

На правах рукописи



ГОРОБЧЕНКО АНДРЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**НЕСТАЦИОНАРНЫЙ ПЕРЕНОС АНИОНОВ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ
ЧЕРЕЗ АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ**

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

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

Официальные оппоненты: **Козадерова Ольга Анатольевна**
доктор химических наук, доцент,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», кафедра неорганической химии и химической технологии, профессор

Ганченко Георгий Сергеевич
кандидат физико-математических наук,
Краснодарский филиал федерального государственного образовательного бюджетного учреждения высшего образования «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации», лаборатория электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «20» декабря 2024 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <http://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан « » октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. С каждым годом количество фосфора, попадающего в окружающую среду в виде отходов, неуклонно растет, вызывая эвтрофикацию водоемов. Причиной является интенсивное применение фосфорных удобрений, а также сбросы фосфорсодержащих муниципальных стоков и стоков фермерских хозяйств. Согласно последним опубликованным в научной литературе оценкам, около 98 % потребляемого человечеством фосфора в итоге сбрасывается в виде отходов. Извлечение этого ценного компонента из сточных вод позволит исключить его попадание в водоемы, а также даст вторичное сырье для производства фосфорсодержащей продукции. Решением такой комплексной задачи может стать использование электродиализа (ЭД) в составе комбинированных мембранных технологий переработки фосфорсодержащих стоков. Однако закономерности переноса анионов и молекул ортофосфорной кислоты через ионообменные мембраны недостаточно хорошо изучены, что затрудняет внедрение электромембранной технологии в практику переработки фосфорсодержащих сточных вод и технологических растворов.

Степень разработанности темы. Поведение электромембранных систем в присутствии анионов и молекул ортофосфорной кислоты отличается от известных закономерностей поведения этих систем в растворах сильных электролитов, таких как хлорид натрия. Причиной является то, что анионы и молекулы ортофосфорной кислоты и других многоосновных кислот могут участвовать в реакциях переноса протона. Н.Д. Письменская и G. Pourcelly одними из первых обратили внимание на тот факт, что ЭД растворов солей многоосновных кислот сопровождается более интенсивной генерацией ионов H^+ и OH^- , чем при ЭД раствора $NaCl$. В.В. Никоненко, К.А. Лебедев и J. Manzanares разработали стационарную математическую модель, с помощью которой они показали, что реакции переноса протона с участием анионов угольной кислоты являются причиной генерации ионов H^+ и OH^- при любых плотностях тока. В дальнейшем В.В. Никоненко и Е.Д. Мельникова теоретически показали, что реакции переноса протона увеличивают скорость генерации H^+/OH^- ионов также и в случае ЭД растворов солей ортофосфорной кислоты.

Указанная выше модель, а также теоретические работы К.А. Лебедева, В.И. Заболоцкого и Н.В. Шельдешова, S. Koter и M. Kultys позволили существенно углубить понимание закономерностей переноса ионов в электромембранных системах, сопряженного с химическими реакциями переноса протона. Однако множество закономерностей при ЭД растворов солей

ортофосфорной кислоты и других многоосновных кислот по сей день остаются труднообъяснимыми. Ряд исследователей (А. Bernardes, V. Pérez-Herranz, A. Cipollina, B. Van der Bruggen, О.А. Козадерова, В.И. Васильева, Т.В. Елисеева и др.) в своих экспериментальных работах отмечали такие эффекты, как высокие энергозатраты и низкие выходы фосфора по току по сравнению с аналогичными характеристиками в случае ЭД растворов сильных электролитов; наличие более одного участка плато предельного тока на вольтамперных характеристиках (ВАХ) анионообменной мембраны (АОМ); медленное достижение мембранной системой стационарного состояния и др. Особенно много вопросов остается при изучении нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через АОМ. В частности, нет удовлетворительного объяснения экспериментально установленным фактам того, что при ЭД в нестационарном режиме удельные энергозатраты ниже, а степень извлечения/выход фосфора по току выше, чем в стационарном.

Цель работы: теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны в наложенном электрическом поле для совершенствования процесса электродиализного извлечения фосфора из фосфатсодержащих растворов.

Задачи исследования:

1. Разработать и провести экспериментальную проверку математической модели для описания нестационарного переноса ионов соли ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану в наложенном электрическом поле, учитывающую реакции переноса протона с участием анионов и молекул ортофосфорной кислоты и молекул воды;

2. Теоретически и экспериментально исследовать влияние реакций переноса протона на форму динамических вольтамперных характеристик гомогенной анионообменной мембраны в фосфатсодержащих растворах;

3. Выявить механизмы, ответственные за длительное достижение стационарного состояния и снижение выхода фосфора по току в процессах электродиализа фосфатсодержащих растворов;

4. Установить механизмы осадкообразования соединений фосфора и кальция на поверхности анионообменной мембраны при электродиализе многокомпонентных фосфатсодержащих растворов в допредельных токовых режимах.

Научная новизна.

Впервые при моделировании нестационарного многокомпонентного массопереноса в электромембранных системах учтена кинетика химических реакций переноса протона с участием анионов и молекул многоосновной кислоты и воды. Это позволило впервые количественно описать экспериментальные динамические (с линейной разверткой тока) суммарные и парциальные ВАХ АОМ в растворе дигидрофосфата калия.

Впервые установлено, что реакции переноса протона между фосфат-анионами и водой, протекающие у межфазных границ мембрана – раствор, обуславливают наличие участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением на измеряемых динамических ВАХ анионообменных мембран.

Обнаружено, что локальный рост pH у границы АОМ – обогащенный раствор, вызванный реакцией рекомбинации переносимых фосфат-анионов с молекулами воды, может являться причиной осадкообразования на поверхности АОМ при электродиализе многокомпонентных фосфатсодержащих растворов.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Основным результатом диссертационной работы является установление закономерностей нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты и других многоосновных кислот через АОМ при ЭД и выявление отличий этих закономерностей от наблюдаемых при ЭД сильных электролитов. А именно:

- установлено, что время достижения стационарного состояния в электромембранной системе с фосфатсодержащими растворами при постоянной плотности тока составляет около 20-30 минут; получение статической (квазистационарной) ВАХ такой системы требует не менее 8 часов, что примерно в 10 раз больше, чем при ЭД сильных электролитов. Причиной являются реакции переноса протона, приводящие к сильным изменениям ионного состава мембраны, а также медленная диффузия ионов в мембране;

- обнаружено, что с ростом тока увеличивается доля двухзарядных фосфат-анионов в мембране, что приводит к уменьшению количества фосфора, переносимого через мембрану при том же количестве перенесенного электрического заряда, то есть к снижению выхода пятивалентного фосфора по току. Согласно расчетам, выход фосфора по току снижается с 98% в момент включения тока, когда мембрана находится в равновесии с внешним раствором, до 55–65% при достижении стационарного состояния;

- выявлено, что при стационарном ЭД кальций- и фосфатсодержащих растворов реакции переноса протона от молекул воды к фосфат-анионам приводят к росту pH обогащенного раствора и могут служить причиной

осадкообразования на поверхности АОМ. Причем осадкообразование может происходить при сравнительно низких плотностях тока, при которых еще не наблюдается каталитическая диссоциация воды (КДВ), являющаяся причиной осадкообразования при ЭД сильных электролитов.

Представленные в диссертационной работе результаты позволяют рекомендовать в практике ЭД извлечения фосфора больше внимания уделять развитию нестационарных режимов этого процесса. Перспективным представляется порционный режим ЭД с быстрым обессоливанием небольших объемов раствора, а также режим пульсирующего электрического поля.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о закономерностях переноса ионов в электромембранных системах; достижения российских и зарубежных исследователей в области экспериментального исследования транспортных и электрохимических характеристик ионообменных мембран в растворах, содержащих анионы и молекулы многоосновных кислот. В основе экспериментальной части диссертационного исследования лежат классические методы определения электрохимических и массообменных характеристик ионообменных мембран (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, измерение чисел переноса ионов). Для теоретической интерпретации экспериментальных данных и проведения численных экспериментов использовалась разработанная автором диссертации математическая модель на основе дифференциальных уравнений.

Положения, выносимы на защиту:

1. Разработана математическая модель, позволяющая количественно описывать экспериментальные динамические суммарные и парциальные ВАХ анионообменной мембраны в фосфатсодержащих растворах;

2. Реакция диссоциации анионов ортофосфорной кислоты при их попадании в анионообменную мембрану является причиной возникновения двух предельных токов и отрицательного дифференциального сопротивления, величина которых существенно зависит от скорости развертки электрического тока.

3. Замедленное достижение стационарного состояния электромембранной системы в фосфатсодержащих растворах обусловлено двумя причинами: медленной диффузией ионов в мембране, а также значительным отличием ионного состава мембраны при протекании тока от ее состава в равновесии при нулевом токе. С ростом плотности тока увеличивается доля фосфора,

переносимого в составе двухзарядных фосфат-анионов, что снижает выход фосфора по току.

4. Реакции рекомбинации анионов ортофосфорной кислоты, протекающие у межфазной границы анионообменная мембрана – обогащенный раствор, приводят к локальному росту рН и могут служить причиной осадкообразования соединений катионов солей жесткости (Ca^{2+} , Mg^{2+}) на поверхности мембраны при электродиализе многокомпонентных фосфатсодержащих растворов.

Личный вклад соискателя состоит в проведении анализа литературных источников по теме диссертационного исследования; выполнении большей части экспериментальных исследований по получению приводимых в диссертации электрохимических характеристик анионообменных мембран; разработке нестационарной математической модели, используемой в работе. Постановка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Основные публикации по теме диссертации написаны в соавторстве.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Достоверность результатов, научных положений и выводов работы базируется на использовании современных экспериментальных методов и теоретических подходов. Полученные результаты моделирования качественно и/или количественно согласуются с экспериментальными данными и не противоречат известным фундаментальным физико-химическим закономерностям.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2021, 2023, 2024); Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием «Электрохимия-2023» (Москва, Россия, 2023).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей, рекомендуемых ВАК РФ, 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Материал работы изложен на 139 страницах машинописного текста, включая 31 рисунок, 7 таблиц, список литературы из 214 наименований, 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования, проводимого в рамках диссертации, представлены основная цель и задачи работы, а также описывается научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы.

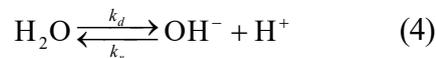
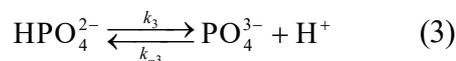
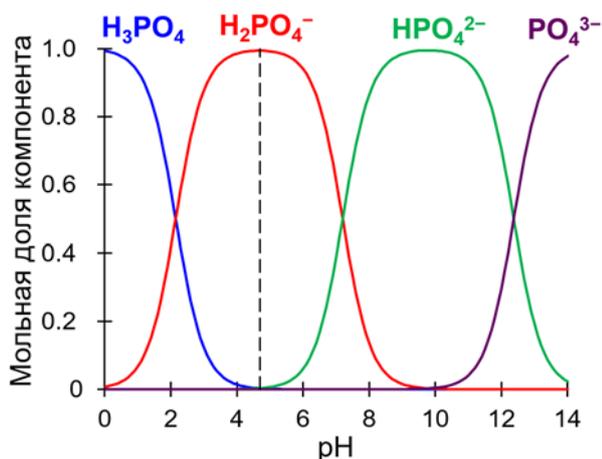
В первой главе представлен обзор литературы, посвященной электромембранным методам извлечения фосфора из сточных вод, особое внимание уделяется электродиализу. Проведен анализ работ, описывающих электрохимическое поведение мембранных систем в растворах солей ортофосфорной кислоты и других многоосновных кислот. Литературный обзор позволил выявить пробелы в современном понимании закономерностей переноса фосфора в составе анионов и молекул ортофосфорной кислоты через АОМ в наложенном электрическом поле. Особенно много вопросов остается при исследовании нестационарных процессов такого переноса. На основе проведенного анализа литературы сформулированы актуальность, цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены объекты исследования и подробно описаны методики экспериментов, проводимых в рамках диссертационной работы.

В качестве исследуемой мембраны была взята коммерческая гомогенная АОМ Neosepta AMX (Astom, Япония). Эта мембрана широко используется в практике электродиализа и считается одной из лучших на мировом рынке. Функциональные фиксированные группы – преимущественно четвертичные аммониевые основания, которые практически не участвуют в реакциях КДВ. Мембрану исследовали в растворе $\text{KН}_2\text{PО}_4$ ($\text{pH} = 4.7 \pm 0.1$), в котором суммарная концентрация всех зарядовых форм ортофосфорной кислоты составляла 0.02 М. Сопоставимые концентрации фосфатов можно обнаружить в сточных водах молочной промышленности и животноводства, а также в растворах фосфата лития, получаемых при переработке литийсодержащих сточных вод. В Табл.1 представлены молярные концентрации всех компонентов раствора при $\text{pH} = 4.7$, включая концентрации четырех зарядовых форм ортофосфорной кислоты (Рис.1), рассчитанные с использованием констант равновесия реакций переноса протона (1)–(4).

Таблица 1 – Концентрации компонентов исследуемого раствора $\text{KН}_2\text{PО}_4$

| pH | Концентрация компонента, М | | | | | | |
|-----|----------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | $\text{H}_3\text{PО}_4$ | $\text{H}_2\text{PО}_4^-$ | HPO_4^{2-} | PO_4^{3-} | OH^- | H^+ | K^+ |
| 4.7 | 5.48×10^{-5} | 1.99×10^{-2} | 6.29×10^{-5} | 1.51×10^{-12} | 2.77×10^{-8} | 2.00×10^{-5} | 2.00×10^{-2} |



где k_n и k_{-n} – константы скорости прямой и обратной реакций для n -ной степени диссоциации ортофосфорной кислоты ($n = 1, 2, 3$); k_d и k_r константы скорости диссоциации и рекомбинации воды соответственно

Рисунок 1 – Зависимость мольной доли зарядовых форм ортофосфорной кислоты в растворе от рН. Черная прерывистая линия показывает состав исследуемого раствора

Измерения электрохимических характеристик исследуемой АОМ в растворе KH_2PO_4 проводились с помощью лабораторной установки для ЭД обессоливания растворов, разработанной научной группой Н.Д. Письменской (Рис.2).

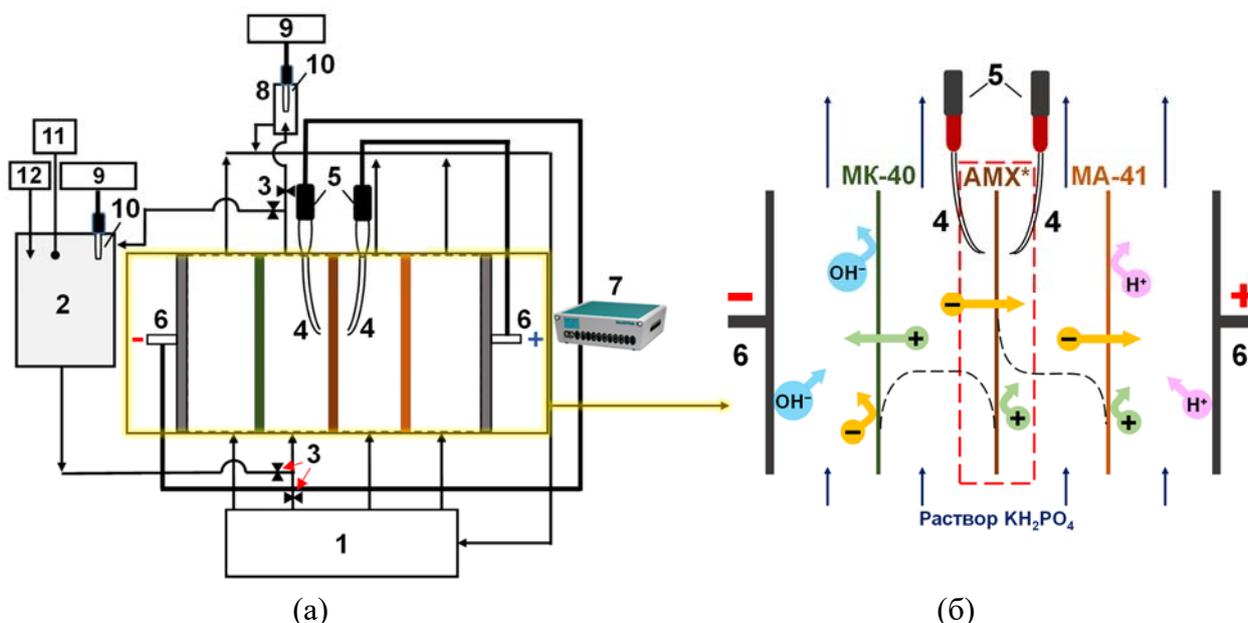


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки (а) и ЭД ячейки (б). Установка (а) включает в себя: ёмкость с раствором KH_2PO_4 (1); дополнительную ёмкость (2); клапаны (3); капилляры Луггина-Габера (4); электроды Ag/AgCl (5); поляризующие платиновые электроды (6); комплекс Autolab (7); проточную ячейку (8) с комбинированным рН-электродом (10); рН-метр (9); кондуктометр (11); титратор (12). Ячейка (б) включает четыре проточные камеры, образованные исследуемой АОМ (AMX^*) и вспомогательными катионообменной (МК-40) и анионообменной (МА-41) мембранами; черные пунктирные линии схематически показывают концентрационные профили ионов

ВАХ измерялись в гальванодинамическом режиме с линейной разверткой тока. При измерении хронопотенциограмм (ХП) скачок потенциала на АОМ регистрировался при постоянной плотности тока в течение 20 минут; в

перерывах между измерениями в камерах ЭД ячейки непрерывно прокачивался раствор в течение 60 минут при нулевом токе. Парциальные плотности тока фосфат-анионов в растворе и в мембране рассчитывались по уравнению материального баланса из данных о скорости изменения концентрации ионов в камере обессоливания, а также скорости непрерывного добавления КОН для поддержания постоянного значения pH прокачиваемого раствора.

Теоретические значения предельной плотности тока, j_{lim}^{Lev} , и средней толщины диффузионного слоя (ДС), δ , рассчитывались с помощью уравнений Лёвека.

Третья глава посвящена исследованию экспериментально полученных динамических суммарных и парциальных ВАХ мембраны Neosepta AMX в растворе KH_2PO_4 , а также их теоретической интерпретации и описанию. Для теоретического описания переноса соли ортофосфорной кислоты через АОМ была разработана **одномерная нестационарная математическая модель** (Рис.3).

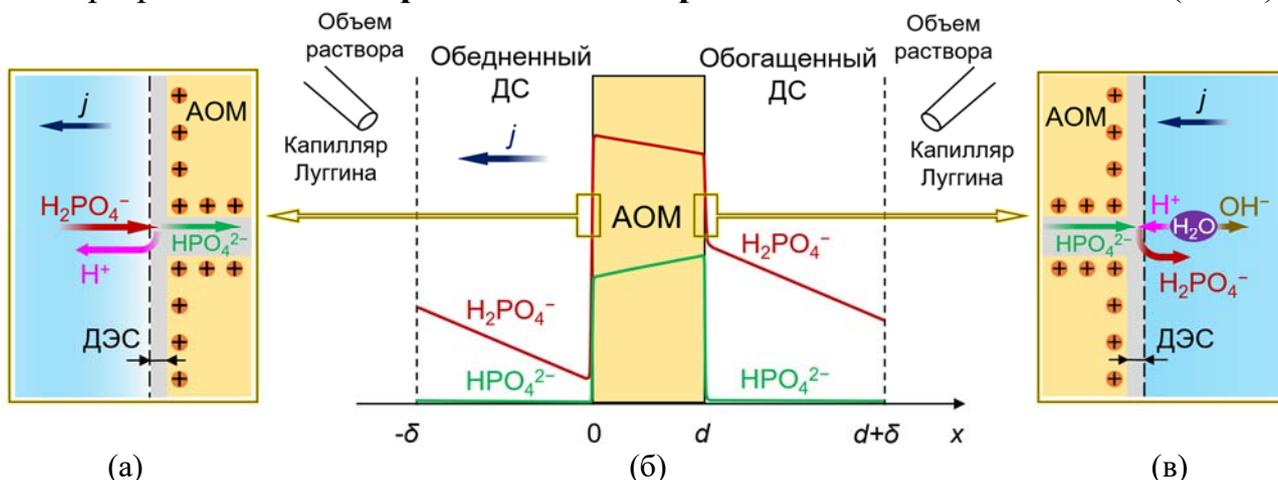


Рисунок 3 – Моделируемая система, включающая АОМ и прилегающие ДС толщиной d и δ соответственно. Красная и зеленая линии показывают схематические концентрационные профили анионов H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} соответственно. Направление тока j в системе показано черной стрелкой. Вставки (а) и (в) – схемы переноса ионов через поры АОМ, заполненные заряженным раствором; ДЭС – двойной электрический слой

Массоперенос в исследуемой системе описывается уравнениями Нернста-Планка (5), Пуассона (6) и уравнением материального баланса (7), которое связано с уравнениями кинетики химических реакций (1)–(4):

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

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

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

где J_i , D_i , c_i , z_i и γ_i – плотность потока, коэффициент диффузии, молярная концентрация, заряд и коэффициент активности компонента (иона или молекулы) i соответственно; p – пористость мембраны; R_i – скорость реакции переноса протона, генерирующей компонент i (в соответствии с уравнениями (1)–(4)); z_m и Q – заряд и концентрация фиксированных групп мембраны соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды; $E = -\partial\varphi/\partial x$ – напряженность электрического поля; φ – электрический потенциал; t – время. Плотность тока j в системе рассчитывалась по следующему уравнению:

$$j = F \sum_i z_i J_i. \quad (8)$$

Предполагается, что концентрации компонентов в объеме раствора являются известными константами и одинаковы в точках $x = -\delta$ и $x = d + \delta$; на левой границе ($x = -\delta$) электрический потенциал постоянный и равен нулю; на правой ($x = d + \delta$) используется граничное условие второго рода, предложенное А.М. Узденовой и соавт.¹ и позволяющее задавать плотность тока j в системе (гальванодинамический режим). Численное решение позволяет рассчитать распределение концентраций и потенциала, а также скачка потенциала, как функций j и времени t . Впервые разработана модель, основанная на уравнениях Нернста-Планка-Пуассона и описывающая перенос ионов и молекул в мембранных системах, сопряженный с протеканием химических реакций переноса протона, которая является нестационарной.

На Рис.4 представлены экспериментальные и рассчитанные с помощью вышеописанной модели суммарные (Рис.4а) и парциальные (Рис.4б,в) ВАХ мембраны АМХ в 0.02 М растворе KH_2PO_4 (рН 4.7), полученные при одинаковой скорости развертки плотности тока 2.5×10^{-3} мА/см². Форма полученной экспериментальной суммарной ВАХ (Рис.4а) качественно согласуется с экспериментальными результатами, полученными другими авторами для АОМ в растворах соли ортофосфорной кислоты². Имеется начальный участок (I_1), два наклонных плато (слабо выраженное (II_1) и ярко выраженное (II_2)), участок быстрого роста тока (I_2) и «сверхпредельная» область (III).

Согласно модели, при нулевом токе в условиях эксперимента эквивалентная доля анионов HPO_4^{2-} в мембране составляет около 28 % (Рис.5а), хотя во внешнем растворе эта величина <1 % (Табл.1). Причиной является более высокое

¹A. Uzdenova, A. Kovalenko, M. Urtenov, V. Nikonenko // Membranes. 2018. Т. 8. 84.

²E.H. Rotta, C.S. Bitencourt, L. Marder, A.M. Bernardes // J. Memb. Sci. 2019. Т. 573. С. 293–300.

значение рН порового раствора АОМ по сравнению с внешним раствором, что обусловлено доннановским исключением из АОМ ионов H^+ (Рис.3). По этой же причине значительная часть анионов $H_2PO_4^-$, пересекающих границу обедненный ДС – АОМ при протекании тока, диссоциирует, теряя протоны и образуя в поровом растворе анионы HPO_4^{2-} . Поток протонов направлен от АОМ в обедненный раствор (Рис.3а), что приводит к подкислению последнего, а анионы HPO_4^{2-} переносятся дальше через мембрану в обогащенный раствор. Вышеописанный механизм объясняет тот факт, что в обедненном растворе основными переносчиками тока являются ионы H^+ и $H_2PO_4^-$ (Рис.4б), а в мембране – анионы $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} (Рис.4в). Когда анионы HPO_4^{2-} выходят из АОМ в обогащенный ДС, они попадают в среду с более низким рН, чем в поровом растворе. В результате основная часть этих анионов вступает в реакцию рекомбинации с водой, образуя ионы $H_2PO_4^-$ и OH^- (Рис.3в), что приводит к подщелачиванию обогащенного раствора. В публикациях научной группы Н.Д. Письменской вышеописанный механизм генерации ионов H^+ и OH^- был назван механизмом «диссоциации кислоты».

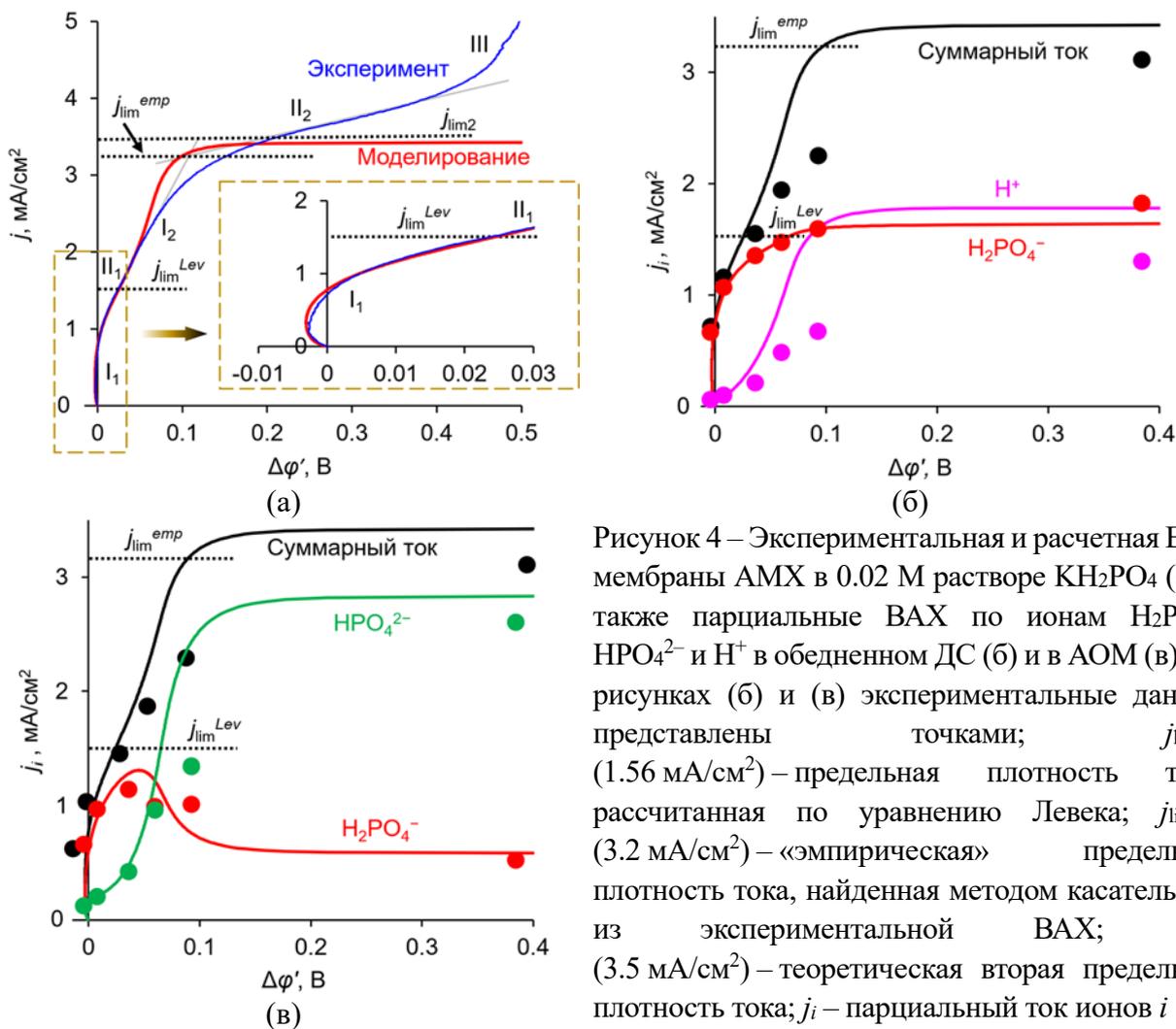


Рисунок 4 – Экспериментальная и расчетная ВАХ мембраны АМХ в 0.02 М растворе KH_2PO_4 (а), а также парциальные ВАХ по ионам $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и H^+ в обедненном ДС (б) и в АОМ (в). На рисунках (б) и (в) экспериментальные данные представлены точками; j_{lim}^{Lev} (1.56 mA/cm²) – предельная плотность тока, рассчитанная по уравнению Левека; j_{lim}^{emp} (3.2 mA/cm²) – «эмпирическая» предельная плотность тока, найденная методом касательных из экспериментальной ВАХ; j_{lim2} (3.5 mA/cm²) – теоретическая вторая предельная плотность тока; j_i – парциальный ток ионов i

В случае растворов сильного электролита типа KCl при $j < 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ ВАХ носит линейный характер. В случае KH_2PO_4 в этом диапазоне токов имеется значительный поток протонов из АОМ в обедненный раствор (Рис.4б), что уменьшает сопротивление последнего. Подвижность ионов H^+ почти на порядок выше, чем у других ионов, что усиливает эффект их присутствия в обедненном растворе. В результате на ВАХ появляется участок, на котором рост тока приводит к уменьшению скачка потенциала – **участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением** (выноска на Рис.4а).

При приближении плотности тока к значению $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ концентрация ионов соли в обедненном ДС у поверхности АОМ существенно уменьшается, однако увеличение потока ионов H^+ за счет диссоциации анионов H_2PO_4^- ослабляет этот рост сопротивления. В результате наклонное плато предельного тока, которое обычно хорошо заметно в случае солей типа KCl, едва различимо в случае раствора KH_2PO_4 (участок Π_1 на Рис.4а).

Увеличение плотности тока выше $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ сопровождается значительным ростом концентрации и потока ионов HPO_4^{2-} в мембране (Рис.4в). При приближении к $j = j_{\text{lim}2}$ концентрация H_2PO_4^- снижается, достигая близких к нулю значений. При этом на ВАХ наблюдается наклонное плато Π_2 (при значительном увеличении потенциала ток растет незначительно), которое обусловлено нехваткой носителей заряда в обедненном диффузионном слое: емкость мембраны заполнена анионами HPO_4^{2-} , продуктом диссоциации ортофосфорной кислоты по второй ступени. Появление новых носителей путем диссоциации кислоты по третьей ступени с образованием анионов PO_4^{3-} затруднено малой величиной соответствующей константы скорости диссоциации $k_3 = 5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, уравнение (3). В практике электродиализа слабовыраженное наклонное плато Π_1 обычно не принимается во внимание и эмпирическая предельная плотность тока, $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, определяется (методом пересечения касательных или методом Кауна-Брауна³) по наклонному плато Π_2 . Важно понимать, что это плато фактически отвечает не электродиффузионному предельному току, а кинетическому предельному току, который обусловлен замедленной химической реакцией (3). Величину второго предельного тока $j_{\text{lim}2}$ можно рассчитать по известной аналитической формуле $j_{\text{lim}2} = 2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} / \left(1 - D_{\text{H}_2\text{PO}_4} / D_{\text{H}^+}\right) \approx 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$.

Отметим, что имеется хорошее количественное согласие модели с экспериментальными результатами вплоть до величины тока $j_{\text{lim}2}$ (Рис.4). Однако при $j > j_{\text{lim}2}$ адекватность модели нарушается: на экспериментальной ВАХ ток не

³H. Lee, H. Strathmann, S. Moon // Desalination. 2006. Т. 190. С. 43–50.

ограничен величиной j_{lim2} , а продолжает расти при увеличении скачка потенциала $\Delta\varphi$. Это, по-видимому, связано с развитием электроконвекции и КДВ. В данной модели эти два эффекта не учтены. Диссоциация кислоты по третьей ступени учтена (реакция (3)), однако ее вклад при рассматриваемых значениях $\Delta\varphi$ очень мал. Модель предсказывает рост тока вследствие этой реакции, однако для этого требуются очень высокие значения $\Delta\varphi$, достичь которых не удастся при разумных временах счета.

Результаты экспериментов и моделирования показали, что большое влияние на форму ВАХ исследуемой системы оказывает скорость развертки тока (Рис.5а).

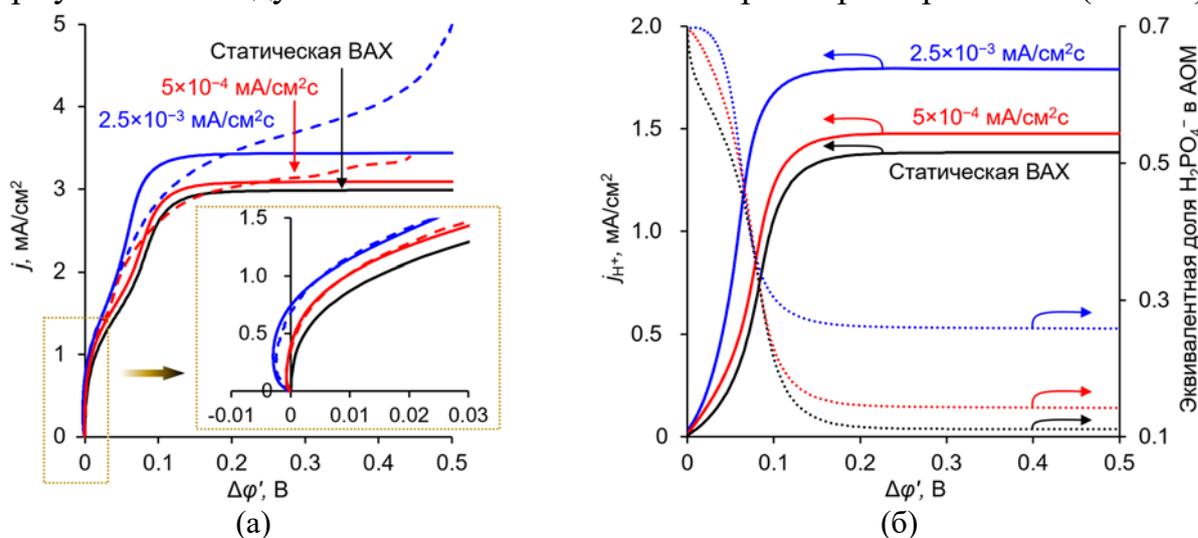


Рисунок 5 – Экспериментальные (прерывистые линии) и расчетные (сплошные линии) ВАХ (а), а также зависимости парциальных токов ионов H^+ в обедненном ДС (сплошные линии) и эквивалентной доли ионов $H_2PO_4^-$ в середине АОМ (пунктирные линии) от скачка потенциала (б). Результаты представлены для системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 (рН 4.7) при различных скоростях развертки плотности тока (указана возле кривых); статическая ВАХ получена при бесконечно малой скорости развертки (стационарный расчет)

Чем больше скорость развертки тока, тем меньше времени дается системе для перехода из состояния равновесия в состояние с заданной плотностью тока j . Быстрый рост j вызывает быстрое изменение концентраций в системе и высокую скорость реакций (1)-(3). Соответственно, с ростом скорости развертки увеличиваются парциальные токи ионов H^+ в обедненном ДС (Рис.5б). Относительно высокий поток протонов обуславливает их высокую концентрацию в обедненном растворе и повышение суммарного тока при более высоких скачках потенциала (Рис.5а). Вместе с тем, при быстрой развертке ионный состав мембраны не успевает значительно измениться: эквивалентная доля ионов $H_2PO_4^-$ в мембране тем меньше при заданном скачке потенциала, чем меньше скорость развертки (Рис.5б). Из-за того, что для изменения ионного состава мембраны требуется много времени, для получения статической ВАХ

необходимы малые скорости развертки. Расчет показывает, что для того, чтобы динамическая ВАХ была близка к статической, требуется развертка в 10^{-4} мА/см²с, всего для получения ВАХ требуется около 8 ч. Для сравнения, при использовании растворов типа КСl скорость развертки составляет 2.5×10^{-3} мА/см²с, а время получения ВАХ составляет около 1 ч. Рассмотренный пример показывает важность применения именно нестационарных моделей для анализа явлений переноса в фосфатсодержащих мембранных системах.

В четвертой главе представлены результаты исследования особенностей выхода системы АМХ – 0.02 М КН₂РО₄ (рН = 4.7) в стационарное состояние при различных плотностях тока, включая сверхпредельные токовые режимы.

Выше показано, что системе АМХ – 0.02 М КН₂РО₄ четко выраженное плато на ВАХ появляется не при $j = j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, как в случае КСl, а при более высокой плотности тока $j = j_{\text{lim}2} \approx 2.2 j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ из-за дефицита способных к быстрой диссоциации однозарядных фосфат-анионов в мембране. Поскольку двухзарядные анионы диссоциируют с очень малой скоростью, рост тока свыше $j = j_{\text{lim}2}$ может быть обеспечен электроконвекцией или КДВ. Согласно оценкам Н.Д. Письменской и соавт.⁴, интенсивное развитие КДВ начинается при скачке потенциала в области пространственного заряда $\Delta\phi_{\text{SCR}} \approx 0.3$ В. Примерно такие же значения $\Delta\phi_{\text{SCR}}$ (0.30–0.32 В), по оценкам С.А. Мареева и соавт.⁵, соответствуют началу развития неустойчивой электроконвекции. Какой из эффектов, электроконвекция или КДВ, доминирует, зависит от свойств мембраны, в первую очередь от наличия функциональных групп, каталитически активных в отношении воды. Мембрана АМХ содержит в основном четвертичные аммониевые основания, которые не являются катализаторами реакции диссоциации воды, а ее волнистая поверхность благоприятствует развитию электроконвекции. Исходя из этих соображений, для описания электрохимического поведения системы АМХ – 0.02 М КН₂РО₄ при сверхпредельных токах (выше эмпирической предельной плотности тока $j_{\text{lim}}^{\text{emp}} \approx j_{\text{lim}2}$), описанная выше модель была модифицирована с целью учета электроконвективного переноса ионов. Такой учет был сделан с использованием косвенного подхода, развитого С.А. Маревым, в котором в уравнения Нернста-Планка (5) для обедненного ДС вводятся эффективные коэффициенты диффузии ионов, зависящие от $\Delta\phi_{\text{SCR}}$.

С помощью экспериментальной установки, схематически изображенной на Рис.2, были получены ХП мембраны АМХ в 0.02 М растворе КН₂РО₄ (рН = 4.7)

⁴N.D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko, ..., K. Larshе // Russ. J. Electrochem. 2007. Т. 43. С. 307–327.

⁵S.A. Mareev, ..., V. V. Nikonenko // J. Memb. Sci. 2016. Т. 500. С. 171–179.

при различных плотностях тока (Рис.6). Модифицированная модель позволила применить ее для количественного описания этих экспериментальных данных, включая те, что получены при токах $j > j_{lim2}$.

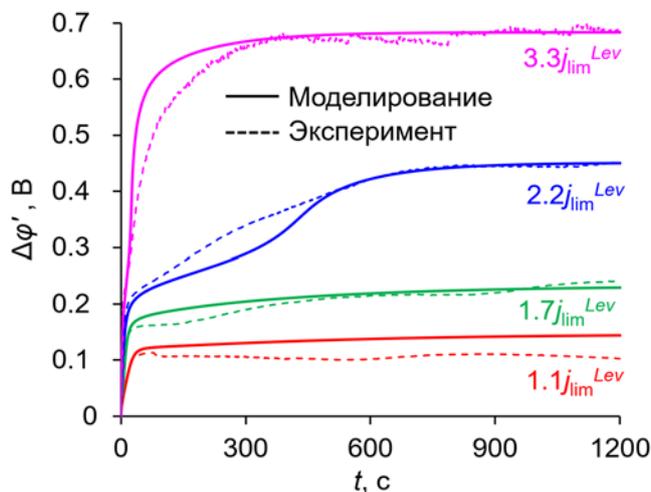


Рисунок 6 – Экспериментально полученные (прерывистые линии) и расчетные (сплошные линии) ХП мембраны АМХ в 0.02 М растворе KH_2PO_4 (рН 4.7) при различных плотностях тока, нормированных на значение j_{lim}^{Lev}

На Рис.6 видно, что исследуемая система приходит в состояние, близкое к стационарному, только спустя 20 минут, что согласуется с результатами моделирования и в разы больше аналогичного времени в случае растворов солей сильных одноосновных кислот. Более медленное достижение стационарного состояния мембранной системой в случае фосфатсодержащего раствора объясняется двумя причинами: (1) более значительным изменением ионного состава мембраны при протекании тока; (2) меньшей подвижностью крупных анионов ортофосфорной кислоты в мембране по сравнению с анионами одноосновных кислот (Cl^- , NO_3^-).

Как видно из Рис.5б, чем выше плотность тока в системе, тем меньше концентрация анионов H_2PO_4^- в мембране и, как следствие, больше эффективное число переноса анионов HPO_4^{2-} в мембране. Необходимо иметь в виду, что один моль двухзарядных анионов HPO_4^{2-} несет в два раза больше электрического заряда, чем один моль однозарядных анионов H_2PO_4^- , однако количество переносимого пятивалентного фосфора (ПФ) в обоих случаях одинаковое. Поэтому чем больше доля тока, переносимая двухзарядными анионами, тем меньше атомов ПФ переносится через мембрану за данное время. Поскольку в исходном равновесном состоянии АОМ эквивалентная доля анионов HPO_4^{2-} составляет только примерно 30% (Рис.5б), а при протекании постоянного тока она может достичь $>90\%$, то плотность потока HPO_4^{2-} увеличивается со временем. Соответственно, плотность потока ПФ, $J_{\text{ПФ}}$, через мембрану и выход ПФ по току, $\eta_{\text{ПФ}}$, при этом снижаются (Рис.7). Значения $J_{\text{ПФ}}$ и $\eta_{\text{ПФ}}$ рассчитываются по уравнениям (9) и (10) соответственно:

$$J_{\text{ПФ}} = J_{\text{H}_3\text{PO}_4} + J_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + J_{\text{HPO}_4^{2-}} + J_{\text{PO}_4^{3-}}, \quad (9)$$

$$\eta_{\text{ПФ}} = FJ_{\text{ПФ}} / j. \quad (10)$$

В зависимости от плотности тока в системе снижение величины $\eta_{\text{ПФ}}$ после 20 минут процесса ЭД составляет от 12 % (при $1.1j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$) до 43 % (при $2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$) (Рис.7б). Такие потери могут быть весьма существенными для практики ЭД извлечения фосфора. Проведенный в данной работе анализ позволяет понять причины низких значений $\eta_{\text{ПФ}}$ в стационарном ЭД, и более высокой эффективности ЭД в нестационарных условиях.

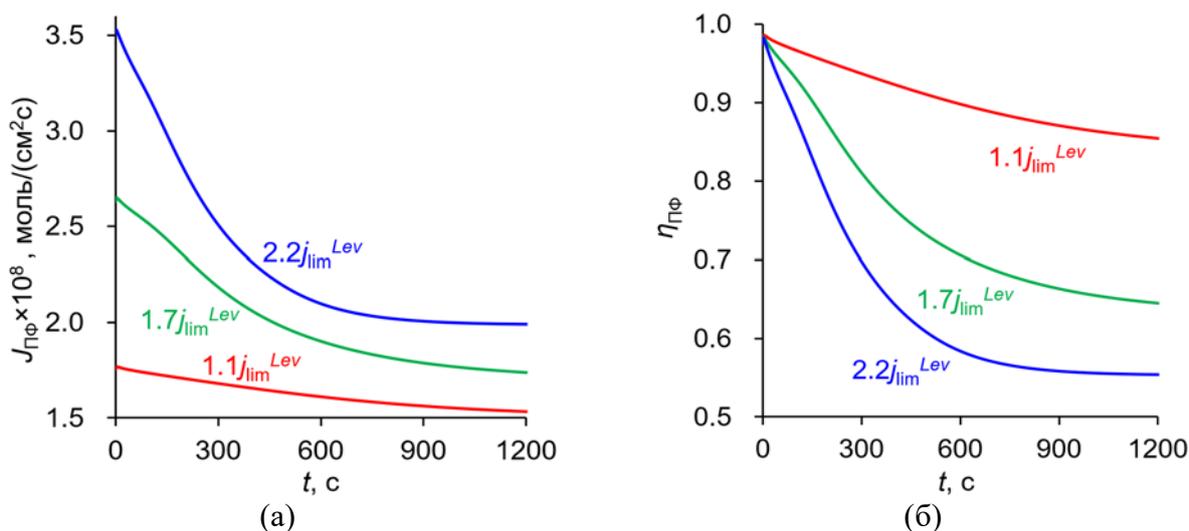


Рисунок 7 – Зависимости плотностей потока ПФ (а) и выхода ПФ по току (б), рассчитанные в обогащенном ДС на расстоянии 0.2 мкм от АОМ. Моделирование проведено для системы АМХ – 0.02 М KH_2PO_4 при различных плотностях тока (указаны возле кривых)

Таким образом, представленные в данной работе теоретические результаты не только расширяют знания о механизмах переноса фосфатов в электромембранных системах, но и дают полезные сведения для практики ЭД фосфатсодержащих растворов.

Пятая глава посвящена исследованию механизмов и оценке условий осадкообразования труднорастворимых солей катионов кальция и анионов ортофосфорной кислоты на поверхности АОМ при ЭД многокомпонентных фосфатсодержащих растворов.

Как показано в предыдущих главах, рекомбинация двухзарядных фосфат-анионов при их выходе из мембраны вызывает рост рН в окрестности межфазной границы АОМ – обогащенный раствор, причем эффект увеличивается с ростом тока. Если в обогащенном растворе будут присутствовать катионы солей жесткости, например Ca^{2+} , то данный эффект может стать причиной осадкообразования труднорастворимых соединений CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхности АОМ со стороны обогащенного раствора. Чтобы проверить эту гипотезу, с помощью лабораторной ЭД ячейки, изображенной на Рис. 2, был проведен процесс ЭД в течение 10 ч при плотностях тока $j/j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 0.2$;

0.5; 1.0 и 1.5 (где $j_{lim}^{Lev} = 3.5$ мА/см²), одновременно с этим регистрировался скачок потенциала на исследуемой АОМ МА-41П (Рис. 8). Выбранные значения плотности тока, при которых проводились эксперименты, не превышали $j_{lim}^{emp} \approx 2.2j_{lim}^{Lev}$, чтобы исключить влияние КДВ на процесс осадкообразования.

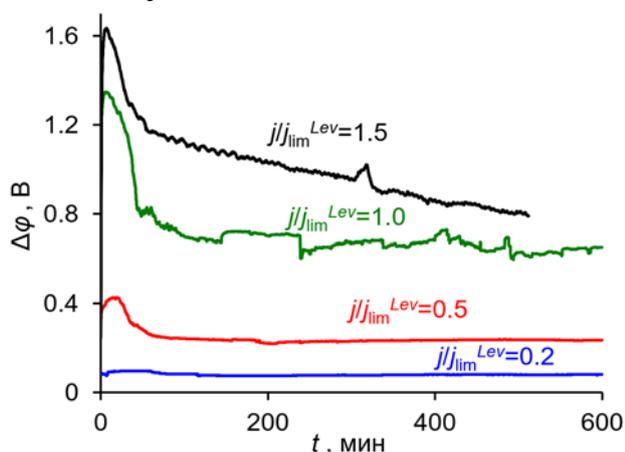


Рисунок 8 – Экспериментальные ХП мембраны МА-41П, находящейся в контакте с 0.045 М КН₂РО₄ (рН 4.5) со стороны камеры обессоливания и 0.045 М КН₂РО₄ + 0.001 М СаСl₂ (рН 4.5) со стороны камеры концентрирования, при различных плотностях тока

На Рис.8 видно, что при плотностях тока $< j_{lim}^{Lev}$ после достижения системой стационарного состояния скачок потенциала на ХП не претерпевает существенных изменений, однако при токах $1.0j_{lim}^{Lev}$ и $1.5j_{lim}^{Lev}$ наблюдаются хорошо заметные хаотические колебания $\Delta\phi$; М.А. Андреева и соавт.⁶ наблюдали похожие колебания $\Delta\phi$ при осадкообразовании гидроокисей катионов солей жесткости.

Для идентификации осадка поверхность отработавших при разных токах образцов АОМ была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в комбинации с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Рис.9).

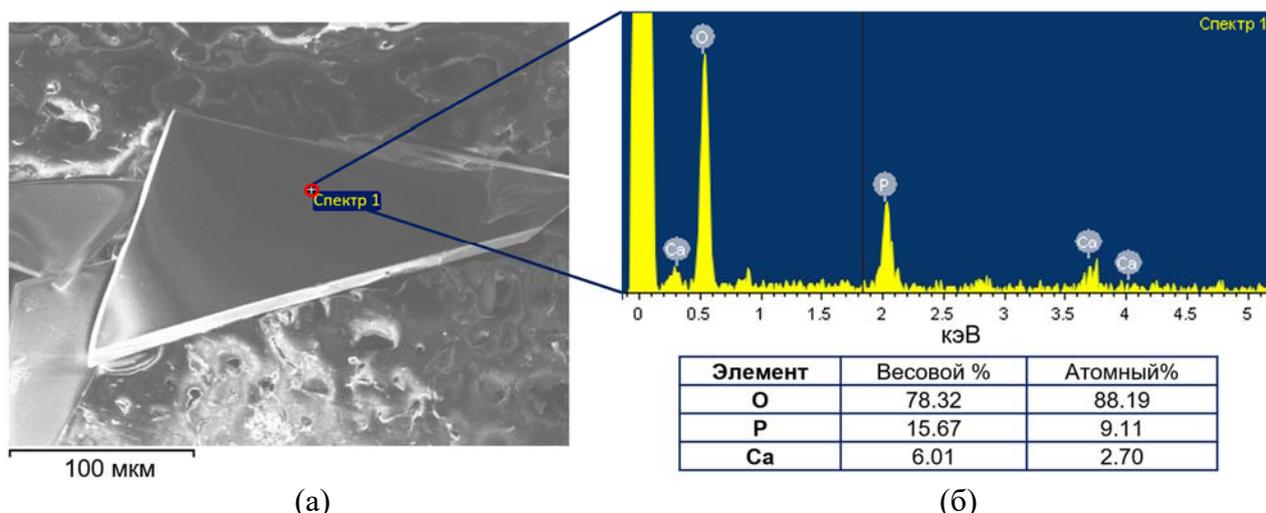


Рисунок 9 – СЭМ изображение (а) и результаты элементного анализа (б) кристаллогидрата СаНРО₄·2Н₂О на поверхности мембраны МА-41П после 10 ч электродиализа фосфат-содержащего раствора при плотности тока $1.5j_{lim}^{Lev}$

⁶М. Андреева, ..., V. V. Nikonenko // J. Memb. Sci. 2018. Т. 549. С. 129–140.

Кристаллические структуры осадка на поверхности АОМ, которая была обращена в сторону камеры концентрирования (где присутствовали ионы Ca^{2+}), были обнаружены только после 10 ч ЭД при плотности тока $1.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (Рис.9а). Причем форма наблюдаемых макроскопических кристаллов и результаты элементного анализа (Рис.9б) свидетельствуют о том, что это кристаллогидраты $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В то же время асимметричность экспериментальных ХП показала, что осадок на поверхности мембраны появляется уже при $j = 0.5 j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$.

С помощью разработанной модели проведена теоретическая оценка влияния плотности тока на осадкообразование в исследуемой системе (Рис. 10).

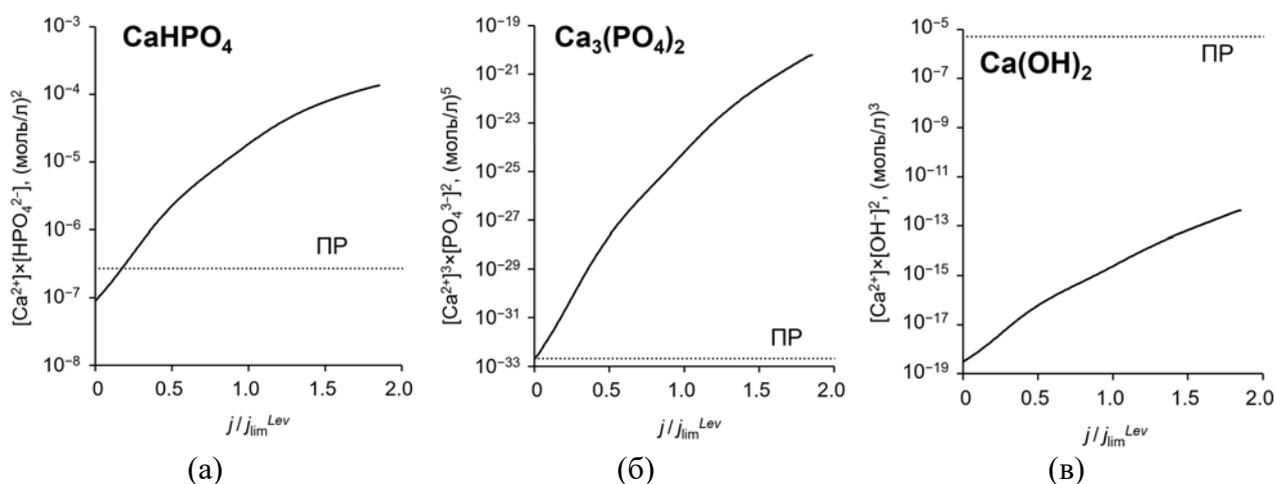


Рисунок 10 – Теоретические зависимости произведения концентраций ионов, образующих соединения CaHPO_4 (а), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (б) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в) в обогащенном ДС у поверхности АОМ, от плотности тока. Моделирование проведено для мембраны МА-41П в условиях, описанных на Рис. 8. ПР – произведение растворимости (показано пунктирной линией)

Показано, что в обогащенном растворе у поверхности АОМ произведение концентраций ионов, образующих соль CaHPO_4 , превышает произведение растворимости этой соли уже при $j \geq 0.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (Рис.10а), что примерно соответствует экспериментальному результату. В случае соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ теоретические оценки показывают возможность осадкообразования даже при $j \approx 0$ (Рис.10б). Однако концентрация анионов PO_4^{3-} в обогащенном растворе у поверхности АОМ имеет порядок 10^{-12} М, что практически исключает возможность формирования такого осадка. Что касается $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то, согласно моделированию, используемые плотности тока недостаточны для превышения произведения растворимости этой щелочи (Рис.10в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в ходе работы экспериментальные данные, их анализ и теоретическая интерпретация с помощью впервые разработанной нестационарной математической модели позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлено, что при протекании тока в системе АОМ Neosepta AMX – 0.02 М раствор KH_2PO_4 доннановское исключение ионов H^+ (коионов для АОМ) инициирует диссоциацию однозарядных анионов ортофосфорной кислоты H_2PO_4^- при их попадании в АОМ. Впервые показано, что образующиеся при этом ионы H^+ вызывают снижение сопротивления обедненного диффузионного слоя, что приводит к возникновению отрицательного дифференциального сопротивления. На форме вольтамперной характеристики это выражается в появлении участка, на котором повышение плотности тока приводит к снижению скачка потенциала.

2. Реакции переноса протона в рассматриваемой системе приводят к появлению двух теоретических предельных токов. Первый из них, $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, обусловлен ростом сопротивления обедненного ДС, вызванным значительным уменьшением концентрации ионов соли у поверхности АОМ. При этом диффузионный перенос этих ионов к поверхности мембраны из объема раствора достигает насыщения. Дальнейший рост тока обусловлен появлением новых переносчиков заряда в результате диссоциации анионов H_2PO_4^- . Увеличение тока сопровождается ростом рН порового раствора АОМ и, как следствие, уменьшением в нем эквивалентной доли анионов H_2PO_4^- в пользу HPO_4^{2-} . Второй предельный ток достигается при близкой к нулю доле анионов H_2PO_4^- в мембране. Это приводит к достижению предела по потоку ионов H^+ , генерируемых в обедненный раствор, а на ВАХ возникает хорошо различимое плато. Величина второго предельного тока, $j_{\text{lim}2}$, примерно в 2.2 раза больше $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ и близка к значению эмпирического предельного тока, $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$, определяемого из ВАХ по точке пересечения касательных.

3. Экспериментально обнаружено, что для получения статической ВАХ в системе AMX – 0.02 М KH_2PO_4 скорость развертки плотности тока должна быть гораздо меньше, чем в случае растворов солей одноосновной кислоты типа KCl. То есть в случае KH_2PO_4 системе требуется гораздо больше времени для достижения квазистационарного состояния по сравнению со случаем, когда в растворе имеется KCl. Расчет с помощью разработанной модели показывает, что скорость развертки должна быть не более 10^{-4} мА/см²с, что на порядок меньше соответствующего значения для KCl. Установлено, что основной причиной является то, что в случае KH_2PO_4 протекание тока вызывает гораздо более

значительные изменения состава мембраны (вследствие стремления мембраны к переходу в форму двухзарядных противоионов) по сравнению со случаем КСl.

4. Индуцированная током диссоциация анионов ортофосфорной кислоты с течением времени приводит к медленной замене однозарядных фосфат-анионов в АОМ на двухзарядные. Поскольку один моль анионов HPO_4^{2-} несет вдвое больше электрического заряда, чем один моль анионов H_2PO_4^- , то выход фосфора по току, $\eta_{\text{ПФ}}$, снижается по мере увеличения доли анионов HPO_4^{2-} в мембране. Моделирование показало, что в начальный момент времени после включения тока значение $\eta_{\text{ПФ}}$ близко к единице, но в стационарном состоянии $\eta_{\text{ПФ}}$ может быть меньше 0.6 ($j = 2.2j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$).

5. Экспериментально показано, что осадок в системе АОМ МА-41П – ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{CaCl}_2$) может образовываться в камерах концентрирования в условиях, когда пороговая плотность тока осадкообразования, j_{scale} , значительно ниже эмпирического предельного тока: $j_{\text{scale}} = 0.5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}} \approx 0.25j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$. Причиной являются реакции протонирования двухзарядных фосфат-анионов, сопровождающие протекание тока через АОМ, которые способствуют локальному росту рН в обогащенном растворе. Визуализация кристаллов осадка, а также расчет с помощью модели показывают, что в осадок выпадает дикальцийфосфат дигидрат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Поведение изучаемой системы существенно отличается от систем с солями одноосновных кислот, в которых осадкообразование начинается при плотностях тока выше $j_{\text{lim}}^{\text{emp}}$ (практически совпадающей с $j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$), вследствие интенсивной каталитической диссоциации воды.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Titorova V.D., Mareev S.A., **Gorobchenko A.D.**, Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. Effect of current-induced coion transfer on the shape of chronopotentiograms of cation-exchange membranes // Journal of Membrane Science. – 2021. – Т. 624. – Номер статьи 119036.

2. Mareev S., **Gorobchenko A.**, Ivanov D., Anokhin D., Nikonenko V. Ion and water transport in ion-exchange membranes for power generation systems: guidelines for modeling // International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Т. 24, № 1, – Номер статьи 34.

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

4. **Gorobchenko A.**, Yurchenko O., Mareev S., Zhang C., Pismenskaya N., Nikonenko V. Study of non-stationary phosphorus transport with phosphoric acid anions through an anion-exchange

membrane by chronopotentiometry: Experiments and modeling // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – Т. 64. – Номер статьи 105711.

5. Li Y., Ye Z.-L., Pismenskaya N., Pan X., Huang Y., Mareev S., **Gorobchenko A.** Determining obstructive or promoting effects of anions and DOM on phosphate transport during nutrient recovery from wastewater by selective electrodialysis // Desalination. – 2024. – Т. 586. – Номер статьи 117786.

Тезисы докладов

6. **Gorobchenko A.**, Mareev S., Rybalkina O., Tsygurina K., Pismenskaya N. Non-stationary model of ampholytes transport in membrane system during electrodialysis // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, September 20-25. – Sochi, Russia. – 2021. – P. 103-105.

7. **Горобченко А.Д.**, Мареев А.А., Мареев С.А. математическое моделирования переноса NaH_2PO_4 в процессе электродиализа // Сборник материалов V Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности», 18-20 мая. – Донецк. – 2021. – С. 184-187.

8. Письменская Н.Д., **Горобченко А.Д.**, Козмай А.Э., Мареев С.А., Мороз И.А., Ничка В.С., Рыбалкина О.А., Солонченко К.В., Цыгурина К.А. Извлечение, очистка и концентрирование амфотерных веществ с использованием ионообменных мембран // Мембраны-2022: сборник тезисов докладов XV Всероссийской научной конференции (с международным участием), 26-30 сентября. – Тульская область, Россия. – 2022. – С. 92-94.

9. **Горобченко А.Д.**, Мареев С.А., Рыбалкина О.А., Солонченко К.В., Письменская Н.Д. Математическое моделирование нестационарного переноса частиц ортофосфорной кислоты в процессе электродиализного обессоливания // Мембраны-2022: сборник тезисов докладов XV Всероссийской научной конференции (с международным участием), 26-30 сентября. – Тульская область, Россия. – 2022. – С. 397-399.

10. **Gorobchenko A.**, Mareev S., Rybalkina O., Tsygurina K., Nikonenko V., Pismenskaya N. Non-stationary mathematical model of phosphate transfer in systems with anion-exchange membranes under applied electric field // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 22-27. – Sochi, Russia. – 2023. – P. 88-89.

11. **Горобченко А.Д.**, Мареев С.А., Рыбалкина О.А., Цыгурина К.А., Никоненко В.В., Письменская Н.Д. Нестационарная математическая модель переноса многоосновной кислоты через анионообменную мембрану в процессе электродиализа // Электрохимия–2023: сборник тезисов докладов всероссийской конференции по электрохимии с международным участием, 23-27 октября. – Москва, Россия. – 2023. – С. 218-219.

12. Письменская Н.Д., Солонченко К.В., Рыбалкина О.А., Цыгурина К.А., **Горобченко А.Д.**, Козмай А.Э., Мареев С.А., Мороз И.А. Перенос ионов, осложненный реакциями протолиза противоионов, в системах с анионообменными мембранами // Электрохимия–2023: сборник тезисов докладов всероссийской конференции по электрохимии с международным участием, 23-27 октября. – Москва, Россия. – 2023. – С. 220-221.

13. **Gorobchenko A.**, Mareev S., Nikonenko V. Investigation of non-stationary processes of phosphoric acid salt anions transfer through anion-exchange membrane during electrodialysis // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 27 – June 1. – Sochi, Russia. – 2024. – P. 92-94.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. профессору **В.В. Никоненко** за возможность подготовить данную работу под его руководством. Своему первому научному руководителю и соавтору публикаций к.х.н. **С.А. Марееву** за вклад в развитие теоретической части данного исследования, а также д.х.н. профессору **Н.Д. Письменской** за постоянное внимание к работе и полезные дискуссии при интерпретации данных. Отдельная благодарность всем сотрудникам **лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы»** кафедры физической химии КубГУ за поддержку и создание творческой атмосферы.*

