx \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+$. Безреагентное подкисление и подщелачивание растворов осуществляют в электродиализаторах, содержащих биполярные мембраны (БПМ). Генерация протонов и ионов гидроксила имеет место на границе катионо- и анионообменного слоя БПМ в наложенном электрическом поле. Обзор принципов функционирования и приложений БПМ дан в обзоре [118].

Чаще всего используют мембранные пакеты, элементарное звено которых состоит из трех (рисунок 10г) или двух (рисунок 10д, е) камер. Принимая во внимание реакцию $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которая осуществляется в щелочной среде, электродиализ с биполярными мембранами (БПМЭД) является весьма привлекательным для безреагентной и экологически целесообразной конверсии аммония в аммиак [6; 107–109; 119; 120]. Например, Гао и соавт. [110] предложили гибридную установку, являющуюся комбинацией БПМЭД и МЕД. Применение этой установки (рисунок 12) обеспечило удаление ~89 % фосфата и ~77 % аммония из многокомпонентного имитата сточной воды и уменьшение примерно в 5 раз объема жидкости, в которой оказались эти нутриенты. Энергозатраты на этот процесс составили 3,22 кВт кг⁻¹ (в расчете на 1 кг извлеченного аммония), то есть оказались значительно ниже, чем при использовании классического процесса нитрификации-денитрификации или процесса мембранной емкостной деионизации. Яан и соавт. [109] предложили комбинированную установку для непрерывной переработки сточных вод с высоким содержанием минеральных солей, в том числе, катионов аммония и сульфат-анионов (рисунок 13). Элементарное звено мембранного пакета БПМЭД содержало 3 камеры (рисунок 10г). Питающий раствор (сточная вода) циркулировал через камеры БПМ//КОМ, обогащаясь протонами (кислотная камера) и АОМ//БПМ, обогащаясь анионами гидроксила (щелочная камера). Через центральную камеру КОМ//АОМ (солевая камера) циркулировал раствор, который обогащался ионами солей, содержащихся в сточной воде.

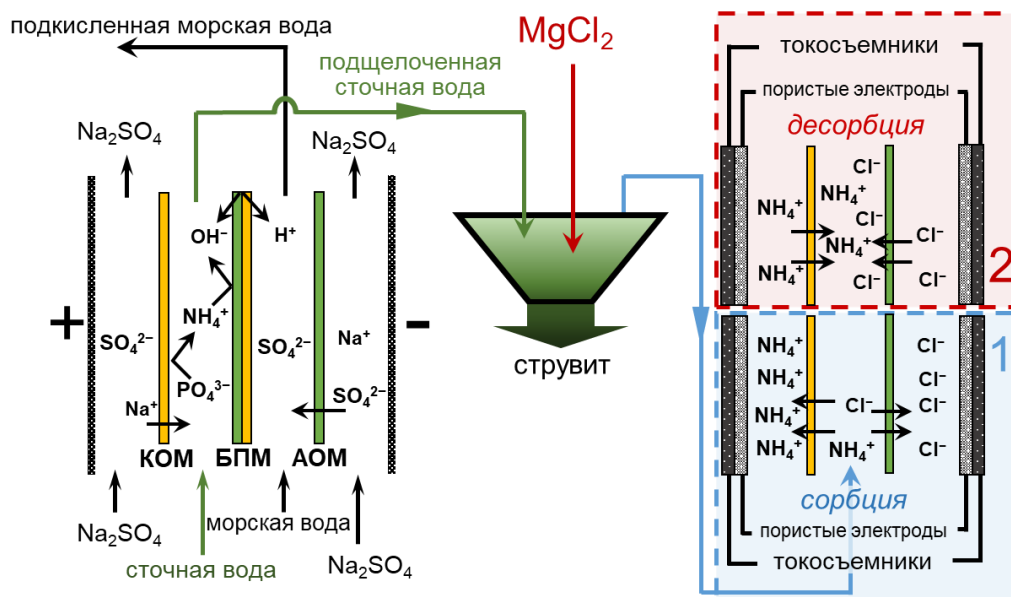


Рисунок 12 – Схема комбинированной установки для одновременного извлечения аммония и получения струвита $(\text{NH}_4\text{MgPO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, из многокомпонентных сточных вод с использованием БПМЭД и МЕД модулей. Цифры 1 и 2 обозначают этапы адсорбции и десорбции ионов в модуле МЕД. Схема базируется на идеях, представленных в [110]

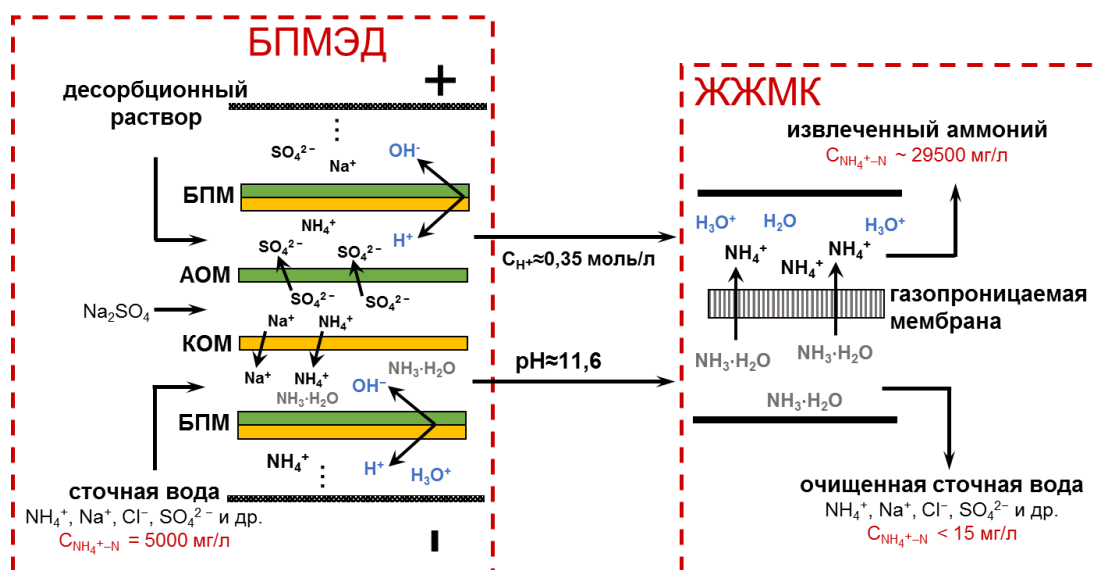


Рисунок 13 – Схема комбинированной установки для непрерывного извлечения и концентрирования N^{III} из многокомпонентной сточной воды с использованием электролиза с биполярными мембранами (БПМЭД) и мембранных контакторов жидкость-жидкость (МКЖЖ). Схема базируется на идеях, представленных в [109]

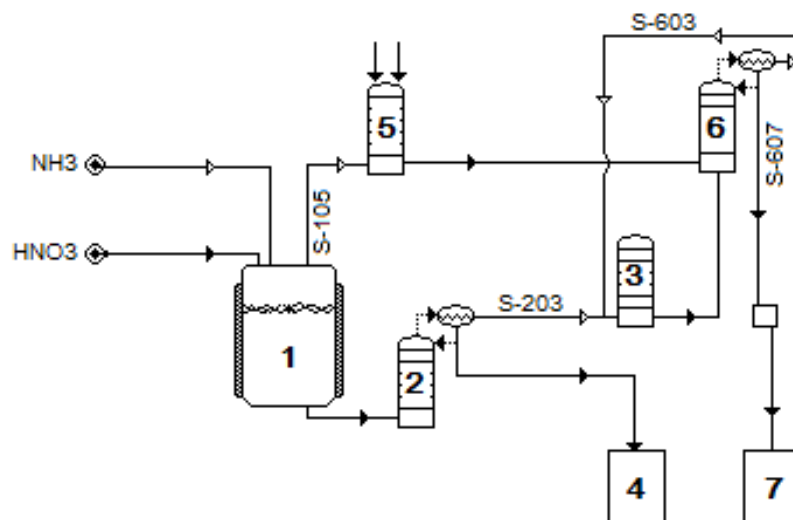
Потоки обогащенной анионами гидроксила или протонами сточной воды прокачивались противотоком вдоль внешней и внутренней поверхностей полволоконных газоразделительных мембран МКЖЖ, соответственно.

Подщелачивание сточной воды приводило к трансформации всех, содержащихся в ней катионов аммония в молекулы гидратированного аммиака, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Аммиак переносился через гидрофобную полуволоконную мембрану в принимающий подкисленный раствор и накапливался там в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который может быть использован как удобрение или для генерации электроэнергии. Таким образом удалось извлечь 99 % из сточной воды с энергопотреблением $111,3 \text{ кДж моль}^{-1}$ (в расчете на моль NH_4^+). Энергопотребление оказалось намного ниже достигаемого в случае использования только модуля МКЖЖ. Аналогичная система также была апробирована для извлечения аммония из мочи [121] или раствора, образующегося в результате разложения твердых бытовых отходов [122].

Следует заметить, что присутствие в перерабатываемых растворах органических веществ приводит к быстрой и необратимой деградации транспортных характеристик ионообменных мембран. Поэтому наиболее близкими к промышленному внедрению представляются процессы, когда ЭД применяют на финишной стадии переработки коммунальных или животноводческих сточных вод, то есть для концентрирования солей аммония в принимающих растворах [92; 100; 101]. Еще более благодатными для применения электродиализа [123; 124] представляются промышленные стоки, являющиеся разбавленными растворами солей аммония, например, конденсат сокового пара, образующийся при производстве аммиачной селитры путем нейтрализации аммиака и азотной кислоты.

1.4.6 Переработка конденсата сокового пара с использованием электродиализа

Нейтрализация аммиака азотной кислотой является классическим процессом получения аммонийной селитры [125]. Принципиальная технологическая схема этого процесса представлена на рисунке 14.



1 – реактор нейтрализации; 2 – сепаратор раствора аммиачной селитры; 3 – скруббер чистого сокового пара; 4 – сборник неконцентрированного раствора аммиачной селитры; 5 – скруббер сокового пара; 6 – сепаратор сокового конденсата; 7 – сборник сокового конденсата

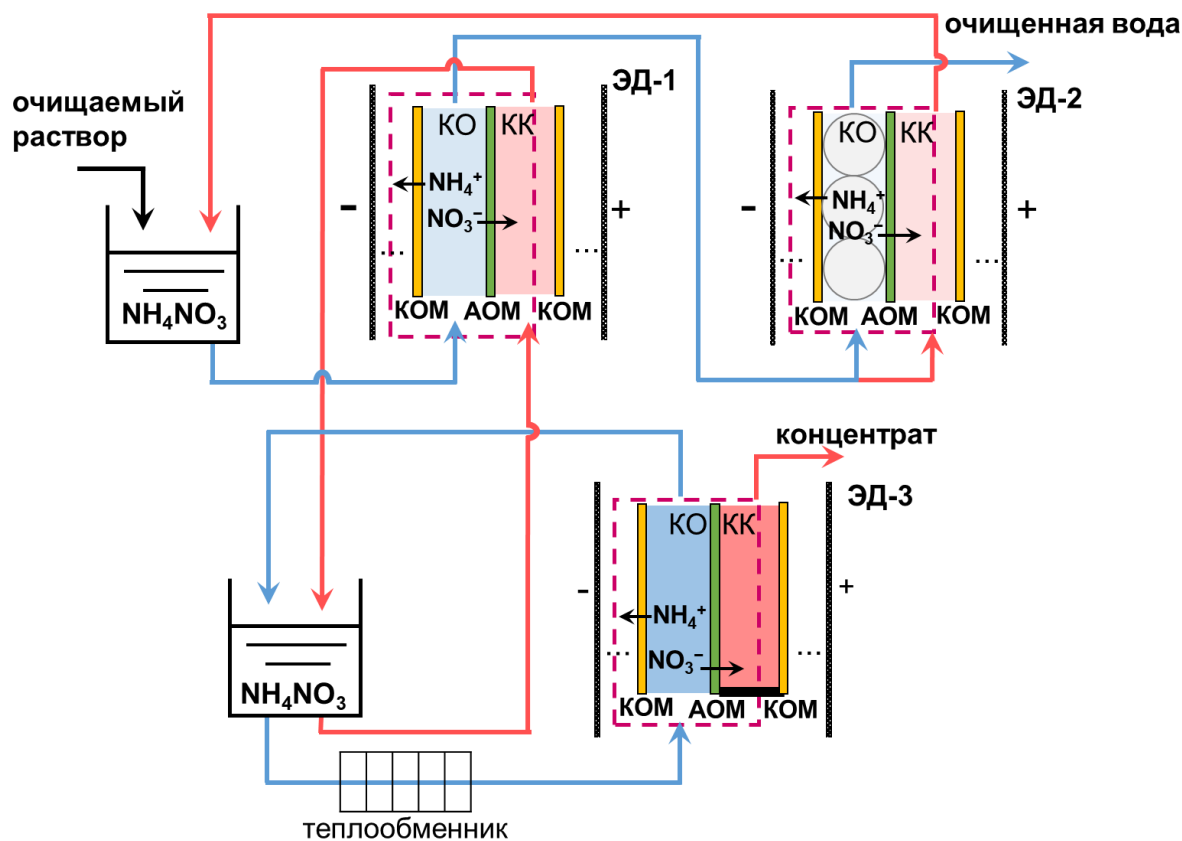
Рисунок 14 – Технологическая схема получения аммиачной селитры, адаптировано из [126]

Схема включает в себя нейтрализацию азотной кислоты с концентрацией более 45 % газообразным аммиаком: $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$. Источником аммиака может быть не только газ, полученный методом Габера-Боша, но и отходы аммиачного производства, в том числе тэнковые и продувочные газы. Эти газы отводят из хранилищ жидкого аммиака или получают при продувках реакторов для синтеза аммиака. Теплота, выделяющаяся в реакции нейтрализации, составляет $145 \text{ кДж моль}^{-1}$ и используется для упаривания раствора селитры до состояния расплава. Затем расплав NH_4NO_3 кристаллизуется, гранулируется в распылительных аппаратах и покрывается продуктами разложения сульфатного сырья азотной кислотой или другими добавками для предотвращения слеживания. Соковый пар, образующийся в процессе нейтрализации азотной кислоты аммиаком и в результате упаривания воды, конденсируют и собирают в отдельную емкость (рисунок 14). Получаемый водный раствор содержит до $4 \text{ г л}^{-1} \text{ NH}_4\text{NO}_3$. В зависимости от соотношения кислоты и аммиака при осуществлении нейтрализации рН конденсата сокового пара имеет значения 3-11 [127].

Данное производство является многотоннажным, потому что используется практически на всех заводах, производящих аммонийную селитру [126; 128; 129]. Например, в России в 2015 году тринадцатью работающими предприятиями было произведено более 8,8 млн тонн аммиачной селитры [130]. При этом в конденсате сокового пара около 43 тысяч м³ аммиачной селитры [131]. Только на предприятиях АО «НАК «АЗОТ» (г. Новомосковск Тульской области) и АО «Невинномысский Азот» (г. Невинномысск, Ставропольского края) производится 900 и 600 тыс. тонн в год аммиачной селитры, соответственно. Выбросы нитрата аммония (в том числе в виде конденсата сокового пара) составляют 1,83 и 5,04 тыс. тонн в год. Выбросы аммиака достигают 0,65 и 6,98 тыс. тонн в год [131].

В.Ф. Письменский [132] предложил установку из 2-х последовательно установленных ЭД модулей, которая в дальнейшем была усовершенствована С.С. Мельниковым и соавт. [123; 133]. Они разработали схему (рисунок 15), состоящую из модулей для предельного концентрирования NH_4NO_3 и получения чистой воды из конденсата сокового пара. Конденсат (питающий раствор) подавали из усреднительной емкости I в проточную камеру обессоливания (КО) обычного ЭД-1, мембранный пакет которого состоял из чередующихся КОМ и АОМ. Около 90 % частично обессоленного в ЭД-1 раствора поступало в проточные КО электродиализатора-деионизатора ЭД-2. Монослой смеси гранул катионо- и анионообменной смолы в камере обессоливания ЭД-2 обеспечивал практически полное удаление NH_4NO_3 из деионизованной воды. Около 10 % объема воды, обессоленной в ЭД-1, прокачивалось через камеру концентрирования ЭД-2, а затем возвращалось в емкость I. Раствор NH_4NO_3 из усреднительной емкости II тракта концентрирования ЭД-1 подавался в КО электродиализатора-концентратора ЭД-3, который имел закрытые с одной стороны (непроточные) камеры концентрирования. Под действием электрического поля катионы NH_4^+ и анионы NO_3^- переносились в КК. Вода в эти камеры попадала только благодаря осмосу или электроосмосу (в составе гидратных оболочек ионов

соли). Пилотная установка, которая работала на заводе АО «Невинномысский Азот», продемонстрировала следующие характеристики. Деминерализованный раствор содержал на порядок меньше соли и аммония, а концентрация NH_4NO_3 увеличилась в 150 раз в сконцентрированном растворе по сравнению с конденсатом сокового пара ($\sim 1\text{ г дм}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, 2 % $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) при энергозатратах менее $2,5\text{ к Вт ч кг}^{-1}$. Причем стоимость извлечения соли не превысила $0,07\text{ Евро кг}^{-1}$, потому что мембранные пакеты состояли из относительно недорогих гетерогенных коммерческих мембран: Ralex AMH (MEGA, Чешская Республика), МК-40 или МА-41 (ООО Щекиноазот, Тульская обл.) с профилированной поверхностью.



КОМ – катионообменная мембрана, *АОМ* – анионообменная мембрана,
ЭД-1 – электродиализатор, *ЭД-2* – электродиализатор-деионизатор,
ЭД-3 – электродиализатор-концентратор

Рисунок 15 – Схема электродиализной переработки конденсата сокового пара. Адаптировано из [123]

Перечисленные выше успехи в прикладной области объясняют экспоненциальное нарастание публикаций в Scopus по ключевым словам «ammonium AND electrodialysis». Общее количество таких публикаций составило более 1200 (обращение от 08.09.2023), причем ежегодное количество публикаций выросло в 8 (2019) – 10 (2022) раз по сравнению с 2005 годом. Следует, однако, заметить, что практически все исследователи, занимающиеся прикладными аспектами электродиализа нутриент-содержащих растворов, обращают внимание на несколько проблем, которые препятствуют более широкому промышленному применению этого метода.

1.5 Нерешенные проблемы электродиализа аммоний-содержащих растворов

На основе анализа научно-технической литературы можно выделить следующие проблемы, возникающие при ЭД переработке аммоний-содержащих растворов:

- более низкие выходы по току в пересчете на азот [92; 116];
- более низкие концентрации ионов аммония и фосфатов в сконцентрированных растворах [105; 116; 134; 135];
- более высокие энергозатраты [92; 105; 136];
- более интенсивная генерация ионов H^+ , OH^- в камерах обессоливания [134–136]

по сравнению с наблюдаемыми при ЭД переработке растворов хлорида натрия, нитрата калия и других электролитов, которые не участвуют в реакциях переноса протонов с водой.

Наиболее существенные отклонения от ожидаемых, исходя из практики переработки растворов типа $NaCl$, наблюдаются в случае использования электродиализа с биполярными мембранами [71; 119]. Например, Shi и соавт. [71], которые применили БПМЭД для извлечения аммония из жидкой фракции навоза животных, обнаружили высокую диффузию аммония из щелочной

камеры в прилегающую камеру через биполярную мембрану. Диффузия через БПМ загрязняла получаемую кислоту аммонием и в значительной мере снижала степень его извлечения. В случае применения трехкамерного элементарного звена БПМЭД (рисунок 10 г) степень извлечения NH_4^+ равнялась 44,5 % против 81,6 % (Cl^-) и 96,0 % (PO_4^{3-}). Причем, поток аммония через анионообменный слой БПМ намного превышал ожидаемый перенос катиона NH_4^+ как коиона.

Замена БПМЭД с трехкамерного элементарного звена (рисунок 10 г) на БПМЭД с двухкамерным элементарным звеном (рисунок 10 д), в которой отсутствовала АОМ, заметно повысил эффективность извлечения NH_4^+ , но не решил проблему полностью. Guo и соавт. обнаружили, что некоторое количество аммония переносится через анионообменную мембрану [107]. Однако причины аномально высокой диффузии аммония через БПМ или АОМ в этих исследованиях не обсуждались.

Заметим, что переработка относительно разбавленных растворов с использованием МЭД позволяет установить, что степень извлечения катионов из многокомпонентного раствора увеличивается в ряду: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+$ [106], то есть растет симбатно с уменьшением стоксовского радиуса противоионов [137]. Эта закономерность не противоречит сложившимся фундаментальным представлениям о природе транспорта противоионов в ионообменных мембранах. Вместе с тем, В.А. Шапошник, О.А. Козадерова и соавторы обращают внимание на усиление генерации H^+ , OH^- ионов в камере обессоливания при переработке аммоний-содержащих растворов в классических электродиализаторах по сравнению с наблюдаемой в растворах сильных электролитов [138–140].

По аналогии с сильными электролитами многие исследователи [92; 134–136] объясняют относительно низкие выходы по току и высокие энергозатраты, а также проблемы с достижением высоких концентраций катионов аммония в камерах концентрирования классических ЭД недостаточно высокой селективностью катионообменных мембран по

отношению к противоиону NH_4^+ . В цикле работ О.А. Козадеровой и соавторов показано [139; 141–143], что, действительно, транспортные свойства КОМ, а также участие NH_4^+ в реакциях переноса протона влияют на эффективность электродиализного извлечения аммония. Кроме того, ими высказано предположение, что ионы аммония могут влиять на каталитическую активность фиксированных групп анионообменных мембран по отношению к реакции диссоциации воды. Однако детальные исследования этого явления пока не проводились.

Заключение к главе 1

Таким образом, применение различных типов электродиализа в составе замкнутых технологических циклов является весьма перспективным для извлечения аммония из различных антропогенных и техногенных стоков. Эти малореагентные, экологические целесообразные и поддающиеся автоматизации процессы обеспечивают высокую чистоту и концентрацию получаемых продуктов, делая их пригодными для повторного использования в промышленности и сельскохозяйственном производстве. Особенно привлекательным является применение электродиализа для концентрирования разбавленных растворов аммонийных солей, получаемых после извлечения аммония из многокомпонентных растворов с помощью мембранных газоразделительных контакторов типа «жидкость-жидкость», а также для концентрирования конденсата сокового пара, образующегося в многотоннажном производстве аммиачной селитры. Однако совершенствование этих процессов и технологий сдерживается из-за недостаточно глубокого понимания закономерностей транспорта аммония и его производных в мембранных пакетах электродиализаторов.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Ионообменные мембраны

В данной работе исследованы ионообменные мембраны российского производства (МК-40, МА-40 и МА-41), производимые ООО «Щекиноазот». Они являются гетерогенными и производятся из измельченных ионообменных смол, смешанных с полиэтиленом (ПЭ). Такая смесь впрессовывается в армирующую сетку. Эти мембраны отличаются высоким содержанием макропор. В основном они локализуются [144; 145] в местах контакта ПЭ и гранул ионообменной смолы и армирующей сетки с этим композитным ионообменным материалом. Высокое содержание макропор является причиной высоких значений f_2 , то есть объемной доли электронейтрального раствора. В таблице 2 приведены некоторые характеристики этих и других исследуемых мембран. Мембраны МК-40 и МА-41 относятся к сильнокислотным и сильноосновным ионообменным материалам, соответственно, а их матрица является продуктом полимеризации стирола и дивинилбензола (ДВБ). В случае мембраны МА-40 используется смола ЭДЭ-10П, матрица которой получена методом поликонденсации полиэтиленаминов (ПЭА) с эпихлоргидрином (ЭПХ). Эта мембрана содержит первичные, вторичные и третичные аминогруппы и небольшое количество четвертичных аммониевых оснований [146; 147].

Помимо российских мембран, были исследованы свойства и поведение мембран (СМХ, АМХ), изготовленных пастовым методом [148] и произведенных корпорацией Astom, Япония. Матрица мембраны СМХ содержит 45–65 % сульфированного случайно сшитого сополимера стирола и дивинилбензола и 45–55 % поливинилхлорида (ПВХ) [149]. Пасту наносят на армирующую сетчатую поливинилхлоридную ткань, осуществляют

сополимеризацию, а затем сульфатируют. Мембрана АМХ состоит из того же материала, который содержит четвертичные аммониевые основания в качестве фиксированных групп [150]. Армирующая ткань также сделана из ПВХ. Такой прием приводит к лучшей адгезии полимера к армирующей сетке и не блокирует электропроводящие участки поверхности. Из-за наличия пудры ПВХ с размерами гранул менее 100 нм в ионообменном материале СМХ и АМХ относят к условно гомогенным мембранам.

О гомогенной мембране СЖМА-4 (Chemjoy Ltd, Китай) известно немного, так как она является экспериментальным образцом китайской фирмы по производству органических полимеров, в том числе ионообменных мембран. Образец СЖМА-4 содержит четвертичные аммониевые основания в качестве фиксированных ионогенных групп и его можно считать гомогенным, так как он содержит поливинилиденфторидную (ПВДФ) матрицу и не содержит включений инертного наполнителя или армирующую сетку [151]. Что касается других характеристик, приведенных в таблице 2, они были определены экспериментально в процессе выполнения исследования.

Таблица 2 – Некоторые характеристики исследованных ионообменных мембран

Марка	Материал матрицы/ инертного наполнителя	Фиксированные группы	⁴ Толщина в 0,02 М растворе NaCl, мкм	Обменная емкость, ммоль $\Gamma_{\text{наб}}^{-1}$	Обменная емкость гелевой фазы, ммоль $\text{см}^{-3}_{\text{наб}}$	f_2 (в растворах NaCl)
¹ СМХ	ПС+ДВБ/ПВХ	-SO ₃ H	175 ± 5	⁴ 1,61 ± 0,05	⁴ 2,04 ± 0,08	0,09 ± 0,01
¹ АМХ		-N ⁺ (CH ₃) ₃	125 ± 5	⁴ 1,23 ± 0,05	⁴ 1,65 ± 0,05	0,09 ± 0,01
² СЖМА-4	ПВДФ	-N ⁺ (CH ₃) ₃	85 ± 5	⁴ 1,01 ± 0,05	⁴ 1,43 ± 0,05	0,03 ± 0,01
³ МК-40	ПС+ДВБ/ПЭ	-SO ₃ H	545 ± 20	⁴ 1,43 ± 0,08	⁴ 1,95 ± 0,08	0,22 ± 0,01
³ МА-41		-N ⁺ (CH ₃) ₃	500 ± 50	⁴ 1,22 ± 0,06	⁴ 1,62 ± 0,06	0,20 ± 0,01
³ МА-40	ПЭПА+ЭПХ/ПЭ	-N ⁺ (CH ₃) ₃ =NH, -NH ₂	530 ± 20	⁵ 2,71 ± 0,1	⁵ 4,08 ± 0,1	0,21 ± 0,01

¹Astom, Япония, ²Chemjoy Китай; ³ООО Щекиноазот, Россия

Измерены ⁴методом замещения противоионов соли, ⁵кислотно-основным методом

2.1.2 Растворы

Эксперименты осуществляли в растворах KCl, KNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, KH₂PO₄ и NH₄H₂PO₄ с учетом участия катионов аммония в реакциях переноса протона и, соответственно, влияния pH на соотношение NH₄⁺ и NH₃·H₂O (рисунок 16). Выбор электролитов KCl, KNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃ обусловлен близкими подвижностями (u^0) их катионов и анионов в растворах при бесконечном разбавлении. Они равны 7,6 (K⁺), 7,6(NH₄⁺), 7,9 (Cl⁻), 7,4 (NO₃⁻)·10⁸ м²В⁻¹ с⁻¹[137].

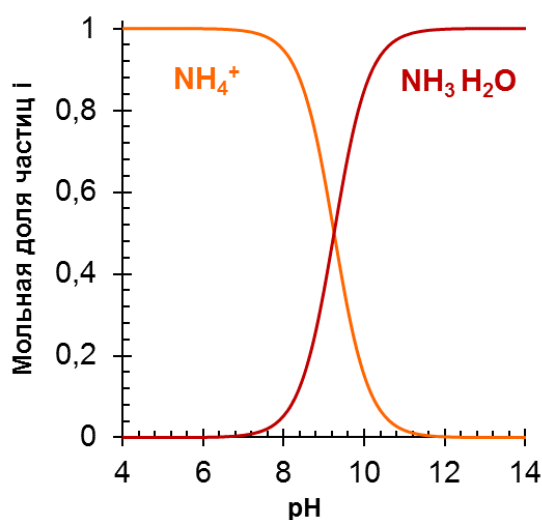
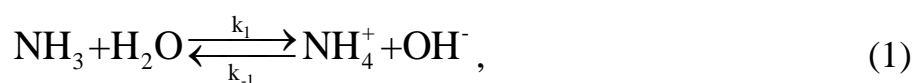


Рисунок 16 – Распределение мольных долей NH₄⁺ и NH₃·H₂O в водном растворе в зависимости от pH. Расчет выполнен с учетом равновесных констант реакций (1)-(3)



где

k_1 , k_2 , k_d и k_{-1} , k_{-2} , k_r – кинетические константы скорости прямых и обратных

реакций протонирования и депротонирования, а также константы диссоциации воды и рекомбинации ионов H^+ и OH^- , соответственно

Концентрации ионов пересчитывались из значений рН, электропроводности и температуры растворов с использованием известных уравнений (2, 4-7):

$$pH = -\lg c_{H^+}, \quad (4)$$

$$c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H^+}}, \quad (5)$$

$$\sum z_i c_i = 0, \quad (6)$$

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum D_i c_i, \quad (7)$$

где

K_w – приведенная константа диссоциации воды ($\text{моль}^2 \text{ л}^{-2}$),

z_i – величина заряда компонента i ,

D_i – коэффициент диффузии компонента i ($\text{м}^2 \text{ с}^{-1}$),

c_i – молярная концентрация компонента i (моль л^{-1}),

κ – измеренная удельная электропроводность раствора (См см^{-1}).

Пересчет концентраций из данных по рН и электропроводности растворов фосфатов рассчитывались аналогичным образом [152].

2.2 Методы исследования

2.2.1 Сканирующая электронная и оптическая микроскопия

Визуализацию поверхности и поперечного сечения набухших образцов исследуемых коммерческих мембран осуществляли с использованием лабораторного микроскопа исследовательского класса SOPTOP (модель

CX40M, NINGBO SUNNY INSTRUMENT CO. LTD, Китай) снабженного цифровой окулярной USB камерой TOUPCAM U3CMOS 18000KPA при разном увеличении в режиме отраженного света.

2.2.2 Обменная емкость ионообменных мембран

Полная и равновесная статическая обменная емкость мембран была определена по известным методикам кислотно-основного титрования или метода замещения противоиона, соответственно [153]. Величина обменной емкости рассчитывалась по уравнению (8):

$$Q = \frac{c_T V_T V_{\text{сум}}}{m_{\text{мб}} V_{\text{ал}}}, \quad (8)$$

где

c_T – концентрация титранта (моль л⁻¹),

V_T – объем титранта, пошедшего на титрование аликвоты (мл),

$V_{\text{сум}}$ – объем раствора, с которым уравнивался образец мембраны (мл),

$m_{\text{мб}}$ – масса сухой или влажной мембраны (г),

$V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, отобранной на титрование (мл).

2.2.3 Удельная электропроводность ионообменных мембран

Концентрационные зависимости удельной электропроводности ионообменных мембран определяли дифференциально-разностным методом [154; 155] при температуре $25,0 \pm 0,1$ °С. Каждый измеряемый образец мембраны был предварительно уравновешен с исследуемым раствором. Все измерения электрического сопротивления мембран были получены с помощью ячейки-пинцета (рисунок 17) как разность измеренного сопротивления мембраны в растворе и раствора.

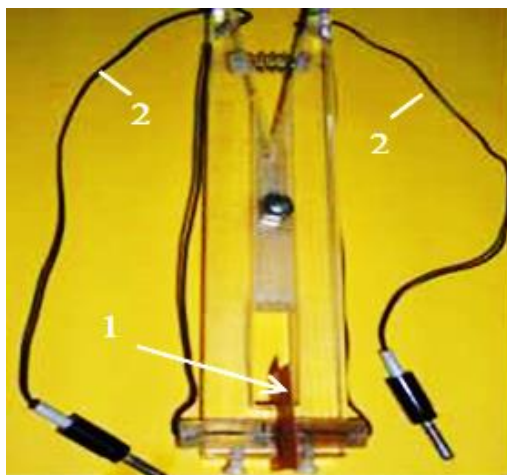


Рисунок 17 – Фотография ячейки-пинцета, где 1 – исследуемая мембрана, 2 – изолированные проводники

Удельная электропроводность мембраны (κ^*) из измеренного удельного сопротивления (R) пересчитывалась по уравнению 9:

$$\kappa^* = \frac{d_m}{R_{m+s} - R_s}, \quad (9)$$

где

R_{m+s} – сопротивление раствора и мембраны (Ом),

R_s – сопротивление раствора (Ом),

d_m – толщина мембраны (см).

Далее строилась концентрационная зависимость электропроводности в логарифмических координатах (рисунок 18) и с использованием микрогетерогенной модели рассчитывались структурные параметры мембран. В рамках микрогетерогенной модели [154] в мембране можно выделить две фазы – гелевую (f_1), которая отвечает за селективность и включает в себя двойные электрические слои и гидрофобную часть мембраны, а также межгелевую (f_2), которая представляет собой электронейтральный раствор в центральных частях мезо- и макропор. В соответствии с модельными представлениями, по упрощенному уравнению 10 можно рассчитать вышеупомянутые параметры, а также удельную электропроводность каждой фазы.

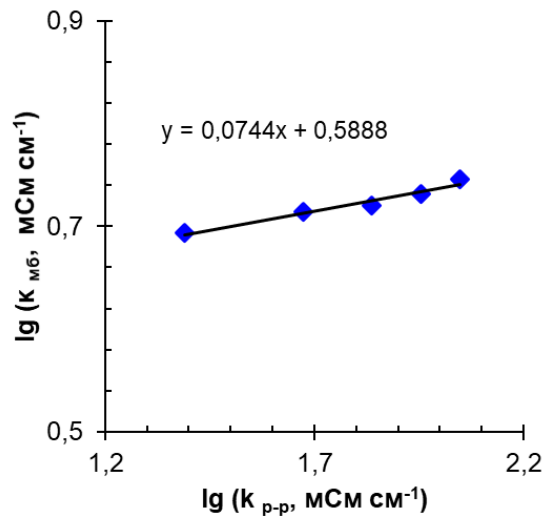


Рисунок 18 – Концентрационная зависимость электропроводности ионообменной мембраны в логарифмических координатах

$$\kappa^* = \bar{\kappa}^{f_1} \kappa^{f_2}, \quad (10)$$

где

κ^* – удельная электропроводность ионообменной мембраны (См см⁻¹),

$\bar{\kappa}$ – удельная электропроводность гелевой фазы мембраны (См см⁻¹),

κ – удельная электропроводность электронейтрального раствора (См см⁻¹),

f_1 – объемная доля гелевой фазы мембраны,

f_2 – объемная доля межгелевого электронейтрального раствора.

По линейному уравнению регрессии зависимости на рисунке 18 можно определить объемную долю межгелевого пространства мембраны f_2 , что является коэффициентом b уравнения 11, представленного в общем виде ($y=a+bx$):

$$\lg \kappa^* = f_1 \lg \bar{\kappa} + f_2 \lg \kappa. \quad (11)$$

В свою очередь по уравнению 12 можно рассчитать и f_1 :

$$f_1 + f_2 = 1. \quad (12)$$

Определив значение электропроводности в изоэлектрической точке (когда электропроводность раствора и мембраны совпадают), можно рассчитать электропроводность гелевой фазы (по уравнению 11), ее обменную емкость (по уравнению 13), а также коэффициент диффузии противоиона в гелевой фазе (по уравнению 14).

$$\bar{Q} = \frac{Q}{f_1}, \quad (13)$$

где

\bar{Q} – ионообменная емкость гелевой фазы (ммоль Γ^{-1}),

Q – ионообменная емкость мембраны (ммоль Γ^{-1}).

$$\bar{D} = \frac{RT\bar{\kappa}}{z_i \bar{Q} F^2}, \quad (14)$$

где

R – универсальная газовая постоянная (Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$),

T – температура (К),

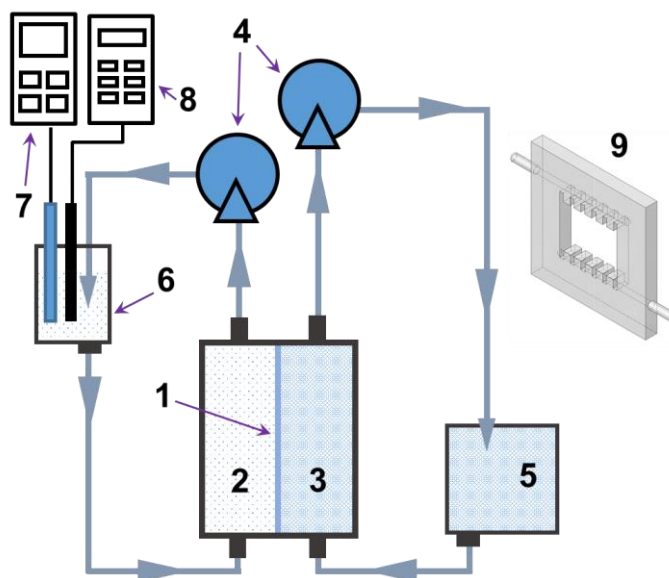
F – константа Фарадея (Кл моль $^{-1}$),

z_i – величина знака заряда иона сорта i .

2.2.4 Измерение диффузионной проницаемости мембран

Для получения данных о диффузионной проницаемости мембран была использована двухкамерная проточная ячейка (рисунок 19) [156]. Плексигласовые рамки ячейки с рабочей площадью 7,29 см 2 были оснащены специальными гребенками, которые обеспечивали ламинарный поток растворов. Герметичность системы обеспечивалась резиновыми прокладками и пленками из парафиновых восков и полиолефинов. Скорость прокачивания растворов регулировалась мощностью насоса и составляла 0,56 см с $^{-1}$. В

промежуточной емкости 6 с интервалом в 10 секунд регистрировались значения pH и электропроводности раствора в течение 3 часов.



1 – исследуемая мембрана, 2 – контур с разбавленным раствором/дистиллятом, 3 – контур с концентрированным раствором, 4 – перистальтические насосы, 5 – промежуточная емкость с концентрированным раствором, 6 – промежуточная емкость с разбавленным раствором/дистиллятом, 7 – pH-метр, 8 – кондуктометр, 9 – схематичное изображения рамки ячейки с гребенками для ламинарного течения растворов
Рисунок 19 – Схема установки для определения диффузионной проницаемости мембран

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости P определяли по уравнению 15:

$$P = \frac{d_{mb} V}{S c_0} \frac{dc}{dt}, \quad (15)$$

где

V – объем дистиллированной воды или разбавленного раствора в контуре 2 (см^3),

S – площадь рабочей поверхности исследуемой мембраны (см^2),

c_0 – концентрация раствора в контуре 3 (моль см^{-3})

$\frac{dc}{dt}$ – скорость приращения концентрации соли в контуре 2 ($\text{моль см}^{-3} \text{с}^{-1}$).

Определив необходимые параметры и рассчитав удельную электропроводность и диффузионную проницаемость, по уравнениям 16-18, нетрудно вычислить числа переноса [157]:

$$P^* = P + c \frac{dP}{dc}, \quad (16)$$

$$t_1^* = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{P^* F^2 c}{2RT\kappa^*}}, \quad (17)$$

$$t_A^* = 1 - t_1^*, \quad (18)$$

где

P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ($\text{см}^2 \text{с}^{-1}$),

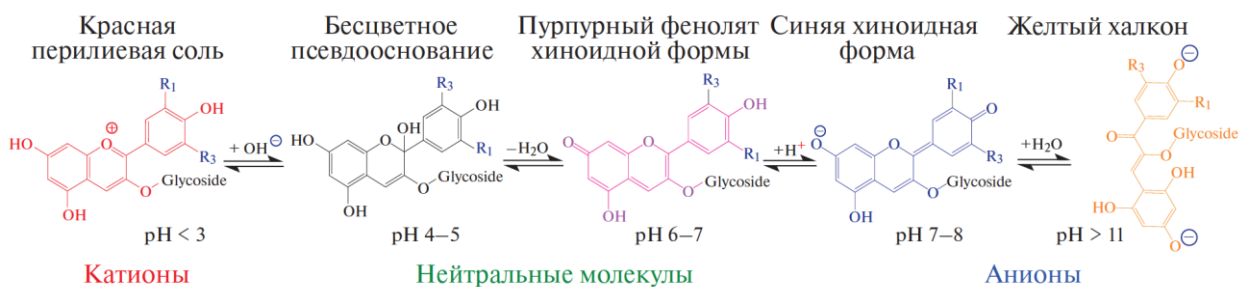
t_1^* – число переноса противоиона в мембране,

t_A^* – число переноса коиона в мембране.

2.2.5 Определение рН внутреннего раствора ионообменных мембран

Поскольку напрямую оценить рН внутреннего раствора ионообменных мембран не представляется возможным, был использован колористический индикатор рН (краситель е163), являющийся смесью антоцианов, цвет которых чувствителен к рН среды. На рисунке 20 приведены формы и цвет, характерные для антоцианов при разных значениях рН [158].

Была сделана собственная колористическая шкала. Она была составлена из буферных растворов с разным рН и концентрацией антоцианов 20 мг л^{-1} . В соответствии с ней производилась оценка рН внутреннего раствора ионообменных мембран (рисунок 21).



R_1, R_3 – это -H или -OH или -OCH₃ группы; Glycoside – это глюкоза или рамноза, или арабиноза, или галактоза
Рисунок 20 – Цвет, структура антоцианов и ее изменения в зависимости от pH среды

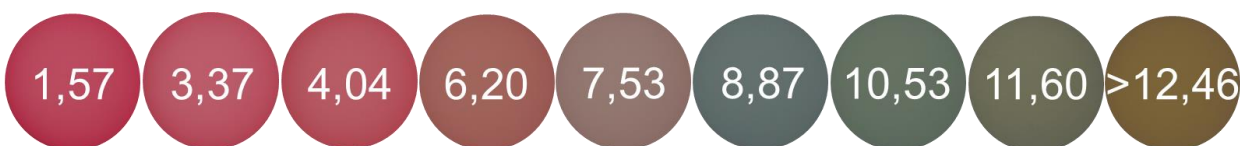


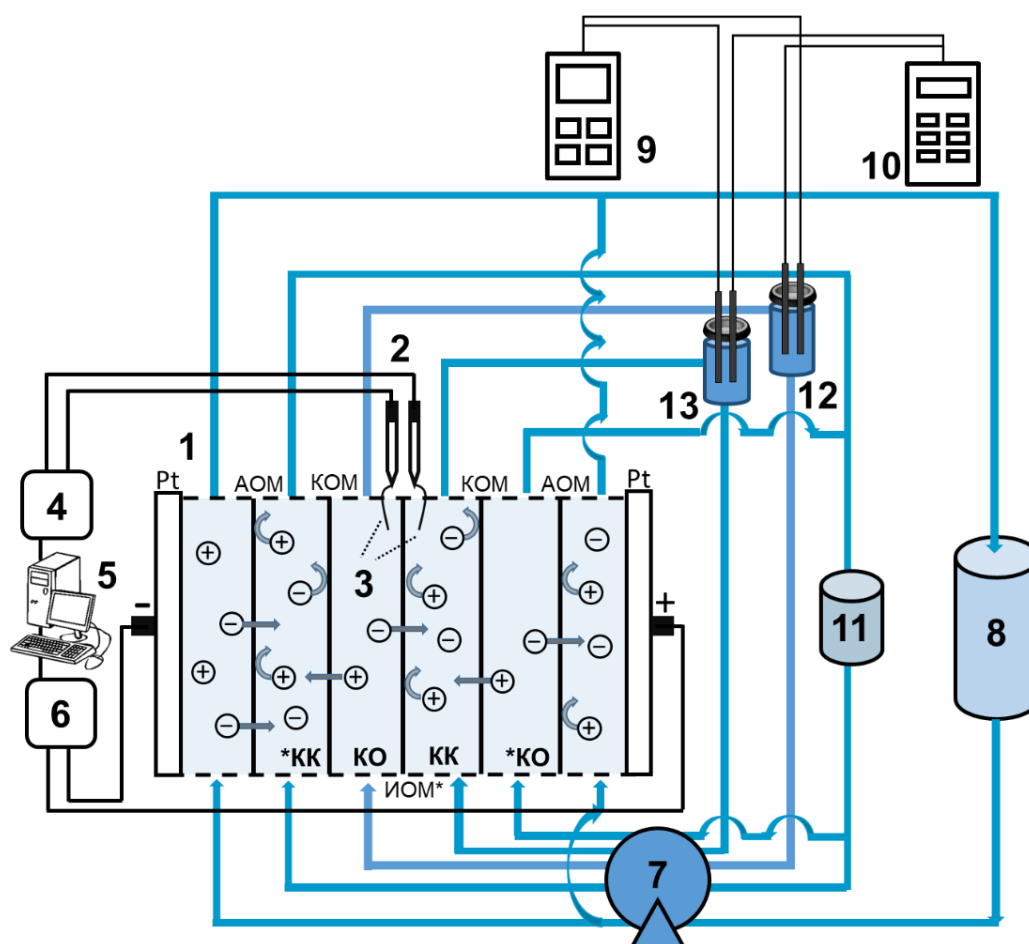
Рисунок 21 – Колористическая шкала, составленная с применением антоцианов в зависимости от pH буферных растворов, измеренного pH-метром

2.2.6 Электрохимические характеристики

Вольтамперные характеристики (ВАХ), хронопотенциограммы (ХП), спектры электрохимического импеданса и числа переноса противоионов в мембране получали в проточной шестикамерной лабораторной электродиализной ячейке (рисунок 22) [159].

В зависимости от получаемой характеристики, гидродинамический режим прокачки раствора был прямоточный или циркуляционный. Межмембранное расстояние (h) равнялось 6,6 мм, и длина канала обессоливания (L) составляла 2,7 см. Поляризуемая площадь мембран была 7,29 см²; средняя линейная скорость протока раствора (V) – 0,4 см с⁻¹.

Теоретическое значение толщины диффузионного слоя (δ^{Lev}) и предельной плотности тока (i_{lim}^{Lev}) рассчитывали по уравнению Левека (19).



Электродиализная ячейка (1); ИОМ* – исследуемая ионообменная мембрана, АОМ и КОМ – вспомогательные анионообменная и катионообменная мембраны; измерительные электроды Ag/AgCl (2); капилляры Луггина-Габера (3); мультиметр (4); персональный компьютер (5); источник тока (6); перистальтический насос (7); емкость с раствором для электродных камер (8); иономер (9); кондуктометр (10); емкость с раствором для вспомогательных контуров обессоливания и концентрирования (11), исследуемого контура обессоливания (12) и концентрирования (13)
Рисунок 22 – Схема лабораторной электродиализной установки

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1,47 \left[\frac{FDc}{h(T_i - t_i)} \left(\frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} - 0,2 \right], \quad \delta^{\text{Lev}} = 0,68h \left(\frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3}, \quad (19)$$

где

c – концентрация электролита на входе в КО (моль л⁻¹),

D – коэффициент диффузии электролита (м² с⁻¹),

L – длина рабочей поверхности мембраны (м),

h – межмембранное расстояние (м),

V – линейная скорость потока раствора (м с^{-1}),

T_1 – эффективное число переноса противоиона соли в мембране,

t_1 – электромиграционное число переноса этого иона в растворе,

F – число Фарадея (Кл моль^{-1}).

ВАХ ионообменных мембран получали в гальванодинамическом режиме со скоростью развертки $1 \cdot 10^{-5} \text{ А с}^{-1}$. Скачок потенциала на исследуемой мембране регистрировался с использованием капилляров Луггина-Габера. Они подсоединялись к микрорезервуарам, в которые были погружены хлорид-серебряные электроды сравнения. Параллельно с регистрацией ВАХ каждые 10 секунд осуществлялась запись рН раствора на входе и выходе из камеры обессоливания.

2.2.7 Хронопотенциометрия

Регистрация хронопотенциограмм (ХП) осуществлялась в течение 600 секунд в прямоточном гидродинамическом режиме. Типичная хронопотенциограмма изображена на рисунке 23 с отмеченными на ней характерными участками.

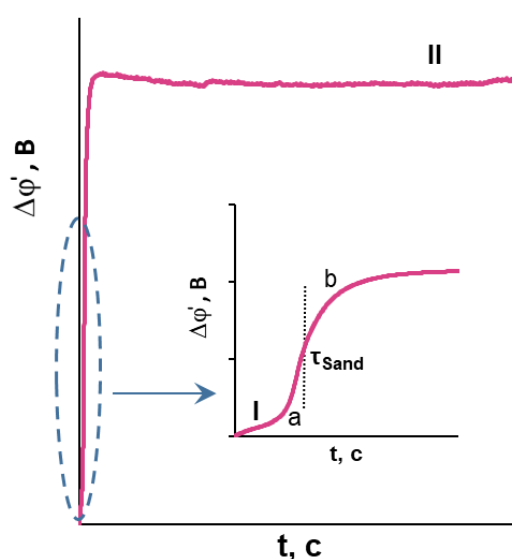


Рисунок 23 – Типичная хронопотенциограмма с отмеченными римскими цифрами характерными участками

Участок I возникает вслед за омическим участком [160] (не показан на рисунке 23) сразу после включения тока. Форма этого участка в основном определяется закономерностями формирования концентрационных профилей электролитов в обедненном и в обогащенном диффузионных слоях, прилегающих к мембране. В сверхпредельных токовых режимах участок I включает в себя два отрезка. Отрезок *a* характеризует развитие концентрационной поляризации благодаря диффузии и миграции электролита и ограничивается точкой перегиба, которую обозначают термином «переходное время», τ . Экспериментальные значения переходного времени находят по максимуму производной зависимости скачка потенциала от времени. Теоретическое значение переходного времени, которое контролируется только бесконечной диффузией к идеально гомогенной поверхности ионообменной мембраны, можно определить по уравнению Санда (20) [157]:

$$\tau_{\text{Sand}} = \left(\frac{\pi D}{4} \right) \cdot \left(\frac{c_i z_i F}{T_i - t_i} \right)^2 \cdot \frac{1}{i^2}, \quad (20)$$

где

D – коэффициент диффузии электролита ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$),

c_i – концентрация иона i (моль м^{-3}),

i – плотность тока в системе (А м^{-2})

Форма участка *b* характеризует изменения скачка потенциала, вызванные возникновением сопряженных явлений концентрационной поляризации: электроконвекции и каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп [157]. Появление дополнительных носителей электрического заряда (ионы H^+ , OH^-), и доставка электроконвективными вихрями более концентрированного раствора из глубины обедненного диффузионного слоя приводят к прекращению роста скачка потенциала и достижению им стационарных значений на участке II. Следует заметить, что

XII имеют представленную на рисунке 23 форму только в случае гомогенных мембран с идеально гладкой поверхностью, которые находятся в растворах электролитов, не участвующих в реакциях протонирования-депротонирования. Дополнительные перегибы кривой на участке I могут наблюдаться, если поверхность исследуемой мембраны является неоднородной [161]. Кроме того, между участками I и II может появиться участок медленного нарастания скачка потенциала III, который описывает изменения скачка потенциала, вызванные интенсивным переносом коионов [162] или перестройкой концентрационных профилей в объеме мембраны из-за трансформации однозарядных противоионов-амфолитов в двухзарядные [163].

Быстрое падение скачка потенциала после выключения электрического тока характеризует омическое сопротивление поляризованной мембранной системы. Дальнейшее медленное снижение скачка потенциала соответствует релаксации сформированных концентрационных профилей [164]. В случае биполярных мембран на этом участке могут быть зарегистрированы дополнительные плато [165].

2.2.8 Импедансная спектроскопия

Метод электрохимической импедансной спектроскопии используется для характеристики электродных и мембранных систем, а также полупроводников [166]. Суть метода заключается в регистрации отклика системы на внешнее воздействие переменного электрического тока малой амплитуды. Измерения проводят на различных частотах, причем в отличие от других электрохимических методов, метод импедансной спектроскопии обеспечивает высокую точность для широкого диапазона частот воздействующего сигнала. Область низких частот отражает процессы электроконвективного и диффузионного переноса, происходящие в диффузионном слое (импеданс Варбурга). По отклику системы в области

средних частот можно извлечь информацию о химических реакциях, протекающих на границе раздела ИОМ/обедненный ДС. Эффективные константы скоростей химических реакций (например, каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембран), χ , можно определить по уравнению [167]:

$$\chi = \frac{2\pi f_G}{\sqrt{3}}, \quad (21)$$

где

f_G – частота, найденная в точке максимума, арки Геришера (с^{-1}).

Высокочастотная область спектра импеданса содержит информацию о сопротивлении исследуемой ионообменной мембраны и двойных электрических слоях (диаметр полукруга R^{Ω}). Форма этого полукруга зависит от емкости ДЭС и омического сопротивления слоев, из которых состоит исследуемая мембрана [168].

2.2.9 Массообменные характеристики

Числа переноса и другие массообменные характеристики ионообменных мембран определялись в режиме циркулирования заданного объема раствора в контуре обессоливания. рН раствора в этом контуре поддерживался постоянным. Электропроводность, рН и температура раствора регистрировались в промежуточной емкости. Концентрацию определяемых форм NH_4^+ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в контурах обессоливания (КО) и концентрирования (КК) оценивали кондуктометрическим методом по предварительно полученным концентрационным зависимостям электропроводности (κ_p) раствора при $\text{pH}=\text{const}$ или с использованием расчетов, описанных в подразделе 2.1.2.

Для расчетов массообменных характеристик, а именно: коэффициентов массопереноса (k_i), парциальных токов (i_i) и чисел переноса (T_i) противоиона i , использовались следующие уравнения:

$$\bar{V} \frac{dC}{dt} = - \frac{i(T_i^K - T_i^A)Sn}{F} + C_T W_T, \quad (22)$$

$$T_-^K = T_+^A = 0, T_{Na^+} + T_{H^+} = 1, \quad (23)$$

$$k_i = \frac{i_i}{FC} = - \frac{iT_i^K}{FC} \approx - \frac{\bar{V}}{SnC} \frac{dC}{dt} + \frac{C_T W_T}{SnC}, \quad (24)$$

где

\bar{V} – объем раствора, циркулирующего в тракте обессоливания (л),

S – рабочая площадь мембраны (м²),

n – число парных камер,

C – концентрация определяемого противоиона ($C_i = z_i c_i$) (моль-экв);

C_T – концентрация титранта (например, NaOH) (моль-экв);

W_T – объем титранта.

По уравнению материального баланса (22) можно рассчитать скорость уменьшения концентрации электролита в тракте обессоливания, где первый член уравнения описывает снижение концентрации электролита в камере обессоливания за счет переноса противоионов через соответствующие мембраны; второй член уравнения описывает добавление ионов с титрантом. Уравнение (23) приведено для случая катионообменной мембраны. Оно записано для эффективных чисел переноса протонов (продуктов диссоциации воды) и противоионов соли (ион Na⁺) в мембране для разбавленных, например, 0,02 М растворов, где переносом коионов соли через мембраны T_-^K или T_+^A можно пренебречь. По уравнению 24 можно рассчитать коэффициент массопереноса, который характеризует скорость переноса противоиона через исследуемую мембрану.

3 Транспортные характеристики ионообменных мембран в отсутствие постоянного электрического поля

3.1 Оценка pH внутреннего раствора мембран с использованием визуально-колористического метода

Соотношение концентраций противоионов (обозначены индексом 1) и коионов (обозначены индексом А) в ионообменной мембране (обозначены диакритическим знаком $\bar{}$) и в растворе определяется известным соотношением Доннана [169]:

$$\bar{c}_1 \bar{c}_A = K_D c_1 c_A, \quad (25)$$

где

K_D – константа Доннана.

Из этого выражения получают уравнения [170], которые устанавливают взаимосвязь между концентрациями противоионов и коионов, являющихся продуктами реакций протолиза, в мембране и в растворе. В случае катионообменной мембраны уравнение (25) можно записать как:

$$\bar{c}_{\text{OH}^-} = \frac{K_D}{Q} c_{\text{OH}^-} c_1, \quad (26)$$

В случае анионообменной мембраны уравнение (25) приобретает вид:

$$\bar{c}_{\text{H}^+} = \frac{K_D}{Q} c_{\text{H}^+} c_1, \quad (27)$$

Из выражений (26) и (27) следует: чем выше является значение обменной емкости гелевой фазы ионообменной мембраны, тем меньше концентрация ионов гидроксила и выше будет концентрация протонов в

катионообменной мембране. Напротив, увеличение значения \bar{Q} анионообменной мембраны способствует снижению концентрации протонов и увеличению концентрации анионов гидроксила в этой мембране.

Использование веществ, которые меняют структуру (и цвет) в зависимости от pH в значительной мере облегчает оценку pH внутреннего раствора. Мы применили в качестве таких веществ смесь антоцианов, находящихся в различных буферных растворах (раздел 2.2.5). Фотографирование этих растворов при одной и той же освещенности позволило получить колористическую шкалу. Мембрану выдерживали в буферном растворе с заданным значением pH, в который был добавлен индикатор цвета, а затем сравнивали цвет ее поверхности и сечения с заранее полученной колористической шкалой. Результаты этих экспериментов представлены на рисунках 24 и 25. Сравнение цвета внешнего раствора с цветом поверхности и сечения катионообменных и анионообменных мембран позволяет заключить, что pH их внутреннего раствора сдвинут на 3-4 единицы в кислую (рисунок 24) и, в щелочную (рисунок 25) область, соответственно. Причем, в соответствии с уравнением (26) подкисление внешнего раствора приводит к смещению внутреннего раствора мембран в более кислую область, и, наоборот, подщелачивание внешнего раствора ведет к увеличению pH внутреннего раствора и катионо- и анионообменных мембран.

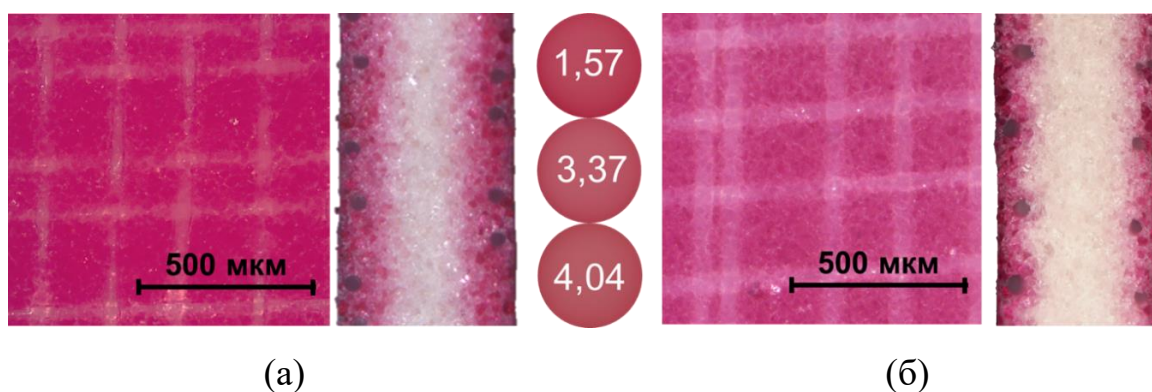


Рисунок 24 – Оптические изображения (получены Мороз И.А.) поверхности и среза катионообменной мембраны МК-40, находящейся в буферном растворе, имеющем pH $3,6 \pm 0,1$ (а) и $9,2 \pm 0,1$ (б), а также часть колористической шкалы (сферы) с указанием pH, наиболее близких к приобретенному мембраной

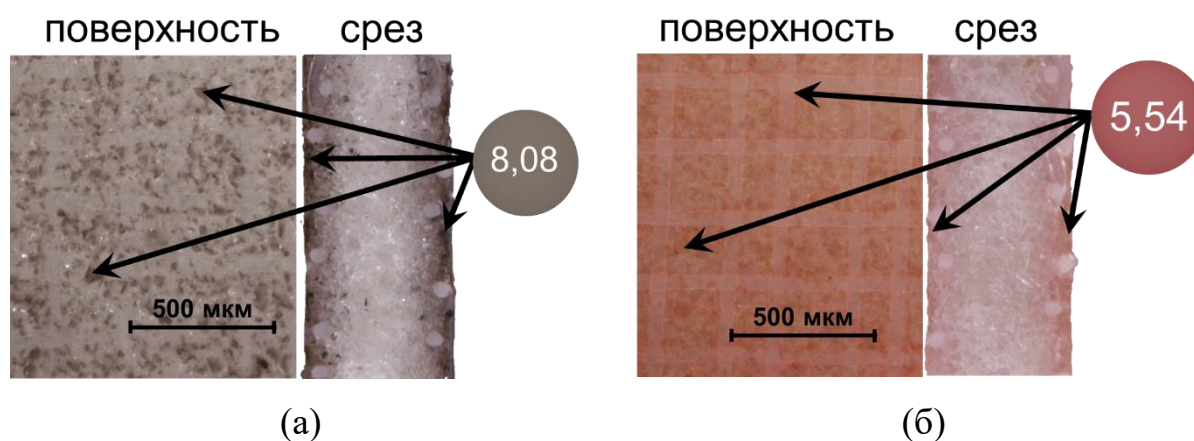


Рисунок 25 – Оптические изображения (получены Мороз И.А.) поверхности и среза анионообменной мембраны МА-41, находящейся в буферном растворе с рН $5,1 \pm 0,1$ (а) и $2,0 \pm 0,1$ (б), а также часть колористической шкалы (сферы) с указанием рН, наиболее близких к приобретенному мембраной

Заметим, что в случае растворов КСl, ионы которого не участвуют в реакциях протонирования-депротонирования, источником H^+ и OH^- ионов в мембране являются автопротолиз (диссоциация) воды и/или фиксированных групп. В случае растворов NH_4Cl к этим источникам добавляются реакции (1) – (3) протонирования-депротонирования NH_4^+ , $NH_3 \cdot H_2O$ и H_2O .

Если бы фиксированные группы не участвовали в реакциях протонирования-депротонирования, можно было бы ожидать, что основное влияние на сдвиг рН внутреннего раствора мембран по сравнению с внешним раствором оказывало бы значение их обменной емкости. Однако результаты оценок значений рН внутреннего раствора, полученные ранее с использованием разнообразных катионообменных и анионообменных материалов [143; 171], позволяют предположить, что ионы аммония могут вступать в реакции протонирования-депротонирования не только с водой, но и с фиксированными группами. Результатом протекания таких реакций может стать изменение значений K_D при переходе от раствора КСl к раствору NH_4Cl . Это явление было продемонстрировано О.А. Козадеровой и сотр.[143] на примере гранул ионообменной смолы КУ-2-8 в форме противоионов K^+ или NH_4^+ , которые были помещены в дистиллированную воду с рН около 6 (рисунок 26). В качестве индикатора был выбран метиловый фиолетовый,

переходы цвета которого дают более широкую палитру в кислых растворах по сравнению с применяемой нами смесью антоцианов. Внутренний раствор гранул смолы имел рН 1,6-1,9 (смола в форме NH_4^+) и рН 2,3-2,9 (смола в форме K^+). Аналогичные данные были получены для мембраны МК-40, которая содержит смолу КУ-2-8 в качестве ионообменного материала.

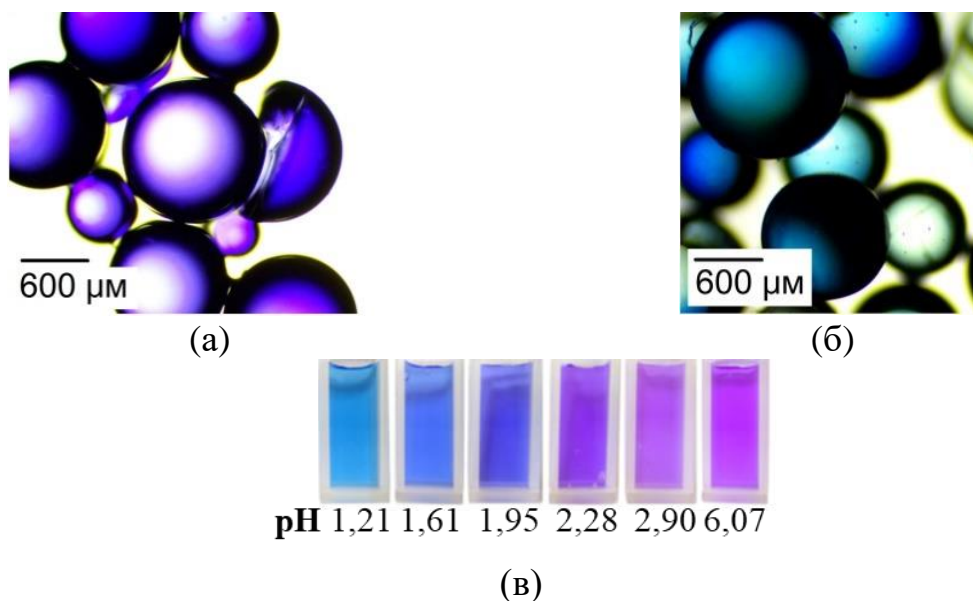


Рисунок 26 – Оптические изображения гранул смолы КУ-2-8 в форме K^+ (а) и NH_4^+ (б) после контакта с метиловым фиолетовым, а также колористическая шкала раствора этого индикатора в зависимости от рН [143]

Осуществленная нами визуализация окраски поверхности и срезов АМХ, которая была уравновешена с 0,02 М растворами KCl и NH_4Cl , также подтвердила воздействие NH_4^+ на значение рН внутреннего раствора этой анионообменной мембраны (рисунок 27). Действительно, рН внешних растворов равнялся $5,2 \pm 0,2$, а рН внутренних растворов сдвинулся в щелочную область и приобрели значения около 11 (раствор KCl) и около 12 (раствор NH_4Cl).

Таким образом, доннановское исключение протонов (для АОМ) и анионов гидроксила (для КОМ), которые являются продуктами реакций протонирования-депротонирования, приводит к сдвигу рН внутренних растворов в щелочную (для АОМ) или кислую (для КОМ) область по сравнению с рН внешних растворов.

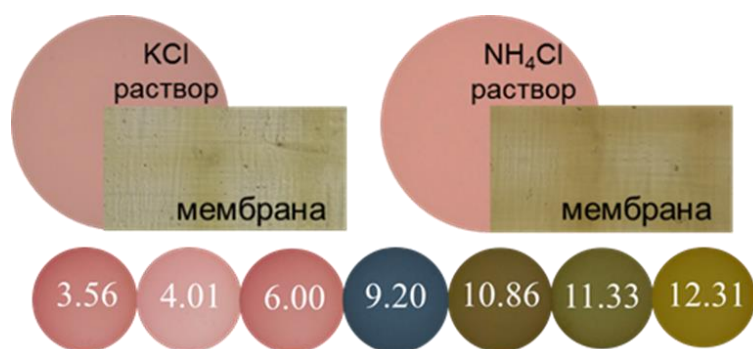


Рисунок 27 – Оптические изображения мембраны АМХ, уравновешенной с 0,02 М растворами КСl и NH₄Сl (рН 5,2 ± 0,2), в которые добавлен цветовой индикатор, а также колористическая шкала раствора смеси антоцианов в зависимости от его рН

Участие катионов NH₄⁺ и молекул NH₃·H₂O в реакциях протонирования-депротонирования с фиксированными группами, по-видимому, является причиной более существенного сдвига рН внутреннего раствора по сравнению с внешним аммоний-содержащим раствором, чем в случае внешнего раствора КСl. Этот факт является ключевым для понимания отличий в поведении катионо- и анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах по сравнению с растворами электролитов, которые не участвуют в реакциях протонирования-депротонирования.

3.2 Транспортные характеристики катионообменных мембран

На рисунках 28, 29 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности гомогенной катионообменной мембраны СМХ и гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в растворах КСl и NH₄Сl.

В соответствии с микрогетерогенной моделью [154] в области разбавленных растворов удельная электропроводность мембран, в основном, контролируется обменной емкостью ее гелевой фазы, \bar{Q} . Обе исследованные катионообменные мембраны характеризуются высокими значениями \bar{Q} (таблица 2), и потому имеют высокие значения удельной электропроводности в децимолярных растворах КСl и NH₄Сl (рисунок 28 б), то есть вблизи точки изоэлектропроводности. Степень прироста удельной электропроводности с

увеличением концентрации внешнего раствора зависит от объемной доли межгелевого пространства мембраны, f_2 , в котором находится электронейтральный раствор. Этот параметр нетрудно найти, представив концентрационные зависимости в координатах, указанных на рисунке 28 б.

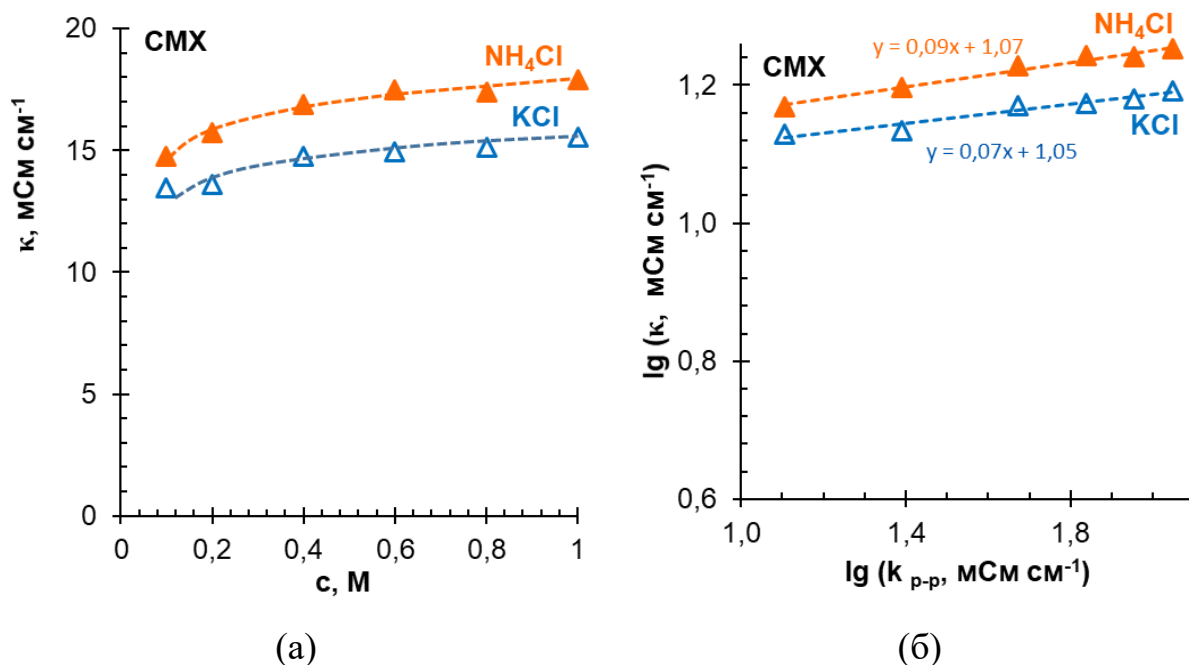


Рисунок 28 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности гомогенной катионообменной мембраны CMX в растворах KCl и NH₄Cl (а) и те же зависимости, представленные в логарифмических координатах (б)

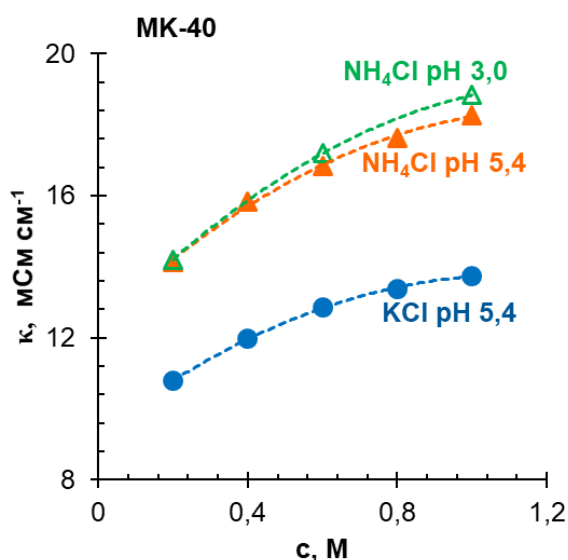


Рисунок 29 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в растворах KCl и NH₄Cl

Обработка экспериментальных данных с учетом этих координат дает результат f_2 , который в пределах погрешности измерений совпадает с найденным в других исследованиях [144; 172] для растворов NaCl (таблица 2). В случае мембраны СМХ этот параметр равен $0,09 \pm 0,01$ (раствор NH_4Cl) и $0,07 \pm 0,01$ (раствор KCl). В случае гетерогенной мембраны МК-40, которая содержит большое количество макропор, значение f_2 соответствует $0,23 \pm 0,01$ (раствор NH_4Cl) и $0,21 \pm 0,01$ (раствор KCl). В области концентрированных растворов основной вклад в удельную электропроводность мембран вносит удельная электропроводность раствора. Поэтому электропроводность гетерогенной мембраны ожидаемо превосходит электропроводность гомогенной мембраны в растворах с концентрацией электролита, равной 1-2 М.

Прежде чем приступить к дальнейшему обсуждению полученных результатов, напомним, что все ионы, входящие в состав исследуемых растворов KCl и NH_4Cl , имеют одинаковые значения коэффициентов диффузии в бесконечно разбавленном растворе. Их значения равны: $1,96 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ (K^+ , NH_4^+) и $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ [137; 173]. Это обстоятельство позволяет надеяться на одинаковые значения удельной электропроводности и диффузионной проницаемости всех мембран в этих растворах. Вместе с тем, значения κ в растворах NH_4Cl заметно превышают измеряемые при тех же концентрациях в растворах KCl. Причем отношение электропроводностей мембраны МК-40 в этих растворах находится в хорошем согласии с полученным О.А. Козадерой и соавт. для той же мембраны в растворах NH_4NO_3 и KNO_3 [143]. Так же, как и авторы [143] мы полагаем, что причиной повышения удельной электропроводности катионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах является накопление в ее внутреннем растворе протонов (раздел 3.1). Коэффициент диффузии протона в бесконечно разбавленном растворе равен $9,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, то есть подвижность этих противоионов в 5 раз превышает подвижность противоионов NH_4^+ . Поэтому даже относительно небольшой сдвиг рН внутреннего раствора КОМ в кислую

область может привести к наблюдаемому эффекту. Кроме того, можно предположить, что коэффициент диффузии NH_4^+ в катионообменной мембране несколько больше, чем у катиона K^+ . Эта разница может быть связана с несколько более высокой гидратацией мембраны CMX в присутствии NH_4^+ по сравнению с K^+ . По данным Нуа и соавт. [174] возможная причина этого явления связана с тем, что NH_4Cl возмущает сеть водородных связей воды более существенно, чем KCl . Экспериментальные данные Фуосо и соавт. [175] показывают, что температура замерзания воды в мембране CMX, уравновешенной с раствором KCl , составляет $-15,9\text{ }^\circ\text{C}$, а NH_4Cl – $-12,8\text{ }^\circ\text{C}$. Эти результаты позволяют заключить, что в случае аммония поры катионообменной мембраны крупнее, и вода менее связана, что объясняет более высокую подвижность ионов аммония и большую проводимость CMX в аммоний-содержащем растворе.

Рисунок 30 показывает концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран CMX и AMX в растворах KCl и NH_4Cl .

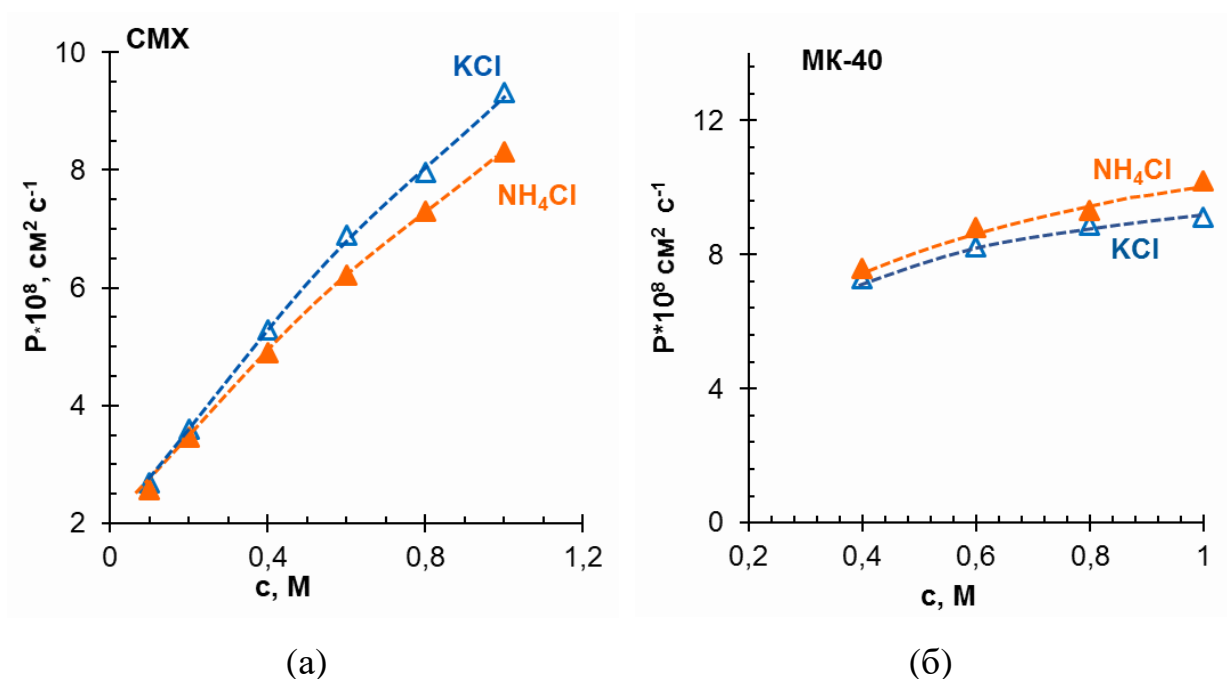


Рисунок 30 – Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости катионообменных мембран CMX (а) и МК-40 (б) в растворах KCl и NH_4Cl

И для СМХ, и для МК-40 интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости (P) в пределах погрешности измерений являются одинаковыми для растворов КСl и NH₄Сl. Это вызвано тем, что оба раствора содержат общий коион (Сl⁻), перенос которого влияет на диффузионную проницаемость КОМ в большей степени, чем перенос противоионов.

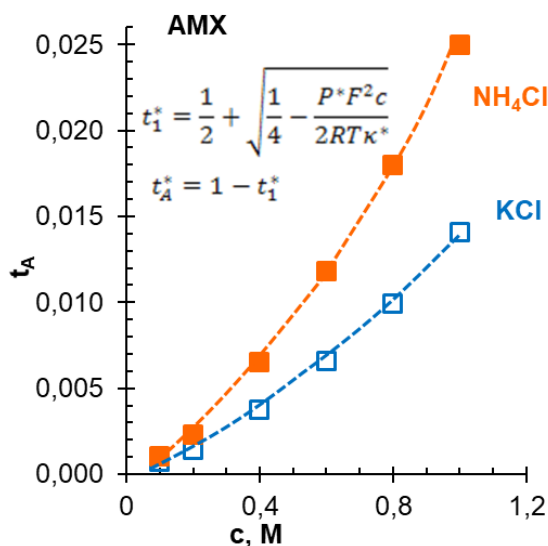
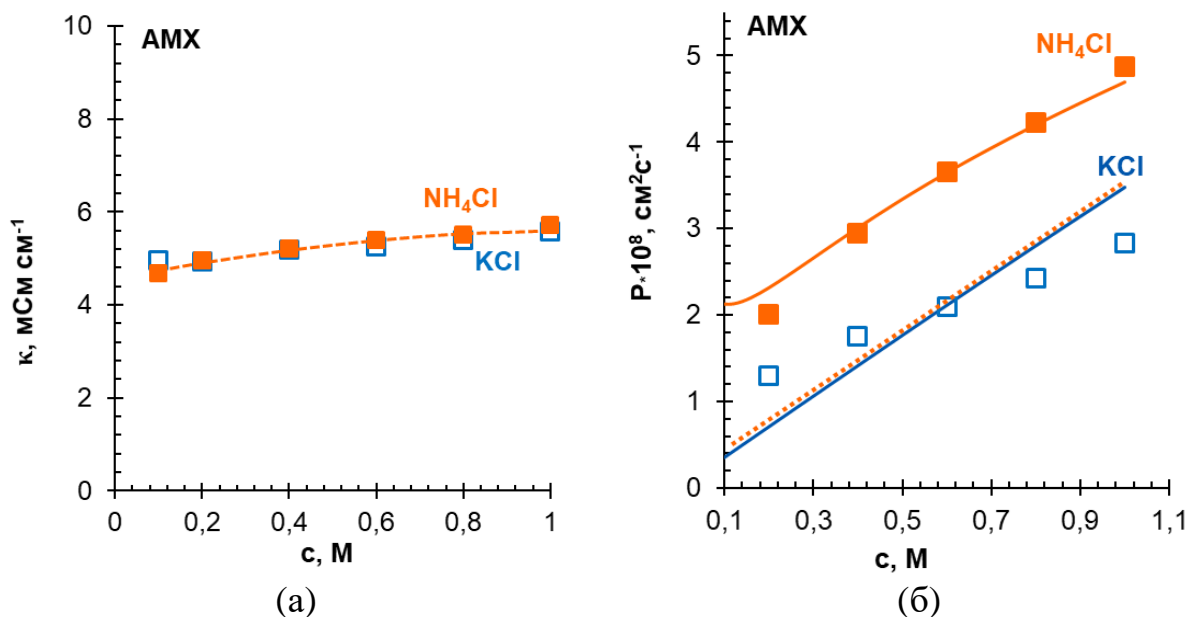
3.3 Транспортные характеристики анионообменных мембран

3.3.1 Механизм «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменную мембрану

Поведение анионообменных мембран в исследуемых растворах существенно отличается от поведения катионообменных мембран. Рассмотрим его детально на примере гомогенной анионообменной мембраны АМХ. Концентрационные зависимости удельной электропроводности, интегрального коэффициента диффузионной проницаемости, а также чисел переноса коиона Сl⁻ в этой мембране, находящейся в растворах КСl или NH₄Сl, представлены на рисунке 31.

Обменная емкость гелевой фазы мембраны АМХ в 1,3 раза ниже по сравнению с мембраной СМХ (таблица 2). Поэтому в соответствии с микрогетерогенной моделью (раздел 2.2.3) удельная электропроводность этой мембраны во всем исследованном диапазоне концентраций растворов КСl и NH₄Сl оказывается ниже, чем у катионообменной мембраны (рисунок 31 а). Несмотря на значительный сдвиг рН внутреннего раствора в щелочную область по сравнению с внешним раствором (раздел 3.1) электропроводность АМХ в растворах КСl и NH₄Сl в пределах погрешности измерений можно считать одинаковой. По-видимому, это обусловлено тем, что коэффициент диффузии иона гидроксила равен $5,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, то есть его в 2 раза меньше, чем протонов [137]. Поэтому они не дают столь высокий вклад в

электропроводность анионообменных мембран, как в случае катионообменных мембран.



Сплошная линия – результаты расчетов по модели с учетом реакций протолиза коиона NH_4^+ . Пунктирные линии – результаты расчетов по модели без учета реакций протолиза коионов K^+ и NH_4^+ . Прерывистые линии проведены для наглядности

Рисунок 31 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) и чисел переноса коионов (в) гомогенной анионообменной мембраны AMX в растворах KCl и NH_4Cl

Кроме того, как будет показано далее, ионы гидроксила, генерируемые в мембране благодаря реакциям протолиза, могут являться причиной

депротонирования слабоосновных групп АМХ, которые имеются в небольших количествах в этой мембране. Снижение вследствие этого депротонирования обменной емкости может являться причиной нивелирования эффекта от частичной замены менее подвижных противоионов Cl^- на более подвижные противоионы OH^- в этой анионообменной мембране. Обработка концентрационных зависимостей удельной электропроводности АМХ в растворах KCl и NH_4Cl с использованием микрогетерогенной модели дает значение f_2 , близкое к найденным для катионообменной мембраны СМХ. Этот результат является ожидаемым, если учесть, что обе мембраны произведены одним и тем же пастовым способом из идентичных материалов. Фиксированные группы в полученный субстрат (сульфонатные в случае СМХ и четвертичные аммониевые основания в случае АМХ) вносятся на последней стадии получения мембран.

Диффузионная проницаемость анионообменной мембраны АМХ в растворах хлорида аммония увеличивается почти в 2 раза по сравнению с растворами хлорида калия (рисунок 31 б). Соответственно, числа переноса коионов растут (рисунок 31 в), а селективность мембраны падает в аммоний-содержащем растворе. Известно, что величина P пропорциональна произведению $\bar{D}_A \bar{c}_A$, где \bar{D}_A и \bar{c}_A – коэффициент диффузии и концентрация коиона (NH_4^+ или K^+) в мембране (обозначен индексом А) соответственно [154; 169]. На первый взгляд, нет видимых причин, по которым коэффициент диффузии и концентрация ионов NH_4^+ в АМХ были бы существенно больше, чем у ионов K^+ . Оба катиона имеют одинаковые подвижности в водной среде и электростатически отталкиваются от положительно заряженных фиксированных групп этой анионообменной мембраны.

Нетривиальное поведение анионообменной мембраны в аммоний-содержащем растворе можно объяснить с использованием физико-химической модели, которая учитывает способность катионов аммония участвовать в реакциях протолиза, а также результаты оценки рН внутреннего раствора АОМ в растворах KCl и NH_4Cl (раздел 3.1). Модель базируется на

гипотезе о том, что причиной увеличения диффузионной проницаемости и снижения селективности АОМ является «облегченная» диффузия катионов аммония из концентрированного раствора в разбавленный раствор или дистиллированную воду [177]. Предполагаемое схематичное изображение реализации этой физико-химической модели представлено на рисунке 32. Рассматривается случай, когда мембрана разделяет концентрированный раствор (справа) и более разбавленный раствор или дистиллированную воду (слева).

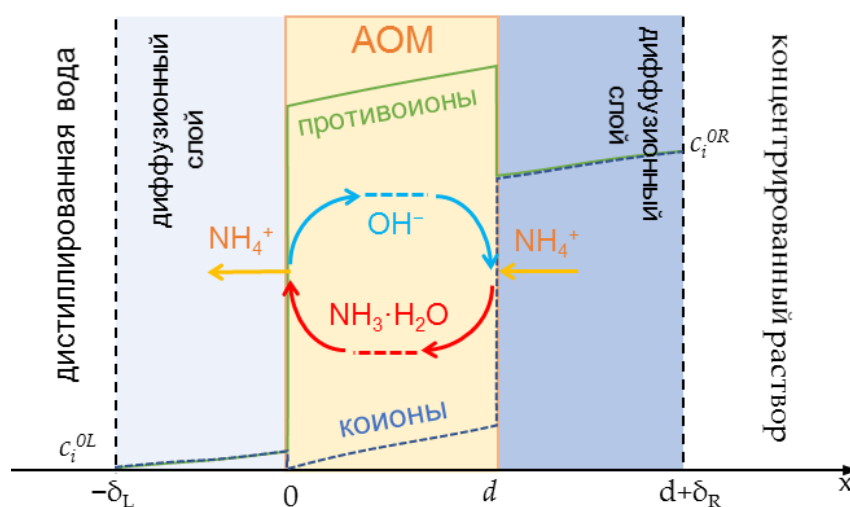


Рисунок 32 – Схематическое представление исследуемой системы: δ_L , δ_R и d — толщины обедненного (левого, L), обогащенного (правого, R) пограничных диффузионных слоев и анионообменной мембраны, соответственно, C_i^{OL} и C_i^{OR} – концентрация компонента i в дистиллированной воде и концентрированном растворе, соответственно

Согласно нашей гипотезе, катионы аммония попадают из раствора с большей концентрацией в АОМ как коионы. Щелочная среда объема АОМ способствует их депротонированию с образованием $NH_3 \cdot H_2O$. Эти частицы не имеют электрического заряда и потому беспрепятственно диффундируют к границе АОМ/обедненный пограничный диффузионный слой (ДС). Попадая из АОМ в более кислый обедненный ДС, $NH_3 \cdot H_2O$ превращаются в NH_4^+ , а образовавшиеся ионы гидроксила переносятся через мембрану к ее границе с обогащенным ДС и участвуют в депротонировании катионов аммония.

Подчеркнем, что не имеющие электрического заряда молекулы гидратированного аммиака могут приближаться к фиксированным заряженным группам, не испытывая действия сил электростатического отталкивания. Следовательно, они могут занимать больше места в мембране, поэтому их концентрация может быть более значительной, чем концентрация коионов NH_4^+ . Эту гипотезу подтверждают и публикации [176; 178] о проницаемости газоразделительных мембран. По данным этих публикаций, наличие аминов в составе матрицы мембраны позволяет существенно повысить ее селективность по отношению к аммиаку. Этот факт неоднократно подтверждался исследователями, на основе чего был разработан запатентованный метод разделения газов [179]. Исследование [176] показывает, что наиболее вероятный механизм высокого транспорта аммиака обусловлен его большой сорбцией: аммиак растворяется в полимерной матрице и диффундирует через мембрану.

Предложенная физико-химическая модель положена в основу одномерной математической модели, разработанной и реализованной С.А. Мареевым и Е.Д. Сколотневой. Детальное описание математической составляющей этой модели представлено в статье [180] и дано в Приложении А. Модель базируется на связанной системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и уравнения материального баланса. Она принимает во внимание непрерывность потоков и непрерывности активностей переносимых частиц на границах фаз. Отличительной особенностью этой модели от аналогичных моделей, разработанных ранее, является учет возможности протекания равновесных реакций переноса протона (1)-(3) в АОМ и прилегающих ДС. Модель рассматривает перенос пяти частиц в мембранной системе: NH_4^+ , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, H^+ , Cl^- , OH^- , принимая во внимание значения коэффициентов активности молекул и ионов. Реакции протонирования-депротонирования аммония и гидратированного аммиака, а также реакции автопротолиза воды осуществляются с конечными константами скорости. Считается, что ионы могут переноситься только по порам мембраны, а

молекулы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ переносятся не только внутри пор, но и внутри незаряженных фрагментов мембранной матрицы.

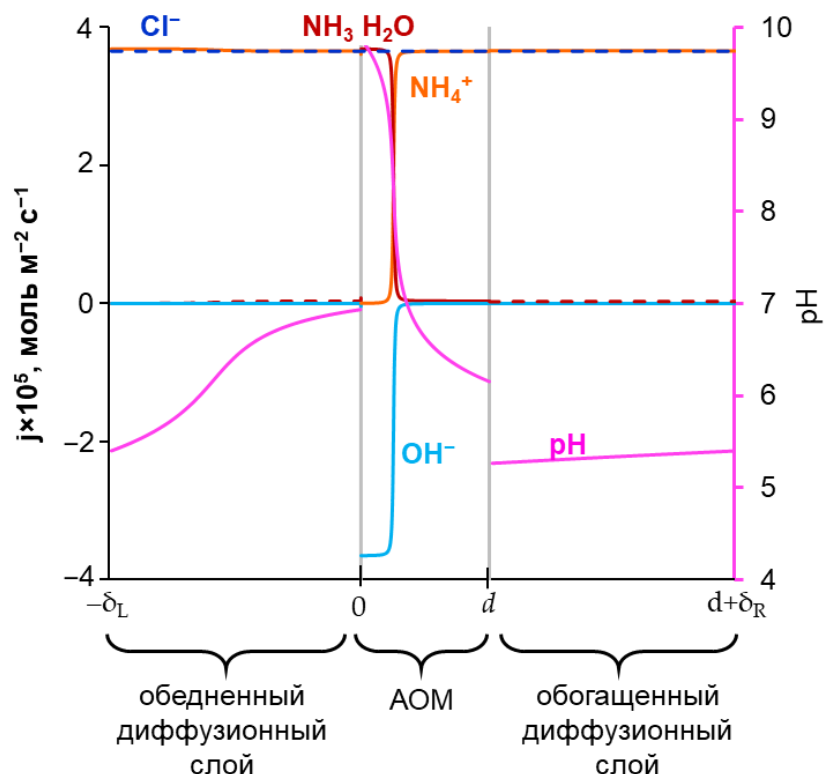
Толщина пограничного диффузионного слоя, ДС, для условий эксперимента рассчитана по уравнению Левека (19). Остальные входные параметры модели (Приложение А) взяты из литературных данных или оценены из концентрационных зависимостей электропроводности АМХ (рисунок 31) с использованием микрогетерогенной модели.

Использование экспериментальных данных, найденных именно для АМХ, и подгонка коэффициентов активности позволили добиться хорошего согласия теоретических и экспериментальных данных (рисунок 31 б). В том случае, когда возможность участия катионов NH_4^+ в реакциях протонирования-депротонирования не учитывается (оранжевая пунктирная линия), диффузионная проницаемость мембраны АМХ, разделяющей дистиллированную воду и раствор NH_4Cl , не отличается от диффузионной проницаемости этой мембраны, разделяющей дистиллированную воду и раствор KCl . Учет возможного участия NH_4^+ в реакциях протонирования-депротонирования существенно увеличивает диффузионную проницаемость АМХ, делая ее близкой с экспериментально полученными данными.

Результаты расчета концентрационных профилей участвующих в переносе молекул и ионов (рисунок 33) позволяют заключить, что в целом предложенный механизм увеличения диффузионной проницаемости АОМ в аммоний-содержащих растворах (рисунок 32) является правильным. Однако превращение NH_4^+ в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет место не только на границе мембраны, обращенной к концентрированному раствору.

Согласно расчетам, степень превращения NH_4^+ в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ постепенно возрастает по мере удаления от границы АОМ/обогащенный ДС и приближения к границе АОМ/обедненный ДС; то есть до тех пор, пока рН внутреннего раствора повышается (рисунок 33). В правой части АОМ азот в основном переносится ионами NH_4^+ , а поток молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ пренебрежимо мал: здесь значение рН изменяется от 6,2 до 7,5. В левой части АОМ азот в

основном переносится молекулами гидратированного аммиака, а поток ионов NH_4^+ незначителен; pH изменяется от 8,8 до 10,0.



Моделирование осуществлено Мареевым С.А. для мембраны АМХ, разделяющей дистиллированную воду и 1,0 М раствора NH_4Cl (pH $5,2 \pm 0,2$)

Рисунок 33 – Зависимости потоков частиц (указаны возле кривых) и pH в мембране и прилегающих диффузионных слоях от координаты.

Концентрация NH_4^+ достигает почти нулевых значений в точке, близкой к середине мембраны. Здесь встречаются два относительно больших потока ионов NH_4^+ и OH^- , движущихся навстречу друг другу. Когда молекула $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ становится переносчиком азота, ей нужно пройти только через левую половину мембраны. Таким образом, благодаря участию в переносе молекул гидратированного аммиака, поток азота через АОМ при диффузии NH_4Cl может быть удвоен по сравнению с диффузией электролита, который не участвует в реакциях протонирования-депротонирования, например, KCl . Напомним, что последний характеризуется одинаковыми с NH_4Cl подвижностями коиона и противоиона в растворе, но не может быть превращен в нейтральную частицу при диффузии через ту же мембрану.

Уточненная схема реализации «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменную мембрану представлена на рисунке 34. Она используется (глава 4) для интерпретации поведения анионообменных мембран в наложенном электрическом поле.

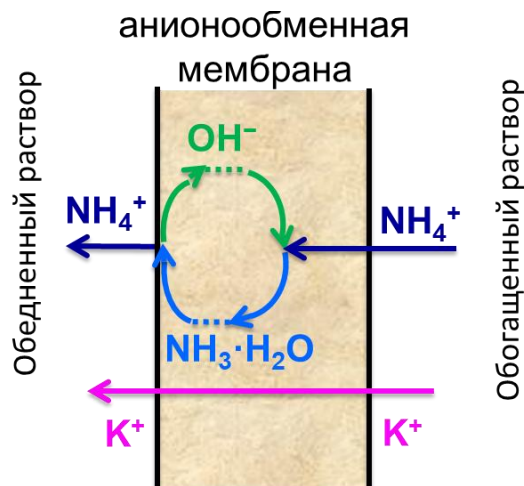


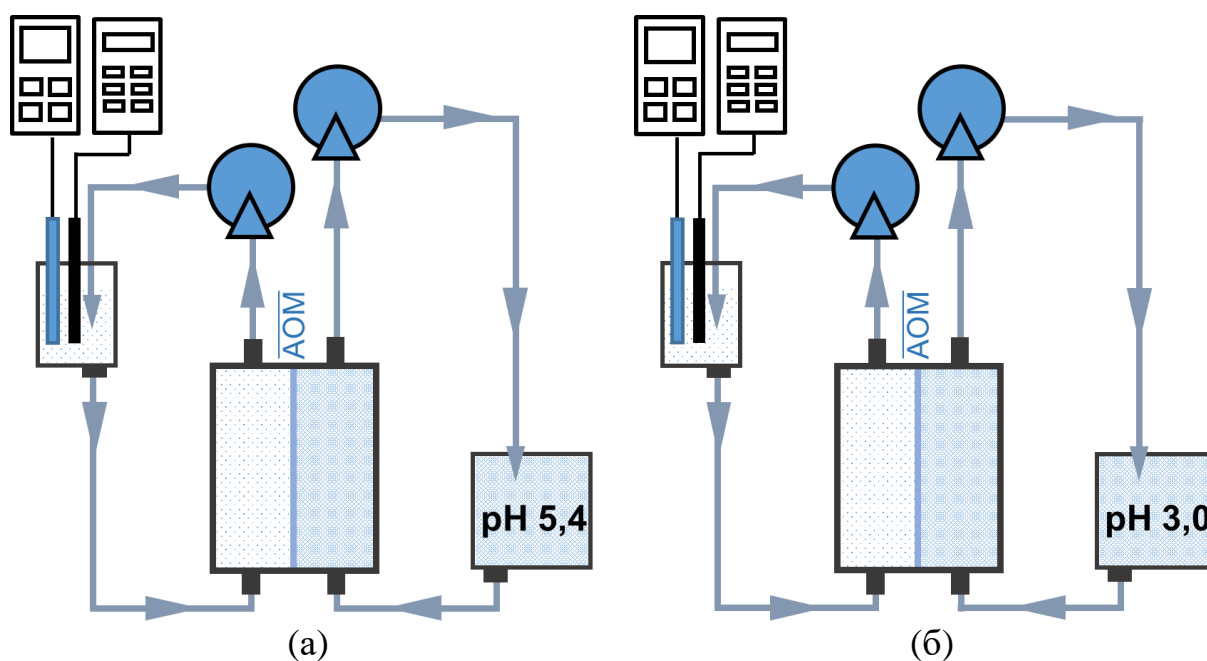
Рисунок 34 – Уточненная с использованием результатов математического моделирования схема реализации «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменную мембрану

Расчеты по модели [180] дают важную информацию для разработки способов противодействия «облегченной» диффузии NH_4^+ через анионообменные мембраны. Концентрация ионов H^+ и OH^- в мембране напрямую зависит от их концентрации во внешнем растворе. Согласно расчетам, снижение pH внешнего раствора до 4,0 должно приводить к резкому снижению концентрации NH_3 в АОМ и плотности потока диффузии NH_4Cl через мембрану. Напротив, увеличение pH внешнего раствора до 7,0 может вызывать рост концентрации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и потока NH_4Cl ; на границе АОМ/обогащенный ДС концентрация гидратированного аммония при этом возрастает на 3 порядка.

3.3.2 Влияние обменной емкости и химической природы фиксированных групп на «облегченную» диффузию коионов аммония

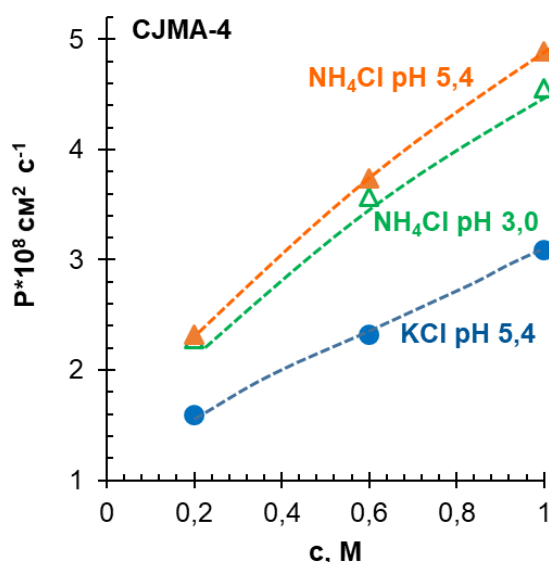
Особенностью экспериментов, представленных в этом разделе, является

варьирование рН аммоний-содержащего раствора. Подкисление раствора до рН $3,0 \pm 0,2$ осуществлено путем добавления в исходный раствор с рН $5,4 \pm 0,2$ соляной кислоты. В случае измерения удельной электропроводности один и тот же образец мембраны сначала уравнивался с растворами, имеющими рН $5,4 \pm 0,2$ (концентрации растворов менялись от меньших к более высоким). Затем эксперименты повторялись с растворами, имеющими рН $3,0 \pm 0,2$. В случае изучения диффузионной проницаемости анионообменная мембрана разделяла контур, в который изначально заливалась дистиллированная вода, и контур, в который заливался раствор с заданной концентрацией NH_4Cl и рН $5,4 \pm 0,2$ или $3,0 \pm 0,2$ (рисунок 35).

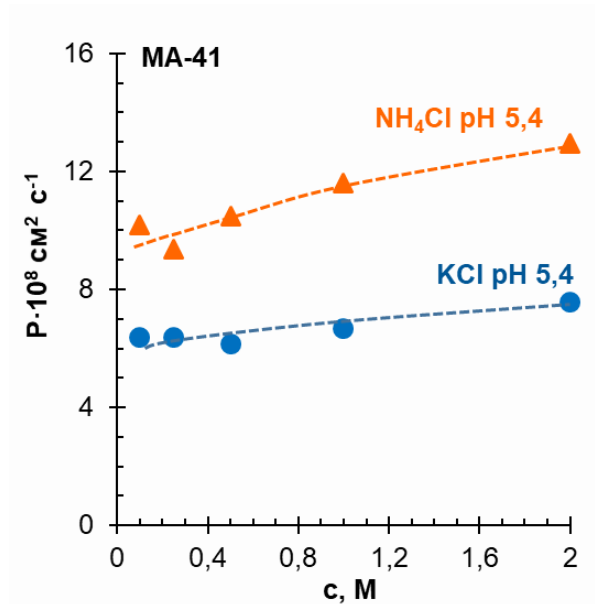
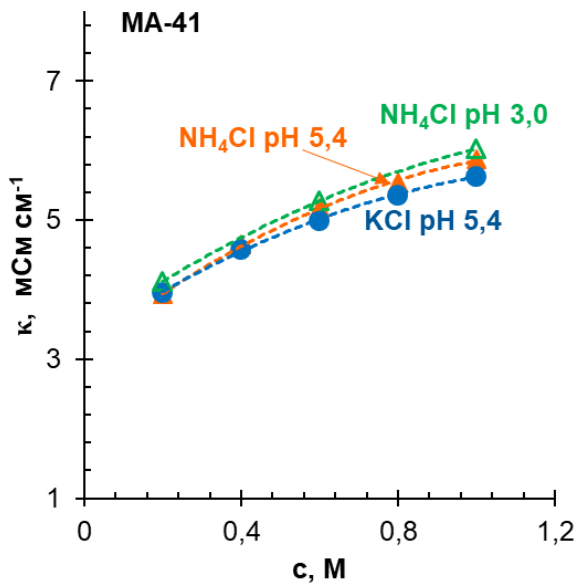


На рисунках 36-38 показаны транспортные характеристики гомогенной анионообменной мембраны CJMA-4 и гетерогенных анионообменных мембран MA-41 и MA-40 в растворах KCl и NH_4Cl . В целом, поведение AOM, которые в основном содержат четвертичные аммониевые основания в качестве фиксированных групп, не отличается от описанного в разделе 3.3.1 для мембраны AMX. В случае рН $5,4 \pm 0,2$ концентрационные зависимости

электропроводности в растворах KCl и NH₄Cl не отличаются в пределах ошибки измерений. Напротив, диффузионная проницаемость этих мембран существенно возрастает в аммоний-содержащем растворе по сравнению с раствором KCl. Причем, прирост значений интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в растворе NH₄Cl по сравнению с раствором KCl контролируется обменной емкостью гелевой фазы АОМ, находящейся в набухом состоянии (рисунок 39). Такой результат является ожидаемым, потому что именно эта характеристика мембраны отвечает за доннановское исключение катионов NH₄⁺ как коионов, а также за степень сдвига рН внутреннего раствора АОМ в щелочную область (раздел 3.1). Как и предсказывает модель, подкисление раствора NH₄Cl приводит к некоторому снижению диффузионной проницаемости АОМ (рисунок 36). При этом значения удельной электропроводности мембран с сильноосновными фиксированными группами изменяются незначительно (рисунок 37 а).



Значения рН растворов указаны рядом с кривыми
 Рисунок 36 – Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости гомогенной анионообменной мембраны CJMA-4 в растворах KCl и NH₄Cl

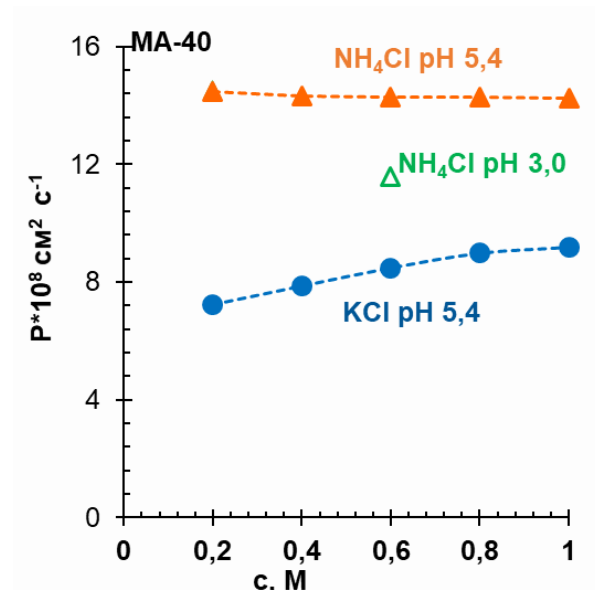
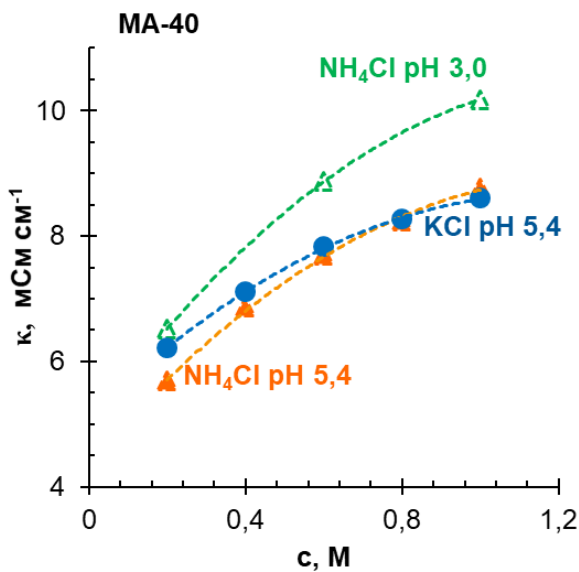


(a)

(б)

Значения pH растворов указаны рядом с кривыми

Рисунок 37 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 в растворах КСl и NH₄Cl



(a)

(б)

Значения pH растворов указаны рядом с кривыми

Рисунок 38 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) гетерогенной анионообменной мембраны МА-40 в растворах КСl и NH₄Cl

Мембрана МА-40 в целом подчиняется закономерностям, описанным в разделе 3.2. Однако, наличие в ее составе подавляющего количества

слабоосновных аминогрупп (первичных, вторичных и третичных аминов) вносит определенную специфику в ее поведение. Действительно, эта мембрана имеет самую высокую обменную емкость по сравнению с другими исследованными АОМ. Однако прирост значения P в аммоний-содержащем растворе оказывается ниже, чем у другой гетерогенной мембраны – МА-41 (рисунок 39). Вместе с тем, следует учесть, что в данном случае обменная емкость этой мембраны найдена кислотно-основным методом, то есть является полной обменной емкостью, определяемой концентрацией и сильноосновных, и слабоосновных фиксированных групп.

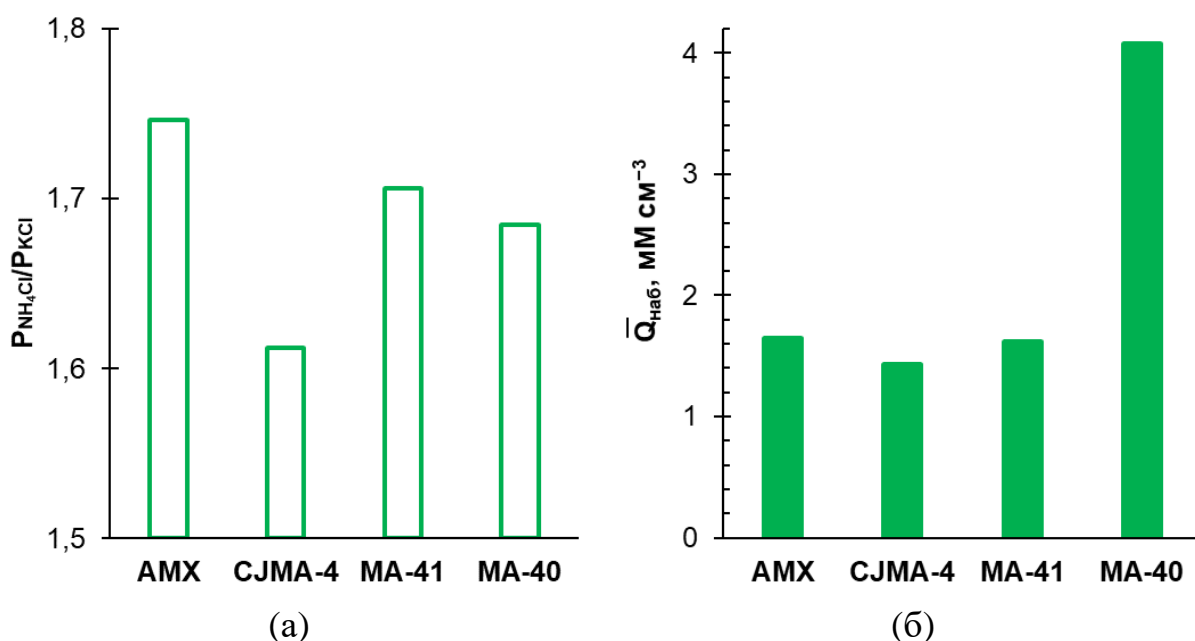


Рисунок 39 – Отношение значений интегральных коэффициентов диффузии исследованных мембран в 2,0 М растворах KCl и NH₄Cl (а), а также значения обменной емкости гелевой фазы этих набухших мембран (б)

По данным Г.В. Славинской и соавт. [181] слабоосновные фиксированные аминогруппы имеют константы протонирования-депротонирования, равные 4,35 (вторичные амины) и 7,82 (третичные амины). Поэтому в условиях осуществления эксперимента ($pH\ 5,4 \pm 0,2$) почти половина из них находится в депротонированном («нерабочем») состоянии [182; 183], в то время как при определении обменной емкости этой мембраны кислотно-основным методом ($pH < 2$) все слабоосновные фиксированные

группы являются протонированными. С разбавлением внешнего раствора NH_4Cl рН внутреннего раствора МА-40 все сильнее сдвигается в щелочную область. Вызванное этим сдвигом уменьшение обменной емкости АОМ приводит к росту ее диффузионной проницаемости (рисунок 38 б). Поэтому форма концентрационной зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости для этой мембраны отличается от наблюдаемой для АОМ, которые почти не содержат слабоосновных фиксированных групп.

Подкисление равновесного раствора до рН $3,0 \pm 0,2$ приводит к увеличению обменной емкости МА-40 почти на 30 % [178] и росту (около 15 %) удельной электропроводности МА-40 (рисунок 38 а) в области децимолярных растворов. В соответствии с микрогетерогенной моделью именно в этой области концентраций и более разбавленных растворах обменная емкость гелевой фазы мембраны оказывает наибольшее влияние на ее электропроводность. Кроме того, подкисление внешнего раствора NH_4Cl вызывает снижение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости МА-40 примерно на 20 % (рисунок 38 б). По-видимому, увеличение обменной емкости МА-40 вызывает усиление доннановского исключения коионов аммония из мембраны. Уменьшение количества катионов NH_4^+ , пересекающих границу АОМ/обогащенный раствор, снижает концентрацию $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ее объеме. Заметим, что в случае мембран, содержащих существенное количество слабоосновных фиксированных групп, механизмы сопряженного переноса NH_4^+ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут быть более сложными, чем представляется сейчас, из-за участия этих частиц в реакциях протонирования-депротонирования не только с водой, но и со слабоосновными фиксированными группами.

Заключение к главе 3

Причиной более высокой электропроводности катионообменных

мембран, а также более высокой диффузионной проницаемости и более низкой селективности анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах по сравнению с растворами NaCl или KCl являются реакции переноса протона между катионами NH_4^+ и молекулами воды, а также доннановское исключение коионов. Эти явления вызывают обогащение внутреннего раствора катионообменных мембран протонами, а анионообменных мембран – анионами гидроксила. В случае анионообменных мембран, находящихся в аммоний-содержащих растворах, возникает «облегченная» диффузия коионов аммония в виде гидратированного аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) из обогащенного раствора в обедненный раствор. Механизм явления «облегченной» диффузии NH_4^+ в анионообменной мембране состоит в (1) депротонировании NH_4^+ на границе АОМ/обогащенный раствор с образованием $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ внутри мембраны; (2) диффузии этих молекул к границе АОМ/обедненный раствор; (3) формировании на этой границе катионов аммония, которые выделяются в обедненный раствор, и ионов гидроксила, которые диффундируют к границе АОМ/обогащенный раствор.

Обменная емкость гелевой фазы анионообменных мембран, которая контролирует доннановское исключение из них коионов (в том числе, катионов аммония и протонов), влияет на интенсивность «облегченной» диффузии. Подкисление внешнего раствора ослабляет «облегченную» диффузию коионов аммония благодаря снижению рН внутреннего раствора мембран и увеличению степени протонирования слабоосновных фиксированных групп, если таковые присутствуют в анионообменной мембране.

4 Поведение ионообменных мембран в наложенном электрическом поле

4.1 Катионообменные мембраны в растворах KCl и NH₄Cl

4.1.1 Вольтамперные характеристики

На рисунке 40 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) мембраны СМХ. Эти данные получены в ЭД ячейке, через камеры которой в прямоточном режиме прокачивались 0,02 М растворы KCl или NH₄Cl. Капилляры Лuggина были подведены к поверхностям катионообменной мембраны, как это показано на вкладке рисунка 40.

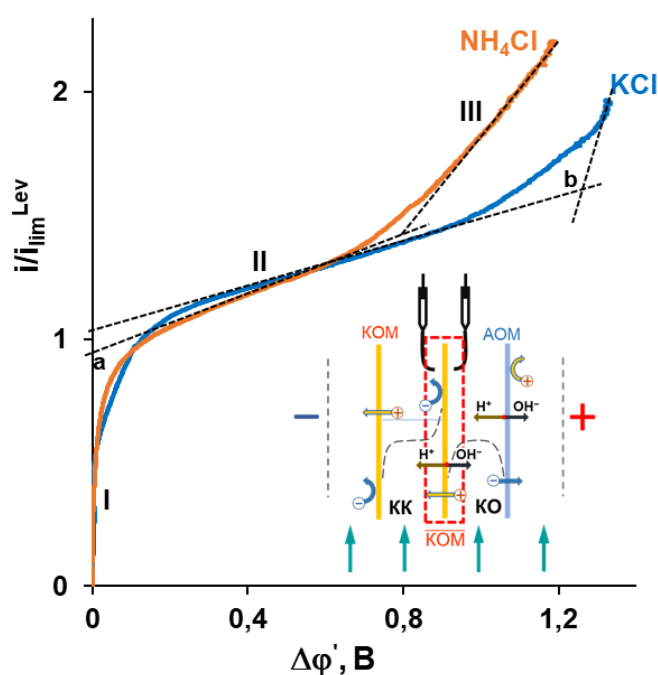


Рисунок 40 – Вольтамперные характеристики катионообменной мембраны СМХ в 0,02 М растворах KCl и NH₄Cl. Пояснения в тексте

Форма ВАХ является типичной и в целом не отличается от многих других гальванодинамических кривых, полученных для катионообменных и анионообменных мембран в растворах NaCl, KCl и других электролитов, которые не участвуют в реакциях протолиза [167; 173; 184]. ВАХ имеют начальный участок I, который характеризует развитие концентрационной

поляризации в мембранной системе, сопровождающееся постепенным снижением концентрации электролита в обедненном диффузионном слое с увеличением плотности задаваемого тока. Уменьшение этой концентрации у поверхности КОМ примерно до 10 % от концентрации прокачиваемого раствора электролита в ядре потока сопровождается быстрым нарастанием регистрируемого скачка потенциала. Предельное состояние мембранной системы достигается, когда концентрация электролита в обедненном растворе у поверхности мембраны становится пренебрежимо малой по сравнению с ядром потока [185]. При этом альтернативные механизмы генерации дополнительных переносчиков электрического заряда (например, каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп на поверхности мембраны, КДВ) еще не развиты. Электроконвекция, которая способствует частичному снятию диффузионной доставки электролита из ядра потока к мембране, может развиваться по механизму электроосмоса первого рода [186]. Однако электроконвективные вихри в этом случае имеют сравнительно небольшие размеры [187; 188], и поэтому данное явление не вносит решающего вклада в массоперенос. Поэтому значения экспериментального предельного тока, которые находят в точке пересечения касательных к начальному участку I и участку наклонного плато II, оказываются близкими к теоретическому предельному току, рассчитанному по уравнению Левека (19). В случае электролитов, не участвующих в реакциях протолиза, наклон участка II определяется вкладом в сопротивление прилегающего к КОМ обедненного раствора КДВ и равновесной электроконвекции раствора. Чем сильнее развиты эти явления, тем выше этот наклон.

Сверхпредельный участок III вольтамперной кривой характеризует состояние мембранной системы, в котором проводимость прилегающего к КОМ обедненного раствора определяется скоростью генерации ионов H^+ , OH^- по механизму КДВ. Кроме того, это скорость доставки из глубины раствора более концентрированного электролита кластерами крупных

электроконвективных вихрей, развивающихся по механизму Рубинштейна-Зальцмана [189]. Длина наклонного плато (скачок потенциала между точками a и b (рисунок 40) соответствует критическому скачку потенциала, при котором возникает этот тип электроконвекции.

В пределах ошибки измерений экспериментальные предельные токи, найденные графической обработкой ВАХ, практически совпадают с теоретическим предельным током. Наклоны участков III, по которым можно судить о степени развития КДВ и неравновесной электроконвекции, также практически одинаковы в случае растворов KCl и NH₄Cl. Разница в поведении мембранных систем прослеживается при токах, которые предшествуют достижению предельного состояния. Кроме того, длина наклонного плато II в случае NH₄Cl оказывается меньше в сравнении со случаем раствора KCl. Заметим, что ВАХ являются интегральными характеристиками. Для того, чтобы прояснить причины их отличий, необходимо проанализировать хронопотенциограммы, спектры электрохимического импеданса и результаты их обработки.

4.1.2 Хронопотенциограммы

Форма хронопотенциограмм (ХП) (рисунок 41) на первый взгляд не отличается от многих других, полученных в растворах NaCl [190; 191]. Все они имеют омический участок (не показан на рисунках). Включение электрического тока сопровождается быстрым нарастанием скачка потенциала (участок I ХП), которое характеризует формирование концентрационных профилей в прилегающих к мембране обедненном и обогащенном растворах. Основной прирост скачка потенциала (и формирование концентрационных профилей) наблюдаются в первые 40-60 секунд. Вместе с тем, для достижения стационарных значений скачка потенциал (участок II ХП) требуется до 600 секунд. Наибольшая длительность для перехода участка I в участок II ХП наблюдается при токах в окрестностях

i_{lim}^{Lev} . Причем, в случае раствора NH_4Cl стационарное состояние достигается быстрее по сравнению с раствором KCl .

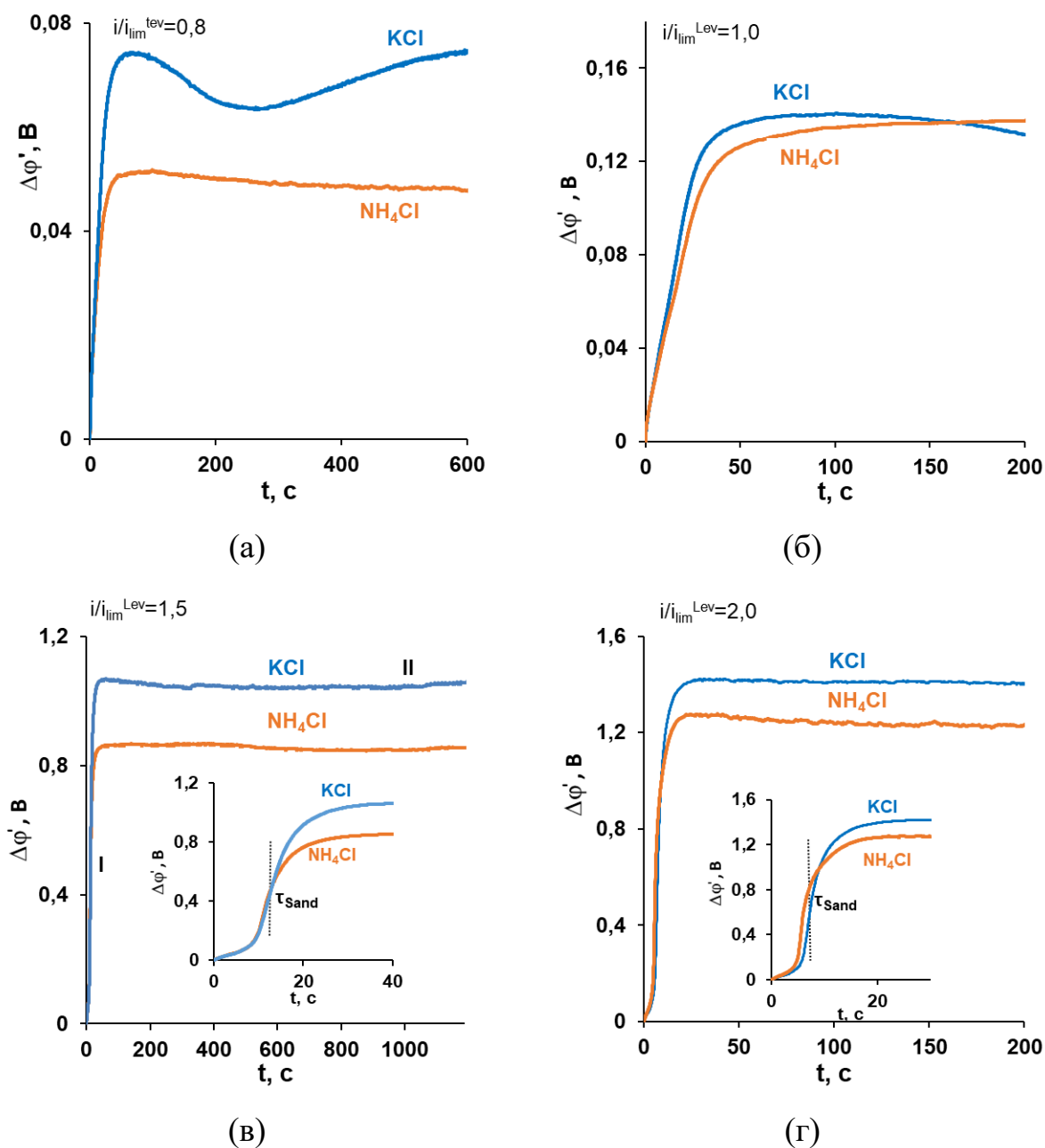


Рисунок 41 – Хронопотенциограммы катионообменной мембраны СМХ в 0,02 М растворах KCl и NH_4Cl , полученные при i/i_{lim}^{Lev} 0,8 (а), 1,0 (б), 1,5 (в) и 2,0 (г)

В случае раствора KCl достижению стационарного состояния предшествует снижение скачка потенциала по сравнению с достигнутым в первые несколько секунд после включения тока. Оценки, сделанные в статье [192], показывают, что такое снижение является более существенным, чем

могло бы быть при замене противоионов соли на продукты КДВ (протоны в рассматриваемом случае) в объеме мембраны. Возможное снижение скачка потенциала мембраны СМХ при переходе от раствора КСl к раствору NH₄Cl составляет несколько милливольт, если $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 2,0$. Эти оценки сделаны нами с учетом измеренной разницы в удельной электропроводности (и электрическом сопротивлении) этой мембраны в растворах КСl и NH₄Cl (рисунок 28). Поэтому наиболее вероятной причиной наблюдаемого изменения скачка потенциала представляется развитие электроконвекции по механизму электроосмоса первого рода [193].

Заметим, что в сверхпредельных токовых режимах участок I приобретает характерную форму (рисунок 41 в, г), которая имеет точку перегиба. В рассматриваемых нами мембранных системах эта точка в пределах погрешностей задания плотности тока совпадает со значениями переходного времени, рассчитанными по уравнению Санда (20), которое описывает формирование концентрационных профилей электролитов в прилегающих к мембране растворах благодаря диффузии и электромиграции. Различия в форме ХП, полученных в растворах КСl и NH₄Cl, наблюдаются только после достижения скачка потенциала, соответствующего переходному времени, то есть на участках кривых, ход которых определяется развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации. В первую очередь, это КДВ и электроконвекция.

4.1.3 Генерация H⁺, OH⁻ ионов и электроконвекция

В данном разделе представлены спектры электрохимического импеданса, полученные при $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} \geq 1$, из которых вычтены спектры, измеренные при $i = 0$. Такое представление данных позволяет исключить влияние омического сопротивления мембран и раствора и сосредоточиться на явлениях, которые возникают в результате концентрационной поляризации мембранной системы. Как показано, в разделе 3.2 и, например, в работах [143;

194] сопротивление катионообменных мембран в K^+ и NH_4^+ форме может отличаться на 10-40 %.

На представленных спектрах можно выделить три основных области: высокочастотную область (соответствующая дуга полуокружности обозначена индексом HF), низкочастотную арку Варбурга (обозначена индексом W) и арку Геришера (обозначена индексом G). Последняя регистрируется на средних частотах и появляется в том случае, если на границе мембрана/раствор имеет место химическая реакция. Согласно современным представлениям [195–198] высокочастотная арка определяется геометрической емкостью и/или емкостью двойного слоя на границе мембрана/раствор, C_l , а также омическим сопротивлением исследуемой системы (в общем случае поляризованной постоянным током) [167; 198; 199]. Характерная частота f_{HF} , которая соответствует вершине этой арки, определяется уравнением 28 [168]:

$$f_{HF} = \frac{1}{2\pi C_{HF} R_{HF}} \quad (28)$$

В координатах Найквиста, которые используются нами, R_{HF} равно диаметру первой высокочастотной арки. Это сопротивление является ответом исследуемой системы на столь быстрые изменения переменного электрического тока, что концентрация электролита в толще раствора не успевает измениться. R_{HF} зависит от плотности постоянного тока, вызывающего концентрационную поляризацию системы: изменения концентрации и, соответственно, омического сопротивления, происходящие в прилегающих к мембране диффузионных слоях, и, в первую очередь, в обедненном диффузионном слое. Теоретические оценки характерной частоты f_{HF} , которая соответствует точке максимума на высокочастотной арке, дают значение порядка 100 кГц [197; 198]. Согласно исследованиям, представленным в работе [200], в случае мембраны AMX-Sb, находящейся в

0,02 М растворе NaCl, первая арка регистрируется в диапазоне частот 130-10 кГц.

Появление арки импеданса Варбурга обусловлено трансформацией концентрационных изменений в прилегающем к мембране квазиэлектронейтральном растворе в изменения скачка потенциала, $\Delta\varphi$. Поскольку при изменении тока концентрационные изменения происходят с задержкой во времени, обусловленной диффузией растворенного вещества, изменения $\Delta\varphi$ в ответ на изменения тока также идут с задержкой [197; 201; 202]. Временной масштаб диффузионных процессов зависит от характерной длины и подвижности ионов в конкретных областях мембранной системы: диффузионный пограничный слой, мембрана, двойной электрический слой [197; 203]. Обычно доминирующую роль в формировании импеданса Варбурга играет диффузионный пограничный слой раствора (толщиной δ). В этом случае характерная частота определяется следующим выражением [204]:

$$f_W = \frac{2,54 D}{2\pi \delta}, \quad (29)$$

Подстановка $D_{KCl} = D_{NH_4Cl} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, $\delta \approx 275 \text{ мкм}$ (как в нашем эксперименте) дает значение f_W порядка 0,01 Гц. Величина $t = \frac{2\pi \delta^2}{2,54 D}$ является характерным временем диффузии на участке длиной δ .

Импеданс Геришера характеризуется эффективным сопротивлением химической реакции R_G , которая может иметь место на границе мембрана/раствор. Величина R_G равна диаметру арки Геришера. Частота в точке максимума этой арки f_G связана с эффективной константой скорости генерации ионов H^+ и OH^- уравнением (21) [200].

Известно, что в случае анионообменных мембран, в частности, AMX-Sb, находящейся в 0,02 М растворе NaCl [200], характерное значение χ оказывается немногим выше 1000 с^{-1} , и это соответствует f_G , равной нескольким сотням Гц. Такие арки, регистрируемые в среднечастотной

области спектра импеданса, являются типичными для биполярных [205; 206] и ассиметричных мембран [207]. Для монополярных мембран, исследованных в сверхпределных токовых режимах, спектры импеданса с аркой Геришера представлены в работах [184; 200; 208].

Таким образом, протекание переменного электрического тока в мембранной системе вызывает несколько процессов. Это: емкостная поляризация мембранной системы, возникающая вследствие наличия геометрической емкости диффузионных слоев (ДС) и емкости двойного электрического слоя (которая описывается первой высокочастотной аркой); диффузия на участке конечной длины (арка Варбурга) и химическая реакция на границе мембрана/раствор, итогом которой является генерация H^+ и OH^- ионов (арка Геришера). Чем больше длина хорды соответствующей арки, тем больше вклад соответствующего процесса в поведение системы. Каждому процессу соответствует свой диапазон частот. Однако, если хорда арки процесса слишком мала, она может быть поглощена соседней аркой того процесса, который является доминирующим.

Применительно к генерации H^+ и OH^- ионов на границах катионообменной мембраны СМХ, результаты, представленные на рисунках 42-44, находятся в хорошем согласии с данными, полученными ранее для мембран с сульфокислотными фиксированными группами. Арка Геришера регистрируется в растворах КСl и NH_4Cl только при токах $i/i_{lim}^{theor} \geq 1,6$. Причем найденные значения f_w оказываются заметно ниже, чем в случае мембраны АМХ-Sb [200].

На спектрах импеданса систем СМХ/КСl и СМХ/ NH_4Cl , полученных в диапазоне токов $1,0 < i/i_{lim}^{theor} < 1,6$ (рисунки 42-44), арку Варбурга можно разделить на два участка. Характерные частоты второго из них находятся в интервале 0,02-0,04 Гц, то есть имеют тот же порядок, что и значение 0,01 Гц, которое получено с использованием уравнения (29) и соответствует диффузии электролита в диффузионном слое толщиной 275 мкм по нормали к поверхности мембраны.

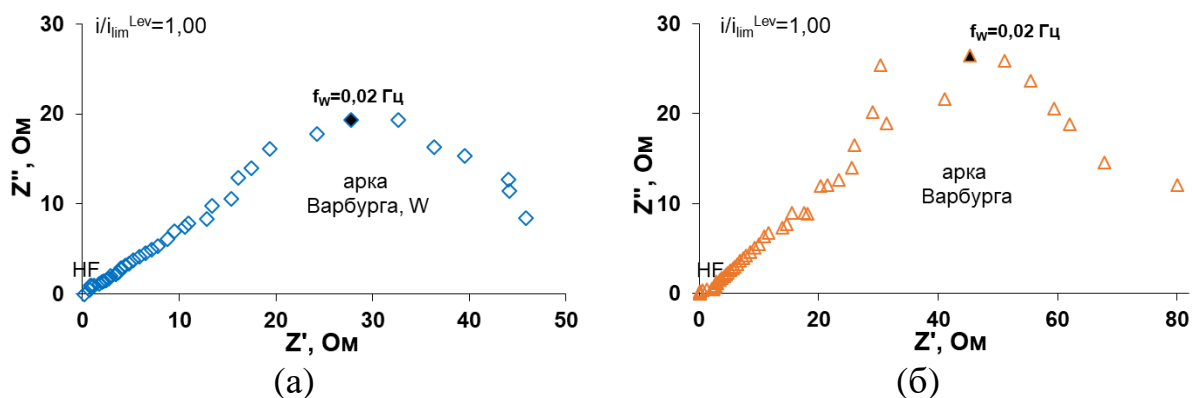


Рисунок 42 – Спектры электрохимического импеданса катионообменной мембраны СМХ в 0,02 М растворах KCl (а) и NH₄Cl (б) полученные при $i/i_{lim}^{Lev} = 1,00$

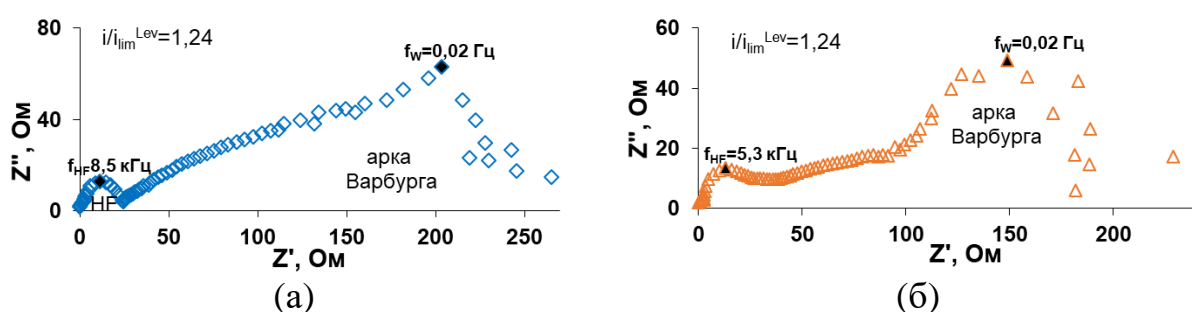


Рисунок 43 – Спектры электрохимического импеданса катионообменной мембраны СМХ в 0,02 М растворах KCl (а) и NH₄Cl (б) полученные при $i/i_{lim}^{Lev} = 1,24$

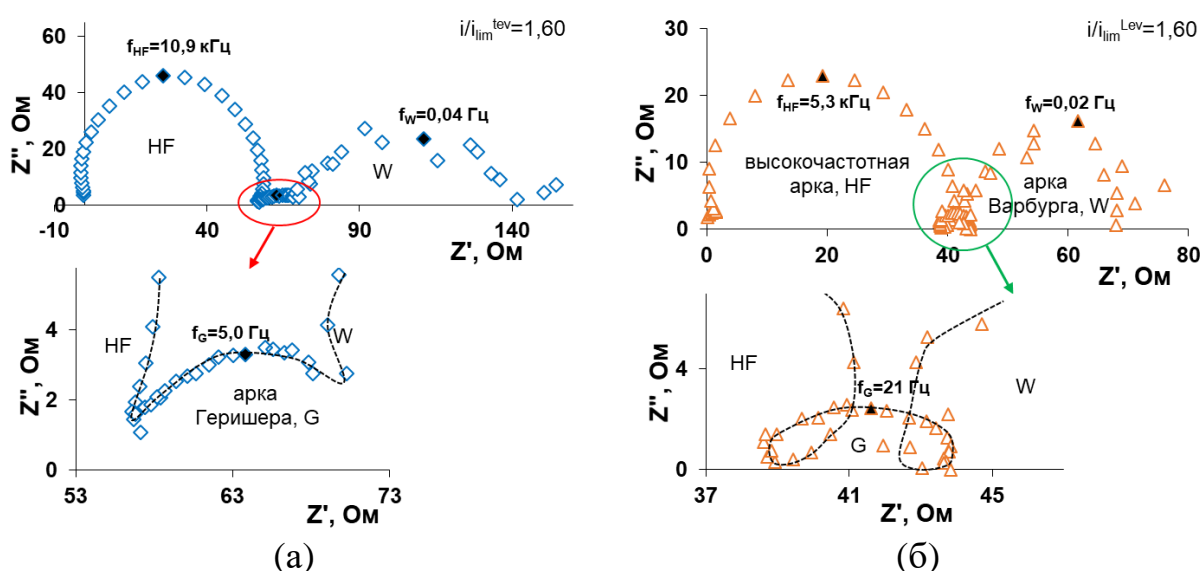


Рисунок 44 – Спектры электрохимического импеданса катионообменной мембраны СМХ в 0,02 М растворах KCl (а) и NH₄Cl (б) полученные при $i/i_{lim}^{Lev} = 1,60$

Первый участок арки Варбурга имеет характерную частоту 4 Гц. Эту частоту, по-видимому, можно отнести к тангенциальной диффузии электролита к геометрически неоднородной (волнистой) поверхности СМХ.

Согласно уравнению (29) характерная длина тангенциальной диффузии должна составлять около 14 мкм. Эта длина имеет тот же порядок, что и высота «холмов», регистрируемых с использованием оптической микроскопии на поверхности СМХ [209].

Значения f_G , найденные путем графической обработки спектра импеданса, были использованы для оценки эффективных констант скорости реакции генерации H^+ и OH^- ионов (χ) в исследованных мембранных системах. Результаты этих расчетов представлены на рисунке 45 а. В случае катионообменной мембраны значения χ становятся ненулевыми только при $i/i_{lim}^{Lev} \geq 1,6$.

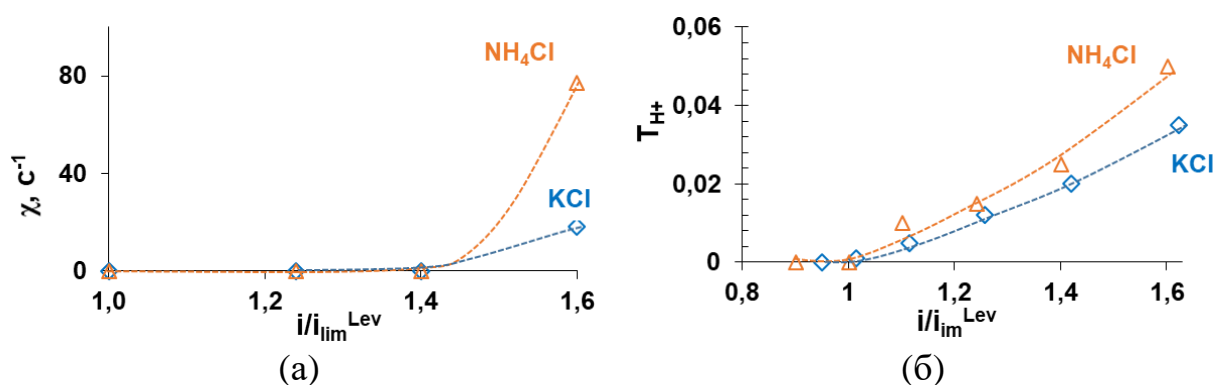


Рисунок 45 – Значения эффективных констант скорости реакции генерации ионов H^+ у поверхности мембраны СМХ (а) и чисел переноса протонов в этой мембране (б) в зависимости от плотности тока, нормированной на теоретический предельный ток. Данные получены для 0,02 М растворов КСl и NH_4Cl , прокачиваемых через камеры обессоливания и концентрирования лабораторной электродиализной ячейки

В растворе NH_4Cl они выше, чем в КСl. Однако, это превышение находится в пределах ошибки определения значения f_G . То же самое можно сказать и об эффективных числах переноса протонов в катионообменной мембране СМХ (рисунок 45 б). Эти числа переноса становятся ненулевыми только в сверхпредельных токовых режимах. Однако, и в случае раствора КСl, и в случае раствора NH_4Cl их значения сравнимы с погрешностью метода их определения.

Заметим, что более значительный разброс точек и сокращение протяженности арки Варбурга косвенно указывают на более интенсивное развитие электроконвекции в случае раствора NH_4Cl по сравнению с раствором KCl . Однако, это предположение требует проведения дополнительных исследований (определение заряда поверхности СМХ в обоих растворах, визуализация электроконвективных вихрей и др.).

Таким образом, обнаруженные различия в поведении мембраны СМХ в наложенном электрическом поле не являются существенными. Это позволяет прийти к заключению о незначительном воздействии типа противоиона K^+ или NH_4^+ на развитие КДВ, электроконвекции или каких-то других явлений на электрохимические характеристики катионообменной мембраны.

4.2 Анионообменные мембраны в растворах KCl и NH_4Cl

На спектрах импеданса систем АМХ/раствор KCl и АМХ/раствор NH_4Cl арка Гершера регистрируется при токах, близких к предельному и превышающих его (рисунки 46-48). Причем в растворе NH_4Cl она является более явно выраженной. Характерные частоты f_w имеют тот же порядок, что и в системе АМХ-Sb/раствор NaCl [200]. Однако значения этих частот в растворе KCl оказываются меньше по сравнению с раствором NH_4Cl (рисунок 46). Так же, как и в случае СМХ, арку Варбурга спектра импеданса АМХ можно разбить на два участка, один из которых соответствует нормальной диффузии с характерной частотой $f_w = 0,02-0,03$ Гц, а другой – тангенциальной диффузии с характерной частотой $f_w = 2-3$ Гц. Уменьшение f_w , по-видимому, связано с изменением геометрической неоднородности мембраны АМХ по сравнению СМХ. Действительно, перепад высот на поверхности набухших мембран равен 55 ± 5 мкм (СМХ) и 30 ± 5 мкм (АМХ) [209]. Более высокие «холмы» мембраны СМХ обуславливают меньшее время латеральной диффузии в соответствии с выражением $t \sim L^2/D$, где L – характерная длина диффузии.

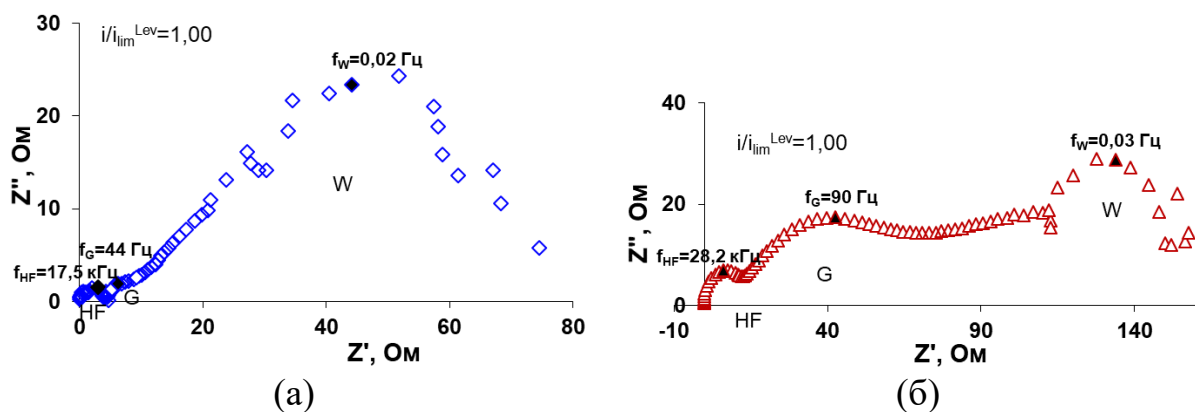


Рисунок 46 – Спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны АМХ в 0,02 М растворах KCl (а) и NH₄Cl (б) полученные при $i/i_{lim}^{Lev} = 1,00$

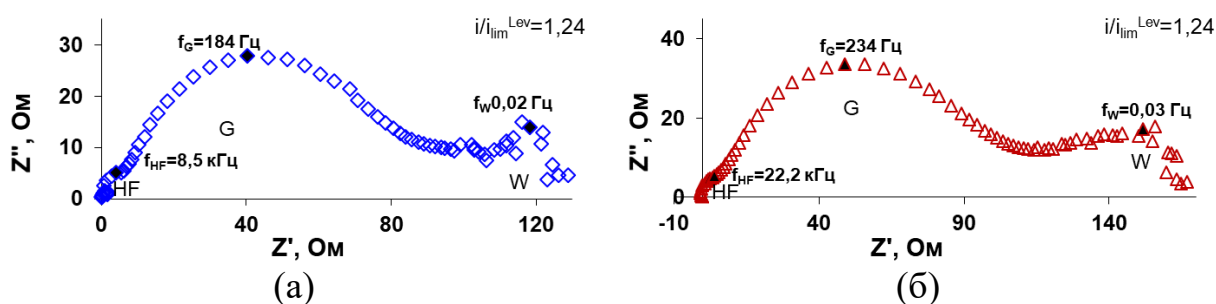


Рисунок 47 – Спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны АМХ в 0,02 М растворах KCl (а) и NH₄Cl (б) полученные при $i/i_{lim}^{Lev} = 1,24$

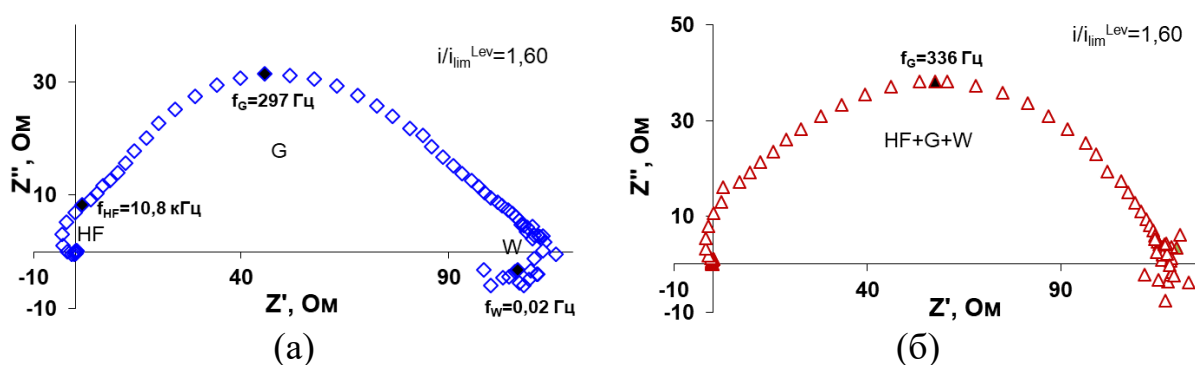


Рисунок 48 – Спектры электрохимического импеданса анионообменной мембраны АМХ в 0,02 М растворах KCl (а) и NH₄Cl (б) полученные при $i/i_{lim}^{Lev} = 1,60$

При $i/i_{lim}^{Lev} \geq 1,2$ арка Гершера перекрывается с высокочастотной и низкочастотной арками (рисунок 47), а при $i/i_{lim}^{Lev} \geq 1,6$ практически поглощает их (рисунок 48). Это значит, что в случае АМХ в сверхпредельных токовых режимах генерация ионов H^+ и OH^- на границе раствор/мембрана

становится доминирующим явлением по сравнению с зарядением двойного электрического слоя и объема раствора (арка HF) и макроскопическими диффузионными процессами (арка W). Наиболее существенное «вырождение» арок HF и W наблюдается в растворе NH_4Cl .

Заметим, что в случае анионообменной мембраны значения эффективной константы скорости реакции генерации протонов и ионов гидроксила, найденные по частоте в точке максимума арки Гершера (рисунок 49 а), оказываются более чем на 2 порядка выше по сравнению с χ , вычисленными для катионообменной мембраны (рисунок 45 а). Они растут с увеличением плотности задаваемого постоянного тока, а также при переходе от KCl к NH_4Cl . Причем, величина приращения χ в системе АМХ/раствор NH_4Cl по сравнению с АМХ/раствор KCl составляет около $200 \pm 30 \text{ с}^{-1}$ во всем исследованном диапазоне плотностей тока. То есть, увеличение электрического поля не приводит к существенным изменениям в интенсивности генерации ионов H^+ и OH^- . К аналогичному заключению приводит анализ зависимостей чисел переноса ионов гидроксила в мембране АМХ, а также разностей рН на входе и выходе канала обессоливания лабораторной электродиализной ячейки (рисунок 49 б) от плотности тока. Зависимости (рисунок 49 б) получены параллельно с измерением вольтамперной характеристики мембраны АМХ (рисунок 49 а), которая образует КО вместе с мембраной СМХ.

Важно отметить, что в случае раствора NH_4Cl значения чисел переноса ионов гидроксила в АМХ и подкисление обессоливаемого раствора наблюдаются при $i/i_{lim}^{Lev} \geq 0,8$, в то время как в случае раствора KCl проявления генерации ионов H^+ , OH^- наблюдаются при $i/i_{lim}^{Lev} \geq 1,0$.

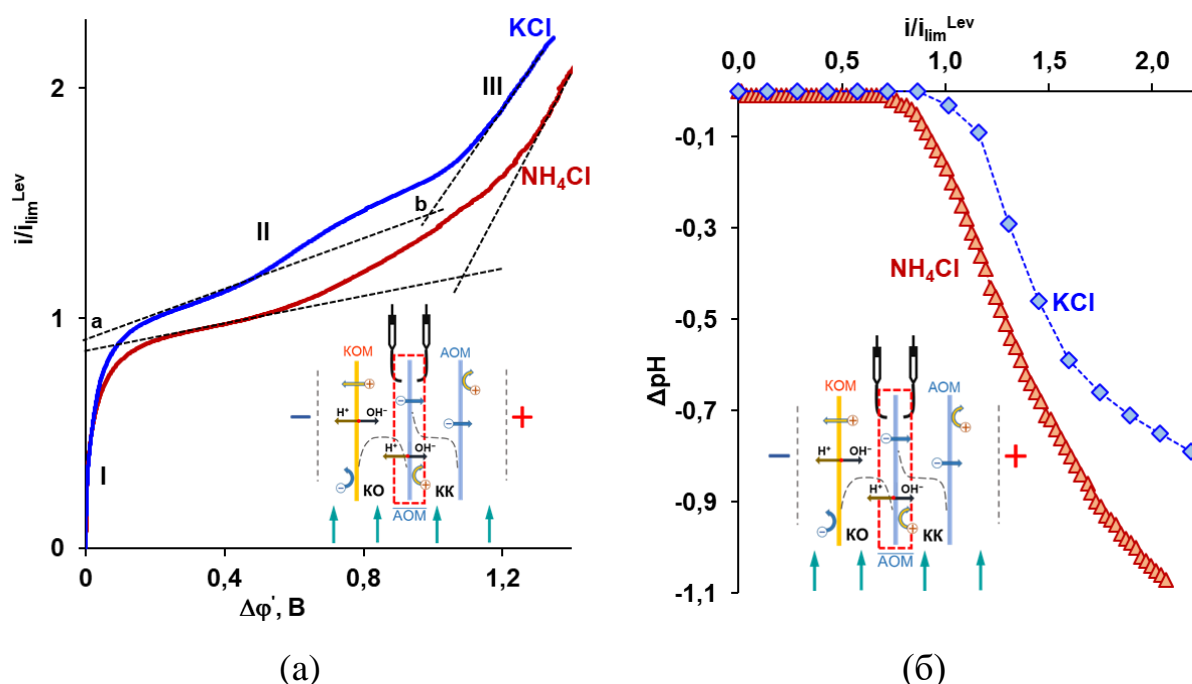


Рисунок 49 – Вольтамперные характеристики аниообменной мембраны АМХ в 0,02 М растворах KCl и NH_4Cl (а) и измеренная параллельно с ними разность рН на входе и выходе канала обессоливания лабораторной электродиализной ячейки (б)

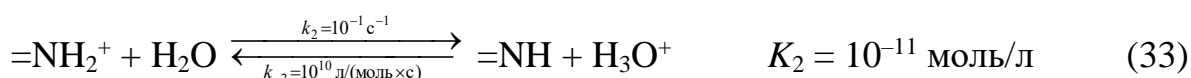
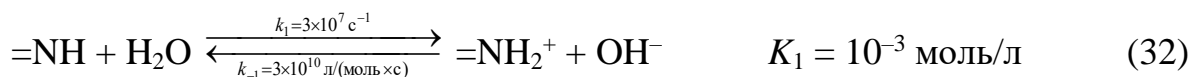
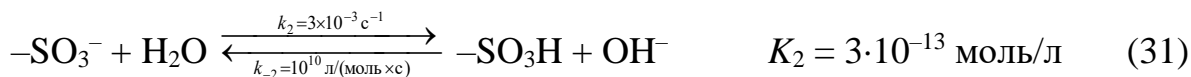
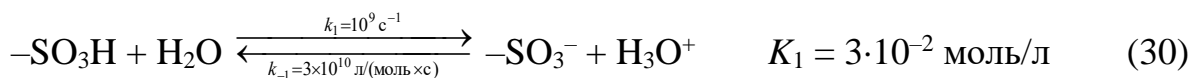
Предельные и сверхпредельные плотности тока на ВАХ (рисунок 49 а) в случае раствора KCl оказываются заметно выше, чем в случае NH_4Cl .

4.3 Причины различного поведения катионо- и анионообменных мембран в наложенном электрическом поле

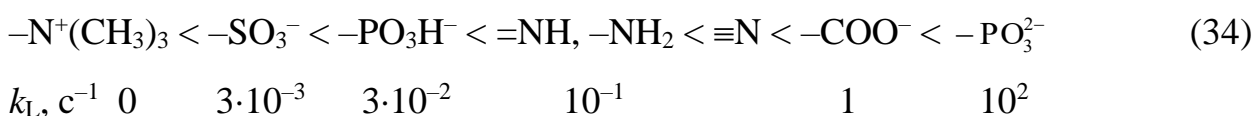
4.3.1 Диссоциация воды с участием фиксированных групп мембран

Рассмотрим возможные механизмы генерации H^+ и OH^- ионов в исследуемых системах. Известны несколько основных причин ускорения этой реакции на границе монополярная мембрана/раствор по сравнению с объемом раствора [210–215]. Прежде всего, это каталитическая активность фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды, определяемая константами реакций протонирования-депротонирования этих

групп с участием воды. Например, для сульфогрупп и вторичных аминов эти реакции имеют вид (уравнения 30-33) [210]:



Лимитирующими стадиями являются реакции (31) и (33) соответственно. Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий и др. [210] обобщили результаты, представленные в статьях [211; 212] и других работ и представили ряд каталитической активности фиксированных групп ионообменных мембран, в котором значения констант скоростей реакций (k_L), лимитирующих процесс генерации H^+ и OH^- ионов, расположены в порядке возрастания:



Необходимым условием для необратимого протекания этих реакций является наличие высокого скачка потенциала в зоне реакции на границе мембрана/обедненный раствор. Причем, толщина этой реакционной зоны составляет несколько нанометров [213–216]. Во-первых, как отмечено в статье С.Ф. Тимашева и сотр. [214], в области пространственного заряда связь Н – ОН в молекуле воды ослабляется вследствие ее поляризации (второй эффект Вина) [211]. Во-вторых, в сильном электрическом поле ротационная подвижность воды увеличивается [217]. Поэтому подвижность ионов H^+ и OH^- растет [211].

В-третьих (на эту возможность впервые обратил внимание Simons [216], а теоретически описали Mafe и соавт. [213; 218], сильное электрическое поле способствует более быстрому удалению продуктов диссоциации воды (H^+ и OH^- ионов) от фиксированной группы. Это удаление осуществляется по направлению вектора градиента их концентрации по цепочке благоприятно ориентированных молекул воды. При относительно небольшой плотности электрического тока воздействие электрического поля на межфазной границе компенсируется высоким градиентом концентрации противоионов. Поэтому поток ионов, включая генерированные H^+ , OH^- , является относительно небольшим. Однако при приближении задаваемой плотности тока к i_{lim}^{Lev} и превышении его значения, вклад электрического поля становится доминирующим. Таким образом, генерация ионов H^+ и OH^- , как правило, становится существенной только при токах, близких к предельному или превышающих его.

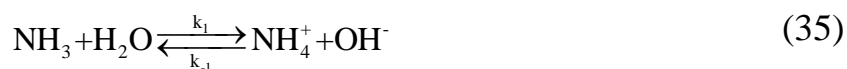
Исключение составляют мембранные системы, рабочие растворы которых содержат амфолиты, то есть вещества, способные участвовать в реакциях протонирования-депротонирования. Например, в системе АМХ/обедненный раствор NaH_2PO_4 генерация ионов H^+ имеет место и при [219–222] $i/i_{lim}^{theor} < 1$. Она обусловлена тем, что при входе в АОМ, часть ионов $H_2PO_4^-$ превращается в форму HPO_4^{2-} . При этом освобождается протон, который переходит в обедненный диффузионный слой.

Разницу в значениях χ , наблюдаемую в системах СМХ/КСl и АМХ/КСl нетрудно объяснить, принимая во внимание, что сульфогруппы катионообменной мембраны имеют очень низкую каталитическую активность (34), однако значение k_L для них все же выше, чем для четвертичных аммониевых оснований, которые доминируют в только что изготовленных анионообменных мембранах АМХ. Известно [223–225], что даже кратковременная эксплуатация этих мембран в интенсивных токовых режимах ведет к трансформации сильноосновных фиксированных групп в слабоосновные вторичные и третичные амины, каталитическая активность

которых на 2-3 порядка выше по сравнению с сульфогруппами (уравнение 34). Причины такой трансформации подробно рассмотрены в обзоре [224]. Одной из них является нуклеофильная атака четвертичных аминов ионами гидроксила, которые всегда присутствуют в водных растворах. Появление вторичных и третичных аминов, которые легко участвуют в реакциях протонирования-депротонирования с водой (уравнение 34), ведет к интенсивной генерации ионов H^+ , OH^- на границе обедненный раствор/поверхность мембраны в КО [210–212]. Примерно во столько же раз увеличиваются найденные нами значения χ в случае мембраны АМХ по сравнению с СМХ (рисунок 45 а). Этот экспериментальный факт позволяет заключить, что в системах АМХ/раствор КСl и АМХ/раствор NH_4Cl именно вторичные и третичные амины играют доминирующую роль в генерации H^+ , OH^- ионов по механизму КДВ (каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп).

4.3.2 Генерация протонов и ионов гидроксила в присутствии катионов аммония

Раствор NH_4Cl содержит ионы аммония, которые участвуют в реакциях протонирования-депротонирования с водой:



Согласно уравнениям (35), (36), концентрация компонентов раствора может быть определена с использованием уравнения (37):

$$K_b = K_{\text{water}} / K_a \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}, \quad (37)$$

где

$K_a = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]}$ – равновесная константа диссоциации катионов аммония (моль л⁻¹),

$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$ – равновесная константа реакции (35) (моль л⁻¹),

K_{water} – константа автопротолиза воды (моль л⁻¹).

Величины $pK_a = -\lg K_a$ и $pK_{water} = -\lg K_{water}$ в растворе при температуре 25 °С имеют значения 9,25 и 13,995 [137]; $pK_a + pK_b = pK_{water}$. Согласно Simons [211], константы скоростей реакций рекомбинации k_{-1} и k_{-2} (уравнения 30, 31) в свободном (вне мембраны) растворе имеют высокие значения, близкие к $4 \cdot 10^{10}$ дм моль⁻¹с⁻¹. Константы скоростей прямых реакций k_1 и k_2 в уравнениях (35), (36), рассматриваемых как псевдо-мономолекулярные, можно оценить с использованием следующих соотношений [211]:

$$k_1 = k_{-1} 10^{-(14-pK_a)}, \quad k_2 = k_{-2} 10^{-pK_a} \quad (38)$$

Расчет с использованием уравнений (38) дает $k_1 \approx 10^6$ с⁻¹, $k_2 \approx 10$ с⁻¹. Таким образом, лимитирующей стадией скорости реакций протонирования-депротонирования, описываемой уравнениями (35) и (36), является реакция депротонирования NH_4^+ . Однако значение соответствующей константы скорости (k_2) является достаточно высоким. Оно почти на 6 порядков выше, чем константа скорости автопротолиза молекул воды в свободном растворе ($2 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹), на 4 порядка выше, чем в случае сульфонатных групп (мембрана СМХ) и на два порядка выше, чем в случае вторичных и третичных аминогрупп (мембрана АМХ). Таким образом, пара NH_4^+ и $NH_3 \cdot H_2O$ является мощным катализатором реакции генерации ионов H^+ и OH^- у поверхности АОМ.

4.3.3 Генерация ионов H^+ , OH^- в системе СМХ/раствор электролита

Проведем анализ возможности присутствия частиц NH_4^+ и $NH_3 \cdot H_2O$ на

обедненной (обращенной в КО) границе КОМ, где они могли бы выполнять функцию катализатора реакции генерации протонов и ионов гидроксила. Из расчетов, сделанных с использованием уравнения (37) (см. также рисунок 16) следует, что рабочий раствор, рН которого равен $5,4 \pm 0,1$, содержит $0,19997$ моль л^{-1} катионов NH_4^+ и всего $2,8 \cdot 10^{-6}$ моль л^{-1} молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При подкислении раствора концентрация катионов аммония будет возрастать, а концентрация гидратированного аммиака, напротив, уменьшаться. После попадания в катионообменную мембрану, электрический заряд катионов NH_4^+ не меняется, потому что рН внутреннего раствора СМХ сдвинут в кислую область по сравнению с внешним раствором [143]. Таким образом, концентрация молекулярной формы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ во внутреннем растворе СМХ будет еще меньше, чем величина, найденная нами для раствора. Поэтому можно ожидать, что вклад реакций (35), (36) в генерацию ионов H^+ и OH^- в системе СМХ/раствор NH_4Cl будет невелик. Действительно, эксперимент показывает (рисунок 45), что в этой системе скорость генерации ионов H^+ и OH^- низкая. Небольшой прирост этой величины по сравнению с системой СМХ/раствор KCl заметен только при наибольшей использованной в этой работе плотности тока $i/i_{\text{lim}}^{\text{theor}} = 1,6$. Причем, при этой плотности тока значение χ в системе СМХ/раствор KCl оказывается еще меньше.

4.3.4 Генерация ионов H^+ , OH^- в системе АМХ/раствор электролита

Как уже обсуждалось в разделе 3.2, в случае анионообменной мембраны рН ее внутреннего раствора сдвинут в щелочную область (рисунок 27). Рисунок 50 показывает схематично, каким образом этот сдвиг влияет на автопротолиз воды и эффект доннановского исключения протонов (коионов), являющихся продуктом этой реакции.

Действительно, когда молекула воды диссоциирует и образует ионы H^+ и OH^- , протон, который является коионом, выталкивается из мембраны вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженными

фиксированными группами. Напротив, анион гидроксила, противоион, остается внутри мембраны. Равновесие устанавливается, когда электростатические силы, действующие на ионы H^+ и OH^- со стороны ионообменной матрицы, уравниваются противоположно направленными силами диффузии.

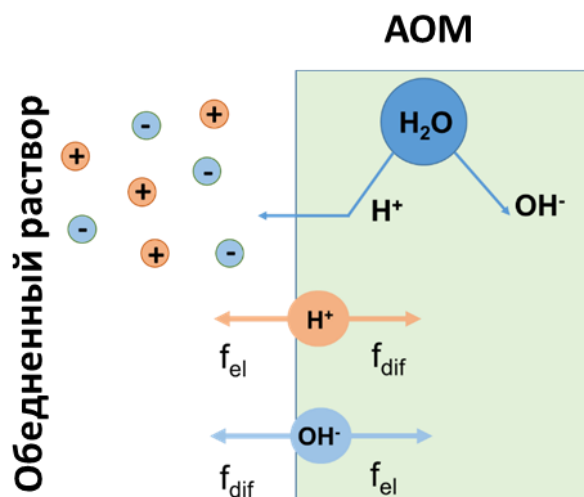


Рисунок 50 – Схематичное изображение причин сдвига pH во внутреннем растворе анионообменной мембраны

В целом, на границе АМХ с раствором в КК должно соблюдаться локальное равновесие [169]. В частности, на границе АОМ/обогащенный раствор, ионы NH_4^+ , находящиеся в растворе, должны быть в равновесии с молекулами NH_3 , находящимися в мембране. Сравнительно высокая пограничная концентрация ионов NH_4^+ в обогащенном растворе должна обусловить примерно такую же концентрацию $NH_3 \cdot H_2O$ в мембране на ее границе с камерой концентрирования, КК. Частицы $NH_3 \cdot H_2O$ диффундируют к противоположной поверхности мембраны (обращенной в КО), где они снова превращаются в NH_4^+ с освобождением ионов OH^- , которые возвращаются к границе с КК. Этот процесс, схема которого приведена на рисунке 51, аналогичен «облегченной диффузии» или «облегченной электродиффузии», которую активно используют, например, при очистке аминокислот от минеральных примесей [226–228].

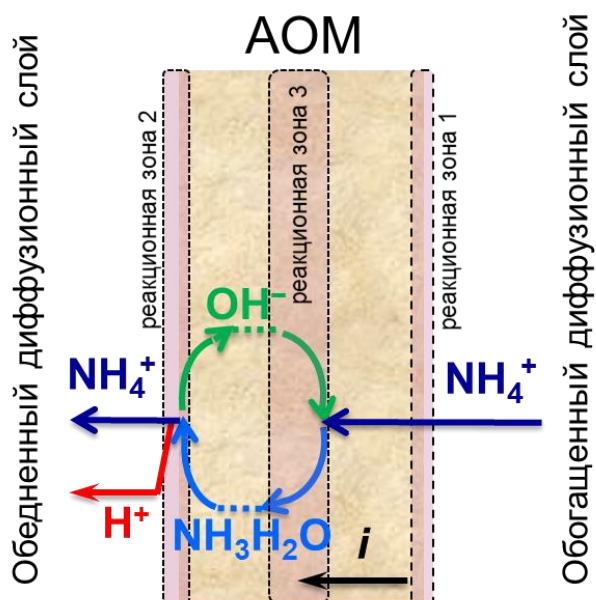


Рисунок 51 – Схематичное представление переноса ионов в системе обедненный ДС/АОМ/обогащенный ДС в наложенном электрическом поле. Пояснения в тексте

Применительно к аминокислотам суть этого явления заключается в следующем. Протоны (для КОМ) или ионы гидроксила (для АОМ), которые находятся внутри ионообменных мембран или генерируются на их границе, реагируют с цвиттер (биполярным) ионом аминокислоты, превращая его в противоион: катион в случае катионообменной мембраны [227; 228] и анион в случае анионообменной мембраны [226; 228]. Эти противоионы диффундируют к противоположной границе и диссоциируют там с высвобождением H^+ (КОМ) или OH^- (АОМ).

В системе АОМ/раствор NH_4Cl попаданию в мембрану положительно заряженных катионов NH_4^+ препятствует тот факт, что они являются коионами. Реагируя с ними на границе АМХ/КК, ионы гидроксила превращают NH_4^+ в не имеющую заряда молекулярную форму $NH_3 \cdot H_2O$. В соответствии с расчетами, выполненными по модели, описанной в разделе 3.2, на этой границе формируется реакционная зона 1 (рисунок 51), протяженность которой составляет несколько нанометров [180]. Количество молекул $NH_3 \cdot H_2O$, доставляемых к границе АОМ/обедненный ДС, лимитируется скоростью их диффузии и скоростью химических реакций (35), (36) в

мембране. На границе АОМ/обедненный ДС находится реакционная зона 2 протяженностью около 0,1 мкм. В этой зоне благодаря реакциям протонирования-депротонирования между NH_4^+ и NH_3 с участием воды идет генерация H^+ , OH^- ионов. Расчеты с помощью модели в отсутствие внешнего электрического поля показывают, что реакционная зона 3 в объеме мембраны имеет протяженность около 4 мкм и локализуется в глубине сечения АОМ. В этой зоне встречаются разнонаправленные потоки NH_4^+ , OH^- и идет наиболее интенсивная генерация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Электрическое поле способствует отводу образовавшихся катионов NH_4^+ и H^+ в обедненный раствор, а анионов OH^- – в АОМ. Этот механизм сходен с предложенным Simons для объяснения усиления генерации ионов H^+ , OH^- при добавлении в раствор, граничащий с АОМ, органических аминов. Более того, в системе АМХ/раствор NH_4Cl при токах, близких к предельному и превышающих его, начинается перенос через мембрану OH^- ионов, которые генерируются на границе мембрана/раствор в результате КДВ, ускоряемой каталитическим воздействием вторичных и третичных аминов. Генерация OH^- ионов вызывает рост рН внутреннего раствора мембраны, значение которого можно оценить из величины числа переноса ионов OH^- в мембране, $T_{\text{OH}^-}^{\text{АОМ}}$. Эту величину можно выразить через концентрации конкурирующих анионов Cl^- и OH^- , \bar{c}_{Cl^-} и \bar{c}_{OH^-} , а также через коэффициенты диффузии этих ионов в мембране, \bar{D}_{Cl^-} и \bar{D}_{OH^-} :

$$T_{\text{OH}^-}^{\text{АОМ}} = \frac{\bar{D}_{\text{OH}^-} \bar{c}_{\text{OH}^-}}{\bar{D}_{\text{OH}^-} \bar{c}_{\text{OH}^-} + \bar{D}_{\text{Cl}^-} \bar{c}_{\text{Cl}^-}}, \quad (39)$$

При малых значениях $T_{\text{OH}^-}^{\text{АОМ}}$, когда величиной $\bar{D}_{\text{OH}^-} \bar{c}_{\text{OH}^-}$ можно пренебречь по сравнению с $\bar{D}_{\text{Cl}^-} \bar{c}_{\text{Cl}^-}$ из уравнения (39) следует:

$$\bar{c}_{\text{OH}^-} = \bar{c}_{\text{Cl}^-} T_{\text{OH}^-}^{\text{АОМ}} \bar{D}_{\text{Cl}^-} / \bar{D}_{\text{OH}^-}. \quad (40)$$

Взяв для примера $T_{OH^-}^{AOM} = 0,1$ (случай, который соответствует $i/i_{lim}^{Lev} \approx 1,3$, система АМХ/раствор NH_4Cl , рисунок 45 б) и предположив, что $\bar{D}_{Cl} / \bar{D}_{OH} \approx 0,25$, $\bar{c}_{Cl} \approx 1$ моль л⁻¹ [229] (\bar{c}_{Cl} приближенно равна емкости мембраны), нетрудно найти, что рН внутреннего раствора АОМ равен примерно 12. При таком значении рН почти все азот-содержащие частицы, согласно уравнению (37) и рисунку 16, должны находиться в форме $NH_3 \cdot H_2O$.

При достижении предельной плотности тока, концентрация NH_4Cl в обогащенном растворе на границе с АОМ становится примерно вдвое выше концентрации в объеме раствора [230], тогда как у границы АОМ с обедненным раствором концентрация NH_4Cl близка к нулю. С дальнейшим ростом тока концентрация NH_4Cl у обогащенной границы меняется мало, поэтому разница значений χ в растворах NH_4Cl и KCl почти не зависит от плотности тока (рисунок 49).

Таким образом, чем выше рН внутреннего раствора АОМ и чем больше концентрация NH_4^+ в КК, тем больше концентрация $NH_3 \cdot H_2O$ в мембране на границе с КК, соответственно, тем больше поток $NH_3 \cdot H_2O$ через мембрану и тем больше скорость генерации ионов H^+ и OH^- на обедненной границе мембраны за счет протекания реакций (30) и (31).

Генерация ионов H^+ и OH^- , которая является результатом реакций протонирования-депротонирования (32) и (33) фиксированных вторичных и третичных аминогрупп, способствует росту рН внутреннего раствора АОМ, тем самым этот механизм косвенно увеличивает «облегченную» диффузию NH_3 через мембрану. В свою очередь, ионы OH^- , которые появляются в результате реакций протонирования-депротонирования (уравнения 30, 31) с участием $NH_3 \cdot H_2O$ и NH_4^+ , вызывают дополнительный рост рН во внутреннем растворе мембраны. Более интенсивная генерация ионов H^+ и OH^- снижает выход по току, в результате чего поток анионов соли через АОМ может снизиться после достижения достаточно высокой скорости генерации ионов H^+ и OH^- . Такой эффект наблюдали О.А. Козадерова и соавт. [139] в системе мембрана МА-41/раствор NH_4NO_3 после достижения предельной плотности

тока. Увеличение рН в АОМ может также привести к частичному депротонированию вторичных и третичных аминогрупп в АОМ [139] и потере мембраной обменной емкости [182]. Отметим, что описанное в работе [139] различие в скорости генерации ионов H^+ и OH^- в мембранных системах, содержащих NH_4NO_3 и KNO_3 , существенно выше, чем в рассматриваемом нами случае. По-видимому, такой эффект объясняется тем, что авторы [139] использовали гетерогенную анионообменную мембрану МА-41. Как известно, увеличение локальной плотности тока на проводящей поверхности гетерогенных мембран обеспечивает увеличение i/i_{lim}^{Lev} , и, соответственно, интенсификацию всех сопряженных явлений концентрационной поляризации по сравнению с гомогенными мембранами при одинаковых заданных токах [208].

4.4 Проявления «облегченной» электродиффузии NH_4^+ на вольтамперных характеристиках и хронопотенциограммах анионообменной мембраны

Анализ вольтамперных характеристик (рисунок 49 а) и хронопотенциограмм (рисунок 52), косвенно подтверждает наличие «облегченной» диффузии (или «облегченной» электродиффузии) в системе АМХ/раствор NH_4Cl и отсутствие этого явления в системе АМХ/раствор KCl . Действительно, в случае KCl хронопотенциограммы являются типичными для растворов электролитов, которые не участвуют в реакциях переноса протона. Так же, как в случае катионообменных мембран (раздел 4.1.2) они содержат начальный участок (I), на котором при токах выше предельного появляется точка перегиба. Участок установившегося скачка потенциала (II) следует непосредственно за участком I. В квазистационарном состоянии приведенный скачок потенциала ($\Delta\phi$) в системе АМХ/ KCl в пределах ошибки измерений остается неизменным (что обычно наблюдается в растворах не амфолитов [148; 221]).

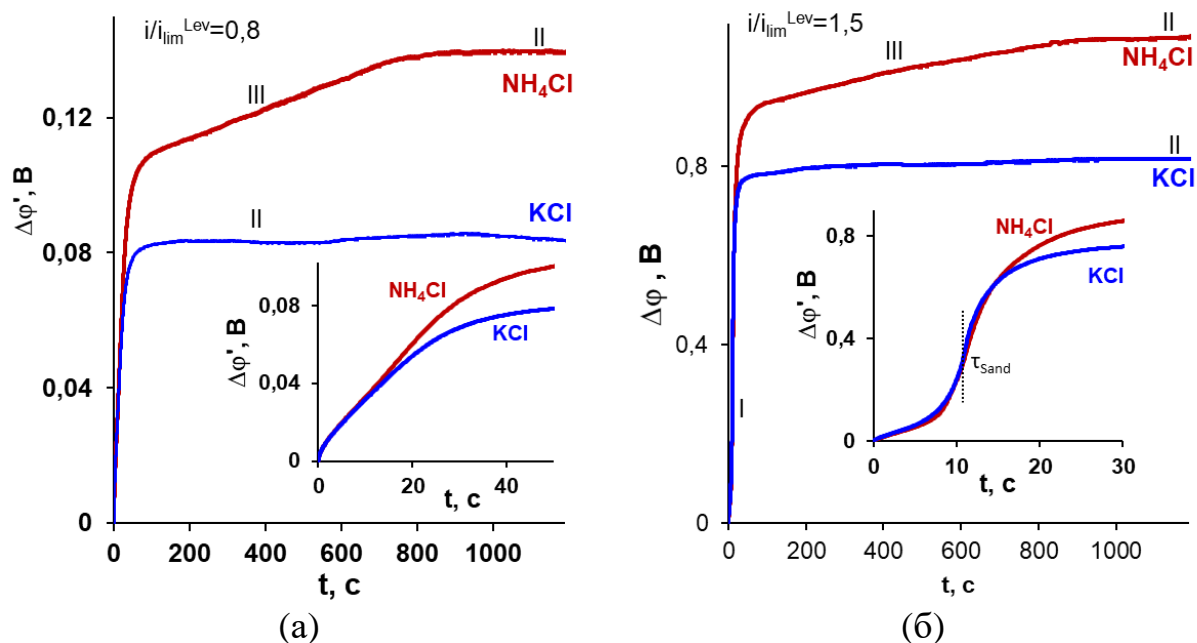


Рисунок 52 – Хронопотенциограммы катионообменной мембраны АМХ в 0,02 М растворах КСl и NH₄Cl, полученные при i/i_{lim}^{Lev} 0,8 (а) и 1,5 (б)

В случае раствора NH₄Cl между участками I и II появляется протяженная зона медленного роста скачка потенциала (III). Рост $\Delta\phi'$ в диапазоне времени от 50 до 800 с, по-видимому, отвечает формированию стационарных концентрационных профилей NH₄⁺, OH⁻ и NH₃·H₂O в объеме мембраны АМХ, что приводит к росту сопротивления мембранной системы.

Как уже обсуждалось выше, анионы OH⁻, образовавшиеся на границе АОМ с обедненным раствором (об их генерации свидетельствует подкисление раствора при его прохождении через КО, (рисунок 49 б)), переносятся на ее границу с обогащенным раствором. На этой границе внутри мембраны идет накопление молекул NH₃·H₂O, которые затем диффундируют через АОМ. Рост концентрации молекул NH₃·H₂O, «катализирующих» генерацию ионов H⁺ и OH⁻ на границе АМХ/КО, вызывает увеличение потока ионов OH⁻ к обогащенной границе, что, в свою очередь приводит к увеличению «облегченной» электродиффузии NH₃·H₂O. Рост скорости генерации ионов H⁺ и OH⁻ и увеличение рН внутреннего раствора с одной стороны снижают интенсивность электроконвекции [182; 231], а с другой стороны приводят к депротонированию вторичных и третичных групп, то есть уменьшают рабочую обменную емкость мембраны. Оба этих эффекта вызывают рост

$\Delta\varphi'$ при фиксированной плотности тока. Описанные процессы требуют достаточно много времени, что объясняет медленный рост $\Delta\varphi'$. Отметим, что вид ХП, аналогичный представленному на рисунке 52, наблюдался при изучении поведения мембраны АМХ в растворе дигидрофосфата натрия [221], когда процесс установления стационарного значения $\Delta\varphi'$ контролировался внутренней взаимной диффузией ионов H_2PO_4^- и продуктов их протолиза.

Следует подчеркнуть, что рост $\Delta\varphi'$, связанный с диффузией $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ внутри мембраны, составляет около 30 мВ при $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}=0,80$ (рисунок 52 а) и 140 мВ при $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}=1,50$ (рисунок 52 б). Поэтому на фоне возрастающего с увеличением плотности тока суммарного значения $\Delta\varphi'$ вклад этого явления становится все менее и менее заметным (рисунок 52). Вместе с тем, суммарный скачок потенциала в случае NH_4Cl оказывается заметно выше по сравнению с KCl при токах, близких к предельному и превышающих его. Причиной этой разницы, по-видимому, является более сильное развитие электроконвекции в обедненном растворе KCl у поверхности АМХ. В системе АМХ/раствор NH_4Cl это явление подавляется вследствие усиления генерации протонов, которые снижают плотность пространственного заряда на границе АОМ/обедненный раствор [193; 232] по сравнению с системой АМХ/раствор KCl .

Аналогичные явления лежат в основе разницы, наблюдаемой в форме ВАХ, полученных для мембраны АМХ в растворах NH_4Cl и KCl . Депротонирование части фиксированных групп на поверхности АМХ и появление уже в допредельных токовых режимах протонов в обедненном растворе ослабляют развитие и электроосмоса первого рода [233], который способствует росту значений предельного тока [186; 188; 193], и неравновесной электроконвекции Рубинштейна-Зальцмана [189; 234], которая способствует снижению скачков потенциала и росту массопереноса в сверхпредельных токовых режимах.

4.5 Влияние реакций протонирования-депротонирования противоионов и коионов на электрохимическую деградацию анионообменных мембран в растворах KCl и NH₄Cl

На рисунке 53 представлены вольтамперные характеристики мембраны АМХ, полученные через разные интервалы времени с момента начала ее использования для ЭД деминерализации 0,02 М растворов KCl и NH₄Cl в интенсивных токовых режимах. Рисунок 55 содержит СЭМ изображения этих мембран после 180 часов эксплуатации в электродиализном модуле при обессоливании тех же растворов.

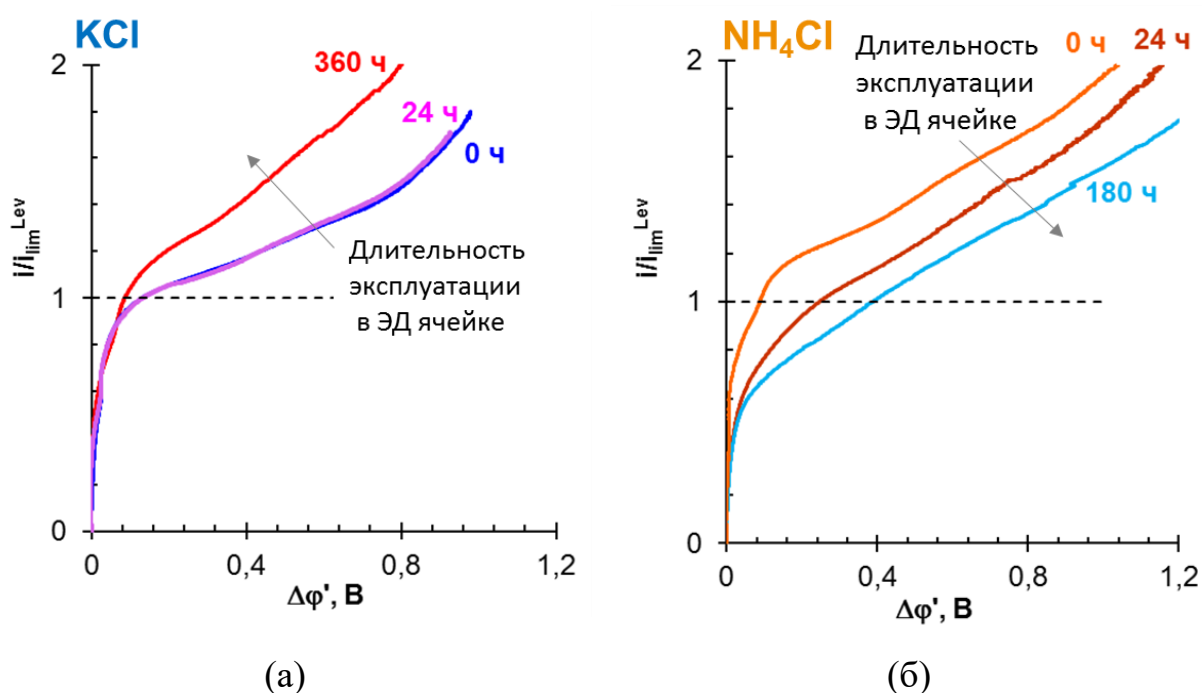
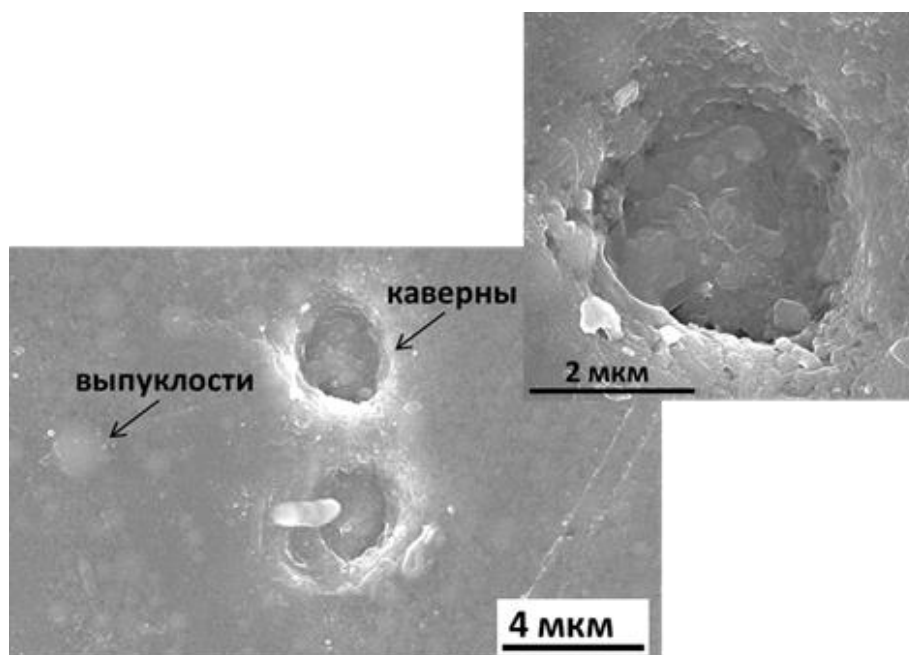


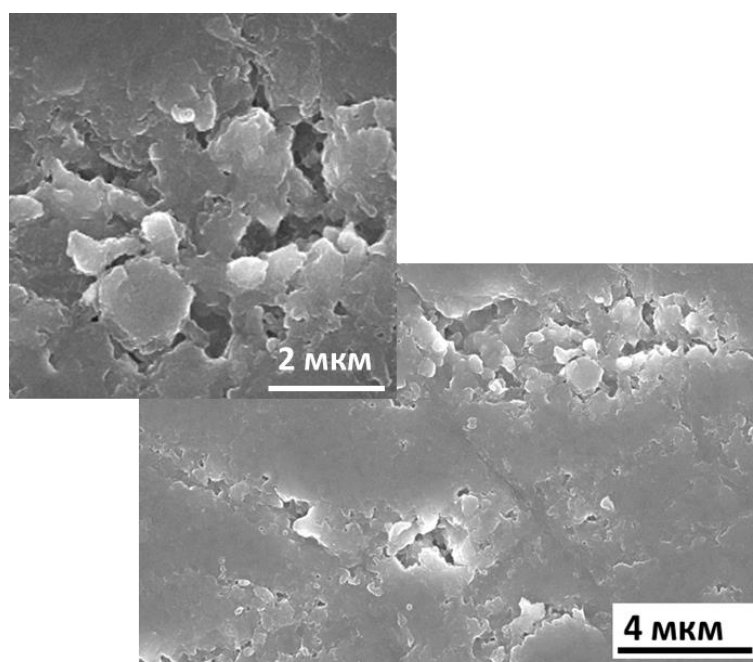
Рисунок 53 – Вольтамперные характеристики мембраны АМХ, полученные через разные интервалы времени с момента начала ее использования для деминерализации 0,02 М растворов KCl (а) и NH₄Cl (б) в интенсивных токовых режимах

Из этих данных следует, что перенос молекул гидратированного аммиака через АОМ, изготовленные пастовым методом, сопровождается электрохимической деструкцией их поверхности. Причем характер этой деструкции отличается от известной для растворов хлорида натрия или калия

[235]. Применение интенсивных токовых режимов способствуют усилению деструкции поверхности АОМ.



(а)



(б)

Рисунок 54 – СЭМ изображения мембраны АМХ после 180 часов ее эксплуатации в электродиализном модуле при обессоливании 0,02 М растворов KCl (а) и NH₄Cl (б) в интенсивных токовых режимах

Действительно, в случае раствора KCl длительная эксплуатация АОМ

приводит к формированию глубоких округлых каверн (рисунок 54 а) микрометрового масштаба. Известно [236], что появление этих каверн на относительно гладкой поверхности АОМ способствует развитию электроконвекции. Результатом интенсификации электроконвекции является наблюдаемое увеличение значений предельного тока (рисунок 53 а). В сверхпредельных токовых режимах имеет место усиление интенсивности генерации ионов H^+ , OH^- . С одной стороны, КДВ может способствовать увеличению регистрируемых значений плотности тока. С другой стороны, имеет место снижение выходов по току вследствие конкурентного переноса в АОМ противоионов Cl^- и генерируемых анионов OH^- [237].

Среди причин деструкции ионообменных материалов в растворах электролитов, которые не участвуют в реакциях протолиза, упоминают протекание следующих химических реакций. Превращение сильноосновных фиксированных групп в слабоосновные первичные, вторичные и третичные амины осуществляется вследствие нуклеофильной атаки четвертичных аминов ионами OH^- [223; 225]. Ионы гидроксила всегда есть в водных растворах вследствие автопротолиза воды. Высокие напряженности электрического поля, которые возникают на границе АОМ/обедненный раствор, способствуют превращению четвертичных аммониевых оснований в первичные и вторичные амины, как показано на рисунке 55.

Кроме того, причиной появления в мембране слабоосновных аминов и разрыва полимерных цепей могут служить реакции, называемые перегруппировкой Стивенса (рисунок 56) [238]. Помимо ионообменного материала разрушению в щелочной среде может подвергаться инертный наполнитель анионообменных мембран, изготовленных пастовым методом: поливинилхлорид, ПВХ [239]. Из некоторых литературных источников следует [240; 241], что результатом протекания таких реакций (рисунок 57), например, нуклеофильной атаки ионами OH^- поливинилхлорида по механизму E2 элиминирования, может стать образование полиенов.

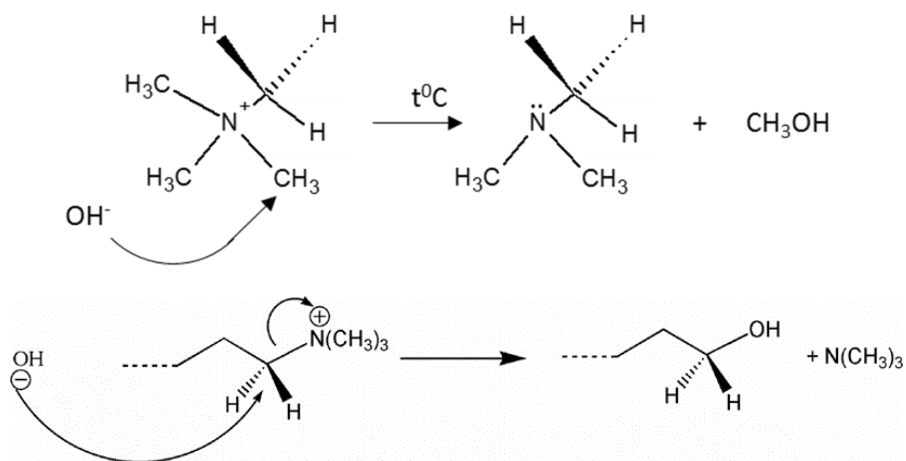


Рисунок 55 – Схема деградации фиксированных групп ионообменного материала в результате нуклеофильной атаки ионами гидроксила четвертичных аминов

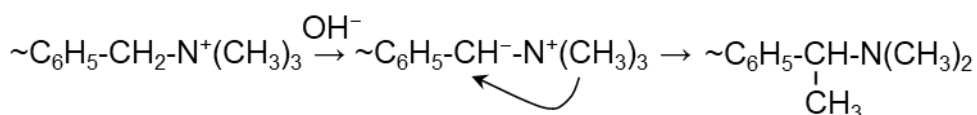


Рисунок 56 – Перегруппировка Стивенса

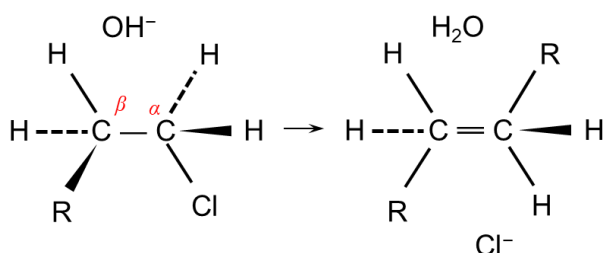


Рисунок 57 – Нуклеофильная атака ионами OH^- поливинилхлорида по механизму E2 элиминирования

В присутствии кислородсодержащих веществ полиены превращаются в перекисные соединения. Они провоцируют разрыв макроцепей ПВХ и образование продуктов окисления [242–244].

Эксплуатация АМХ в растворе NH_4Cl вносит существенные отличия в известные знания о деградации мембран этого типа в электрическом поле. Действительно, вместо каверн, на поверхности АОМ наблюдаются обширные чешуйчатые отслоения ионообменного материала (рисунок 54 б). Причем отдельные гранулы ПВХ в местах отслоения ионообменного материала

обнаружить не удастся. Хотя они визуализировались на дне каверн в случае растворов KCl. Вместо прироста плотности тока (случай раствора KCl) увеличение длительности эксплуатации АМХ в растворе NH₄Cl приводит к почти двукратному уменьшению предельного тока, определяемого графической обработкой ВАХ (рисунок 53 б).

По-видимому, наблюдаемая деструкция поверхности АМХ, эксплуатируемой в растворе NH₄Cl, вызвана усилением последствий от протекания реакций (рисунки 56-58). Причиной этого усиления является одно из следствий «облегченной» электродиффузии – более высокий рН внутреннего раствора мембран в аммоний-содержащих растворах. Кроме того, углеродные цепи ПВХ могут подвергаться аминированию по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 (рисунок 59).

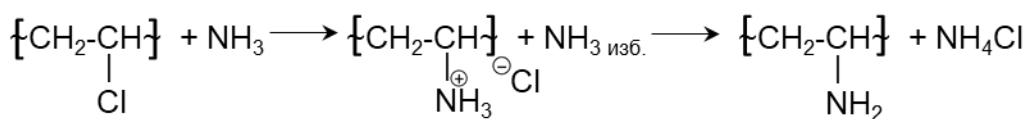


Рисунок 58 – Схема реакции аминирования цепи поливинилхлорида [245]

В обычных условиях аминирование ПВХ осуществляется при высоких температурах [246]. Однако высокая напряженность электрического поля и локальные разогревы межфазной границы АМХ/обедненный раствор в интенсивных токовых режимах могут способствовать протеканию этой реакции. Замена слабо гидратированных атомов хлора на более гидратированные амины, по-видимому, приводит к разрыву углеродных цепей ПВХ. Схема электрохимической деструкции поверхности АОМ в аммоний-содержащих растворах с учетом упомянутых реакций представлена на рисунке 59.

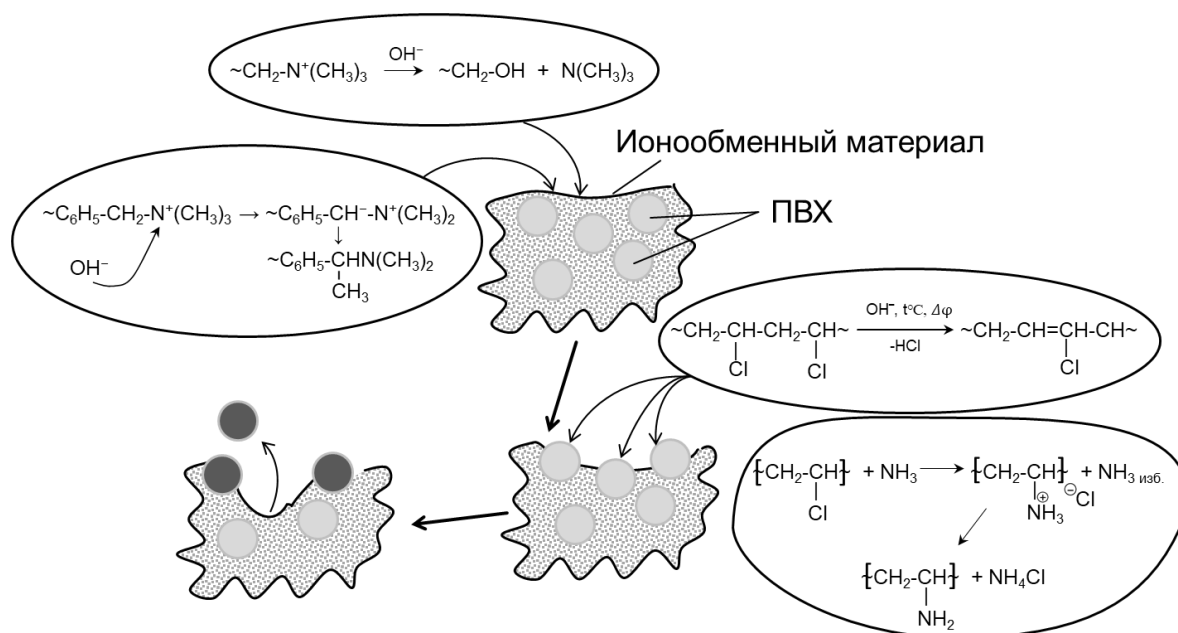
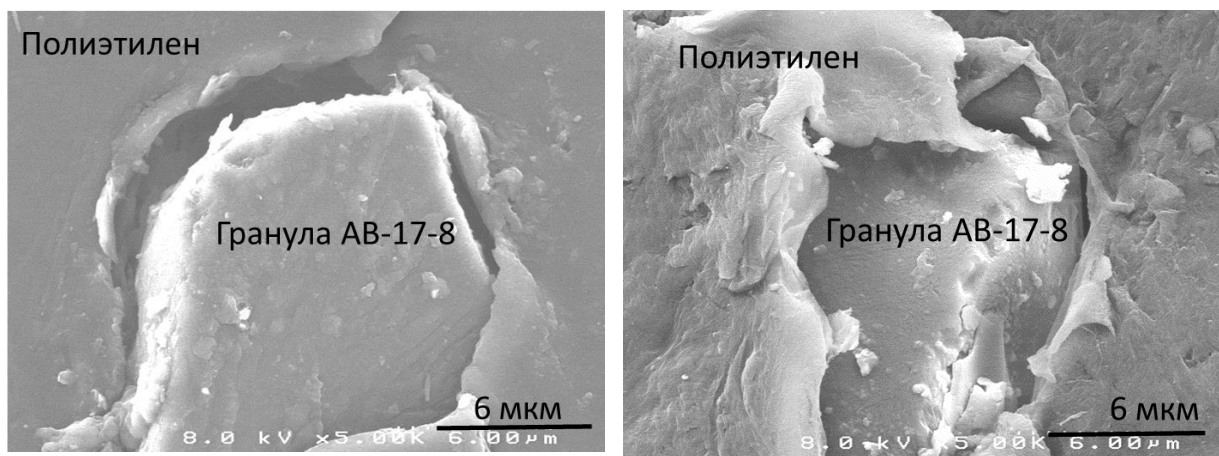


Рисунок 59 – Предполагаемая схема электрохимической деструкции анионообменных мембран, изготовленных пастовым методом, в аммоний-содержащих растворах

Образование застойных зон на участках отслоения ионообменного материала, а также снижение концентрации фиксированных групп вследствие их отрыва от углеродных цепей, скорее всего, приводят к сокращению доли проводящей поверхности и к ослаблению электроконвекции, развивающейся по механизму электроосмоса первого рода.

В случае эксплуатации в гетерогенных мембран (МА-41) в растворах КСl и NH₄Cl, так же, как и в случае растворов NaCl [247], имеет место усиление генерации протонов и ионов гидроксила. Причиной, скорее всего, является протекание реакций, представленных на рисунках 56, 57. Однако видимых отслоений и разрушений ионообменного материала и инертного связующего не наблюдается (рисунок 60), по-видимому, из-за отсутствия в составе этих мембран ПВХ. Поэтому эти и подобные мембраны представляются более перспективными для долговременного применения при электродиализной деминерализации аммоний-содержащих растворов.



(а)

(б)

Рисунок 60 – СЭМ изображения мембраны МА-41 после 180 часов ее эксплуатации в электродиализном модуле при обессоливании 0,02 М растворов КСl (а) и NH₄Сl (б) в интенсивных токовых режимах

4.6 Электрохимические характеристики анионообменных мембран в растворах КН₂РО₄ и NH₄Н₂РО₄

Фосфорная кислота и ее анионы участвуют в реакциях протолиза, и потому соотношение их форм зависит от рН среды (рисунок 63).

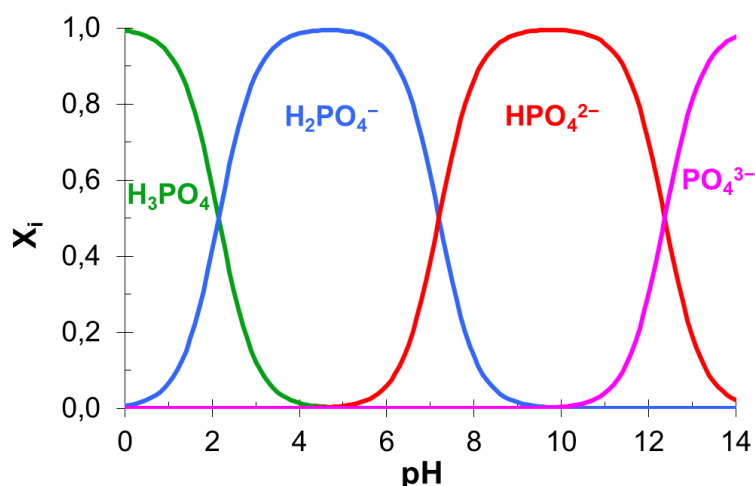
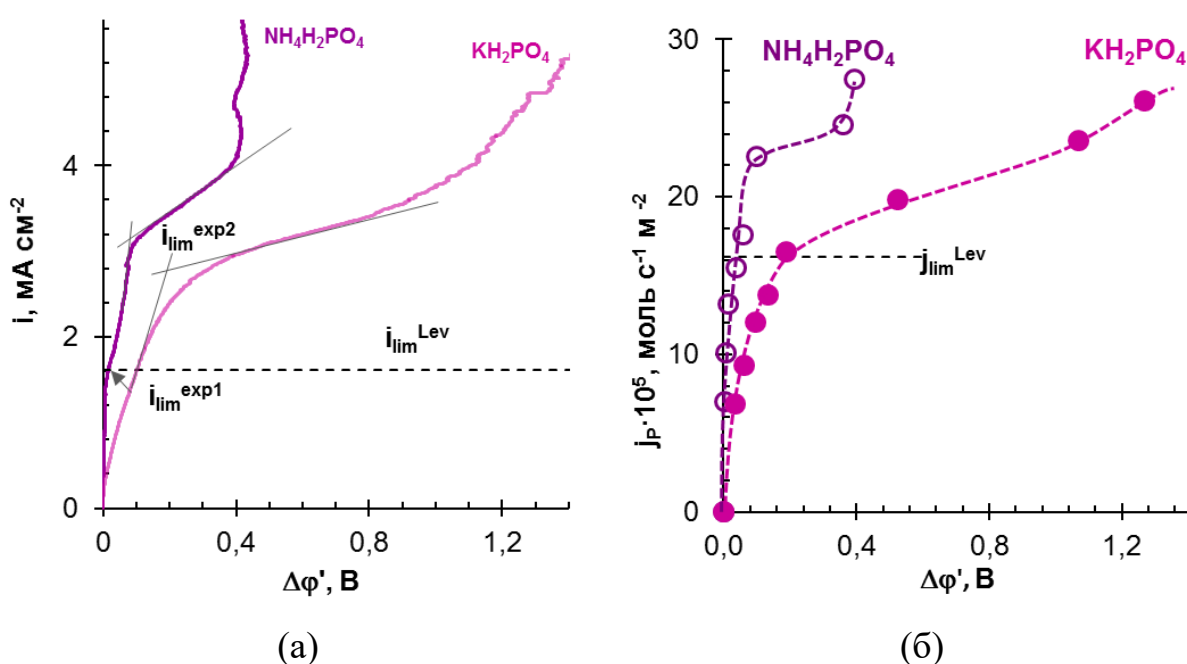


Рисунок 61 – Распределение различных форм фосфорной кислоты (в мольных долях) в зависимости от рН водного раствора

Поэтому поведение АОМ, находящихся в растворах, которые содержат не только коион, но и противоион (H₂PO₄⁻), участвующий в реакциях переноса

протона, является еще более сложным в наложенном электрическом поле. Например, замена в растворе электролита KH_2PO_4 на $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ вызывает существенное снижение при заданных значениях плотности тока скачков потенциала, регистрируемых на вольтамперной характеристике мембраны АМХ (рисунок 62 а). Соответственно, более высоких суммарных потоков фосфор-содержащих частиц, извлекаемых через эту мембрану, удастся достичь при меньших скачках потенциала при обессоливании раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ по сравнению с раствором KH_2PO_4 (рисунок 62 б).

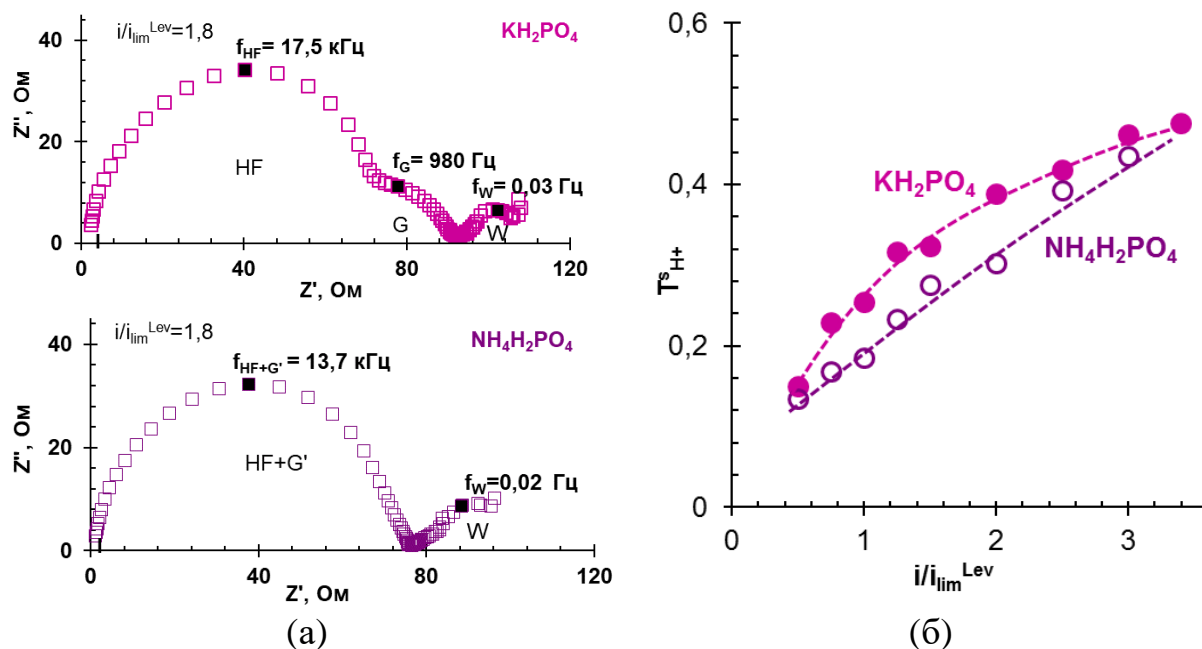


Данные получены в 0,02 М растворах KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; величина i_{lim}^{Lev} , рассчитанного по уравнению Левека (19), равна $1,75 \text{ mA cm}^{-2}$.

Рисунок 62 – Вольтамперные характеристики мембраны АМХ (а) и соответствующие им суммарные потоки фосфор-содержащих анионов, перенесенных через анионообменную мембрану (б)

Еще одной особенностью исследуемых систем является снижение подкисления обессоливаемого раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ по сравнению с KH_2PO_4 , наблюдаемое при плотностях токов от $0,8i_{lim}^{Lev}$ до $3,0i_{lim}^{Lev}$. Это явление сопровождается уменьшением значений чисел переноса протонов в прилегающем к АМХ слое обедненного раствора от плотности тока, нормированной на теоретический предельный ток (рисунок 62 б). Кроме того,

на спектрах электрохимического импеданса в том же диапазоне токов арка Герингера оказывается более выраженной в случае раствора KH_2PO_4 по сравнению с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (рисунок 63 а).



Данные получены в 0,02 М растворах KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Рисунок 63 – Спектры электрохимического импеданса (а) и зависимости чисел переноса протонов в прилегающем к АМХ слое обедненного раствора от плотности тока, нормированной на теоретический предельный ток (б)

Явления, которые возникают в мембранных системах благодаря способности анионов фосфорной кислоты менять электрический заряд в зависимости от рН, подробно рассматривались в цикле статей В.В. Сарапуловой и соавт. [170; 221], а также Рыбалкиной и соавт. [248–250]. Поэтому мы не будем останавливаться на них подробно. Упомянем только одно из них, которое названо для краткости «диссоциация кислоты» (ДК). Суть этого явления заключается в увеличении электрического заряда аниона H_2PO_4^- после его вхождения в АОМ. Причиной этого увеличения является доннановское исключение протонов, образовавшихся в результате депротонирования дигидрофосфат-аниона, из мембраны (рисунок 64). Исключенные в обедненный раствор протоны подкисляют прилегающий к АОМ обедненный раствор. Так же, как и в случае «облегченной» диффузии молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, это явление имеет место при любых плотностях тока,

включая допредельные токовые режимы.

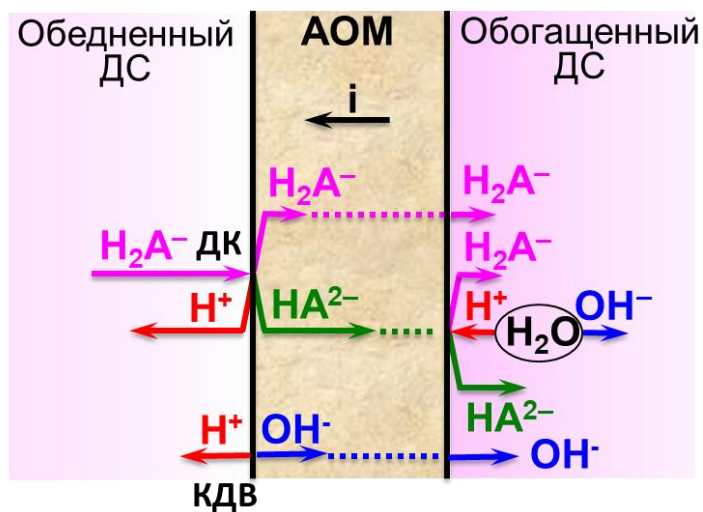


Рисунок 64 – Схема реализации явлений «диссоциации кислоты» (ДК) и каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп (КДВ) в системах анионообменная мембрана/раствор соли KH_2PO_4 (перенос коионов K^+ не показан)

Схема переноса различных форм фосфорной кислоты в АОМ и прилегающих диффузионных слоях (рисунок 64) базируется на результатах расчетов. Эти расчеты выполнены Горобченко А. Д. с использованием трехслойной 1D модели, основой которой является сопряженная система уравнений Нерста-Планка-Пуассона, а также кинетических уравнений реакций протонирования-депротонирования различных форм фосфорной кислоты [251]. Эти уравнения составлены с учетом равновесных констант и констант скоростей этих реакций. Для определения параметров модели, используемых в расчетах, взяты литературные данные, параметры электрохимической ячейки, использованной в наших экспериментах (раздел 2.2.6), а также числа переноса противоионов (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) и коионов (K^+ , H^+), которые получены путем обработки экспериментальных концентрационных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны АМХ. Детальное описание математической модели и перечень использованных для расчетов параметров представлены в Приложении Б. Из вычислений, выполненных с

использованием этой модели, в частности, следует (рисунок 65), что в обедненном диффузионном слое идет накопление молекулярной формы фосфорной кислоты. Причем, значимые концентрации H_3PO_4 достигаются уже при $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 0,50$. Концентрация кислоты растет с увеличением задаваемой плотности тока.

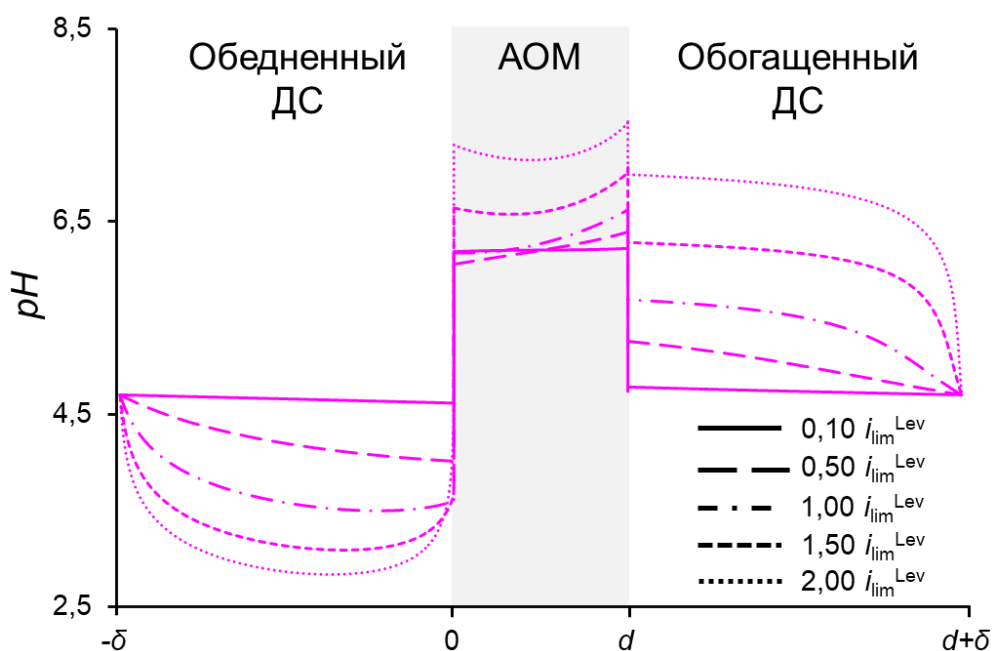


Рисунок 65 – Профили рН в анионообменной мембране и прилегающих диффузионных слоях, формирующиеся при протекании в системе электрического тока, значения которого $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ равны: 0,10; 0,50; 1,00; 1,50, 2,00. δ – толщина пограничных диффузионных слоев; d – толщина мембраны [251]

Таким образом, генерация протонов в случае раствора KH_2PO_4 сопровождается накоплением в обедненном ДС молекул фосфорной кислоты, которые не участвуют в переносе зарядов. По-видимому, NH_3 участвуют в депротонировании H_3PO_4 с образованием катионов NH_4^+ и анионов H_2PO_4^- , способствуя уменьшению электрического сопротивления обедненного раствора у поверхности АОМ. Косвенным подтверждением этой гипотезы является сдвиг значений частот высокочастотной арки спектра импеданса в область более низких значений (рисунок 63 а). Например, $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1,8$ эти значения равны 17,5 кГц (раствор KH_2PO_4) и 13,7 кГц (раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

Кроме того, значение R_{HF} увеличивается в случае аммоний-содержащего раствора. Эти искажения указывают на протекание в мембранной системе химической реакции, перенос продуктов которых не накладывает каких-либо диффузионных ограничений на массоперенос. Однако проверка этой гипотезы требует проведения дополнительных исследований, в частности, разработки еще более сложной модели. Она должна принимать во внимание возможность участия катионов NH_4^+ , молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также молекул и анионов фосфорной кислоты в реакциях протонирования-депротонирования друг с другом, а не только с молекулами воды.

Заключение к главе 4

Таким образом, протекание электрического тока в системе АОМ/раствор NH_4Cl приводит к преобразованию явления «облегченной» диффузии NH_4^+ (которое имеет место в отсутствие электрического поля) в явление «облегченной» электродиффузии. Действительно, в наложенном электрическом поле имеет место сдвиг электрохимического равновесия, способствующий увеличению скорости генерации протонов, которые поступают в обедненный раствор, а также увеличение скорости генерации анионов гидроксила. Результатом этих процессов является интенсификация генерации ионов гидроксила и рост их концентрации в объеме мембраны, который провоцирует увеличение потока $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к границе АОМ/обедненный раствор. Рост концентрации молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, «катализирующих» генерацию ионов H^+ и OH^- на границе АОМ/обедненный раствор, вызывает увеличение потока ионов OH^- к границе с обогащенным раствором, что, в свою очередь приводит к усилению диффузии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ к границе АОМ/обедненный раствор. Каталитическая диссоциация воды с участием слабоосновных фиксированных групп АОМ (которые всегда имеются в коммерческих мембранах) усиливает «облегченную» электродиффузию. Следствием этого явления становятся увеличение

эффективных констант химической реакции на границе АОМ/обедненный раствор, рост чисел переноса анионов гидроксидов в анионообменной мембране, усиление подкисления обессоливаемого раствора, изменение формы вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм, полученных в системах АОМ/раствор NH_4Cl , по сравнению с системами АОМ/раствор KCl , в которых «облегченная» электродиффузия коиона отсутствует.

Увеличение рН внутреннего раствора анионообменной мембраны вследствие «облегченной» электродиффузии молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также возможное аминирование этими молекулами инертного связующего – поливинилхлорида на границе АОМ/обедненный раствор приводят к электрохимической деструкции мембран, изготовленных пастовым методом, в первую очередь, из-за разрушения инертного связующего. Причем последствия этой деструкции становятся причиной деградации электрохимических характеристик мембран.

Увеличение рН внутреннего раствора анионообменных мембран, а также возможное участие молекул гидратированного аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в реакциях депротонирования фосфорной кислоты (H_3PO_4), по-видимому, приводит к снижению сопротивления приповерхностного обедненного слоя раствора. Следствием этого явления становится снижение регистрируемых скачков потенциала, уменьшение подкисления обессоливаемого раствора и увеличение суммарного потока фосфор-содержащих анионов через анионообменную мембрану в случае раствора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ по сравнению с раствором KH_2PO_4 .

5 Апробация приемов противодействия «облегченной» диффузии коинов аммония через анионообменные мембраны

5.1 Подкисление раствора в контуре концентрирования электродиализатора

Результаты фундаментальных исследований, представленных в главах 3 и 4, позволяют предложить несколько идей для противодействия «облегченной» диффузии или электродиффузии катионов NH_4^+ через анионообменные мембраны. Одна из них заключается в подкислении раствора, прокачиваемого через контур концентрирования при электродиализной переработке аммоний-содержащих растворов. Эта идея базируется на результатах математического моделирования распределения профилей катионов NH_4^+ и молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в АОМ в растворах с рН, равным 7,0, 5,4 или 4,0, а также на экспериментальных данных, указывающих на некоторое снижение «облегченной» диффузии NH_4^+ , если рН обогащенного раствора снизить с 5,4 до 3,0 (раздел 3.3). Эта идея была реализована в шестикамерной лабораторной проточной электродиализной ячейке. Эта ячейка и установка для исследования массообменных и электрохимических характеристик процесса электродиализа подробно описана в разделе 2.2. На рисунке 66 показаны конфигурации мембранных пакетов, а также даны исходные концентрации NH_4NO_3 в контурах обессоливания и концентрирования. Значение рН раствора в контуре концентрирования, отделяемом от контура обессоливания исследуемой мембраны, менялся в каждом из экспериментов. Значение рН, равное $5,4 \pm 0,2$ достигалось при растворении кристаллической соли NH_4NO_3 в дистиллированной воде. В остальных случаях раствор подкисляли путем добавления азотной кислоты. Через все остальные тракты во всех экспериментах прокачивали растворы с рН $5,4 \pm 0,2$. Эксперименты осуществлялись в циркуляционном режиме. Скорость прокачки растворов через все камеры электродиализной ячейки

равнялась $1,1 \text{ см с}^{-1}$. Объем раствора, циркулирующего через исследуемый контур обессоливания, равнялся 100 мл. Объем растворов, циркулирующих через другие контуры ЭД ячейки (включая исследуемую КК), равнялся 1000 мл.

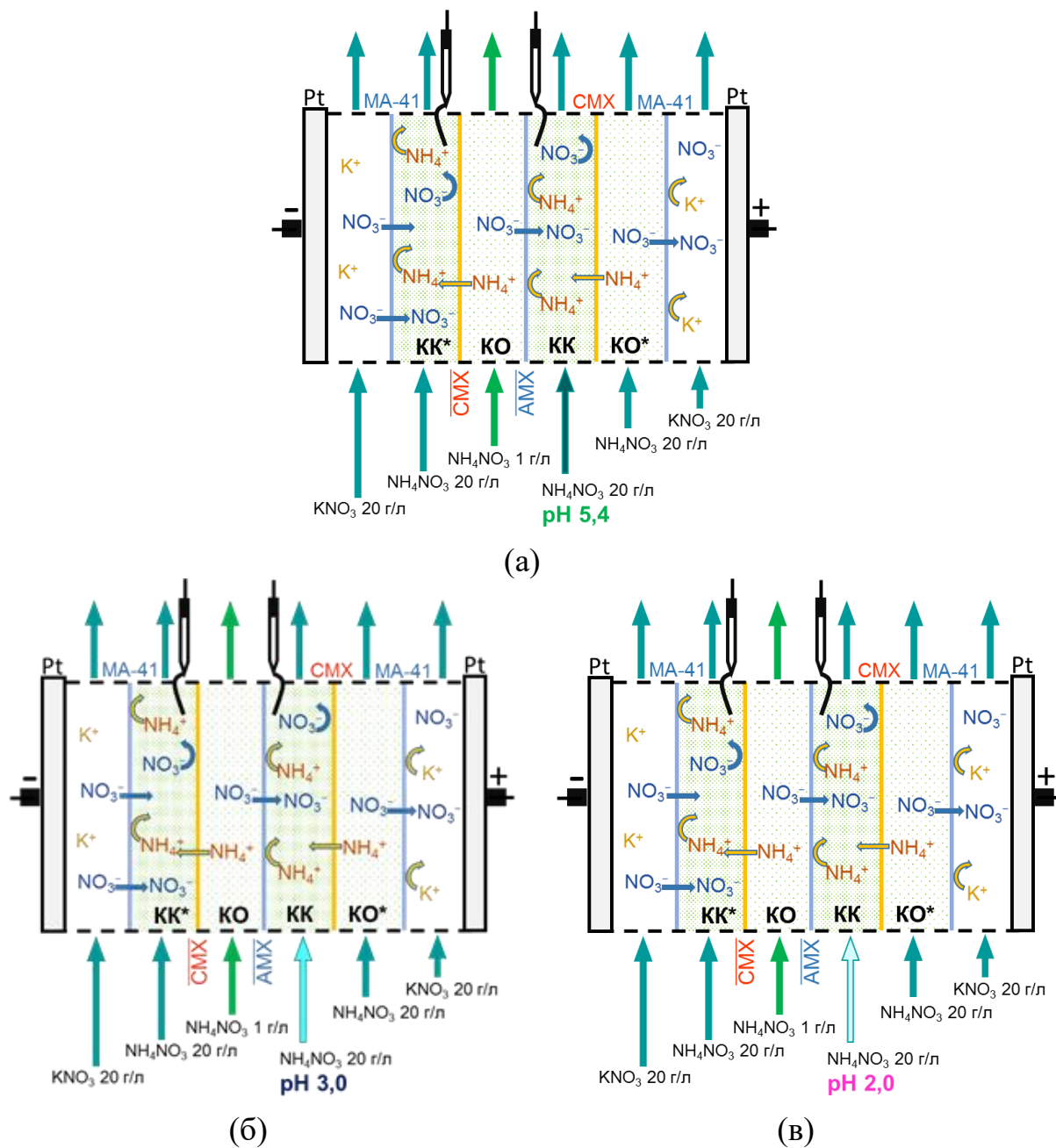
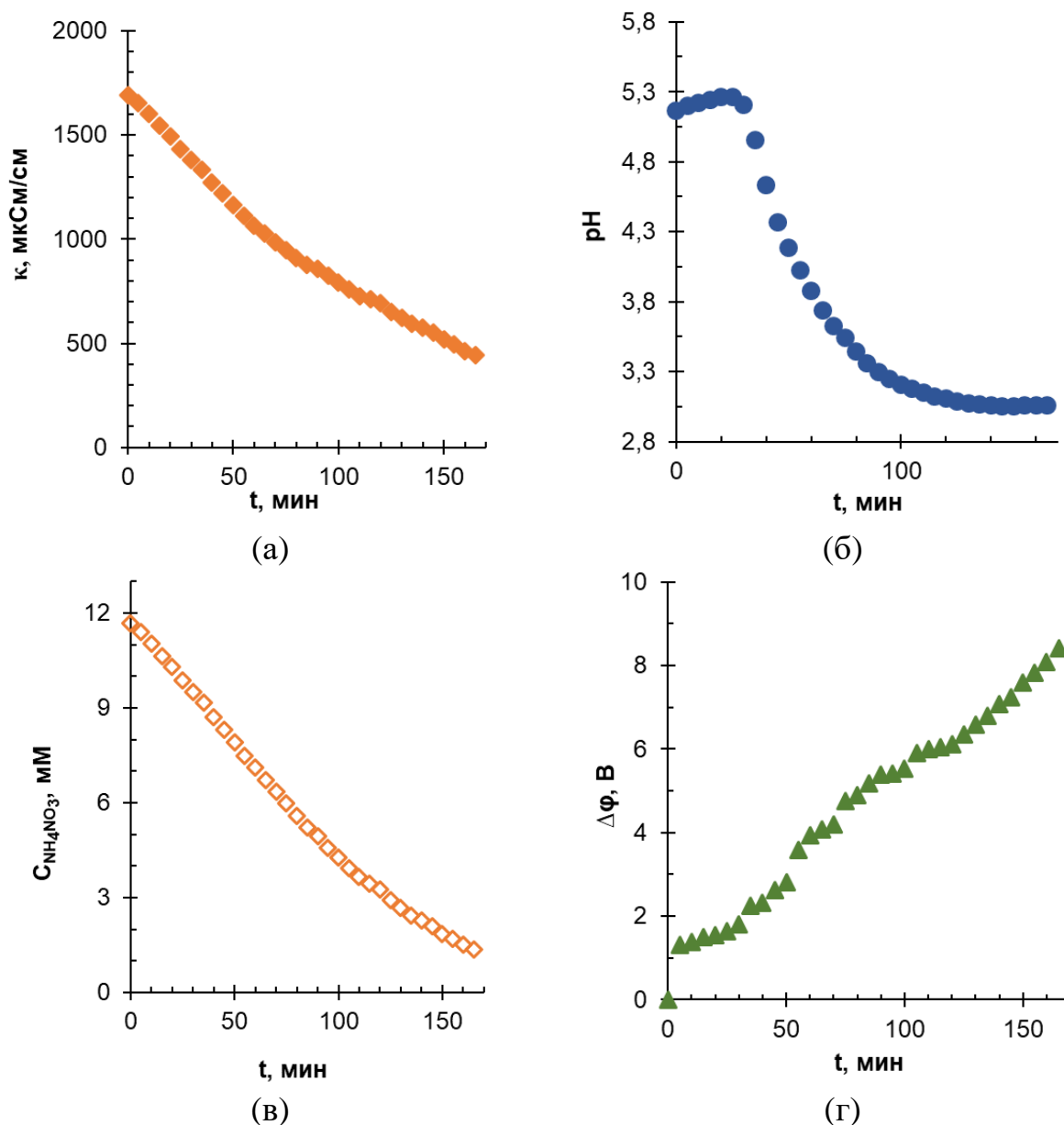


Рисунок бб – Конфигурации мембранного пакета лабораторного электродиализатора, а также начальные концентрации NH_4NO_3 в контурах обессоливания и концентрирования и pH раствора в контуре концентрирования

При выборе исходных концентраций растворов ориентировались на реальные концентрации аммонийной селитры, достигавшиеся при извлечении

аммонийной селитры из конденсата сокового пара в модуле, являющемся классическим электродиализным аппаратом (содержит катионо- и анионообменные мембраны) [123]. Мембранный пакет состоял из мембран CMX и AMX, поведение которых в аммоний-содержащих растворах было детально изучено и описано в главах 3 и 4.

Рисунок 67 демонстрирует в качестве примера набор данных, которые регистрируются в каждом из экспериментов.



Плотность задаваемого тока равна $2,6 \text{ mA cm}^{-2}$

Рисунок 67 – Электропроводность (а), рН (б) и рассчитанные концентрации NH_4NO_3 (в) раствора в контуре обессоливания, а также скачок потенциала на парной камере (г) в зависимости от длительности осуществления электродиализа с использованием мембранного пакета, образованного мембранами AMX и CMX

Эти данные содержат зависимости от длительности электродиализа электропроводности и рН раствора NH_4NO_3 в контуре обессоливания, а также скачка потенциала на парной камере (регистрируется с помощью подведенных к мембранам капилляров Луггина).

Значения концентрации электролита в каждый момент времени с момента включения тока (c_t) вычисляли по электропроводности и рН раствора по уравнениям (4) – (7). Эти данные, зависимости измеренных скачков потенциала и величины задаваемых плотностей тока и скоростей протока раствора позволяли рассчитать зависимость отношения задаваемой плотности тока к теоретическому предельному току (рисунок 68). Кроме того, по уравнениям (41) – (43) были найдены степени извлечения нитрата аммония, выходы по току (выражены в процентах) и энергозатраты на процесс электродиализа (рисунок 70).

$$\gamma_{\text{NH}_4^+} = \frac{(c_0^{\text{NH}_4\text{NO}_3} - c_t^{\text{NH}_4\text{NO}_3})}{c_0^{\text{NH}_4\text{NO}_3}}, \quad (41)$$

$$\eta = \frac{z_i F \bar{V} (c_0^{\text{NH}_4\text{NO}_3} - c_t^{\text{NH}_4\text{NO}_3})}{n \int I t} \cdot 100\% , \quad (42)$$

$$E = I \int_0^t \Delta\varphi dt . \quad (43)$$

Заметим, что в начальный момент времени задаваемая плотность тока соответствовала значению предельного тока, рассчитанного по уравнению Левека (19). Однако, по мере уменьшения концентрации обессоливаемого раствора отношение i/i_{lim}^{Lev} увеличивается. Это значит, что электродиализ осуществляется в сверхпредельных токовых режимах. Причем, интенсивность генерации ионов H^+ , OH^- возрастает с увеличением степени обессоливания целевого компонента, NH_4NO_3 (рисунок 67 б).

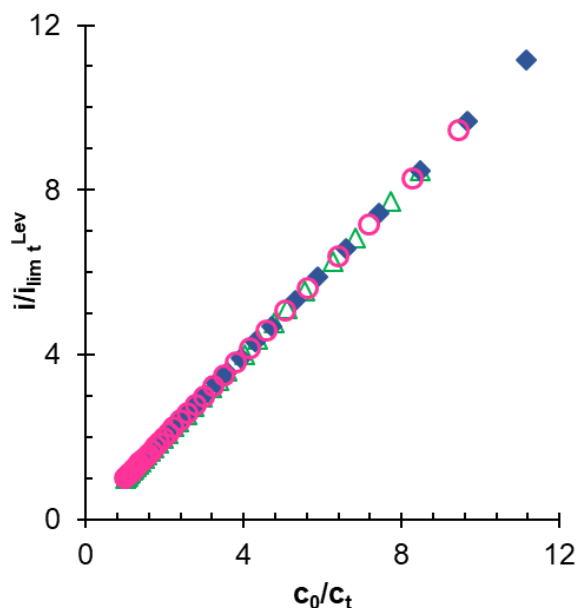
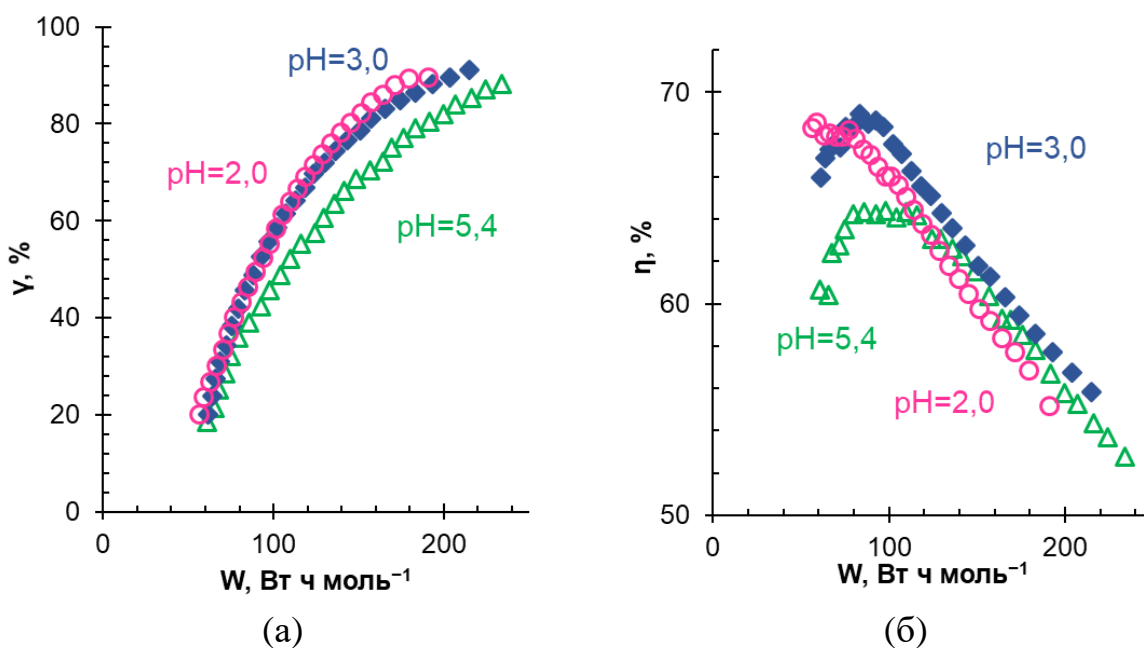


Рисунок 68 – Эволюция отношения i/i_{lim}^{Lev} в зависимости от отношения исходной и текущей концентрации NH_4NO_3 в контуре обессоливания при осуществлении электродиализа



Подписи у кривых соответствуют значениям pH, поддерживаемым в контуре концентрирования. Плотность задаваемого тока равна $2,6 \text{ mA cm}^{-2}$
 Рисунок 69 – Степень извлечения NH_4NO_3 из контура обессоливания (а) и выход по току по этому электролиту в зависимости от энергозатрат на процесс электродиализа, которые даны в расчете на моль извлеченного вещества

Не смотря на функционирование мембранного пакета электродиализатора в сверхпредельных токовых режимах, подкисление раствора в контуре концентрирования приводит к увеличению степени

извлечения NH_4NO_3 из контура обессоливания при заданных энергозатратах при подкислении раствора в контуре обессоливания до значений $3,0 \pm 0,2$ или $2,0 \pm 0,2$ (рисунок 69 а). Выход по току (η) по этому электролиту также повышается (рисунок 69 б). Наибольшая разница (около 10 %) наблюдается при замене рН питающего раствора с $5,4 \pm 0,2$ на $3,0 \pm 0,2$. Более значительное подкисление раствора в контуре концентрирования (рН $2,0 \pm 0,01$) приводит к снижению выходов по току по сравнению с рН $3,0 \pm 0,2$. Причиной, по-видимому, является усиление переноса протонов как коионов через АОМ. Максимальные выходы по току достигаются при энергозатратах около $100 \text{ Вт ч моль}^{-1}$, которые соответствуют $i=1,5i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. При $W < 100 \text{ Вт ч моль}^{-1}$ значение η , по-видимому, растет благодаря развитию электроконвекции у поверхностей мембран, обращенных в камеру обессоливания. При $W > 100 \text{ Вт ч моль}^{-1}$ выходы по току падают вследствие усиливающегося участия в переносе заряда продуктов каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп.

5.2 Модифицирование анионообменных мембран

Известно, что диффузионная проницаемость ионообменных мембран уменьшается с уменьшением размеров макропор, которые имеются в большинстве гетерогенных мембран [150]. Поэтому подбор модификатора для улучшения свойств гетерогенной мембраны МА-41 осуществлялся таким образом, чтобы заблокировать крупные макропоры, которые формируются на границах инертного наполнителя (полиэтилен) с ионообменным материалом (гранулы ионообменной смолы АВ-17-8), а также на границах этого композитного материала с армирующей тканью [150]. Кроме того, необходимо было увеличить концентрацию фиксированных групп АОМ, чтобы повысить интенсивность доннановского исключения коионов (NH_4^+), по крайней мере, у поверхности, обращенной в камеру концентрирования электродиализатора. В качестве такого модификатора был выбран

сравнительно недорогой пиррол, который активно применяется для модифицирования мембран, например, чтобы увеличить их специфическую селективность к однозарядным ионам [252; 253]. Подробно структура смеси полимеров пиррола, образующихся в результате полимеризации *in situ*, и особенности их поведения в модифицированных мембранах при наличии и в отсутствии электрического поля описаны в статье [254]. В работах [254; 255] выдвигается предположение, что в процессе полимеризации пиррол образует систему извилистых цепей, в состав которых входят аминогруппы, что и является причиной повышения электропроводности и селективности гетерогенных мембран, а также уменьшения их диффузионной проницаемости в растворах типа NaCl.

Модифицирование осуществлялось кандидатом химических наук, доцентом Порожным М.В. Было изготовлено 2 образца. Один из них (МА-41М) был объемно модифицирован полимерами пиррола с использованием следующего протокола. Сначала мембрана проходила стандартную солевую подготовку [256]. Далее для объемного модифицирования образец в течение 24 часов находился в контакте с раствором хлорида железа (III) с концентрацией 1 М для равномерного распределения этого инициатора полимеризации по всему объему мембраны. После этого мембрана промывалась дистиллированной водой и погружалась в водный раствор пиррола с концентрацией 0,4 М. Мономер в течение 24 часов проникал в мембрану и подвергался окислению. По окончании суток мембрана извлекалась, промывалась дистиллированной водой и снова погружалась на сутки в раствор хлорида железа (III) с концентрацией 1 М. По окончании процесса модифицирования мембрана промывалась дистиллированной водой и уравнивалась с исследуемым раствором.

Второй образец (МА-41М₂) был градиентно модифицирован полимерами пиррола с использованием следующего протокола. После стандартной солевой подготовки [256] мембрана помещалась в двухкамерную проточную ячейку, где с одной стороны прокачивался 0,1 М

водный раствор пиррола, а с другой стороны дистиллированная вода. По истечении 25 минут образец извлекался, промывался дистиллированной водой и на три часа помещался в емкость с 100 мл 0,1 М раствором окислителя. Важно отметить, что в этом случае в качестве инициатора реакции полимеризации использовали персульфат аммония. Схематичное изображение сечения исходной и модифицированных мембран представлено на рисунке 70.

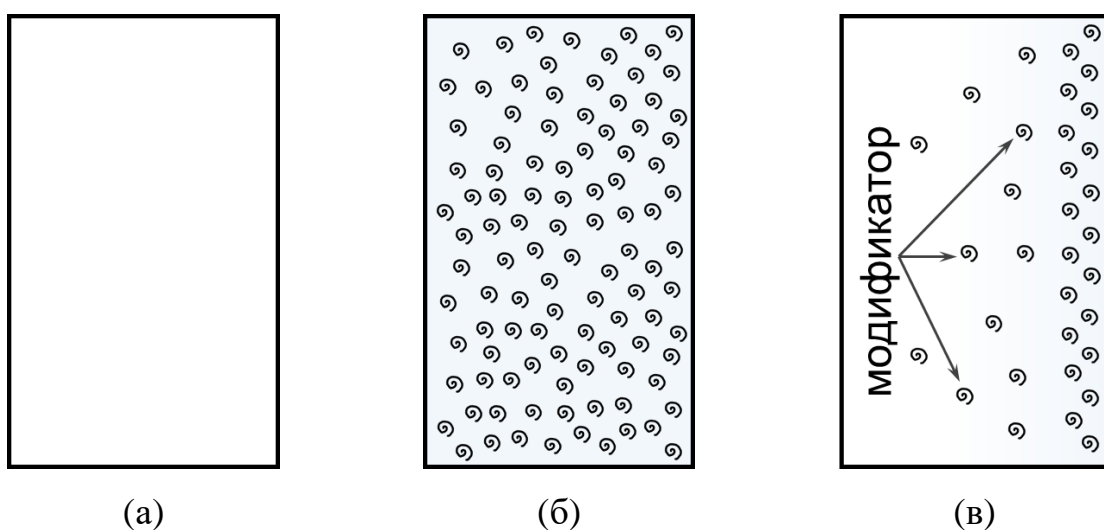


Рисунок 70 – Схематичное изображение сечения исходной (а), а также объемно модифицированной (б) и градиентно модифицированной полимерами пиррола (в) анионообменных мембран

Результаты оценки транспортных характеристик мембран МА-41 и МА-41М представлены на рисунке 71. Эти оценки выполнены в 2 М растворах КСl и NH₄Сl. Из полученных данных следует, что модифицирование объема гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 полимерами пиррола приводит к снижению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в 9 (КСl) и в 13 (NH₄Сl) раз (рисунок 71 а). Удельная электропроводность модифицированной мембраны МА-41М увеличивается в 2,0 (КСl) и в 2,4 (NH₄Сl) раза. В результате селективность МА-41М приближается к единице для обоих (K⁺, NH₄⁺) противоионов.

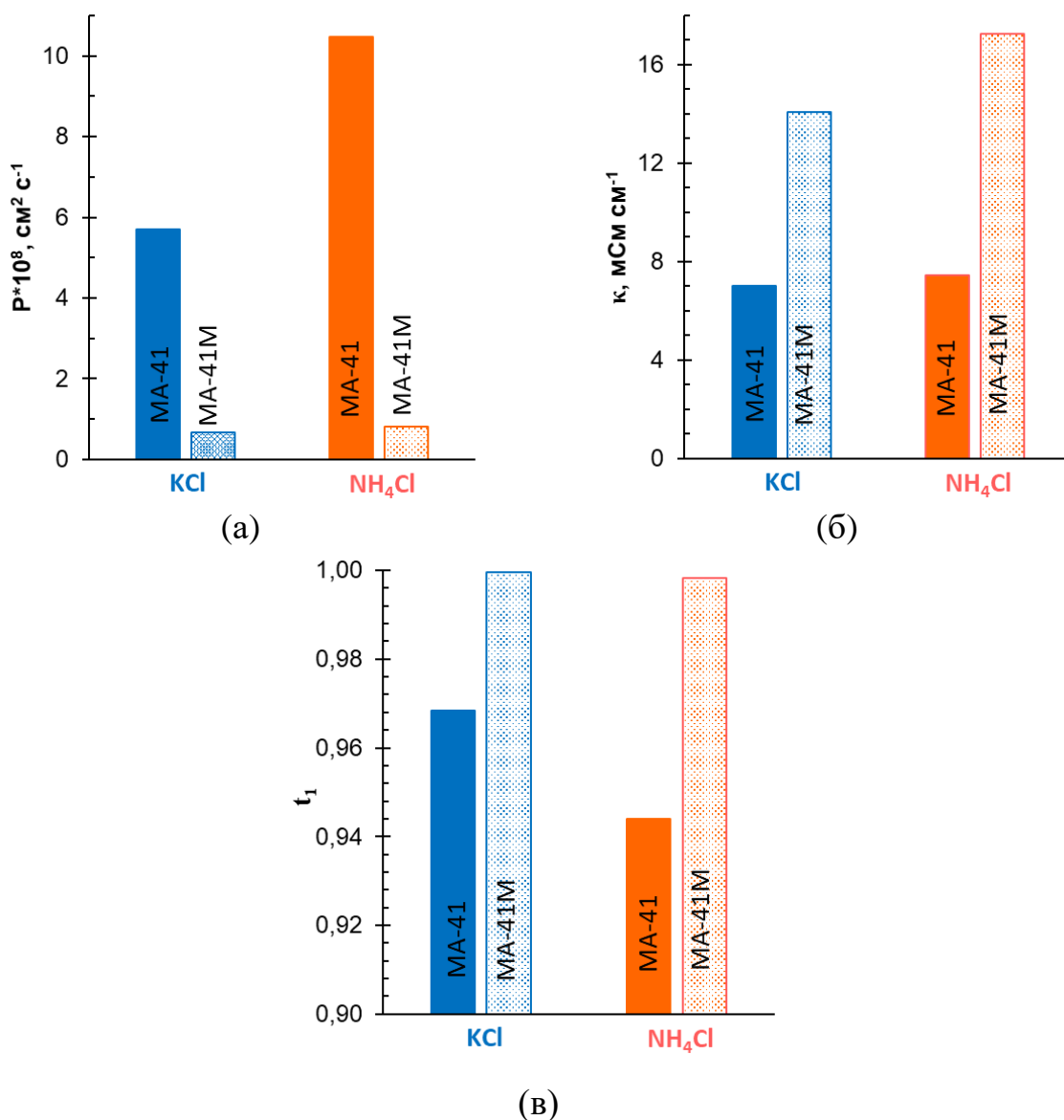


Рисунок 71 – Значения интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости (а), удельной электропроводности (б) и чисел переноса противоионов, найденные для исходной (МА-41) и объемно модифицированной полимерами пиррола (МА-41М) мембран в 2,0 М растворах КСl и NH₄Cl

Важно отметить, что осуществленная модификация в гораздо большей степени способствует улучшению транспортных характеристик МА-41 в растворе NH₄Cl по сравнению с раствором КСl. Этот факт подтверждает перспективность применения полимеров пиррола для противодействия «облегченной» диффузии NH₄⁺ через анионообменные мембраны.

К сожалению, при осуществлении попыток испытать образец МА-41М в электродиализном аппарате, было обнаружено значительное усиление

генерации ионов H^+ , OH^- в сверхпредельных токовых режимах. Это нежелательное явление, которое приводит к уменьшению выходов по току, по-видимому, было вызвано использованием в качестве инициатора реакции полимеризации соединений железа. Известно [257; 258], что присутствие ионов железа на поверхности мембран является катализатором КДВ. Поэтому эксперименты по электродиализному извлечению NH_4Cl осуществлялись с использованием образца $MA-41M_2$. На рисунке 72 представлены мембранные пакеты, использованные в этих экспериментах.

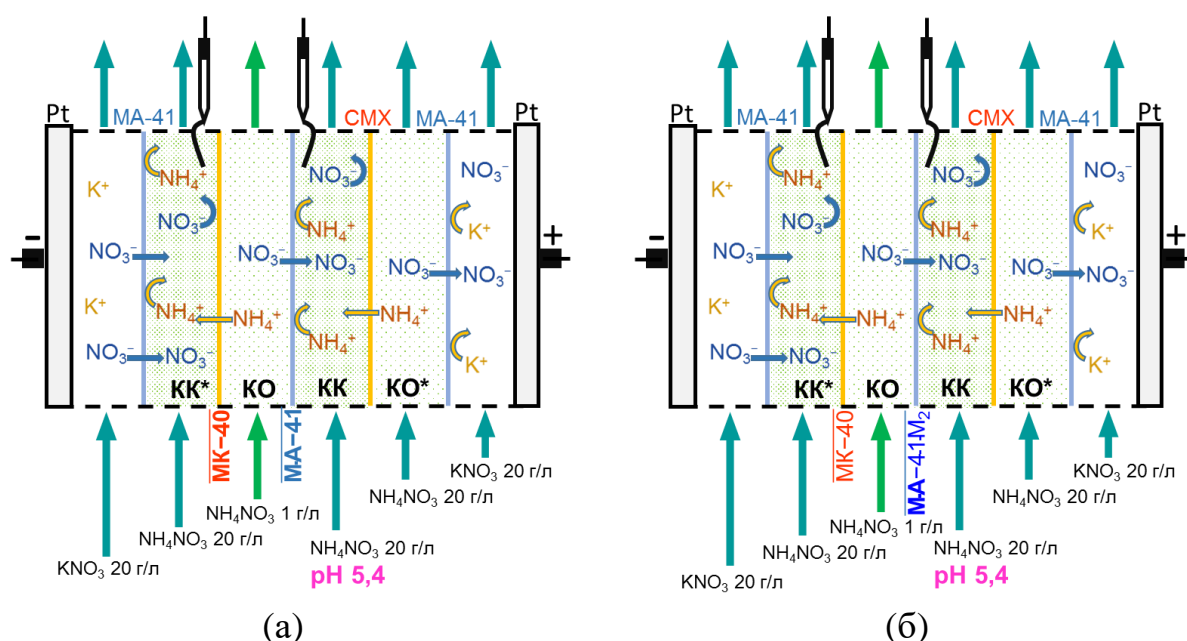


Рисунок 72 – Конфигурации мембранных пакетов лабораторного электродиализатора с исходной (а) и модифицированной (б) анионообменной мембраной, а также начальные концентрации NH_4NO_3 в контурах обессоливания и концентрирования и рН раствора в контуре концентрирования

Поверхность $MA-41M_2$, обогащенная полимерами пиррола, была обращена в камеру концентрирования электродиализатора. Начальные значения рН во всех контурах электродиализатора были постоянными и равнялись $5,4 \pm 0,2$. В контурах концентрирования это значение поддерживалось постоянным. В контурах обессоливания оно изменялось с увеличением длительности электродиализа. Закономерности изменения

электропроводности, рН раствора и измеряемых скачков потенциала на парной камере, в целом, не отличались от представленных на рисунке 67.

Так же, как и в экспериментах, описанных в разделе 5.1, отношение i/i_{lim}^{Lev} росло с увеличением длительности электродиализа. Поэтому и в этом случае увеличивающаяся во времени интенсивность генерации ионов H^+ , OH^- препятствовала извлечению NH_4NO_3 вследствие увеличивающегося конкурентного переноса протонов и NH_4^+ через катионообменные мембраны и анионов гидроксила и NO_3^- через анионообменные мембраны. Тем не менее, и в этом случае использование градиентно модифицированной мембраны позволило увеличить выход по току по целевому компоненту (NH_4NO_3) примерно на 10 %. Положительный эффект от модификации наблюдался в том случае, если превышение задаваемого тока над теоретическим предельным значением было менее 1,5. При более высоких отношениях i/i_{lim}^{Lev} снижение «облегченной» диффузии трехвалентного азота благодаря модифицированию АОМ перестало оказывать заметное влияние на массоперенос.

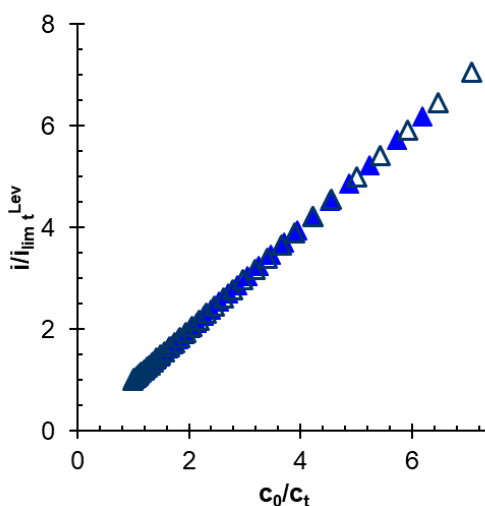


Рисунок 73 – Эволюция отношения i/i_{lim}^{Lev} в зависимости от отношения концентраций NH_4NO_3 в контуре обессоливания в начальный и текущий момент времени при осуществлении электродиализа исходной анионообменной мембраны (МА-41) или градиентно модифицированной полимерами пиррола (МА-41М₂) анионообменной мембраны

Полученные результаты (рисунок 74) указывают на перспективность применения предложенных приемов для снижения «облегченной» диффузии

коионов аммония из камер концентрирования при электродиализной переработке аммоний-содержащих растворов.

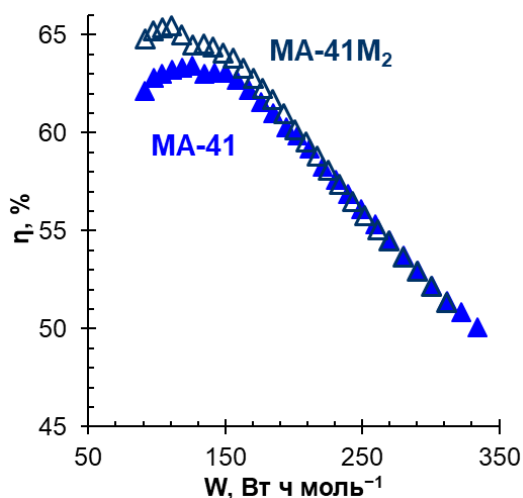


Рисунок 74 –Выход по току нитрата аммония в зависимости от энергозатрат на процесс электродиализа в мембранных пакетах с исходной (МА-41) или градиентно модифицированной полимерами пиррола (МА-41М₂) анионообменными мембранами.

Однако требуются дополнительные исследования, чтобы оптимизировать параметры модифицирования анионообменных мембран и подобрать токовые режимы, использование которых позволит обеспечить более высокие степени извлечения и выходы по току по целевым компонентам (аммоний-содержащим электролитам).

Заключение к главе 5

Апробированные способы противодействия «облегченной» диффузии коионов NH_4^+ в АОМ представляются весьма перспективными. Они позволяют увеличить выходы по току по целевому компоненту (NH_4NO_3), если электродиализ аммоний-содержащих растворов осуществляется при плотностях тока, которые не превышают $1,5i_{lim}^{Lev}$. Интенсивная генерация ионов H^+ , OH^- в сверхпредельных токовых режимах нивелирует положительный эффект от их применения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования транспортных, электрохимических и массообменных характеристик стандартных и модифицированных катионо- и анионообменных мембран, находящихся в растворах KCl , KNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ позволили сформулировать следующие выводы.

1. Обнаружено увеличение диффузионной проницаемости анионообменных мембран (АМХ, СМА-4, МА-41, МА-40) на 20-70 % при замене раствора KCl на NH_4Cl . Прирост интегрального коэффициента диффузионной проницаемости увеличивается с увеличением рН обогащенного раствора и концентрации в нем катионов аммония. В случае катионообменных мембран (СМХ, МК-40) вышеуказанная смена электролита не вызывает значимых изменений их диффузионной проницаемости и селективности.

2. Предложен и подтвержден экспериментальными исследованиями, а также результатами расчетов с использованием трехслойной математической модели механизм «облегченной» диффузии катионов NH_4^+ в анионообменных мембранах. Показано, что подкисление обедненного и обогащенного раствора ослабляет «облегченную» диффузию NH_4^+ . Подщелачивание этих растворов, напротив, способствует развитию этого явления.

3. Независимыми методами (измерение разности рН на входе и выходе камеры обессоливания; определение чисел переноса протонов и ионов гидроксила в катионообменной и анионообменной мембране; регистрация спектров электрохимического импеданса) доказано усиление генерации H^+ , OH^- , сопряженное с «облегченной» диффузией катионов аммония через анионообменную мембрану из камеры концентрирования в камеру обессоливания электродиализатора.

4. Показано, что анионообменные мембраны, изготовленные пастовым методом (АМХ) подвергаются специфической для аммоний-содержащих растворов электрохимической деструкции поверхности, которая приводит к

двукратному уменьшению предельного тока после 180 часов эксплуатации мембран в электродиализаторе. Эта деструкция вызвана последствиями «облегченной» диффузии NH_4^+ : интенсификацией генерации анионов OH^- и наличием в мембране молекул $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в сверхпредельных токовых режимах.

5. Модифицирование полимерами пиррола позволяет на порядок снизить диффузионную проницаемость мембраны МА-41 в отсутствие электрического поля. Причем в случае растворов NH_4Cl , положительный эффект от модифицирования оказывается в 1,5 раза выше по сравнению с наблюдаемым в случае растворов KCl . Применение модифицированных мембран при электродиализе аммоний-содержащего раствора, а также его подкисление до рН 3 в контуре концентрирования приводят к увеличению на 10 % выхода по току целевого компонента (NH_4NO_3) при заданных энергозатратах, если задаваемая плотность тока не превышает теоретический предельный ток в 1,5 раза.

Чтобы расширить и детализировать полученные знания в дальнейшем представляется целесообразным продолжить исследования для определения природы воздействия реакций протолиза между компонентами раствора и фиксированными группами мембран на массоперенос; уточнения оптимальных параметров модифицирования анионообменных мембран для повышения эффективности противодействия «облегченной» диффузии NH_4^+ ; разработки способов безреагентного подкисления аммоний-содержащих растворов в камерах концентрирования электродиализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большая советская энциклопедия в 30-ти т. – 3-е издани. – Москва : Советская энциклопедия, . – 1969-1986 с.
2. Li R. An integrated membrane bioreactor system with iron-dosing and side-stream co-fermentation for enhanced nutrient removal and recovery: System performance and microbial community analysis / R. Li, B. Li, X. Li // *Bioresource Technology*. – 2018. – Т. 260. – С. 248-255.
3. Resuscitation of starved anaerobic ammonium oxidation sludge system: Impacts of repeated short-term starvation / L. Ye, D. Li, J. Zhang, H. Zeng // *Bioresource Technology*. – 2018. – Т. 263. – С. 458-466.
4. Roser Max. World Population Growth. – URL: <https://ourworldindata.org/world-population-growth> (дата обращения: 07.04.2022). – Текст : электронный.
5. Fao. World fertilizer trends and outlook to 2019 / Fao. – 2019. – 1-38 с.
6. Recovery and applications of ammoniacal nitrogen from nitrogen-loaded residual streams: A review / Z. Deng, N. van Linden, E. Guillen [и др.] // *Journal of Environmental Management*. – 2021. – Т. 295. – С. 113096.
7. Giddey S. Review of electrochemical ammonia production technologies and materials / S. Giddey, S. P. S. Badwal, A. Kulkarni // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Т. 38. – № 34. – С. 14576-14594.
8. Lipman A. Ammonia as an alternative energy storage medium for hydrogen fuel cells: scientific and technical review for near-term stationary power demonstration projects. Final report / A. Lipman, T. Shah. – 2007.
9. Philibert C. Renewable Energy for Industry / C. Philibert. – 2018.
10. Nancharaiah Y. V. Recent advances in nutrient removal and recovery in biological and bioelectrochemical systems / Y. V. Nancharaiah, S. Venkata Mohan, P. N. L. Lens // *Bioresource Technology*. – 2016. – Т. 215. – С. 173-185.
11. How a century of ammonia synthesis changed the world / J. W. Erisman, M. A. Sutton, J. Galloway [и др.] // *Nature Geoscience*. – 2008. – Т. 1. –

№ 10. – С. 636-639.

12. Appl M. Ammonia: Principles and Industrial Practice - Appl - Wiley Online Library / M. Appl. – New York : Wiley-VCH, 2007. – 235-244 с.

13. Eurostat. Livestock population in numbers. – URL: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20200923-1> (дата обращения: 07.04.2022). – Текст : электронный.

14. Shepsko C. S. Treated Municipal Wastewater Reuse: A Holistic Approach Using Hybrid Ion Exchange (HIX) with Concurrent Nutrient Recovery and CO₂ Sequestration / C. S. Shepsko, H. Dong, A. K. Sengupta // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2019. – Т. 7. – № 10. – С. 9671-9679.

15. Nancharaiah Y. V. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications / Y. V. Nancharaiah, G. Kiran Kumar Reddy // Bioresource Technology. – 2018. – Т. 247. – С. 1128-1143.

16. Resource recovery from landfill leachate using bioelectrochemical systems: Opportunities, challenges, and perspectives / S. M. Iskander, B. Brazil, J. T. Novak, Z. He // Bioresource Technology. – 2016. – Т. 201. – С. 347-354.

17. Pervov A.G. Calculation of reverse osmosis and nanofiltration plants used for the treatment of filtrate of solid domestic waste / Pervov A.G., Shirikova T.N., Tikhonov K.V. // Membranes and membrane technologies. – 2020. – Т. 10. – № 5. – С. 309-324.

18. Canfield D. E. Preface / D. E. Canfield, E. Kristensen, B. Thamdrup // Advances in marine biology. – 2005. – Т. 48. – С. xi-xii.

19. The cycle of nitrogen in river systems: Sources, transformation, and flux / X. Xia, S. Zhang, S. Li [и др.] // Environmental Science: Processes and Impacts. – 2018. – Т. 20. – № 6. – С. 863-891.

20. Wright P. A. Seven things fish know about ammonia and we don't / P. A. Wright, C. M. Wood // Respiratory Physiology and Neurobiology. – 2012. – Т. 184. – № 3. – С. 231-240.

21. Galloway J. N. Reactive nitrogen and the world: 200 Years of change / J. N. Galloway, E. B. Cowling // Ambio. – 2002. – Т. 31. – № 2. – С. 64-71.

22. Ravishankara A. R. Nitrous oxide (N₂O): The dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century / A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann // *Science*. – 2009. – Т. 326. – № 5949. – С. 123-125.
23. EPA (2022) Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2020. U.S. Environmental Protection Agency, EPA 430-R-22-003. – 2022. – 841 с.
24. Chojnacka K. Bio-based fertilizers: A practical approach towards circular economy / K. Chojnacka, K. Moustakas, A. Witek-Krowiak // *Bioresource Technology*. – 2020. – Т. 295. – С. 122223.
25. Transformation of the nitrogen cycle: Recent trends, questions, and potential solutions / J. N. Galloway, A. R. Townsend, J. W. Erisman [и др.] // *Science*. – 2008. – Т. 320. – № 5878. – С. 889-892.
26. Phosphorous removal and recovery from urban wastewater: Current practices and new directions / F. Di Capua, S. de Sario, A. Ferraro [и др.] // *Science of the Total Environment*. – 2022. – Т. 823. – С. 153750.
27. Valorization of the aqueous phase produced from wet and dry thermochemical processing biomass: A review / L. Leng, L. Yang, J. Chen [и др.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Т. 294. – С. 126238.
28. Treatment of wastewater for agricultural applications in regions of water scarcity / M. Iqbal, S. Nauman, M. Ghafari [и др.] // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2022. – Т. 12. – № 5. – С. 6336-6360.
29. A critical review on anaerobic digestion of microalgae and macroalgae and co-digestion of biomass for enhanced methane generation / R. Ganesh Saratale, G. Kumar, R. Banu [и др.] // *Bioresource Technology*. – 2018. – Т. 262. – С. 319-332.
30. Blending based optimisation and pretreatment strategies to enhance anaerobic digestion of poultry manure / I. Rodriguez-Verde, L. Regueiro, J. M. Lema, M. Carballa // *Waste Management*. – 2018. – Т. 71. – С. 521-531.
31. Assessment of nutrient fluxes and recovery for a small-scale agricultural waste management system / K. D. Orner, F. Camacho-Céspedes, J. A.

Cunningham, J. R. Mihelcic // Journal of Environmental Management. – 2020. – T. 267. – C. 110626.

32. A review of the chemistry of anaerobic digestion: Methods of accelerating and optimizing process efficiency / A. Anukam, A. Mohammadi, M. Naqvi, K. Granström // Processes. – 2019. – Т. 7. – № 8. – С. 1-19.

33. Logan M. Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects / M. Logan, C. Visvanathan // Waste Management and Research. – 2019. – Т. 37. – № 1_suppl. – С. 27-39.

34. Isolation and identification of acidithiobacillus thiooxidans with strong phosphorous ore bioleaching ability / Z. Lü, H. Guan, L. Li, W. Jia // Chinese Journal of Applied and Environmental Biology. – 2011. – Т. 17. – № 3. – С. 326-329.

35. Fertilizer demand and potential supply through nutrient recovery from organic waste digestate in California / K. D. Orner, S. J. Smith, H. M. Breunig [и др.] // Water Research. – 2021. – Т. 206. – С. 117717.

36. Application of pretreatment methods on agricultural products prior to frying: a review / A. O. Oladejo, H. Ma, W. Qu [и др.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. – 2018. – Т. 98. – № 2. – С. 456-466.

37. Strategies to mitigate N₂O emissions from biological nitrogen removal systems / J. Desloover, S. E. Vlaeminck, P. Clauwaert [и др.] // Current Opinion in Biotechnology. – 2012. – Т. 23. – № 3. – С. 474-482.

38. Nutrient Recovery from Digestate of Anaerobic Digestion of Livestock Manure: a Review / L. Shi, W. S. Simplicio, G. Wu [и др.] // Current Pollution Reports. – 2018. – Т. 4. – № 2. – С. 74-83.

39. Utilisation of poultry litter as an energy feedstock / D. Lynch, A. M. Henihan, B. Bowen [и др.] // Biomass and Bioenergy. – 2013. – Т. 49. – С. 197-204.

40. Stabilized biomass ash as a sustainable substitute for commercial P-fertilizers / M. Pasquali, A. Zanoletti, L. Benassi [и др.] // Land Degradation and Development. – 2018. – Т. 29. – № 7. – С. 2199-2207.

41. Bourdin S. On the (un)successful deployment of renewable energies: Territorial context matters. A conceptual framework and an empirical analysis of biogas projects / S. Bourdin, F. Raulin, C. Josset // *Energy Studies Review*. – 2020. – Т. 24. – № 1.
42. Digestate mechanical separation: Efficiency profiles based on anaerobic digestion feedstock and equipment choice / F. Guilayn, J. Jimenez, M. Rouez [и др.] // *Bioresource Technology*. – 2019. – Т. 274. – С. 180-189.
43. New concepts on carbon redirection in wastewater treatment plants: A review / I. Sancho, S. Lopez-Palau, N. Arespachaga, J. L. Cortina // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Т. 647. – С. 1373-1384.
44. Solid-liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review / M. Hjorth, K. V. Christensen, M. L. Christensen, S. G. Sommer // *Agronomy for Sustainable Development*. – 2010. – Т. 30. – № 1. – С. 153-180.
45. Dutta S. Urine Drying with Ash and Lime at Temperatures 20-60°C – Nutrient Recovery from Source Separated Urine / S. Dutta. – 2012. – 41 с. – URL: https://www.researchgate.net/publication/268152348_Urine_drying_with_ash_and_lime_at_temperatures_20-60C_nutrient_recovery_from_source_separated_urine (дата обращения: 07.04.2022). – Текст : электронный.
46. Operating conditions-induced changes in product yield and characteristics during thermal-conversion of peanut shell to biochar in relation to economic analysis / R. Liu, G. Liu, B. Yousaf, Q. Abbas // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Т. 193. – С. 479-490.
47. Sustainable nutrient recovery from animal manure: A review of current best practice technology and the potential for freeze concentration / A. Dadrasnia, I. de Bona Muñoz, E. H. Yáñez [и др.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Т. 315. – С. 128106.
48. Pretreatment processes of biomass for biorefineries: Current status and prospects / D. Cantero, R. Jara, A. Navarrete [и др.] // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. – 2019. – Т. 10. – № 1. – С. 289-310.
49. Ganrot Z. Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite

precipitation and adsorption to zeolite and active carbon / Z. Ganrot, G. Dave, E. Nilsson // *Bioresource Technology*. – 2007. – Т. 98. – № 16. – С. 3112-3121.

50. Chipako T. L. Urine treatment technologies and the importance of pH / T. L. Chipako, D. G. Randall // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Т. 8. – № 1. – С. 103622.

51. Application of membrane separation processes in phosphorus recovery: A review / X. Li, S. Shen, Y. Xu [и др.] // *Science of the Total Environment*. – 2021. – Т. 767. – С. 144346.

52. Yakovleva, A.A., Yakusheva, N.I. F. O. A. Methods for Obtaining Struvite From Wastewater / F. O. A. Yakovleva, A.A., Yakusheva, N.I. // *PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology*. – 2019. – № 4. – С. 62-72.

53. The role of pH on the biological struvite production in digested sludge dewatering liquors / F. Simoes, P. Vale, T. Stephenson, A. Soares // *Scientific Reports*. – 2018. – Т. 8. – № 1. – С. 7225.

54. Continuous thermal stripping process for ammonium removal from digestate and centrate / H. Leverenz, R. Adams, J. Hazard, G. Tchobanoglous // *Sustainability (Switzerland)*. – 2021. – Т. 13. – № 4. – С. 1-11.

55. Larsen T. A. State of the art of urine treatment technologies: A critical review. / T. A. Larsen, M. E. Riechmann, K. M. Udert // *Water Research X*. – 2021. – Т. 13. – С. 100114.

56. Zeng L. Ammonia recovery from anaerobically digested cattle manure by steam stripping / L. Zeng, C. Mangan, X. Li // *Water Science and Technology*. – 2006. – Т. 54. – № 8. – С. 137-145.

57. Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification / C. Vaneeckhaute, V. Lebuf, E. Michels [и др.] // *Waste and Biomass Valorization*. – 2017. – Т. 8. – № 1. – С. 21-40.

58. Anaergia. Nutrients and digestate management: Create Marketable Products from Biosolids and Eliminate Disposal Costs. – URL: <https://www.anaergia.com/what-we-do/wastewater-resource-recovery/nutrient-recovery-and-biosolids-management> (дата обращения: 07.04.2022). – Текст :

электронный.

59. Evaluation of sustainable scrubbing agents for ammonia recovery from anaerobic digestate / Z. Jamaludin, S. Rollings-Scattergood, K. Lutes, C. Vaneeckhaute // *Bioresource Technology*. – 2018. – Т. 270. – С. 596-602.

60. Electrodialysis applications in wastewater treatment for environmental protection and resources recovery: A systematic review on progress and perspectives / L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale // *Membranes*. – 2020. – Т. 10. – № 7. – С. 1-93.

61. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy / Á. Robles, D. Aguado, R. Barat [и др.] // *Bioresource Technology*. – 2020. – Т. 300. – С. 122673.

62. Overview of recent developments of resource recovery from wastewater via electrochemistry-based technologies / Y. Liu, Y. Y. Deng, Q. Zhang, H. Liu // *Science of the Total Environment*. – 2021. – Т. 757. – С. 143901.

63. Pismenskaya N. Recovery of Nutrients from Residual Streams Using Ion-Exchange Membranes: Current State, Bottlenecks, Fundamentals and Innovations / N. Pismenskaya, K. Tsygurina, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2022. – Т. 12. – № 5. – С. 497.

64. Membrane technologies in toilet urine treatment for toilet urine resource utilization: A review / C. Yu, W. Yin, Z. Yu [и др.] // *RSC Advances*. – 2021. – Т. 11. – № 56. – С. 35525-35535.

65. Bioelectrochemical Ammoniation Coupled with Microbial Electrolysis for Nitrogen Recovery from Nitrate in Wastewater / Y. Wan, Z. Huang, L. Zhou [и др.] // *Environmental Science and Technology*. – 2020. – Т. 54. – № 5. – С. 3002-3011.

66. Nickel-Based Membrane Electrodes Enable High-Rate Electrochemical Ammonia Recovery / D. Hou, A. Iddya, X. Chen [и др.] // *Environmental Science and Technology*. – 2018. – Т. 52. – № 15. – С. 8930-8938.

67. Microalgae-assisted fixed-film activated sludge MFC for landfill leachate treatment and energy recovery / K. Elmaadawy, B. Liu, G. K. Hassan [и др.]

др.] // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2022. – Т. 160. – С. 221-231.

68. Yang K. The application of cation exchange membranes in electrochemical systems for ammonia recovery from wastewater / K. Yang, M. Qin // *Membranes*. – 2021. – Т. 11. – № 7.

69. Scalability of microbial electrochemical technologies: Applications and challenges / D. A. Jadhav, S. G. Park, S. Pandit [и др.] // *Bioresource Technology*. – 2022. – Т. 345.

70. Khadem Modarresi Z. Electrodialytic separation of phosphate from sewage sludge ash using electrospun ion exchange membranes / Z. Khadem Modarresi, D. Mowla, G. Karimi // *Separation and Purification Technology*. – 2021. – Т. 275.

71. Nutrient recovery from animal manure using bipolar membrane electrodialysis: Study on product purity and energy efficiency / L. Shi, L. Xiao, Z. Hu, X. Zhan // *Water Cycle*. – 2020. – Т. 1. – С. 54-62.

72. Techno-economic feasibility of recovering phosphorus, nitrogen and water from dilute human urine via forward osmosis / F. Volpin, H. Heo, M. A. Hasan Johir [и др.] // *Water Research*. – 2019. – Т. 150. – С. 47-55.

73. Direct concentration of municipal sewage by forward osmosis and membrane fouling behavior / Y. Gao, Z. Fang, P. Liang, X. Huang // *Bioresource Technology*. – 2018. – Т. 247. – С. 730-735.

74. Phosphorus recovery from digested sludge centrate using seawater-driven forward osmosis / A. J. Ansari, F. I. Hai, W. E. Price, L. D. Nghiem // *Separation and Purification Technology*. – 2016. – Т. 163. – С. 1-7.

75. Forward osmosis as a platform for resource recovery from municipal wastewater - A critical assessment of the literature / A. J. Ansari, F. I. Hai, W. E. Price [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Т. 529. – С. 195-206.

76. Toward Resource Recovery from Wastewater: Extraction of Phosphorus from Digested Sludge Using a Hybrid Forward Osmosis-Membrane Distillation Process / M. Xie, L. D. Nghiem, W. E. Price, M. Elimelech // *Environmental Science and Technology Letters*. – 2014. – Т. 1. – № 2. – С. 191-

195.

77. Towards direct potable reuse with forward osmosis: Technical assessment of long-term process performance at the pilot scale / N. T. Hancock, P. Xu, M. J. Roby [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Т. 445. – С. 34-46.

78. Zhai Y. One-Step Reverse Osmosis Based on Riverbank Filtration for Future Drinking Water Purification / Y. Zhai, G. Liu, W. G. J. van der Meer // *Engineering*. – 2022.

79. Water conservation in mining industry by integrating pressure-oriented membrane processes for nitrogen-contaminated wastewater treatment: Bench and pilot-scale studies / L. B. Grossi, N. C. Magalhães, B. M. Araújo [и др.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Т. 9. – № 1.

80. MF–NF Treatment Train for Pig Manure: Nutrient Recovery and Reuse of Product Water / P. Samanta, H. M. Schönettin, H. Horn, F. Saravia // *Membranes*. – 2022. – Т. 12. – № 2.

81. Transport models of ammonium nitrogen in wastewater from rare earth smelters by reverse osmosis membranes / S. Gui, Z. Mai, J. Fu [и др.] // *Sustainability (Switzerland)*. – 2020. – Т. 12. – № 15.

82. Bhagat M. S. Comparative investigation of solenoid magnetic field direction on the performance of osmotic microbial fuel cell / M. S. Bhagat, A. K. Mungray, A. A. Mungray // *Materials Today Chemistry*. – 2022. – Т. 24. – С. 100778.

83. Membrane cleaning and performance insight of osmotic microbial fuel cell / W. Xue, Y. He, S. Yumunthama [и др.] // *Chemosphere*. – 2021. – Т. 285. – С. 131549.

84. Development of green polylactic acid asymmetric ultrafiltration membranes for nutrient removal / L. Nassar, H. M. Hegab, H. Khalil [и др.] // *Science of the Total Environment*. – 2022. – Т. 824. – С. 153869.

85. Bioelectricity production and shortcut nitrogen removal by microalgal-bacterial consortia using membrane photosynthetic microbial fuel cell / S. Arun, S.

Ramasamy, K. Pakshirajan, G. Pugazhenti // Journal of Environmental Management. – 2022. – Т. 301. – С. 113871.

86. Bioelectrogenesis from ceramic membrane-based algal-microbial fuel cells treating dairy industry wastewater / S. Mehrotra, V. Kiran Kumar, K. Manmohan [и др.] // Sustainable Energy Technologies and Assessments. – 2021. – Т. 48. – С. 101653.

87. Nitrate Removal by Donnan Dialysis and Anion-Exchange Membrane Bioreactor Using Upcycled End-of-Life Reverse Osmosis Membranes / A. Lejarazu-Larrañaga, J. M. Ortiz, S. Molina [и др.] // Membranes. – 2022. – Т. 12. – № 2. – С. 101.

88. Impact of salt accumulation in the bioreactor on the performance of nanofiltration membrane bioreactor (NF-MBR)+Reverse osmosis (RO) process for water reclamation / M. F. Tay, S. Lee, H. Xu [и др.] // Water Research. – 2020. – Т. 170. – С. 115352.

89. Effect of pressure on desalination of MBR effluents with high salinity by using NF and RO processes for reuse in irrigation / M. C. Hacifazlıoğlu, H. R. Tomasini, N. Kabay [и др.] // Journal of Water Process Engineering. – 2018. – Т. 25. – С. 22-27.

90. Vidhyeswari D. Enhanced performance of novel carbon nanotubes - sulfonated poly ether ether ketone (speek) composite proton exchange membrane in mfc application / D. Vidhyeswari, A. Surendhar, S. Bhuvaneshwari // Chemosphere. – 2022. – Т. 293. – С. 133560.

91. Membrane distillation bioreactor (MDBR) for wastewater treatment, water reuse, and resource recovery: A review / J. A. Kharraz, N. K. Khanzada, M. U. Farid [и др.] // Journal of Water Process Engineering. – 2022. – Т. 47. – С. 102687.

92. Integration of liquid-liquid membrane contactors and electro dialysis for ammonium recovery and concentration as a liquid fertilizer / X. Vecino, M. Reig, O. Gibert [и др.] // Chemosphere. – 2020. – Т. 245.

93. Liquid fertilizer production by ammonia recovery from treated

ammonia-rich regenerated streams using liquid-liquid membrane contactors / X. Vecino, M. Reig, B. Bhushan [и др.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Т. 360. – С. 890-899.

94. Commission E. Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals, Ammonia, Acids and Fertilisers.

95. Ammonia removal from municipal wastewater via membrane capacitive deionization (MCDI) in pilot-scale / Q. Wang, K. Fang, C. He, K. Wang // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Т. 286.

96. Ammonia recovery from concentrated solution by designing novel stacked FCDI cell / K. Fang, W. He, F. Peng, K. Wang // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Т. 250.

97. Patel A. Technologies for the recovery of nutrients, water and energy from human urine: A review / A. Patel, A. A. Mungray, A. K. Mungray // *Chemosphere*. – 2020. – Т. 259. – С. 127372.

98. Mohammadi R. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis / R. Mohammadi, W. Tang, M. Sillanpää // *Desalination*. – 2021. – Т. 498.

99. Mohammadi R. Enhancement of nitrate removal and recovery from municipal wastewater through single- and multi-batch electrodialysis: Process optimisation and energy consumption / R. Mohammadi, D. L. Ramasamy, M. Sillanpää // *Desalination*. – 2021. – Т. 498.

100. Integration of liquid–liquid membrane contactors and electrodialysis for ammonia recovery from urban wastewaters / X. Vecino, M. Reig, B. Bhushan [и др.] // *Advances in Science, Technology and Innovation*. – 2020. – С. 359-361.

101. Ammonium recovery and concentration from synthetic wastewater using a poly(4-methyl-1-pentene) (PMP) liquid–liquid membrane contactor: Flux performance and mass transport characterization / M. Aguilar-Moreno, J. Lopez, E. Guillen-Burrieza [и др.] // *Separation and Purification Technology*. – 2023. – Т. 326. – С. 124657.

102. Saltworks awarded funding to commercialize Ammonia Splitter // *Filtration Industry Analyst*. – 2016. – Т. 2016. – № 10. – С. 4.
103. Liu M. J. Building an operational framework for selective nitrogen recovery via electrochemical stripping / M. J. Liu, B. S. Neo, W. A. Tarpeh // *Water Research*. – 2020. – Т. 169. – С. 115226.
104. Pan Y. Minimizing effects of chloride and calcium towards enhanced nutrient recovery from sidestream centrate in a decoupled electrodialysis driven by solar energy / Y. Pan, T. Zhu, Z. He // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Т. 263. – С. 121419.
105. Linden N. van. Application of dynamic current density for increased concentration factors and reduced energy consumption for concentrating ammonium by electrodialysis / N. van Linden, H. Spanjers, J. B. van Lier // *Water Research*. – 2019. – Т. 163.
106. Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine wastewater using simultaneous anionic and cationic selective-electrodialysis / Z. L. Ye, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu [и др.] // *Water Research*. – 2019. – Т. 160. – С. 424-434.
107. Ammonium sulfate production from wastewater and low-grade sulfuric acid using bipolar- and cation-exchange membranes / H. Guo, P. Yuan, V. Pavlovic [и др.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Т. 285.
108. Bipolar membrane electrodialysis for energetically competitive ammonium removal and dissolved ammonia production / N. van Linden, G. L. Bandinu, D. A. Vermaas [и др.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Т. 259.
109. Ammonia capture from wastewater with a high ammonia nitrogen concentration by water splitting and hollow fiber extraction / H. Yan, L. Wu, Y. Wang [и др.] // *Chemical Engineering Science*. – 2020. – Т. 227.
110. Nutrient recovery from treated wastewater by a hybrid electrochemical sequence integrating bipolar membrane electrodialysis and membrane capacitive deionization / F. Gao, L. Wang, J. Wang [и др.] // *Environmental Science: Water Research and Technology*. – 2020. – Т. 6. – № 2. – С. 383-391.

111. Optimization of the configuration of the anion selectrodialysis stack for fractionation of phosphate from UASB effluent in batch mode on lab scale and pilot scale / K. Ghyselbrecht, A. Jongbloet, L. Pinoy, B. Meesschaert // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2020. – Т. 8. – № 6.

112. Phosphate separation and recovery from wastewater by novel electrodialysis / Y. Zhang, E. Desmidt, A. Van Looveren [и др.] // *Environmental Science and Technology*. – 2013. – Т. 47. – № 11. – С. 5888-5895.

113. Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment / R. Liu, Y. Wang, G. Wu [и др.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Т. 322. – С. 224-233.

114. Selective electrodialysis for simultaneous but separate phosphate and ammonium recovery / K. C. Kedwell, M. K. Jørgensen, C. A. Quist-Jensen [и др.] // *Environmental Technology (United Kingdom)*. – 2021. – Т. 42. – № 14. – С. 2177-2186.

115. Simultaneous recovery of ammonium and phosphorus via the integration of electrodialysis with struvite reactor / X. Wang, X. Zhang, Y. Wang [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Т. 490. – С. 65-71.

116. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis / A. J. Ward, K. Arola, E. Thompson Brewster [и др.] // *Water Research*. – 2018. – Т. 135. – С. 57-65.

117. Energy saving anammox technology-based nitrogen removal and bioenergy recovery from wastewater: Inhibition mechanisms, state-of-the-art control strategies, and prospects / A. S. Arora, A. Nawaz, M. A. Qyuum [и др.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Т. 135.

118. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications / R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Т. 617.

119. Saabas D. Recovery of ammonia from simulated membrane contactor effluent using bipolar membrane electrodialysis / D. Saabas, J. Lee // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Т. 644.

120. Coupling of bipolar membrane electrodialysis and ammonia stripping for direct treatment of wastewaters containing ammonium nitrate / M. A. B. Ali, M. Rakib, S. Laborie [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Т. 244. – № 1-2. – С. 89-96.

121. Bipolar Membrane Electrodialysis for Ammonia Recovery from Synthetic Urine: Experiments, Modeling, and Performance Analysis / Y. Li, R. Wang, S. Shi [и др.] // *Environmental Science and Technology*. – 2021. – Т. 55. – № 21. – С. 14886-14896.

122. A novel approach for nutrients recovery from municipal waste as biofertilizers by combining electro-dialytic and gas permeable membrane technologies / V. Oliveira, C. Dias-Ferreira, I. González-García [и др.] // *Waste Management*. – 2021. – Т. 125. – С. 293-302.

123. 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. – Т. 157. – С. 179-191.

124. 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. – Т. 235.

125. Ягодин Б. А. Агрохимия / Б. А. Ягодин, Ю. П. Жуков, В. И. Кобзаренко; Б. А. Ягодин ред. . – Москва : Колос, 2002. – 584 с.

126. Мельников Е. Я. Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты: Производство азотных удобрений: Материалы, компрессоры и газгольдеры производств азотной кислоты и удобрений: Энергоснабжение производств связанного азота и органических п / Е. Я. Мельников. – 2-е изд. п. – Москва : Химия, 1987. – 464 с.

127. Алешечкин А. В. Разработка технологии переработки конденсата сокового пара в производстве аммиачной селитры ПАО «КуйбышевАзот» / А. В. Алешечкин. – ТГУ, 2019. – 63 с.

128. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот ИТС 2-2022. – URL: https://rapu.ru/upload/guide_its_ndt_2_2022.pdf (дата обращения: 30.09.2023). – Текст : электронный.

129. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. – URL: https://burondt.ru/NDT/docs/ndt-2/index.html#_Точ436469018 (дата обращения: 30.09.2023). – Текст : электронный.

130. Семина Ю. А. Состояние рынка аммиачной селитры в России в период 2015 — 2016 гг.

131. Шперук Л. М. Анализ бизнес-процесса производства аммиачной селитры на примере ПАО «МХК «ЕВРОХИМ» / Л. М. Шперук, В. К. Касьянов, Ю. М. Аверина // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 14. – С. 22-25.

132. Письменский В. Ф. Глубокая деминерализация и предельное концентрирование растворов электролитов методом электродиализа / В. Ф. Письменский. – 1983. – 177 с.

133. Заболоцкий В. И. Прогнозирование массообменных характеристик промышленных электродиализаторов–концентраторов / В. И. Заболоцкий, С. С. Мельников, О. А. Демина // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 38-44.

134. (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives / P. Kuntke, T. H. J. A. Sleutels, M. Rodríguez Arredondo [и др.] // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2018. – Т. 102. – № 9. – С. 3865-3878.

135. Nutrient recovery from pig manure digestate using electro dialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation / L. Shi, S. Xie, Z. Hu [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2019. – Т. 573. – С. 560-569.

136. Nutrient Recovery by Bio-Electroconcentration is Limited by Wastewater Conductivity / J. Monetti, P. Ledezma, B. Viridis, S. Freguia // ACS Omega. – 2019. – Т. 4. – № 1. – С. 2152-2159.

137. Lide D. R. CRC handbook of chemistry and physics. T. 85 / D. R. Lide. – CRC press, 2004.
138. Aminov, O.A., Shaposhnik V.A., Guba A.A. K. A. E. The conjugate transport of ammonium ions with hydrogen and hydroxyl ions in electro dialysis in the region of overlimiting current densities / K. A. E. Aminov, O.A., Shaposhnik V.A., Guba A.A. // Sorbtsionnye i khromatographicheskie protsessy. – 2013. – T. 13. – C. 816-822.
139. Kozaderova O. A. Ionic Transport in Electro dialysis of Ammonium Nitrate / O. A. Kozaderova, S. I. Niftaliev, K. B. Kim // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – T. 54. – № 4. – C. 363-367.
140. 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 [и др.] // Electrochimica Acta. – 2019. – T. 299. – C. 946-962.
141. Electrochemical characteristics of thin heterogeneous ion exchange membranes / O. A. Kozaderova, K. B. Kim, C. S. Gadzhiyeva, S. I. Niftaliev // Journal of Membrane Science. – 2020. – T. 604. – C. 118081.
142. Niftaliev S. I. Electro dialysis of ammonium nitrate solution in intensive current regimes / S. I. Niftaliev, O. A. Kozaderova, K. B. Kim // International Journal of Electrochemical Science. – 2016. – T. 11. – № 11. – C. 9057-9066.
143. Kozaderova O. Electromass Transfer in the System “Cation Exchange Membrane—Ammonium Nitrate Solution” / O. Kozaderova, O. Kozaderov, S. Niftaliev // Membranes. – 2022. – T. 12. – № 11. – C. 1144.
144. Transport Characteristics of CJMAED™ Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, V. Titorova [и др.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – T. 22. – № 3. – C. 1415.
145. A Study of Ralex Membrane Morphology by SEM / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, V. I. Zabolotsky, L. Novak // Membranes. – 2019. – T. 9. – № 12. – C. 169.

146. Effect of thermochemical treatment on the surface morphology and hydrophobicity of heterogeneous ion-exchange membranes / V. I. Vasil'eva, N. D. Pismenskaya, E. M. Akberova, K. A. Nebavskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Т. 88. – № 8. – С. 1293-1299.

147. Transport–Structural Parameters of Domestic and Foreign Anion-Exchange Membranes / O. A. Demina, N. P. Berezina, T. Sata, A. V. Demin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2002. – Т. 38. – № 8. – С. 896-902.

148. Krol J. J. Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation / J. J. Krol, M. Wessling, H. Strathmann // Journal of Membrane Science. – 1999. – Т. 162. – № 1-2. – С. 145-154.

149. Lue S. J. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures using ion-exchange membrane containing copper ions / S. J. Lue, F. J. Wang, S. Y. Hsiaw // Journal of Membrane Science. – 2004. – Т. 240. – № 1-2. – С. 149-158.

150. Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes МК-40 and МА-41 / Sarapulova, Shkorkina, Mareev [и др.] // Membranes. – 2019. – Т. 9. – № 7. – С. 84.

151. Probing fouling mechanism of anion exchange membranes used in electro dialysis self-reversible treatment by humic acid and calcium ions / M. A. C. K. Hansima, J. Ketharani, D. R. Samarajeewa [и др.] // Chemical Engineering Journal Advances. – 2021. – Т. 8. – С. 100173.

152. Рыбалкина О. А. Физико-химические аспекты электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов из сточных вод / О. А. Рыбалкина. – Кубанский государственный университет, 2022. – 197 с.

153. Физико-химические свойства ионообменных материалов: Практикум. Кубан. гос. ун-т. Краснодар. / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, Г. А. Дворкина, Н. В. Шельдешов. – 1999. – 82 с.

154. Zabolotsky V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // Journal of Membrane

Science. – 1993. – Т. 79. – № 2-3. – С. 181-198.

155. Conductivité électrique membranaire: étude de l'effet de la concentration, de la nature de l'électrolyte et de la structure membranaire / R. Lteif, L. Dammak, C. Larchet, B. Auclair // *European Polymer Journal*. – 1999. – Т. 35. – № 7. – С. 1187-1195.

156. Никоненко В. В. Устройство для измерения диффузионных характеристик мембран / В. В. Никоненко, Е. Е. Ведерникова, Н. Д. Письменская. – Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» (ГОУ ВПО КубГУ), .

157. Larchet C. Approximate evaluation of water transport number in ion-exchange membranes / C. Larchet, B. Auclair, V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. – 2004. – Т. 49. – № 11. – С. 1711-1717.

158. Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine - Stabilization and Treatments, / P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean, D. Dubourdieu. – 2-nd Editi. – Chichester, England : John Wiley & Sons Ltd, 2006. – 456 с.

159. устройство для комплексного исследования массообменных и электрохимических характеристик ионообменной мембраны / Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко, Н. А. Мельник, Е. И. Белова. – Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» (ГОУ ВПО КубГУ), 2010.

160. A three-stage chemical cleaning of ion-exchange membranes used in the treatment by electrodialysis of wastewaters generated in brass electroplating industries / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, V. Pérez-Herranz, D. C. R. Espinosa // *Desalination*. – 2020. – Т. 492. – С. 114628.

161. Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes / D. Y. Butylskii, S. A. Mareev, N. D. Pismenskaya [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Т. 273. –

C. 289-299.

162. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes / V. D. Titorova, S. A. Mareev, A. D. Gorobchenko [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Т. 624.

163. Chronopotentiometric study of the transport of phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane under different pH values / C. Gally, M. García-Gabaldón, E. M. Ortega [и др.] // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Т. 238.

164. Sistat P. Chronopotentiometric response of an ion-exchange membrane in the underlimiting current-range. Transport phenomena within the diffusion layers / P. Sistat, G. Pourcelly // *Journal of Membrane Science*. – 1997. – Т. 123. – № 1. – С. 121-131.

165. Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes / F. G. Wilhelm, N. F. A. van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – Т. 502. – № 1-2. – С. 152-166.

166. Coster H. G. L. Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures / H. G. L. Coster, T. C. Chilcott, A. C. F. Coster // *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. – 1996. – Т. 40. – № 2. – С. 79-98.

167. Vorotyntsev M. A. Impedance of thin films with two mobile charge carriers. Interfacial exchange of both species with adjacent media. Effect of the double layer charges / M. A. Vorotyntsev // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Т. 47. – № 13-14. – С. 2071-2079.

168. *Impedance Spectroscopy* / E. Barsoukov, J. R. Macdonald ред. . – Wiley, 2005.

169. Helfferich F. *Ion Exchange* / F. Helfferich. – NY, USA : McGraw-Hill: New York, 1962. – 624 с.

170. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya [и др.] // *Journal of Membrane*

Science. – 2015. – Т. 479. – С. 28-38.

171. Adsorption of anthocyanins by cation and anion exchange resins with aromatic and aliphatic polymer matrices / N. Pismenskaya, V. Sarapulova, A. Klevtsova [и др.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2020. – Т. 21. – № 21. – С. 7874.

172. Transport and Electrochemical Characteristics of CJMCED Homogeneous Cation Exchange Membranes in Sodium Chloride, Calcium Chloride, and Sodium Sulfate Solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, D. Butylskii [и др.] // Membranes. – 2020. – Т. 10. – № 8. – С. 165.

173. Mills R. Self-diffusion in electrolyte solutions - a critical examination of data compiled from the literature : Physical Sciences Data. Т. 36 / R. Mills, V. Lobo. – Elsevier, 1989. – 354 с.

174. Cation Effects on Interfacial Water Organization of Aqueous Chloride Solutions. I. Monovalent Cations: Li + , Na + , K + , and NH 4 + / W. Hua, D. Verreault, Z. Huang [и др.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Т. 118. – № 28. – С. 8433-8440.

175. Structural properties of cation exchange membranes: Characterization, electrolyte effect and solute transfer / A. Fuoco, H. Zwijnenberg, S. Galier [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2016. – Т. 520. – С. 45-53.

176. Bhowan A. Mechanism for selective ammonia transport through poly(vinylammonium thiocyanate) membranes / A. Bhowan, E. L. Cussler // Journal of the American Chemical Society. – 1991. – Т. 113. – № 3. – С. 742-749.

177. Влияние реакций протонирования-депротонирования на диффузию хлорида аммония через анионообменную мембрану / Е. Д. Мельникова, К. А. Цыгурина, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко // Мембраны и Мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – № 5. – С. 360-370.

178. Seeking an ammonia selective membrane based on nanostructured sulfonated block copolymers / W. A. Phillip, E. Martono, L. Chen [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2009. – Т. 337. – № 1-2. – С. 39-46.

179. Pez G. P. Pez, G.P.; Laciak, D.V. Ammonia Separation Using

Semipermeable Membranes / G. P. Pez, D. V. Laciak. – USA, 1988.

180. High Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes for Ammonium Chloride: Experiment and Modeling / E. Skolotneva, K. Tsygurina, S. Mareev [и др.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23. – № 10. – С. 5782.

181. Slavinskaya G. V. О полифункциональности высокоосновных анионитов / G. V. Slavinskaya, O. V. Kurenkova // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 101-110.

182. 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 [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2018. – Т. 567. – С. 127-138.

183. Effect of anion exchange membrane capacity loss on pH and electric conductivity of saline solution during neutralization dialysis / A. Kozmai, V. Nikonenko, N. Pismenskaya [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2020. – Т. 595. – С. 117573.

184. An electrical impedance spectroscopic (EIS) study on transport characteristics of ion-exchange membrane systems / J.-S. Park, J.-H. Choi, J.-J. Woo, S.-H. Moon // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Т. 300. – № 2. – С. 655-662.

185. Yaroslavtsev A. B. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials / A. B. Yaroslavtsev, V. V. Nikonenko, V. I. Zabolotsky // Russian Chemical Reviews. – 2003. – Т. 72. – № 5. – С. 393-421.

186. Rubinstein I. Equilibrium Electroconvective Instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // Physical Review Letters. – 2015. – Т. 114. – № 11. – С. 114502.

187. Mechanisms of hydrodynamic instability in concentration polarization / P. Kumar, S. M. Rubinstein, I. Rubinstein, B. Zaltzman // Physical Review Research. – 2020. – Т. 2. – № 3. – С. 033365.

188. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N.

Pismenskaya, D. Lopatin [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Т. 500. – С. 161-170.

189. Rubinstein I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review E*. – 2000. – Т. 62. – № 2. – С. 2238-2251.

190. Investigation of ion-exchange membranes by means of chronopotentiometry: A comprehensive review on this highly informative and multipurpose technique / K. S. Barros, M. C. Martí-Calatayud, T. Scarazzato [и др.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2021. – Т. 293. – С. 102439.

191. Crespo G. A. Chronopotentiometry of pure electrolytes with anion-exchange donnan exclusion membranes / G. A. Crespo, M. Ghahraman Afshar, E. Bakker // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2014. – Т. 731. – С. 100-106.

192. Влияние реакций протолиза на форму хронопотенциограмм анионообменной гомогенной мембраны в растворе NaH_2PO_4 / Е. Д. Белашова, О. А. Рыбалкина, В. В. Сарапулова [и др.] // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2017. – Т. 7. – № 8. – С. 384-397.

193. Mishchuk N. A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N. A. Mishchuk // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Т. 160. – № 1-2. – С. 16-39.

194. Изучение процесса переноса тока в системе гетерогенная ионообменная мембрана-раствор нитрата аммония / С. И. Нифталиев, О. А. Козадерова, К. Б. Ким, К. С. Матчина // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2016. – Т. 18. – № 2. – С. 232-240.

195. Moya A. A. Study of the electrical properties of bi-layer ion-exchange membrane systems / A. A. Moya, J. A. Moleón // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2010. – Т. 647. – № 1. – С. 53-59.

196. Moya A. A. Electrochemical Impedance of Ion-Exchange Membranes with Interfacial Charge Transfer Resistances / A. A. Moya // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Т. 120. – № 12. – С. 6543-6552.

197. Reexamination of electrodiffusion time scales / I. Rubinstein, B.

Zaltzman, A. Futerman [и др.] // *Physical Review E*. – 2009. – Т. 79. – № 2. – С. 021506.

198. Nikonenko V. V. Electrical equivalent circuit of an ion-exchange membrane system / V. V. Nikonenko, A. E. Kozmai // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Т. 56. – № 3. – С. 1262-1269.

199. Vorotyntsev M. A. Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers: effects of the interfacial charging / M. A. Vorotyntsev, J.-P. Badiali, G. Inzelt // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – Т. 472. – № 1. – С. 7-19.

200. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva, N. Pismenskaya, S. Melnikov [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2015. – Т. 496. – С. 78-83.

201. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system / P. Sistat, A. Kozmai, N. Pismenskaya [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Т. 53. – № 22. – С. 6380-6390.

202. Barbero G. Warburg's impedance revisited / G. Barbero // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Т. 18. – № 42. – С. 29537-29542.

203. Femmer R. Mechanistic modeling of the dielectric impedance of layered membrane architectures / R. Femmer, M. C. Martí-Calatayud, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Т. 520. – С. 29-36.

204. Moya A. A. Harmonic analysis in ideal ion-exchange membrane systems / A. A. Moya // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Т. 90. – С. 1-11.

205. Zabolotskii V. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis / V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov // *Desalination*. – 2014. – Т. 342. – С. 183-203.

206. Hurwitz H. . Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes / H. . Hurwitz, R. Dibiani // *Journal of Membrane Science*. – 2004. – Т. 228. – № 1. – С. 17-43.

207. Zabolotskii V. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes / V. Zabolotskii,

N. Sheldeshov, S. Melnikov // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2013. – Т. 43. – № 11. – С. 1117-1129.

208. 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. – Т. 566. – С. 54-68.

209. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S. A. Mareev, D. Y. Butylskii, N. D. Pismenskaya [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Т. 563. – С. 768-776.

210. 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. – Т. 57. – № 8. – С. 801-808.

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

212. Tanaka Y. Chapter 8 Water Dissociation / Y. Tanaka. – 2007. – С. 139-186.

213. Mafé S. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane / S. Mafé, P. Ramírez, A. Alcaraz // *Chemical Physics Letters*. – 1998. – Т. 294. – № 4-5. – С. 406-412.

214. Timashev S. F. Mechanism of the electrolytic decomposition of water-molecules in bipolar ion-exchange membranes / S. F. Timashev, E. V. Kirganova // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 366-369.

215. Mathematical Modeling of Ion Transport and Water Dissociation at the Ion-Exchange Membrane/Solution Interface in Intense Current Regimes / M. K. Urtenov, A. V. Pismensky, V. V. Nikonenko, A. V. Kovalenko // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 121-129.

216. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // *Nature*. – 1979. – Т. 280. – № 5725. – С. 824-826.

217. Eigen M. Self-dissociation and protonic charge transport in water and / M. Eigen, L. De Maeyer // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* – 1958. – Т. 247. – № 1251. – С. 505-533.
218. Effects of temperature and ion transport on water splitting in bipolar membranes / P. Ramírez, V. M. Aguilera, J. A. Manzanares, S. Mafé // *Journal of Membrane Science.* – 1992. – Т. 73. – № 2-3. – С. 191-201.
219. Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in monosodium phosphate solution. Modelling and experiment / E. D. Belashova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko [и др.] // *Journal of Membrane Science.* – 2017. – Т. 542. – С. 177-185.
220. Effect of ampholyte nature on current-voltage characteristic of anion-exchange membrane / E. D. Melnikova, N. D. Pismenskaya, L. Bazinet [и др.] // *Electrochimica Acta.* – 2018. – Т. 285. – С. 185-191.
221. Effect of Protolysis Reactions on the Shape of Chronopotentiograms of a Homogeneous Anion-Exchange Membrane in NaH₂PO₄ Solution / E. D. Belashova, O. A. Kharchenko, V. V. Sarapulova [и др.] // *Petroleum Chemistry.* – 2017. – Т. 57. – № 13. – С. 1207-1218.
222. Rybalkina O. A. Influence of Gravitational Convection on Current–Voltage Characteristics of an Electromembrane Stack in Sodium Dihydrogen Phosphate Solution / O. A. Rybalkina, E. D. Melnikova, A. V. Pismenskiy // *Petroleum Chemistry.* – 2018. – Т. 58. – № 2. – С. 114-120.
223. Choi J.-H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2003. – Т. 265. – № 1. – С. 93-100.
224. Merle G. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review / G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer // *Journal of Membrane Science.* – 2011. – Т. 377. – № 1-2. – С. 1-35.
225. 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 [и др.] // *Journal of Membrane Science.* –

2017. – Т. 526. – С. 60-72.

226. Facilitated diffusion of amino acids in ion-exchange membranes / V. Vasil'eva, V. Shaposhnik, I. A. Zemlyanukhina, O. V Grigorchuk // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2003. – Т. 77. – С. 1017-1019.

227. Effect of surface profiling of a cation-exchange membrane on the phenylalanine and NaCl separation performances in diffusion dialysis / V. Vasil'eva, E. Goleva, N. Pismenskaya [и др.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – Т. 210. – С. 48-59.

228. Selective transport of neutral amino acids across a double-membrane system comprising cation and anion exchange membranes / K. Ueno, T. Doi, B. Nanzai, M. Igawa // Journal of Membrane Science. – 2017. – Т. 537. – С. 344-352.

229. Water desalination by neutralization dialysis with ion-exchange membranes: Flow rate and acid/alkali concentration effects / M. Chérif, I. Mkacher, L. Dammak [и др.] // Desalination. – 2015. – Т. 361. – С. 13-24.

230. Заболоцкий В. И. Перенос ионов в мембранах / В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко. – Москва : Наука, 1996. – 390 с.

231. Role of water splitting in development of electroconvection in ion-exchange membrane systems / E. Belova, G. Lopatkova, N. Pismenskaya [и др.] // Desalination. – 2006. – Т. 199. – № 1-3. – С. 59-61.

232. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya, E. I. Belova [и др.] // Advances in Colloid and Interface Science. – 2010. – Т. 160. – № 1-2. – С. 101-123.

233. 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 [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2017. – Т. 523. – С. 36-44.

234. Chang H.-C. Competition between Dukhin's and Rubinstein's electrokinetic modes / H.-C. Chang, E. A. Demekhin, V. S. Shelistov // Physical Review E. – 2012. – Т. 86. – № 4. – С. 046319.

235. Эволюция вольтамперных характеристик и морфологии поверхности гомогенных анионообменных мембран в процессе электродиализного обессоливания растворов солей щелочных металлов / О. А. Рыбалкина, К. А. Цыгурина, В. В. Сарапулова [и др.] // Мембраны и Мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 2. – С. 131-145.

236. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya [и др.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Т. 59. – С. 412-423.

237. Tanaka Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Т. 350. – № 1-2. – С. 347-360.

238. Pine S. H. The Base-Promoted Rearrangements of Quaternary Ammonium Salts / S. H. Pine // *Organic Reactions*. – 2011. – С. 403-464.

239. Alkali Attack on Anion Exchange Membranes with PVC Backing and Binder: II Prediction of Electrical and Mechanical Performances from Simple Optical Analyses / S. Doi, M. Kinoshita, M. Yasukawa, M. Higa // *Membranes*. – 2018. – Т. 8. – № 4. – С. 133.

240. Effects of acid–base cleaning procedure on structure and properties of anion-exchange membranes used in electro dialysis / W. Garcia-Vasquez, L. Dammak, C. Larchet [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Т. 507. – С. 12-23.

241. PVC Handbook / C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. A. Daniels, M. T. Berard. – Vorwort : Hanser, 2005. – 723 с.

242. Минскер Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / Г. Т. Минскер, К. С. Федосеева. – 2-е изд.,. – Москва : Химия, 1979. – 271 с.

243. Change of anion exchange membranes in an aqueous sodium hydroxide solution at high temperature / T. Sata, M. Tsujimoto, T. Yamaguchi, K. Matsusaki // *Journal of Membrane Science*. – 1996. – Т. 112. – № 2. – С. 161-170.

244. Electrodialytic properties of aromatic and aliphatic type hydrocarbon-based anion-exchange membranes with various anion-exchange groups / M. Higa,

- N. Tanaka, M. Nagase [и др.] // *Polymer*. – 2014. – Т. 55. – № 16. – С. 3951-3960.
245. Травень В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов / В. Ф. Травень. – 4-е изд. – Москва : Бином, 2015. – 391 с.
246. Карбоцепные волокна / А. Б. Пакшвер ред. . – Москва : Химия, 1966. – 288 с.
247. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах / В. И. Заболоцкий, В. В. Бугаков, М. В. Шарафан, Р. Х. Чермит // *Электрохимия*. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 721.
248. Исследование причин низких выходов по току в электродиализе фосфат содержащих растворов / О. А. Рыбалкина, К. В. Солонченко, В. В. Никоненко, Н. Д. Письменская // *Мембраны и Мембранные технологии*. – 2021. – Т. 11. – № 4. – С. 251-262.
249. Partial fluxes of phosphoric acid anions through anion-exchange membranes in the course of NaH_2PO_4 solution electro dialysis / O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova [и др.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – Т. 20. – № 14.
250. Суммарные и парциальные вольтамперные характеристики анионообменных мембран в растворах NaCl и NaH_2PO_4 / К. . Цыгурина, О. А. Рыбалкина, Е. Д. Мельникова, Н. Д. Письменская // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2017. – Т. 19. – № 4. – С. 585-595.
251. How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment / A. D. Gorobchenko, S. A. Mareev, O. A. Rybalkina [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – Т. 683. – С. 121786.
252. Sata T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electro dialysis — effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions / T. Sata // *Journal of Membrane Science*. – 2000. – Т. 167. – № 1. – С. 1-31.
253. Mechanisms for enhanced transport selectivity of like-charged ions in

hydrophobic-polymer-modified ion-exchange membranes / L. Kong, E. Palacios, X. Guan [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Т. 658. – С. 120645.

254. Is It Possible to Prepare a “Super” Anion-Exchange Membrane by a Polypyrrole-Based Modification? / A. Kozmai, M. Porozhnyy, V. Ruleva [и др.] // *Membranes*. – 2023. – Т. 13. – № 1. – С. 103.

255. Microstructural description of ion exchange membranes: The effect of PPy-based modification / I. Salmeron-Sanchez, J. Asenjo-Pascual, J. R. Avilés-Moreno, P. Ocón // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Т. 659. – С. 120771.

256. 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. – Т. 139. – № 1-2. – С. 3-28.

257. Choi J.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane / J.-H. Choi, H.-J. Lee, S.-H. Moon // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2001. – Т. 238. – № 1. – С. 188-195.

258. Membrane catalytic deprotonation effects / L. Jialin, W. Yazhen, Y. Changying [и др.] // *Journal of Membrane Science*. – 1998. – Т. 147. – № 2. – С. 247-256.

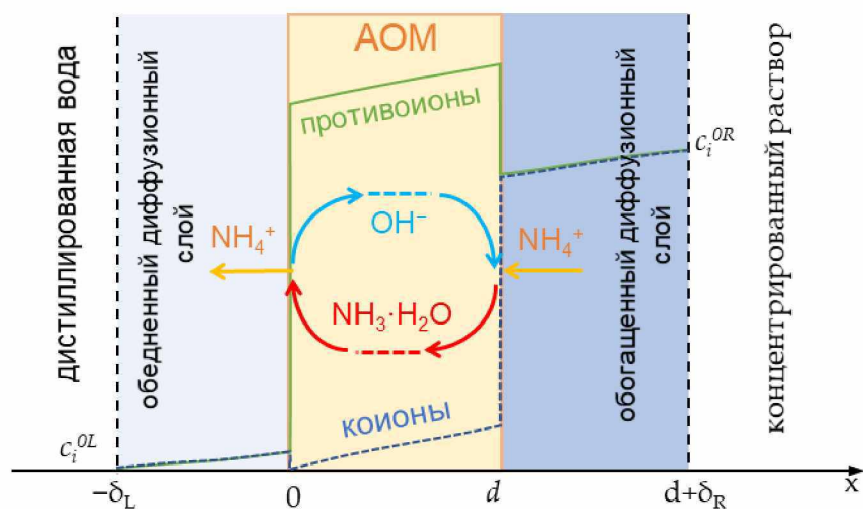
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Формулирование математической модели и параметры,
использованные для моделирования массопереноса в системе
анионообменная мембрана/раствор NH_4Cl (или KCl) в отсутствие
электрического поля¹

(По материалам статьи High Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes for Ammonium Chloride: Experiment and Modeling / E. Skolotneva, K. Tsygurina, S. Mareev, E. Melnikova, N. Pismenskaya, V. Nikonenko // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23, № 10. – Номер статьи 5782.)

1 Постановка задачи

Математическая модель описывает систему, представленную на рисунке А.1. Она учитывает, что рН внутреннего раствора в АОМ выше, чем рН внешнего раствора, примыкающего к поверхности мембраны, так как ионы H^+ исключаются из мембраны как катионы.



δL , δR и d — толщины левого (L), правого (R) диффузионных слоев и мембраны, соответственно, C_i^{OL} и C_i^{OR} — концентрация компонента i в дистиллированной воде и концентрированном растворе, соответственно

Рисунок А.1 – Схематическое представление исследуемой системы

Следовательно, когда ионы NH_4^+ входят в мембрану под действием

¹ Моделирование проводилось Мареевым С.А. и Сколотневой Е.Д.

градиента их концентрации, некоторые из них депротонируются и превращаются в молекулы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Молекулы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ диффундируют через мембрану к ее границе с обедненным раствором, которым изначально является дистиллированная вода. Покидая мембрану, они протонируются и снова переходят в форму ионов NH_4^+ . Высвобожденные ионы OH^- возвращаются к границе мембраны, контактирующей с раствором электролита. Здесь эти ионы участвуют в реакции депротонирования новых ионов NH_4^+ , входящих в мембрану.

Рассматривается трехслойная система, состоящая из анионообменной мембраны (АОМ) и двух прилегающих диффузионных слоев (рисунок А.1). Мембрана разделяет раствор NH_4Cl (или KCl) и дистиллированную воду. Предметом исследования является диффузия ионов из раствора в дистиллированную воду. Модель принимает во внимание что незаряженные частицы гидратированного аммиака могут перемещаться не только внутри пор, но и внутри незаряженных фрагментов матрицы мембраны. Поэтому плотность потока, найденная для частиц $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, не умножалась на пористость мембраны p . Кроме того, учитывались конечные скорости реакций протонирования-депротонирования аммиака и диссоциации-рекомбинации воды. На границах раздела раствор/мембрана (толщиной около 1 нм) предполагалась непрерывность активностей всех видов частиц при прохождении через границу раздела раствор-мембрана. При этом коэффициенты активности непрерывно менялись: от значений в растворе (где они равны 1) до конкретных значений в мембране. Кроме того, электрический потенциал непрерывно изменялся на границе раздела фаз. Это обеспечивало непрерывность электрохимического потенциала каждой из частиц на границе раздела фаз.

Таким образом, исследуемая система состоит из АОМ толщиной d с двумя прилегающими ДС: один обращен к дистиллированной воде с левой стороны (толщина δL), а другой обращен к концентрированному раствору с правой стороны (толщина δR), как показано на рисунке А.1. Толщины обоих

диффузионных слоев были рассчитаны по уравнению Левека. Рассмотрен перенос пяти частиц: ионов аммония (NH_4^+), молекул аммиака (NH_3), ионов хлора (Cl^-), ионов водорода (H^+) и ионов гидроксила (OH^-). Перенос частиц в растворе и мембране описывается системой уравнений Нернста-Планка (А.1), Пуассона (А.2) и уравнения материального баланса (А.3):

$$j_i = -pD_i \left(\left(1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (\text{A.1})$$

$$-\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = F \left(\sum_{i=1}^n z_i c_i + z_m Q \right), \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial j_i}{\partial x} = pR_i, \quad (\text{A.3})$$

где

- j_i – плотность потока, моль $\text{м}^{-2} \text{с}^{-1}$;
- D_i – коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$;
- z_i – заряд иона;
- c_i – концентрация в мембране, моль м^{-3} ;
- γ_i – коэффициент активности;
- R_i – скорость генерации i -ого компонента раствора, моль ч^{-1} ;
- x – пространственная координата;
- F – константа Фарадея, Кл моль $^{-1}$;
- R – газовая постоянная, Дж моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;
- T – температура, К;
- φ – электрический потенциал, В;
- ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды;
- ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;
- z_m – заряд фиксированных групп мембраны;

Q – обменная емкость мембраны, ммоль $г^{-1}$.

Предполагается, что упомянутые выше ионы могут проходить через мембрану только внутри пор, поэтому уравнение Нернста–Планка в мембране для этих ионов записано для порового пространства: концентрации подвижных и фиксированных ионов взяты в моль $м^{-3}$ порового раствора. Для перевода плотности потока ионов, найденной в молях $с^{-1} м^{-2}$ поперечного сечения поры, в единицу, подходящую для связи с плотностью потока в растворе (т.е. моль $с^{-1} м^{-2}$ где $м^2$ – это площадь поперечного сечения мембраны), использовался коэффициент p , представляющий собой пористость мембраны p (принимается равным 0,3 для АМХ), как типичное значение для мембран, изготовленных пастовым методом. Очевидно, что $p = 1$ при рассмотрении переноса в растворе. Известно, что молекулы NH_3 могут проходить не только через поры, но и через незаряженные фрагменты матрицы мембраны [1]. Поэтому для расчета потока этих частиц в мембране также принимали $p = 1$.

Для расчета R_i , были учтены следующие химические реакции (уравнения (А.4)–(А.6)):



Тогда, согласно уравнениям (А.4)–(А.6), скорости генераций для каждой частицы равны (уравнения (А.7)–(А.11)):

$$R_{NH_3} = -k_1 a_{NH_3} + k_{-1} a_{NH_4^+} a_{OH^-} + k_2 a_{NH_4^+} - k_{-2} a_{NH_3} a_{H^+}, \quad (A.7)$$

$$R_{NH_4^+} = k_1 a_{NH_3} - k_{-1} a_{NH_4^+} a_{OH^-} - k_2 a_{NH_4^+} + k_{-2} a_{NH_3} a_{H^+}, \quad (A.8)$$

$$R_{Cl^-} = 0, \quad (A.9)$$

$$R_{H^+} = k_2 a_{NH_4^+} - k_{-2} a_{NH_3} a_{H^+} + k_d a_{H_2O} - k_r a_{H^+} a_{OH^-}, \quad (A.10)$$

$$R_{OH^-} = k_1 a_{NH_3} - k_{-1} a_{NH_4^+} a_{OH^-} + k_d a_{H_2O} - k_r a_{H^+} a_{OH^-}, \quad (A.11)$$

где

a_i – коэффициент активности i -ой частицы;

k_i – константа скорости реакций протонирования-депротонирования в уравнениях A.7-A.11.

2 Граничные условия

Уравнения (A.1)–(A.3) справедливы как для ДС, так и для мембраны. Однако значения коэффициентов диффузии, коэффициентов активности, пористости, обменной емкости и относительной диэлектрической проницаемости в ДС и мембране отличаются. Эти параметры плавно изменяются на границе раздела мембрана/раствор (т.е. при $x = 0$ и $x = d$) от значений в растворе до значений в мембране. Толщина переходных областей на границе раздела фаз была выбрана равной 1 нм, что близко к значению плотной части двойного электрического слоя [2]. Для описания этих изменений использовалась прямоугольная функция (в программе Comsol). Было показано, что небольшое изменение толщины переходной области (в диапазоне от 1 до 2 нм) и формы функции, описывающей изменение параметров, не влияет на результаты численного решения.

Предполагается локальное равновесие реакций (A.4)–(A.6) при $x = -\delta L$

и $x = d + \delta R$, которое описывается следующими уравнениями (A.12) и (A.13):

$$K_b = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}}, \quad K_a = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{NH}_4^+}}, \quad (\text{A.12})$$

$$K_w = \frac{k_d}{k_r} = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}, \quad (\text{A.13})$$

где

K_b – константа основности аммония;

K_w – константа диссоциации воды;

k_1 и k^{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции (уравнение (A.4)), соответственно;

k_2 и k^{-2} – константы скорости прямой и обратной реакции (уравнение (A.5)), соответственно;

k_d – константа скорости диссоциации воды;

k_r – константа рекомбинации ионов H^+ и OH^- .

Концентрация всех частиц при $x = -\delta L$ равна нулю, кроме концентраций H^+ и OH^- , так как рН дистиллированной воды был равен $5,4 \pm 0,2$; при $x = d + \delta R$ концентрации, c_i^{0R} , известны из эксперимента:

$$c_i(x = -\delta_L) = 0, \quad c_{\text{H}^+}(x = -\delta_L) = 10^{-5,4}, \quad c_{\text{OH}^-}(x = -\delta_L) = 10^{-8,6}, \quad i = \text{NH}_3, \text{NH}_4^+, \quad (\text{A.14})$$

K^+, Cl^-

$$c_i(x = d + \delta_R) = c_i^{0R}. \quad (\text{A.15})$$

Концентрация хлорид-ионов и значение рН исходного раствора задаются для каждого численного эксперимента. Концентрации ионов водорода и гидроксила нетрудно можно рассчитать по известному рН.

Концентрацию ионов аммония можно рассчитать, используя условие электронейтральности: $c_{NH_4^+} = c_{Cl^-} + c_{OH^-} - c_{H^+}$.

Концентрация молекул гидратированного аммиака рассчитывается из уравнения (A.12), при этом коэффициент активности равен 1:

$$c_{NH_3}^0 = \frac{K_a \cdot c_{NH_4^+}^0}{c_{H^+}^0}. \quad (A.16)$$

При $x = -\delta_L$, электрический потенциал равен нулю:

$$\varphi(x = -\delta_L) = 0. \quad (A.17)$$

При $x = -\delta_R$ и $x = -\delta_L$, плотность тока, j , равна нулю:

$$j = F \sum_i J_i z_i = 0. \quad (A.18)$$

Математическая задача была решена численно методом конечных элементов при помощи коммерческого программного пакета Comsol Multiphysics 5.6.

3 Определение входных параметров модели

Коэффициенты активности в растворе были приняты одинаковыми и равными 1 для всех компонентов раствора. Коэффициенты активности в мембране подбирались с учетом сродства мембраны к некоторым конкретным частицам. Условие непрерывности активности на границах раздела фаз, используемое в модели, предполагает, что для каждой частицы i (на левой стороне мембраны):

$$a_i(0-,t) = a_i(0+,t) \quad (A.19)$$

Из уравнения (A.19) и определения $a_i = c_i \gamma_i$ следует, что:

$$c_i(0+,t) = c_i(0-,t) \gamma_i / \bar{\gamma}_i, \quad (A.20)$$

где

$\gamma_i / \bar{\gamma}_i = K_s$ – коэффициент распределения. Черта сверху означает, что значение относится к мембранной фазе.

Было использовано значение $\bar{\gamma}_{NH_3} = 0,03$, которое дает $K_s = 33$ для молекул аммиака. Аналогично, значение $\bar{\gamma}_{OH^-}$ принято равным 0,02, так как из оценок, выполненных с использованием визуально-колористического метода известно, что рН внутреннего раствора мембраны АМХ является довольно высоким и достигает примерно 10 – 11.

Коэффициенты диффузии в мембране. Модель гомогенной мембраны, использованная в данной работе, количественно описывает поведение мембран лишь в небольшом диапазоне концентраций (до 0,2 М). При описании свойств системы в более широком диапазоне концентраций следует применять эффективные коэффициенты диффузии, которые, вообще говоря, зависят от концентрации внешнего раствора. Учет зависимости эффективных коэффициентов диффузии от концентрации может быть выполнен теоретически при использовании модели, учитывающей гетерогенную структуру мембраны (например, микрогетерогенную модель [3]), однако это существенно увеличит математические трудности и затруднит понимание причин высокой диффузионной проницаемости АОМ для NH_4Cl . В данной работе наибольший интерес представляет диапазон концентраций (0,5 – 1,0 М), в котором обычно происходит электродиализная переработка аммоний-содержащих растворов. Поэтому основное внимание уделено именно этому диапазону концентраций.

Для мембраны CMX ионы K^+ и NH_4^+ являются противоионами и внутри мембраны они притянуты фиксированными группами, что, на расстоянии менее длины Бьеррума приводит к возможным специфическим взаимодействиям [4]. Электропроводность CMX в растворах KCl и NH_4Cl различается не более, чем на 15 %. Это означает, что и коэффициенты диффузии K^+ и NH_4^+ в КОМ различаются примерно на 15 %. Расчет с использованием микрогетерогенной модели дает коэффициенты диффузии K^+ и NH_4^+ для мембраны CMX равные $(5,2 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ и $(6,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, соответственно (при концентрации внешнего раствора 0,4 – 1 М). В случае АОМ ионы K^+ и NH_4^+ являются коионами. Внутри мембраны они испытывают электростатическое отталкивание от фиксированных групп, что должно выражаться в более высоких коэффициентах диффузии по сравнению с соответствующими величинами в КОМ. Разница между коэффициентами диффузии K^+ и NH_4^+ внутри АОМ также не должна быть большой, так как в свободном растворе их коэффициенты диффузии одинаковы. Исходя из этого, можно принять, что коэффициенты диффузии K^+ и NH_4^+ в АОМ примерно одинаковы.

Как показывают расчеты, изменение коэффициентов активности ионов H^+ и OH^- в диапазоне от 0,02 до 10 в случае раствора KCl не оказывает заметного влияния на величину потока диффузии KCl через АОМ, который составляет $(2,22 \pm 0,02) \times 10^{-5} \text{ моль м}^{-2} \text{ с}^{-1}$, при концентрации раствора электролита 1 М, что соответствует $P = (2,8 \pm 0,4) \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Этот результат согласуется с экспериментом. Отклонение в расчетных значениях при изменении значений $\bar{\gamma}_{OH^-}$ и $\bar{\gamma}_{H^+}$ не превышает 0,1 %. Другими словами, изменение коэффициентов активности, $\bar{\gamma}_{OH^-}$ и $\bar{\gamma}_{H^+}$, не должно вести к изменению диффузионного потока KCl через мембрану, так как присутствие/отсутствие ионов OH^- и H^+ не влияет на равновесие реакции диссоциации хлорида калия и, как следствие, на его поток.

В таблице А.1 суммированы параметры модели, найденные в научной литературе и/или полученные из экспериментальных данных с привлечением

известных модельных представлений.

Таблица А.1 – Входные параметры модели для исследуемой системы

Параметр	Описание	Значение	Ссылка
d	Толщина мембраны	AMX 127 ± 5 мкм CMX 172 ± 5 мкм	*
$\delta_L = \delta_R$	Толщина диффузионного слоя	247 мкм	Уравнение (Левека)
	Коэффициент диффузии электролита KCl (NH ₄ Cl)	$1,99 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	
K_a	Константа кислотности NH ₃	$5,62 \times 10^{-7} \text{ моль м}^{-3}$	[5]
K_w	Константа диссоциации воды	$10^{-8} \text{ моль}^2 \text{ м}^{-6}$	[5]
k_1	Константа скорости прямой реакции (3)	$1,78 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$	
k_{-1}	Константа скорости обратной реакции (3)	$10^7 \text{ м}^3 \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$k_1 \times K_b$
k_2	Константа скорости прямой реакции (4)	$5,63 \text{ с}^{-1}$	
k_{-2}	Константа скорости обратной реакции (4)	$10^7 \text{ м}^3 \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$k_2 \times K_a$
k_d	Константа скорости диссоциации воды	$2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	[6]
k_r	Константа скорости рекомбинации воды	$1,18 \times 10^8 \text{ м}^3 \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	$k_d K_w^{-1} c_w^{-1}$
c_w	Концентрация воды	$5,55 \times 10^4 \text{ моль м}^{-3}$	
D_{NH_3}	Коэффициенты диффузии частиц в растворе	$1,64 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	[7]
$D_{NH_4^+}$		$1,96 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	[5]
D_{Cl^-}		$2,03 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	[5]
D_{H^+}		$9,3 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	[5]
D_{OH^-}		$5,3 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	[5]
D_{K^+}		$1,96 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	[5]
\bar{D}_{NH_3}	Коэффициенты диффузии частиц в мембране	$4,4 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	
$\bar{D}_{NH_4^+}$		$2,7 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	**
\bar{D}_{Cl^-}		$2,7 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	**
\bar{D}_{H^+}		$2,8 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	
\bar{D}_{OH^-}		$1,6 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	
\bar{D}_{K^+}		$2,7 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	**
γ_{NH_3}	Коэффициенты активности частиц в мембране	0,03	**
$\gamma_{NH_4^+}$		1	
γ_{Cl^-}		1	**
γ_{H^+}		1	**
γ_{OH^-}		0,03	**
γ_{K^+}		1	
ϵ_s	Диэлектрическая проницаемость в растворе	80	[5]
ϵ_m	Диэлектрическая проницаемость в мембране	30	[8]
Q	Обменная емкость	$7600 \pm 1000 \text{ моль м}^{-3}$	[9]
pH	pH в обоих потоках	H ₂ O $5,4 \pm 0,2$	*
$c_{Cl^-}^{0,R}$	Концентрация хлорид-ионов при $x = d + \delta_R$	$0,1-1 \pm 0,001 \text{ М}$	*
p	Пористость	0,3	

Примечания:

- 1 Знаком * обозначены параметры, определенные в независимом эксперименте.
- 2 Знаком ** обозначены подгоночные параметры.

Тот факт, что поток KCl через АОМ не зависит от $\bar{\gamma}_{OH^-}$, уменьшает количество параметров, влияющих на результаты моделирования диффузии KCl через мембрану АМХ, и позволяет подогнать коэффициент диффузии K^+ в этой мембране, что дает $\bar{D}_{K^+} = 2,7 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Как следует из представленного выше анализа, коэффициент диффузии NH_4^+ в этой мембране должен быть очень близким к коэффициенту диффузии K^+ . Следовательно, мы предполагаем $\bar{D}_{NH_4^+} = \bar{D}_{K^+} = 2,7 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Коэффициенты диффузии ионов OH^- , H^+ и $NH_3 \cdot H_2O$ в мембране были выбраны относительно высокими, только в три раза меньше, чем соответствующие значения в растворе (таблица А.1), чтобы обеспечить высокие потоки NH_4Cl через мембрану АМХ, найденные экспериментально. Подгонка коэффициентов активности, $\bar{\gamma}_{OH^-}$ и $\bar{\gamma}_{NH_3}$, позволила добиться хорошего согласия экспериментальных и теоретических зависимостей коэффициента диффузионной проницаемости мембраны АМХ для раствора NH_4Cl . Наилучшее согласие получено при $\bar{\gamma}_{OH^-} = 0,03$ и $\bar{\gamma}_{NH_3} = 0,03$.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Формулирование математической модели и параметры, использованные для расчета переноса фосфатов в системе анионообменная мембрана/раствор KH_2PO_4 в условиях протекания электрического поля²

(по материалам статьи: How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment / A.D. Gorobchenko, S.A. Mareev, O.A. Rybalkina, K.A. Tsygurina, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 2023. – Т. 683. – Номер статьи 121786.)

Математическая модель

1. Моделируемая система

Модель рассматривает анионообменную мембрану с прилегающими к ней диффузионными слоями (ДС): обедненным (слева) и обогащенным (справа) по электролиту. Кончики капилляров Луггина, используемые для измерения скачка потенциала, находятся по обе стороны мембраны в объеме раствора за пределами ДС. Расстояние между кончиком капилляра и поверхностью мембраны обозначено как L_p .

В таблице Б.1 представлены частицы, которые могут участвовать в массопереносе, а также нижние индексы, i , которые в дальнейшем будут использоваться для обозначения этих частиц.

Таблица Б.1 Индексы, обозначающие компоненты раствора, участвующие в массопереносе

Частица	Нижний индекс, i	Частица	Нижний индекс, i
H_3PO_4	0	OH^-	4
H_2PO_4^-	1	H^+	5
HPO_4^{2-}	2	K^+	6
PO_4^{3-}	3		

Концентрации этих частиц в объеме раствора, состав которого не меняется с течением времени, определяются через равновесные константы диссоциации фосфорной кислоты ($K_{a,i}$, моль дм⁻³), а также равновесную

² Моделирование проводилось Мареевым С.А. и Горобченко А.Д.

приведенную константу диссоциации воды, K_w (10^{-14} моль² дм⁻⁶) [10]:

$$K_{a,1} = \frac{c_1 c_5}{c_0} = \frac{k_1}{k_{-1}} \left(H_3PO_4 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} H_2PO_4^- + H^+ \right) \quad (Б.1)$$

$$K_{a,2} = \frac{c_2 c_5}{c_1} = \frac{k_2}{k_{-2}} \left(H_2PO_4^- \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} HPO_4^{2-} + H^+ \right) \quad (Б.2)$$

$$K_{a,3} = \frac{c_3 c_5}{c_2} = \frac{k_3}{k_{-3}} \left(HPO_4^{2-} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} PO_4^{3-} + H^+ \right) \quad (Б.3)$$

$$K_w = c_4 c_5 = \frac{k_d}{k_r} \left(H_2O \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} OH^- + H^+ \right) \quad (Б.4)$$

где

c_i – молярная концентрация компонента i .

$K_{a,i}$ определены для каждой ступени диссоциации $i=1, 2, 3$ по уравнениям Б.1-Б.3, соответственно; где соотношения между псевдомолекулярными константами скорости прямой и обратной реакции включают равновесные константы диссоциации кислоты ($K_{a,i}$): $\frac{k_i}{k_{-i}} = K_{a,i}$.

Допущения, принимаемые при формулировке модели:

- мембрана считается гомогенной; заряженные фиксированные группы в АОМ распределены равномерно;
- осмотический или электроосмотический перенос воды через мембрану не принимается в рассмотрение;
- градиент температуры, давления и плотности растворов не принимаются в рассмотрение;
- каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп АОМ не принимается в рассмотрение;
- источником ионов H^+ , OH^- являются реакции протонирования-депротонирования частиц ортофосфорной кислоты с участием молекул воды; константы диссоциации и рекомбинации, а также равновесия всех химических реакций считаются постоянными и одинаковыми как во внешнем растворе, так и во внутреннем растворе, заполняющем поры мембраны.

2. Основные уравнения

Перенос ионных компонентов раствора в исследуемой системе описывается уравнениями Нернста-Планка, Пуассона и уравнением материального баланса [12]:

$$J_i = -pD_i \left(\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i c_i \frac{F}{RT} E \right), \quad (\text{Б.5})$$

$$\varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} = F \left(\sum_{i=1}^n z_i c_i + z_m Q \right), \quad (\text{Б.6})$$

$$p \frac{\partial c_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial x} + pR_i, \quad (\text{Б.7})$$

где

J_i , – плотность потока иона сорта i

D_i , – коэффициент диффузии иона сорта i

z_i – зарядовое число иона сорта i

γ_i – коэффициент активности иона сорта i ,

R_i – скорость реакции протонирования-депротонирования;

z_m – заряд мембраны;

Q – концентрация фиксированных ионов в мембране;

F – константа Фарадея;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума;

ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость раствора;

$E = - \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ – напряженность электрического поля;

φ – электрический потенциал.

Предполагается, что упомянутые выше ионы могут проходить через мембрану только внутри порового раствора; поэтому уравнение Нернста–Планка в мембране для этих ионов записано для порового раствора: концентрации подвижных и фиксированных ионов берутся в моль м^{-3}

порового раствора. Для мембраны АМХ p (пористость мембраны) принимается равной 0,3, так как это значение характерно для мембран, изготовленных пастовым методом [14; 16].

Уравнения (Б.5)-(Б.7) одинаково справедливы как для ДС, так и для мембраны. Поскольку катионы K^+ не участвуют в реакциях протонирования-депротонирования, то в уравнении (Б.7) $R_6 = 0$. Уравнения скоростей химических реакций остальных компонентов системы записываются следующим образом:

$$R_0 = k_{-1}a_3a_1 - k_1a_0 \quad (\text{Б.8})$$

$$R_1 = k_{-2}a_5a_2 - k_2a_1 + k_1a_0 - k_{-1}a_3a_1, \quad (\text{Б.9})$$

$$R_2 = k_{-3}a_5a_3 - k_3a_2 + k_2a_1 - k_{-2}a_5a_2, \quad (\text{Б.10})$$

$$R_3 = k_3a_2 - k_{-3}a_5a_3, \quad (\text{Б.11})$$

$$R_4 = k_d a_{H_2O} - k_r a_5 a_4, \quad (\text{Б.12})$$

$$R_5 = k_1a_0 + k_2a_1 + k_3a_2 + k_d a_{H_2O} - k_r a_5 a_4 - k_{-1}a_3a_1 - k_{-2}a_5a_2 - k_{-3}a_5a_3, \quad (\text{Б.13})$$

где a_i активность компонента i .

Плотность тока, i , в системе рассчитывается по уравнению:

$$i = F \sum_i z_i J_i + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t \partial x}. \quad (\text{Б.14})$$

3. Граничные условия

Толщины обедненного и обогащенного диффузионных слоев равны δ^I и δ^{II} соответственно; все расчеты выполнены для $\delta^I = \delta^{II} = \delta$. Начало координат устанавливается на границе раздела мембрана/обедненный ДС. Предполагается, что концентрации компонентов в объеме раствора являются известными константами и одинаковы по обе стороны мембраны (Б.15). На левой границе рассматриваемой области ($x = -\delta^I$) значение потенциала считается постоянным и равным нулю (Б.16). На правой границе ($x = d + \delta^{II}$) задается граничное условие второго рода (Б.17), которое следует из непрерывности плотности тока и уравнений (Б.5) и (Б.14) [17].

$$c_i(x = -\delta^I) = c_i(d + \delta^{II}) = c_i^0, \quad (\text{Б.15})$$

$$\varphi(x = -\delta^I) = 0, \quad (\text{Б.16})$$

$$E(x = d + \delta^{II}) = \frac{\frac{RT}{F} \left(\frac{i}{F} + \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)}{\sum_{i=1}^n z_i^2 D_i c_i}, \quad (\text{Б.17})$$

где плотность электрического тока i задана как известная функция времени.

Функции $\gamma_i c_i(x)$ и $\varphi(x)$ непрерывны во всей многослойной системе (между $x = -\delta^I$ и $x = d + \delta^{II}$), включая границы мембрана-раствор.

Система уравнений (Б.5)-(Б.7) с уравнениями скоростей химических реакций (Б.8)-(Б.13) и граничными условиями (Б.15)-(Б.17) представляют собой краевую задачу для уравнений в частных производных. Численное решение этой задачи было найдено методом дискретизации конечных элементов с использованием коммерчески доступного программного пакета COMSOL Multiphysics 5.5.

4. Начальные условия

Поскольку концентрации всех ионов в объеме раствора c_i^0 (уравнение (Б.15)) не изменяются во времени, их начальные концентрации также должны равняться c_i^0 . Используются уравнения (Б.1)-(Б.4) и условие локальной

электронейтральности, $\sum_{i=1}^n z_i c_i^0 = 0$. При рН=4,70 концентрацию

дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) можно принять равной концентрации ионов калия, $c_6^0 \approx c^0$ (мольные доли анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} в этом случае равны 0,995 и 0,003, соответственно).

Начальные концентрации компонентов внутри мембраны, \bar{c}_i^0 , определены из условия соблюдения в ней локальной электронейтральности (уравнение Б.18) и соотношения Доннана (уравнение Б.19), в предположении, что константа Доннана, K_D , равна 1.

$$\sum_{i=1}^n z_i \bar{c}_i^0 + z_m Q = 0, \quad (\text{Б.18})$$

$$\bar{c}_i^0 = \frac{c_i^0}{e^{\frac{\phi F z_i}{RT}}}. \quad (\text{Б.19})$$

5. Параметры системы

Параметры, используемые в расчетах, представлены в таблице Б.2. Они соответствуют условиям, задаваемым при экспериментальном измерении суммарных и парциальных вольтамперных характеристик (концентрация электролита и рН раствора). Часть параметров взята из литературных данных (обменная емкость мембраны, коэффициенты диффузии противоионов и коионов в растворе, равновесные константы диссоциации и константы скоростей реакций протонирования-депротонирования частиц ортофосфорной кислоты и воды в растворе) или найдены путем обработки экспериментальных концентрационных зависимостей электропроводности мембраны АМХ (коэффициенты диффузии противоионов в мембране).

Таблица Б.2 Входные параметры, используемые при расчетах теоретической вольтамперной кривой мембранной системы для экспериментальной верификации модели

Параметр	Значение	Описание	Источник
c^0	20 моль м ⁻³	Концентрация КН ₂ РО ₄ в рабочем растворе	Условия эксперимента
c_{H_2O}	55,35 моль м ⁻³	Концентрация воды в рабочем растворе	
pH	4,70	pH рабочего раствора	Условия эксперимента
Q	4470 моль м ⁻³ порового раствора	Обменная емкость мембраны	[16]
D	$1,29 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	Коэффициент диффузии КН ₂ РО ₄ в растворе	[55]
D_0	$9,10 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	Коэффициенты диффузии компонентов i в растворе	[18; 19]
D_1	$9,58 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		
D_2	$7,59 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		
D_3	$8,24 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		
D_4	$5,27 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		
D_5	$9,30 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		
D_6	$1,95 \times 10^{-9} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		
\bar{D}_0	$1,33 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$	Коэффициенты диффузии компонентов i в мембране	*
\bar{D}_1	$1,33 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		***

\bar{D}_2	$1,76 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		***
\bar{D}_3	$1,02 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		[15]
\bar{D}_4	$1,17 \times 10^{-10} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		[15]
\bar{D}_5	$1,00 \times 10^{-11} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		*
\bar{D}_6	$9,3 \times 10^{-12} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$		[13]
$K_{a,1}$	7,25 моль м^{-3}	Равновесные константы диссоциации для фосфорной кислоты по первой, второй и третьей ступени	[55]
$K_{a,2}$	$6,31 \times 10^{-5}$ моль м^{-3}		
$K_{a,3}$	$4,8 \times 10^{-10}$ моль м^{-3}		
K_w^0	10^{-14} моль м^{-3}	Равновесная константа диссоциации воды	[55]
k_1	$8 \times 10^7 \text{ с}^{-1}$	Константы скорости прямой реакции протонирования и депротонирования для разных ступеней диссоциации фосфорной кислоты	[20]
k_2	600 с^{-1}		
k_3	$5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$		
k_{-1}	$1,1 \times 10^7 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	Константы скорости обратной реакции протонирования и депротонирования для разных ступеней фосфорной кислоты	[20]
k_{-2}	$9,5 \times 10^6 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$		
k_{-3}	$1,0 \times 10^7 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$		
k_d	$2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	Константа скорости прямой реакции диссоциации молекул воды в свободном растворе	[6]
k_r	$2 \times 10^6 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	Константа скорости обратной реакции диссоциации молекул воды в свободном растворе	[6]
d	$1,29 \times 10^{-4} \text{ м}$	Толщина мембраны	**
δ	$2,48 \times 10^{-4} \text{ м}$	Толщины обедненного и обогащенного ДС	Ур. (Б.6)
ε_r	80	Относительная диэлектрическая проницаемость раствора	[19]
	30	Относительная диэлектрическая проницаемость АЕМ	[8]

* подгоночные параметры

** измеренные величины

*** параметры, определенные из вспомогательных экспериментов

6. Расчет коэффициентов диффузии фосфатов в анионообменной мембране

Коэффициенты диффузии дигидрофосфат и гидрофосфат анионов, рассчитанные из данных по электропроводности для мембраны АМХ в растворе с $\text{pH} = 3$ и $\text{pH} = 9$ даны в таблице Б.3. При таких pH внешнего раствора в соответствии с математическими расчетами в объеме мембраны находится только однозарядная форма фосфорной кислоты ($\text{pH} = 3$) или только двухзарядная форма ($\text{pH} = 9$).

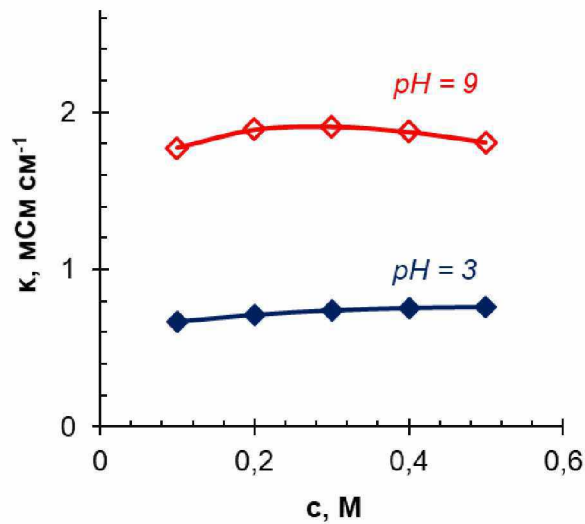


Рисунок Б.1 – Электропроводность мембраны АМХ в растворе дигидрофосфата калия при рН внешнего раствора 3 и 9

Таблица Б.3 – Рассчитанные по математической модели коэффициенты диффузии ионов в мембране

Концентрация электролита	$\bar{D}_{H_2PO_4^-}$ м ² с ⁻¹	$\bar{D}_{HPO_4^{2-}}$ м ² с ⁻¹
0,1	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$
0,2	$1,42 \cdot 10^{-10}$	$1,88 \cdot 10^{-10}$
0,5	$1,51 \cdot 10^{-10}$	$1,79 \cdot 10^{-10}$

Расчеты коэффициентов диффузии $\bar{D}_{H_2PO_4^-}$ и $\bar{D}_{HPO_4^{2-}}$ проводились в соответствии с уравнением (Б.20)[11]

$$\bar{D}_i = \frac{\kappa^* RT / F^2 - z_k^2 \bar{D}_k \bar{c}_k}{z_i Q - z_i z_k \bar{c}_k}, \quad (\text{Б.20})$$

где

\bar{D}_k – коэффициент диффузии коиона в мембране

\bar{c}_k – концентрация коиона в мембране

Предполагается, что в условиях математического расчета, можно пренебречь значениями $z_k^2 \bar{D}_k \bar{c}_k$ и $z_i z_k \bar{c}_k$, поскольку они значительно меньше членов уравнения $\kappa^* RT / F^2$ и $z_i Q$, соответственно.

Коэффициент диффузии K^+ в мембране (\bar{D}_c) был определен с использованием концентрационной зависимости удельной электропроводности κ^* , и коэффициент диффузионной проницаемости \bar{P}

мембраны АМХ в растворе КСІ были взяты из работы [13]. Для выполнения математических расчетов были использованы уравнения (Б.21)-(Б.23):

$$\bar{P} = \bar{t}_1 \left(1 - \frac{z_k}{z_1} \right) \frac{\bar{D}_k \bar{c}_k}{c_k} \quad (\text{Б.21})$$

$$\bar{t}_k = \frac{z_k^2 \bar{D}_k \bar{c}_k}{z_1^2 \bar{D}_1 \bar{c}_1 + z_k^2 \bar{D}_k \bar{c}_k} = \frac{z_k^2 F^2 \bar{P} c_k}{(1 - z_k / z_1) RT \bar{t}_1 \kappa^*} \quad (\text{Б.22})$$

$$\bar{D}_k = \frac{c_k \bar{P}}{\bar{t}_1 \bar{c}_k (1 - z_k / z_1)} \quad (\text{Б.23})$$

Можно заметить, что вторая часть уравнения (Б.21) позволяет рассчитать числа переноса противоиона (\bar{t}_1), коиона (\bar{t}_k) в мембране из значения (κ^*) и (\bar{P}), принимая во внимание выражение $\bar{t}_1 + \bar{t}_k = 1$. Тогда \bar{D}_k может быть выражен из уравнения (Б.22) в условиях сохранения локальной электронейтральности $z_1 \bar{c}_1 + z_k \bar{c}_k = Q$. Значение \bar{c}_k было найдено с расчетом на то, что константа доннана, K_D , равняется единице.

Корректный способ для нахождения коэффициента диффузии протонов (\bar{D}_{H^+}) в данной системе не был найден. Причина в том, что теория, с использованием которой уравнения (Б.2)-(Б.4) были получены, применима только для сильных электролитов и не описывает сложную природу зависимости коэффициента диффузии от концентрации фосфорной кислоты и ее солей. Поэтому \bar{D}_{H^+} был подгоночным параметром. Также предполагалось, что $\bar{D}_0 = \bar{D}_1$. Расчеты проводились при рН = 4,7, при котором потоки и концентрация ортофосфорной кислоты принимались незначительными. Поэтому данное упрощение не должно повлиять на результаты расчетов. Значения $\bar{D}_{PO_4^{3-}}$ и \bar{D}_{OH^-} также не оказывали значительного влияния на результаты, поэтому их определяли из экспериментальных данных по электропроводности мембраны в растворах NaH_2PO_4 и $NaOH$, соответственно [15].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ А, Б

1. Bhowan A. Mechanism for selective ammonia transport through poly(vinylammonium thiocyanate) membranes / A. Bhowan, E. L. Cussler // *Journal of the American Chemical Society*. – 1991. – Т. 113. – № 3. – С. 742-749.
2. Danielli F. J. *Progress in Surface and Membrane Science* / F. J. Danielli, D. A. Cadenhead, M. D. Rosenberg. – MA, USA : Academic Press: Cambridge, 2016. – Volume 7 с.
3. 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. – Т. 139. – № 1-2. – С. 3-28.
4. Kamcev J. Effect of fixed charge group concentration on equilibrium ion sorption in ion exchange membranes / J. Kamcev, D. R. Paul, B. D. Freeman // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Т. 5. – № 9. – С. 4638-4650.
5. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / D. R. Lide, G. Baysinger, L. I. Berger [и др.]. – New York : CRC Press, 1997.
6. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1984. – Т. 29. – № 2. – С. 151-158.
7. Frank M. J. W. Diffusion coefficients and viscosities of CO₂+H₂O, CO₂+CH₃OH, NH₃+H₂O, and NH₃+CH₃OH liquid mixtures / M. J. W. Frank, J. A. M. Kuipers, W. P. M. Van Swaaij. – 1996. – Т. 41. – С. 297-302.
8. Kamcev J. Ion activity coefficients in ion exchange polymers: Applicability of Manning's counterion condensation theory / J. Kamcev, D. R. Paul, B. D. Freeman // *Macromolecules*. – 2015. – Т. 48. – № 21. – С. 8011-8024.
9. Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes МК-40 and МА-41 / Sarapulova, Shkorkina, Mareev [и др.] // *Membranes*. – 2019. – Т. 9. – № 7. – С. 84.
10. Current-voltage characteristic of anion-exchange membrane in

monosodium phosphate solution. Modelling and experiment / E. D. Belashova, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2017. – Т. 542. – С. 177-185.

11. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes / V. D. Titorova, S. A. Mareev, A. D. Gorobchenko [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2021. – Т. 624.

12. Strathmann H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes, Volume 9 / H. Strathmann. – 2004. – 360 с.

13. Influence of Protonation–Deprotonation Reactions on the Diffusion of Ammonium Chloride through Anion-Exchange Membrane / E. D. Melnikova, K. A. Tsygurina, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko // Membranes and Membrane Technologies. – 2021. – Т. 3. – № 5. – С. 324-333.

14. Experimental Evaluation of Anion Exchange Membranes for the Desalination of (Waste) Water Produced after Polymer-Flooding / P. A. Sosa-Fernández, J. W. Post, H. L. Nabaala [и др.] // Membranes. – 2020. – Т. 10. – № 11. – С. 352.

15. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, B. Auclair, G. Pourcelly // Journal of Membrane Science. – 2001. – Т. 189. – № 1. – С. 129-140.

16. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya [и др.] // Journal of Membrane Science. – 2015. – Т. 479. – С. 28-38.

17. 1D Mathematical Modelling of Non-Stationary Ion Transfer in the Diffusion Layer Adjacent to an Ion-Exchange Membrane in Galvanostatic Mode / A. Uzdenova, A. Kovalenko, M. Urtenov, V. Nikonenko // Membranes. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 84.

18. Roques H. Fondements théoriques du traitement chimique des eaux / H. Roques. – Paris : Lavoisier, 1990.

19. Lide D. R. CRC handbook of chemistry and physics. T. 85 / D. R. Lide.

– CRC press, 2004.

20. Two mechanisms of H^+/OH^- ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions / O. A. Rybalkina, M. V. Sharafan, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 2022. – T. 651. – C. 120449.