

На правах рукописи



Мельников Станислав Сергеевич

**ПЕРЕНОС ИОНОВ В КОМПОЗИТНЫХ ИОНООБМЕННЫХ
МЕМБРАНАХ С БИПОЛЯРНОЙ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕЙ**

**1.4.6. Электрохимия
(химические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Краснодар
2026

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный консультант:

Заболоцкий Виктор Иванович

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Козадёрова Ольга Анатольевна

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Сафронова Екатерина Юрьевна

доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионики функциональных материалов ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Лазарев Сергей Иванович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Механика и инженерная графика» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита диссертации состоится «22» декабря 2026 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.gisnauka.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «__» сентября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шкирская С.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Электромембранные процессы отличаются от других мембранных методов разделения тем, что позволяют совмещать разделение веществ с химическими реакциями в растворах. Примерами таких процессов являются электродиализ с биполярными мембранами, или обессоливание растворов с одновременной корректировкой pH. Электродиализные процессы применяются для переработки продуктов молочной промышленности; в теплоэнергетике; тонком органическом синтезе; в кондиционировании фруктовых соков; вина, пива и других продуктов ферментации; в процессах регенерации сорбентов кислых газов и др. В основе любого электродиализного процесса лежит использование ионообменных мембран. Традиционно ионообменные мембраны применяют либо для удаления/разделения ионов (монопольные и зарядселективные мембраны), либо для генерации ионов H^+ и OH^- под действием электрического поля (бипольные мембраны).

Особый интерес с точки зрения структуры представляют именно бипольные мембраны, имеющие многослойное строение. Слои таких мембран выполнены из различных по химической природе ионполимеров или, при одинаковой полимерной матрице, содержат различные ионогенные группы. Совмещение двух типов ионполимеров с различными свойствами приводит к формированию композитного материала, а область соприкосновения двух слоёв с различным зарядом ионогенных групп – к формированию бипольной границы. Механизмы переноса ионов в электромембранных системах с такими мембранами сложны, поскольку каждый из слоёв, образующих композитную мембрану, обладает собственными физико-химическими свойствами (слои могут иметь различную обменную ёмкость, обладать комплексообразующими свойствами, иметь различную морфологию поверхности и химический состав и т. д.). Кроме того, процессы переноса ионов в системе с многослойной мембраной определяются её ориентацией в электрическом и концентрационном полях.

В рамках настоящей работы рассмотрены бислойные мембраны – композитные ионообменные мембраны с бипольной межфазной границей, у которых оба слоя представляют собой ионполимерные плёнки с противоположными зарядами функциональных групп. В рамках такой классификации можно рассмотреть известные в литературе зарядселективные мембраны, асимметричные бипольные и бипольные мембраны как различные виды бислойных мембран.

В литературе в основном имеется информация о влиянии структуры и свойств модифицирующих слоёв, нанесённых на поверхность мембраны-

подложки для получения бислойных мембран с повышенной избирательной селективностью к однозарядным ионам. В меньшей степени представлены работы, посвященные созданию бислойных мембран со специфической селективностью к определенным веществам или ионам. Также практически полностью отсутствует информация о долговременной стабильности изучаемых мембран, что ставит под вопрос возможность их практического применения. За исключением небольшого числа работ основное внимание исследователей уделяется селективным свойствам бислойных мембран, а сопоставление изменений в их электрохимических характеристиках (величина предельного тока, интенсивность каталитической диссоциации воды и т.п.) с природой и физическими свойствами модифицирующего слоя практически не приводится. Небольшое число работ посвящено процессам когда обессоливание и химические реакции совмещаются в одном электродиализном аппарате. Вместе с тем существует принципиальная возможность задавать величины потоков через мембраны как ионов солей, присутствующих в растворе, так и ионов водорода и гидроксила, образующихся в процессе каталитической диссоциации воды (КДВ). Для осуществления такого контроля необходимо понимание механизмов переноса ионов и обобщение свойств бислойных мембран независимо от способа их получения и функционального назначения.

Таким образом, исследование и теоретическое описание процессов переноса ионов в электромембранных системах с композитными ионообменными мембранами с биполярной межфазной границей (бислойными мембранами) является актуальной задачей, имеющей фундаментальный характер и большое практическое значение для развития процессов комплексной переработки растворов. Развитие новых электромембранных процессов особенно актуально в контексте импортозамещения, перехода к технологиям устойчивого развития и ресурсосбережения.

Степень разработанности темы исследования. Идея получения бислойных мембран с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками достаточно давно и плодотворно используется при создании промышленных обратноосмотических, нанофильтрационных, ультрафильтрационных мембран и мембран для газоразделения.

Исследования, выполненные в области мембранной электрохимии, показали, что многие процессы переноса через ионообменные мембраны контролируются явлениями, определяющимися строением и свойствами тонкого поверхностного слоя. В.К. Варенцов, М.В. Певницкая, Э.М. Балавадзе, О.В. Бобрешова и П.И. Кулинцов были в числе первых, кто исследовал влияние

морфологии поверхности ионообменной мембраны на её электрохимические характеристики, в частности на величину предельной плотности тока.

Значительный успех в изготовлении, изучении и практическом использовании мембран со специально сформированным поверхностным слоем был достигнут в Японии в 70-80-х годах. В работах Т. Sata, Y. Tanaka и др. было показано, что нанесение на поверхность мембраны тонкой ионпроводящей пленки с небольшим зарядом матрицы, противоположным заряду функциональных групп мембраны-подложки, или изменение гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности, позволяют повысить селективность переноса в отношении определенного сорта ионов.

Известны работы, когда модификация поверхности направлена на увеличение скорости массопереноса при сверхпредельных токовых режимах. Идея такой модификации восходит к теоретическим работам И. Рубинштейна и Б. Зальцмана, С.С. Духина и Н.А. Мищук, М.Х. Уртенова, В.В. Никоненко и др. Экспериментальные исследования показывают, что создание геометрической неоднородности на поверхности мембраны позволяет добиться увеличения массопереноса за счет лучшего перемешивания раствора и развития электроконвекции.

Весьма перспективным направлением улучшения характеристик ионообменных мембран является их модифицирование с целью снижения интенсивности КДВ. Большой вклад в развитие данного направления представлен в работах, В.И. Заболоцкого, Н.Д. Письменской, S.-H. Moon и др.

В биполярных мембранах диссоциация молекул воды и перенос образовавшихся ионов H^+ и OH^- являются основными процессами. К настоящему времени механизм и кинетика процесса диссоциации молекул воды в биполярных мембранах исследован достаточно хорошо. Первыми на важную роль ионогенных групп в диссоциации воды в биполярных мембранах указали Н.П. Гребень и R. Simons. Позднее, в работах Н.П. Гнусина, В.И. Заболоцкого, Н.В. Шельдешова был представлен ряд каталитической активности функциональных групп по отношению к реакции диссоциации воды. Значительный вклад в развитие теории каталитической диссоциации воды в биполярных мембранах в последние годы был достигнут в работах S.Z. Oener, S.W. Boettcher и M.S. Freund.

Если электрохимия монополярных (изотропных) ионообменных мембран получила достаточно глубокое развитие в прошедшие десятилетия, то электрохимия многослойных (в том числе бислойных) мембран находится в начальной стадии своего развития. Вместе с тем такие мембраны представляют наибольший практический интерес и существенно расширяют области применения электромембранных процессов. Отставание фундаментальных

исследований в этой области, в частности отсутствие глубоких знаний о механизмах переноса ионов солей, молекул воды, химических реакциях, протекающих на межфазных границах и внутри ионполимерных слоёв, безусловно сдерживают практическое использование электромембранных процессов с этими новыми материалами.

Цель данной работы заключается в создании фундаментальных основ прецизионного управления транспортными свойствами композитных ионообменных мембран с биполярной межфазной границей путём определения механизмов переноса ионов и каталитической диссоциации воды, обусловленных структурными и химическими характеристиками формирующих её ионообменных слоев.

Задачи:

1. Выявить фундаментальные взаимосвязи между структурными характеристиками формирующих мембрану слоев, природой их функциональных групп и электрохимическими характеристиками.
2. С использованием математического моделирования, на основании системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона, оценить влияние кинетических параметров реакции каталитической диссоциации воды, строения и свойств ионообменных слоёв бислойной мембраны на электродиффузионный перенос ионов.
3. Провести экспериментальные и теоретические исследования и установить закономерности и механизмы переноса ионов в электромембранных системах с бислойными мембранами в сложных многокомпонентных растворах в допредельных, сверхпредельных и смешанных токовых режимах для выявления оптимальных условий эксплуатации и направленной корректировки состава жидких сред.
4. Разработать новые технические и технологические решения процессов биполярного электродиализа, обеспечивающие эффективную безреагентную регенерацию водно-органических растворов, внедрение которых в промышленность вносит значительный вклад в импортозамещение и ресурсосбережение страны.

Научная новизна основных результатов. В отличие от изотропных мембран, в системах с бислойными мембранами наступление предельного состояния лимитируется не внешнедиффузионной кинетикой в растворе (толщиной диффузионного слоя), а внутريدиффузионными ограничениями в тонком модифицирующем слое. Численным моделированием и экспериментально доказано, что при толщине слоя более одного микрометра концентрационная поляризация локализуется исключительно в объеме модифицирующего слоя, а определяющим фактором является концентрация

коионов соли на межфазной границе катионообменник/анионообменник, а не гидродинамические условия в примембранной области.

На основании численного решения системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона для модели бислойной мембраны с прилегающими растворами впервые выявлено, что наблюдаемый поток продуктов диссоциации воды формируется не в центре реакционной зоны (строго на межфазной границе), а преимущественно на её периферии, тогда как в центральной части доминирует рекомбинация.

Показано, что транспортные свойства композитных бислойных мембран в большой степени зависят от внешних условий, в результате одна и та же мембрана способна работать в трех режимах – селективном, «смешанном» и режиме генерации – в зависимости от плотности тока и состава внешнего раствора.

Предложена и реализована концепция реакционного разделения смеси сильного и слабого электролитов, основанная на формировании нанометрового реакционного слоя в диффузионном пограничном слое у поверхности бислойной мембраны. Показано, что ионы слабого электролита нейтрализуются продуктами диссоциации воды в этом слое, в то время как ионы сильного электролита переносятся через мембрану, что обеспечивает рост коэффициента специфической селективности на порядки (для пары хлорид/ацетат – до 61).

Впервые показана возможность применения биполярного электролиза в водно-органических средах на примере переработки технологических растворов производства пара-арамидных волокон (смеси вода-диметилацетамид-изобутиловый спирт) и выделения нафтенных кислот из мылонафта натрия (смесь вода-соли нафтенных кислот-масло). Предложена схема мембранного пакета, позволяющая проводить конверсию солей в кислоты и щёлочи в присутствии органических компонентов, исключая необратимое отравление анионообменных мембран органическими компонентами.

Теоретическая значимость результатов работы. В работе развиты теоретические представления о механизмах массопереноса в композитных ионообменных мембранах с биполярной межфазной границей. На основании численного решения системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона для четырёхслойной электромембранной системы предложена интерпретация энтропийного фактора как характеристической длины, определяющей вероятность выхода иона из зоны где протекает реакция диссоциации воды без обратного превращения в молекулу воды.

Получено аналитическое решение краевой задачи в четырёхслойной электромембранной системе с учётом каталитической диссоциации воды и рекомбинации ионов на межфазной границе, связывающее общий ток

протекающий в системе с парциальным током по продуктам диссоциации воды и кинетическими параметрами этой реакции в электромембранной системе. Полученное аналитическое решение предоставляет возможность определять фундаментальные кинетические параметры (эффективную константу скорости и энтропийный фактор) непосредственно из вольтамперных характеристик, без привлечения других экспериментальных данных, что создаёт основу для количественной характеристики биполярных мембран.

Сформулирован и экспериментально подтверждён принцип управляемости транспортных свойств бислойных мембран через изменение внешних параметров (плотности тока и состава раствора), что расширяет рамки использования одного мембранного материала в различных электромембранных процессах – от разделения ионов до генерации кислот и щёлочей.

Установлены количественные зависимости коэффициента избирательной проницаемости от толщины модифицирующего слоя для случая разделения противоионов, что позволяет прогнозировать селективность бислойных мембран на основе электропроводности индивидуальных слоёв. Для случая разделения коионов теоретически обоснован экстремальный характер зависимости коэффициента избирательной проницаемости от плотности тока, обусловленный перестройкой концентрационных профилей внутри модифицирующего слоя бислойной мембраны, что расширяет рамки смешанно-диффузионного подхода на случай бислойных систем.

В рамках изучения процессов предельного электродиализного концентрирования впервые дифференцированы механизмы переноса воды для различных классов электролитов: показано, что для солей лимитирующим фактором является электроосмотический перенос воды, тогда как для кислот и щёлочей доминирует осмотический механизм.

Практическая значимость результатов работы. Разработанные бислойные мембраны (защищены 6 патентами РФ) могут быть использованы для процессов: корректировки pH с одновременным обессоливанием растворов (декарбонизации умягченной воды; получения подпиточной воды для парогенератора в теплоэнергетике), разделения ионов.

Разработана технологическая схема переработки технологического раствора производства параарамидных волокон, содержащих воду, диметилацетамид и изобутиловый спирт. На базе цеха регенерации АО «Каменскволокно» проведены испытания электромембранной установки регенерации технологических растворов (ЭМУР-4). Производительность установки по технологическому раствору составляет 4 м³/сутки. Показана возможность электромембранной переработки растворов, содержащих до 20 % (масс.) воды с получением гидроксида лития из хлорида лития и полным

удалением ионных примесей из раствора (*Акт опытно-промышленных испытаний*). Разработанная технология защищена патентом РФ.

Разработан способ выделения нафтенных кислот из мылонафта натрия. Предложен метод переработки раствора мылонафта натрия с использованием бислойных мембран позволяющий удалить избыток щёлочи без отравления анионообменной мембраны, а также трёхкамерная электродиализная ячейка для проведения биполярного электродиализа раствора мылонафта натрия. Испытания технологии проведены с использованием укрупненного электродиализатора-синтезатора на базе ООО «КубаньСпецПроект» (г. Краснодар, Россия) (*Акт опытно-промышленных испытаний*) и LLC «Karvan-L» (г. Баку, Азербайджан). Разработанная технология защищена патентом РФ.

Разработан способ повышения концентрации и чистоты минеральных кислот, получаемых электродиализом с биполярными мембранами. Способ апробирован на примере получения азотной кислоты из аммиачной селитры (*Акт испытаний*). Показано, что концентрацию кислоты удастся увеличить в 4,4 раза, при снижении мольной доли примесей с 23 до 0,3 %.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе.

Диссертационное исследование построено на методологическом подходе, опирающемся на теоретические представления о явлениях переноса в электромембранных системах. Эти теоретические идеи были взяты из работ как отечественных, так и зарубежных учёных, широко исследовавших и предложивших различные методы получения бислойных и многослойных мембран. Кроме того, работа также включает экспериментальные исследования, направленные на характеризацию и описание структурных и транспортных свойств композитных ионообменных мембран с биполярной границей.

Для обеспечения точности и достоверности результатов использовался широкий спектр современных и широко распространенных физико-химических и электрохимических методов анализа. Эти методы позволили изучить электротранспортные свойства и структурные характеристики исследуемых мембранных материалов.

Положения, выносимые на защиту. Регулируя плотность тока можно изменять природу основных переносчиков заряда в системе с бислойными мембранами, таким образом изменяя режим функционирования мембраны от избирательной селективности к однозарядным ионам до генерации ионов водорода и гидроксидов в результате протекания каталитической реакции диссоциации воды на межфазной границе катионообменник/анионообменник бислойной мембраны.

Предельный ток в системе с бислойной мембраной, у которой модифицирующий слой и подложка имеют различные заряды матриц,

определяется электродиффузией коионов в модифицирующем слое, а не в прилегающем обедненном диффузионном слое раствора.

В электромембранной системе с бислойной мембраной продукты каталитической реакции диссоциации воды, образующиеся близко к межфазной границе катионообменник/анионообменник, рекомбинируют в молекулы воды, и поток H^+/OH^- ионов в системе определяется интенсивностью протекания реакции диссоциации воды на внешних границах области реакции.

Определение кинетических параметров реакции диссоциации воды в бислойной (биполярной) мембране (эффективной константы скорости реакции диссоциации воды (k_Σ) и энтропийного фактора (β)) для системы «кислота-щёлочь» возможно на основании только общей вольтамперной характеристики.

Бислойные мембраны полученные нанесением тонкого модифицирующего слоя на мембрану-подложку позволяют регулировать соотношение потоков продуктов диссоциации воды и ионов соли в широких пределах и их можно использовать для разделения ионов, получения кислот и щёлочей, либо для комбинации этих процессов; осуществлять разделение смеси сильного и слабого электролитов за счёт протекания химических реакций с участием ионов слабого электролита и продуктов диссоциации воды в обрабатываемом растворе.

Использование гетерогенных биполярных мембран позволяет проводить получение кислот и щёлочей в водно-органических средах – литиевой щёлочи из раствора, содержащего воду, диметилацетамид и изобутиловый спирт; нафтеновых кислот из раствора, содержащего воду, мылонафт натрия и примеси технических масел.

Личный вклад автора заключается в определении цели и задач исследования, постановке и реализации экспериментов, обработке полученных результатов, интерпретации полученных данных и формулировке выводов.

Все эксперименты по получению бислойных мембран с различным составом модифицирующего слоя, исследованию электрохимических характеристик бислойных мембран и изучению массообменных характеристик электродиализаторов, постановке и решению четырёхслойной краевой задачи выполнены лично автором.

Испытания электродиализных установок ЭМУР-4 в АО «Каменскволокно» и укрупненного электродиализатора-синтезатора в LLC «Karvan-L» проведено совместно с соавторами публикаций и сотрудниками названных предприятий.

Научный консультант, профессор Заболоцкий В.И., оказал существенное влияние на формирование научного замысла и общую методологию исследования. Его вклад выразился в активном участии на ключевых этапах работы: в обсуждении и корректировке концепции исследования, выборе

стратегических направлений работы, поиске направлений практического применения бислойных мембран.

Степень достоверности и апробация работы. Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов анализа, которые взаимно дополняют друг друга при характеристике мембранных материалов. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат известным литературным источникам. Экспериментальные данные коррелируют с прогнозируемыми зависимостями, полученными с помощью теоретических моделей.

По материалам диссертации опубликовано 28 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 8 патентов РФ, 1 свидетельство о регистрации ПЭВМ, 65 тезисов докладов на конференциях разных уровней.

Основные результаты работы докладывались на Международных конференциях «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Россия 2008-2026), International Frumkin Symposiums “Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century” (Россия 2010); Conference on Membrane and Electromembrane Processes (Чешская Республика 2012-2018); International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Россия 2011; Польша 2015); Всероссийских конференциях «Физикохимические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Россия 2015, 2018); “МЕМБРАНЫ” (Россия 2010-2022); Всероссийский симпозиум с международным участием «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (Иониты)» (Россия 2014, 2017).

За разработку бислойных мембран и электромембранных процессов с их применением были получены дипломы и медали на международных выставках и салонах изобретений: «Научно-технической ярмарке в г. Пловдив» (Пловдив, Болгария, 2011); «Конкурс Лепин» (Париж, Франция, 2014); «Архимед» (Москва, Россия 2013, 2015, 2019, 2022, 2024); «Международная выставка изобретений» (Каир, Египет, 2016); «Новое время» (Севастополь, Россия 2019, 2022).

Плановый характер работы. Работа выполнена в рамках грантов Российского фонда фундаментальных исследований: №№ 13-08-01460, 13-08-96529, 13-08-96538, 14-08-31528, 14-08-00663, 14-08-00897, 16-08-01177, 17-08-01689, 19-08-01172; Российского научного фонда: № 14-13-00882, 19-13-00339, 25-29-01689; Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58617X0030). Практическая часть работы послужила основой разработок, выполненных в государственном задании №10.3091.2017/ПЧ

«Разработка электромембранной технологии корректировки рН водных и водно-органических растворов».

Структура работы. Работа состоит из введения, 7 глав основного текста, заключения, списка литературных источников, включающего 524 наименований; изложена на 379 страницах, содержит 94 рисунка, 32 таблицы и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приводится обоснование актуальности диссертационного исследования; формулируется цель и задачи; приводится научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; представлены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен обзор литературы, посвященный методам и способам получения композитных ионообменных мембран с биполярной межфазной границей, включая зарядселективные, обычные и асимметричные биполярные мембраны. Описаны известные механизмы протекания реакции диссоциации воды на биполярной границе, подходы к управлению скоростью этой реакции и влиянии состава и количества модифицирующих слоёв, нанесенных на мембрану-подложку. Проведен обзор известных областей применения биполярных и бислойных мембран, а также обозначены перспективные направления развития областей применения таких мембран. На основании проведенного обзора литературы выявлены нерешенные проблемы и определены экспериментальные и теоретические задачи данной работы.

Во **второй главе** описаны объекты и экспериментальные методы исследования. Приведены методики получения бислойных мембран, а также приведены их условные обозначения (таблица 1).

Классификация бислойных мембран, полученных в рамках данной работы, основана на разделении всех исследуемых мембран на две группы – содержащие катализатор реакции диссоциации воды (серия ВМ-ас) и без катализатора (серии ВМ-а и ВМ-с). Первая буква после ВМ обозначает тип мембраны-подложки – «а» – анионообменная мембрана, «с» – катионообменная мембрана, «ас» – анионообменная мембрана-подложка и модифицирующий слой содержащий катализатор. В случае мембран серии ВМ-а или ВМ-с последующие цифры обозначают толщину модифицирующего слоя в микрометрах. В качестве модифицирующего слоя для мембран серии ВМ-а использован иономер из класса перфторсульфоновых кислот (ПФСК), если не указано иное. Для всех мембран серии ВМ-ас толщина модифицирующего слоя составляет 30 мкм, цифробуквенные обозначения после названия серии обозначают массу (для микродисперсий)/время осаждения (для электроосаждения) катализатора и его химическую природу.

Для нанесения модифицирующего слоя использовалась следующая методика (патенты РФ №№ 120373, 2516160): раствор модификатора готовили смешением 10 % раствора ПФСК в изобутиловом спирте с безводной уксусной кислотой в объёмном соотношении 1:1. Полученный раствор отливался на поверхность мембраны-подложки в заданном количестве, с последующей сушкой в течении 6 часов при температуре 40 °С.

Таблица 1 – Номенклатура изучаемых мембран

Серия	Название	Слой подложка	Модифицирующий слой	Толщина модифицирующего слоя, мкм	Катализатор	Масса катализатора, мг/см ² Время осаждения, мин	
ВМ-а	ВМ-а-10	Ralex АМН	ПФСК	10	нет	нет	
	ВМ-а-30			30			
	ВМ-а-50			50			
	ВМ-а-70			70			
	ВМ-а-SPEEK		сульфированный поли(эфир эфир) кетон	30			
	ВМ-а-SPS		сульфированный полистирол	30			
	ВМ-а41-5	МА-41	ПФСК	5			
	ВМ-а41-15			15			
	ВМ-а41-40			40			
ВМ-с	ВМ-с-А80	Ralex CM	Сополимер ²	80	КФ-1 (м/д) Cr(OH) ₃ (м/д) Fe(OH) ₃ (м/д) Cr(OH) ₃ (э/о) Fe(OH) ₃ (э/о) Fe(OH) ₃ (золь)	0,2	
	ВМ-с40-5	МК-40	ПФСК	5		2	
	ВМ-с40-17			17		6	
ВМ-ас	ВМ-ас-0.2К	Ralex АМН	ПФСК	30		2	
	ВМ-ас-2К					6	
	ВМ-ас-6К					2	
	ВМ-ас-2dCr					2	
	ВМ-ас-2dFe					1*	
	ВМ-ас-1Cr					2*	
	ВМ-ас-2Cr					10*	
	ВМ-ас-10Cr					1*	
	ВМ-ас-1Fe					-	
	ВМ-ас-solFe					-	

*указано время электроосаждения; м/д – микродисперсия; э/о – электроосаждение

В работе также исследовались характеристики промышленных гетерогенных биполярных мембран МБ-1, МБ-2 и МБ-3.

Электрохимические характеристики (числа переноса ионов, вольтамперные характеристики, спектры электрохимического импеданса) бислойных и биполярных мембран изучались в проточной четырёхкамерной электрохимической ячейке и на установке с вращающимся мембранным диском.

Большая часть исследований в четырёхкамерной электрохимической ячейке проводилась в условиях, когда исследуемая бислойная мембрана находилась в контакте с раствором соляной кислоты со стороны катионообменного слоя (КОС) и с раствором щёлочи со стороны анионообменного слоя (АОС). Такая конфигурация ячейки использовалась при изучении процессов диссоциации воды в системе, а сама электромембранная система получила название «кислотно-щелочная система». При изучении процессов переноса ионов соли через бислойные мембраны с обеих сторон мембраны подавался раствор хлорида натрия. Такая система получила названия «солевая система».

Физико-химические характеристики мембран (обменная ёмкость, влагосодержание, электропроводность, диффузионная проницаемость, числа переноса воды) изучались с применением стандартных методов и установок.

Для изучения электродиализных процессов применялись разработанные в рамках диссертационной работы лабораторные электродиализаторы LabED и LabED-mini в составе электродиализного стенда, а также пилотные электродиализаторы-синтезаторы EDS-m и EDS-B, разработанные для ООО «ИП «Мембранная технология» (таблица 2).

Таблица 2 – Характеристики исследованных электродиализаторов

Электродиализатор	LabED	LabED-m	EDS-m	EDS-B		
Рабочие размеры канала:						
длина L , см	20	6	70	49		
ширина w , см	5	1,5	33	35		
межмембранное расстояние h , мм	0,9	0,9	0,9	0,9		
порозность сепаратора	0,85					
Количество элементарных ячеек N , шт	5-10	5	50	50		
Распределение растворов	Параллельное					
Тип элементарной ячейки	Двух- или трёхкамерная	Двухкамерная	Трёхкамерная			
Материалы:						
прокладки	ПЭВД					
сепараторы-турбулизаторы	сетчатые турбулизаторы из ПЭВД с размером ячейки 4×4 мм, расположенные под углом 45 ° к потоку					
катод/анод	платинированный титан					

В третьей главе показано, что перенос ионов соли и продуктов реакции диссоциации воды через бислойные мембраны является сложным процессом и зависит от множества внешних (плотность тока, природа и концентрация внешнего раствора) и внутренних (природа и структура модифицирующего слоя) факторов. Приведены физико-химические и электрохимические свойства бислойных мембран.

Влияние толщины и химической природы тонкого катионообменного слоя на электрохимические свойства бислойных мембран

При нанесении на анионообменную мембрану тонкого катионообменного слоя (30 мкм) в системе «кислота-щёлочь» с концентрацией электролитов 0,01 М происходит снижение предельной плотности тока более чем на порядок (до 0,05 мА/см²) по сравнению с мембраной-подложкой, для которой в тех же условиях предельная плотность тока составляет 1,2 мА/см².

Для изотропных мембран характерно ограничение массопереноса, вызванное замедленной доставкой вещества из глубины раствора через диффузионный слой (δ) к поверхности мембраны. В случае бислойных мембран этот процесс происходит внутри модифицирующего слоя. Кроме того, в бислойных мембранах на межфазной границе модифицирующий слой/мембрана-подложка происходит снижение концентрации коионов (относительно модифицирующего слоя), а не соли.

Поскольку противоионы относительно мембраны-подложки для катионообменного слоя ПФСК являются коионами, то их концентрация внутри модифицирующего слоя ниже по сравнению с раствором. В результате снижение концентрации до малых значений на межфазной границе катионообменник/анионообменник наступает существенно раньше, чем на внешней границе раствор/катионообменник.

Если обозначить предельный ток в растворе как i_{lim}^d , а предельный ток в модифицирующем (катионообменном) слое как i_{lim}^m , то зависимость предельного тока на бислойной мембране от предельного тока в растворе может быть выражена как:

$$i_{\text{lim}} = \left(\frac{2A + 1 - \sqrt{4A + 1}}{2A} \right) i_{\text{lim}}^d \quad (1)$$

где A – это отношение внутри- и внешнедиффузионных предельных токов $A = \frac{i_{\text{lim}}^m}{i_{\text{lim}}^d}$. Если A принимает значения меньше единицы, то предельный ток определяется модифицирующим слоем бислойной мембраны; а если больше единицы, то переносом ионов через диффузионный слой в растворе.

Для бислойных мембран серии ВМ-а практически отсутствует зависимость предельного тока от толщины диффузионного слоя (рис. 1).

Оценка с помощью уравнения (1) толщины модифицирующего слоя при которой в электромембранной системе с бислойной мембраной предельная плотность тока будет определяться диффузией ионов во внешнем растворе, а не модифицирующим слоем показывает, что при соотношении коэффициентов диффузии ионов соли в мембране и в растворе равном 0,1 толщина

модифицирующего слоя должна быть порядка $5 \cdot 10^{-4} \cdot \delta$. Таким образом, предельный ток на бислойной мембране серии ВМ-а не зависит от гидродинамических условий и толщины обедненного диффузионного слоя уже при толщине катионообменного слоя 25 нм (при $\delta = 50$ мкм, концентрации внешнего раствора 0,01 М). Поскольку толщина диффузионного слоя зависит от гидродинамических условий и, как правило, составляет десятки микрометров, единственным эффективным способом увеличения предельного тока на бислойной мембране является увеличение концентрации внешнего раствора, что хорошо прослеживается из данных приведенных в таблице 3.

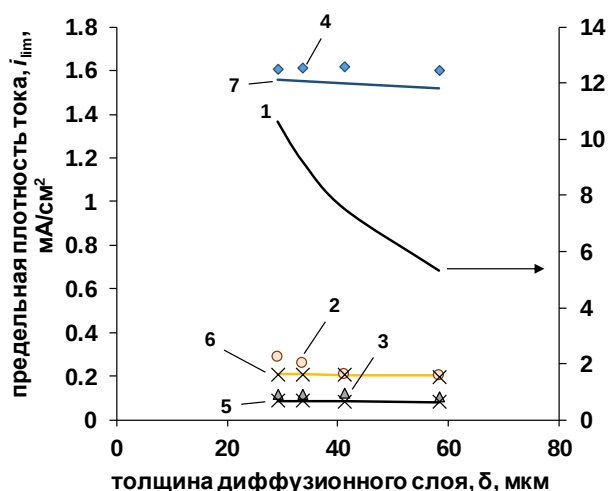


Рисунок 1 – Зависимость предельной плотности тока на бислойной мембране от толщины обедненного диффузионного слоя. 1 – расчёт по уравнению Пирса (для изотропной мембраны), 2, 3, 4 – экспериментальные значения для мембран ВМ-а-10 (0,01 М NaCl) и ВМ-а-30 (0,01 М и 0,1 М NaCl) 5, 6, 7 – расчёт по уравнению (1), крестиками показано значение предельного тока, полученное численным решением системы уравнений Нернста – Планка и Пуассона

Таблица 3 – Числа переноса, разность потенциалов при которой начинается каталитическая диссоциация воды и предельная плотность тока для мембран ВМ-а-30 и ВМ-ас-2К измеренные в системе «кислота-щёлочь» с различной концентрацией внешних растворов

Мембрана	ВМ-а-30			ВМ-ас-2К		
Концентрация раствора, М	0,01	0,1	0,5	0,01	0,1	0,5
$t_{Na^+}^m$	0,05±0,03	0,02±0,02	0,03±0,02	0,05±0,03	0,01±0,02	0,01±0,03
$t_{Cl^-}^m$	0,09±0,02	0,17±0,04	0,15±0,05	0,13±0,04	0,08±0,04	0,39±0,04
t_{H^+/OH^-}^m	0,86±0,04	0,81±0,04	0,82±0,07	0,82±0,04	0,91±0,04	0,60±0,04
$\Delta U_{diss}, В$	3,7	5,0-5,5	9-10	1,2	1,8	2,3
$i_{lim}, mA/cm^2$	0,05	0,6	3,1	-	1,8	15

Электромиграционные числа переноса продуктов диссоциации воды уменьшаются с увеличением концентрации растворов от 0,01 М до 0,5 М с 0,86 до 0,82 для мембраны ВМ-а-30. Плотность тока, при которой каталитическая диссоциация воды играет существенную роль в общем массопереносе,

увеличивается с ростом концентрации внешнего раствора. При малых плотностях тока каталитическая диссоциации воды не протекает, и бислойная мембрана ведет себя как монополярная.

Стабильность характеристик разработанных мембран серии ВМ-а тестировалась в течение 245 часов (рис. 2).

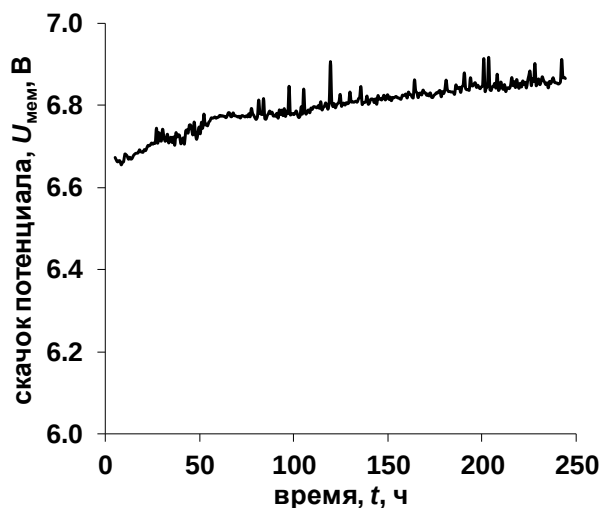


Рисунок 2 – Скачок потенциала на мембране ВМ-а-30 измеренный в системе «кислота-щёлочь» с концентрацией электролитов 0,5 М при плотности тока 50 мА/см²

Влияние каталитических добавок на скорость реакции диссоциации воды

Внесение в область межфазной границы непроводящих катализаторов, таких как гидроксиды Cr (III) и Fe (III), не приводит к существенным изменениям в переносе ионов соли, по сравнению с мембранами серии ВМ-а, независимо от способа введения. Высокая каталитическая активность указанных гидроксидов в КДВ позволяет применять бислойные мембраны в процессах биполярного электродиализа. Применение ионполимера КФ-1 в качестве катализатора приводит к существенному снижению разности потенциалов, при которой начинает протекать КДВ, одновременно с этим увеличивая предельный ток в системе. Напряжение на мембране ВМ-ас-2К увеличивается с 1,2 до 2,3 В при увеличении концентрации внешнего раствора от 0,01 до 0,5 М. Для мембраны ВМ-а-30 в этих же растворах напряжение увеличивается с 3,7 до 10 В. Однако, при концентрации растворов равной 0,5 М в кислотно-щелочной системе предельный ток на мембране с катализатором в пять раз выше, чем на мембране без катализатора (Таблица 3). В некоторых системах, когда требуется перенос ионов соли и одновременное протекание реакции диссоциации воды этот факт приводит к предпочтительному использованию мембраны с ионполимерным катализатором типа КФ-1.

В представлениях эквивалентных схем спектр электрохимического импеданса бислойной мембраны можно описать как последовательное соединение элементов: R_{Ohm} – омическая составляющая импеданса системы, Z_G – импеданс Геришера, Z_{wb} – импеданс Варбурга в ограниченной области.

Аналитическое выражение для импеданса Геришера для электромембранной системы:

$$Z_G = \frac{R_b}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{1}{\sqrt{a}} + \frac{1}{a}} - j \sqrt{\frac{1}{\sqrt{a}} - \frac{1}{a}} \right) \quad (2)$$

В параметры R_b (сопротивление реакции) и a в уравнении (2) входит эффективная константа скорости каталитической диссоциации воды при поляризации системы электрическим током (χ).

Используя подход, развитый для монополярных мембран¹ применительно к бислойным мембранам, можно показать, что зависимость сопротивления биполярной области от эффективной константы скорости в билогарифмических координатах носит линейный характер:

$$\lg R_b = -\frac{1}{2} \lg \chi + \lg \left(\frac{RT \bar{t}_{H^+}}{F^2 (c_{H^+})_{x=0} \sqrt{D_{H^+}}} \right) \quad (3)$$

Путем численного подбора параметров эквивалентной схемы получены значения неравновесных эффективных констант скорости реакции диссоциации воды (χ) и сопротивления реакционного слоя (R_b) в зависимости от плотности тока и природы мембраны (рис. 3).

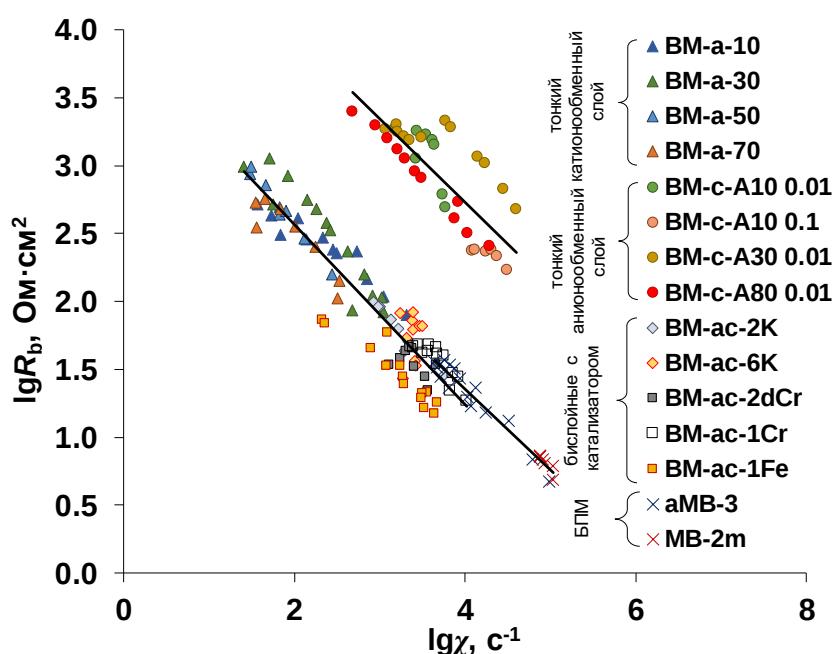


Рисунок 3 — Билогарифмическая зависимость сопротивления биполярной области от эффективной константы скорости реакции диссоциации воды для бислойных и биполярных мембран. Каждой точке соответствует своя величина плотности поляризующего тока. Данные для мембраны MB-2m получены в работе²

¹Kniaginicheva E. et al. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy // J. Memb. Sci. Elsevier, 2015. Vol. 496. P. 78–83.

²Sheldeshov N.V. et al. The influence of catalytic additives on electrochemical properties of bipolar membranes // Pet. Chem. 2017. Vol. 57, № 6. P. 518–522.

Результаты, полученные как для бислойных мембран с катализатором КДВ и без него, так и для биполярных мембран лежат на одной прямой в билогарифмических координатах. Наклон этой линии равен $0,60 \pm 0,05$.

Полученные результаты подтверждают единый механизм протекания КДВ как в биполярных мембранах, так и в бислойных мембранах с тонким модифицирующим слоем, содержащим фиксированные группы, заряженные противоположно заряду в мембране-подложке. С этой точки зрения биполярные мембраны можно рассматривать как крайний случай бислойных мембран, для которых основной функцией является генерация ионов водорода и гидроксила в ходе КДВ и перенос образовавшихся ионов в прилегающие растворы.

По результатам исследований электрохимических характеристик отдельных бислойных мембран можно выделить три токовых режима, в каждом из которых бислойная мембрана выполняет определенную функцию.

1. «Селективный» режим – разделение одновалентных и многовалентных ионов. Этот режим реализуется, когда ток меньше предельного и ионы соли являются основными переносчиками заряда.

2. «Смешанный» режим, когда ионы соли переносятся через бислойную мембрану одновременно с протеканием реакции диссоциации воды. В этом режиме ток реакции диссоциации воды находится в диапазоне $0 < i_w < 0,9 i_s$.

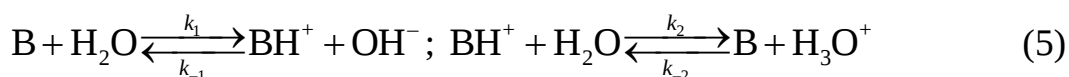
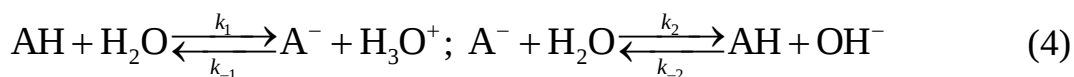
3. Третий режим контролируется кинетикой реакции диссоциации воды, и здесь бислойная мембрана выполняет те же функции, что и биполярная мембрана. В этом режиме основными носителями заряда являются ионы водорода и гидроксила, а ток реакции диссоциации воды составляет $i_w > 0,9 i_s$.

Возможность регулировать потоки ионов через бислойную мембрану путем изменения плотности тока или концентрации внешнего раствора позволяет применять одни и те же мембраны в различных электромембранных процессах.

В четвертой главе приводятся постановка краевой задачи по переносу ионов в четырёхслойной электромембранной системе и приводятся результаты численного и приближенного аналитического решения.

Разработана одномерная математическая модель для электромембранной системы включающая два прилегающих к мембране диффузионных слоя и бислойную ионообменную мембрану с катионообменным и анионообменным слоями. В модели учитывается перенос четырёх типов ионов – двух «ионов соли» (катиона K^+ и аниона A^-) и двух ионов, появляющихся в результате протекания КДВ (ион водорода H^+ и гидроксила OH^-). Для описания переноса ионов в каждом из слоёв используется одномерное уравнение Нернста – Планка, а для распределения потенциала – уравнение Пуассона. Задается условие

стационарности потоков для каждого из четырёх ионов. Предполагается, что во всех слоях и на межфазных границах раствор/катионообменный слой и анионообменный слой/раствор (и с определенными оговорками на границе катионообменный слой/анионообменный слой (биполярная граница)) выполняется условие химического равновесия. Для описания потоков ионов, появляющихся в результате протекания реакции диссоциации воды на биполярной границе, используется подход, основанный на каталитическом влиянии ионогенных групп на скорость этой реакции (уравнения (4)-(5)), а также учитывается возможность рекомбинации ионов водорода и гидроксила (уравнение (6)). Константа скорости лимитирующей стадии реакции предполагается экспоненциально зависящей от напряженности электрического поля (уравнение (7)), а константа скорости рекомбинации принята не зависящей от напряженности.



$$k_2(E) = k_2 \exp(\beta E) \quad (7)$$

Используя уравнения (4)-(7), с учётом ряда допущений аналогичных, сделанным в работе³, скорость генерации H^+/OH^- ионов для анионообменного (уравнение (8)) и катионообменного слоёв (уравнение (9)) бислойной мембраны можно записать:

$$v = v_{\text{H}^+} = v_{\text{OH}^-} = k_2 e^{\beta E} c_{\text{BH}^+} c_{\text{H}_2\text{O}} - k_r c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \quad (8)$$

$$v = v_{\text{OH}^-} = v_{\text{H}^+} = k_2 e^{\beta E} c_{\text{A}^-} c_{\text{H}_2\text{O}} - k_r c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} \quad (9)$$

Перечисленные уравнения дополняются граничными условиями: условиями Дерихле для левой и правой границ системы для концентраций и электрического потенциала, условием равенства химических потенциалов ионов на межфазных границах и условием протекания электрического тока.

Задача ставится как прямая краевая задача, т.е. по известным начальным параметрам модели необходимо рассчитать вольтамперную характеристику

³Kniaginicheva E. et al. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy // J. Memb. Sci. Elsevier, 2015. Vol. 496. P. 78–83.

бислойной мембраны. Для решения поставленной краевой задачи использовался программный пакет COMSOL Multyphysics 5.5.

Исходные параметры модели приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Исходные параметры «симметричной» модели

Параметр модели		Значение
Толщина анионообменного слоя		450 микрон
Толщина катионообменного слоя		450 микрон
Толщина диффузионного слоя		100 микрон
Концентрация ионов соли		0,1 М
Концентрация фиксированных ионов	КОС	1 М
	АОС	1 М
Коэффициенты диффузии ионов в растворе	K^+	$1,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
	A^-	$2,032 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
	H^+	$9,312 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
	OH^-	$5,26 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$
Коэффициенты диффузии в мембране приняты на порядок меньшими чем в растворе		
Константа скорости рекомбинации воды		$1,3 \cdot 10^{11} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Константа скорости диссоциации воды		$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$
Ионное произведение воды		$1 \cdot 10^{14} \text{ М}^2$

Симметричная электромембранная система

В рамках первого приближения рассмотрена «симметричная» электромембранная система: толщина диффузионных слоёв справа и слева от мембраны одинакова и известна, также одинаковой считается толщина катионообменного и анионообменного слоёв мембраны; концентрации фиксированных ионов в обоих ионообменных слоях мембраны одинаковы по величине, но отличаются по знаку заряда. В модели не выделяется особой области, в которой располагается катализатор реакции диссоциации воды, считается, что каталитически активные ионогенные группы равномерно распределены по катионообменному и анионообменному слою. Принято, что в обоих слоях ионогенные группы обладают одинаковой активностью в реакции диссоциации воды, выраженной константой скорости лимитирующей стадии и энтропийным фактором.

Для симметричной электромембранной системы получено решение краевой задачи: рассчитаны зависимости потоков всех ионов в электромембранной системе, концентрационные профили ионов в каждом из слоев, профили распределения потенциала, напряженности электрического поля и скорости реакций диссоциации и рекомбинации молекул воды (рис. 4). Рассчитанная общая вольтамперная характеристика симметричной бислойной (биполярной) мембраны приведена на рисунке 5.

В «симметричной» и, как будет показано ниже, в «асимметричной» системе, наблюдается наличие двух перегибов на вольтамперной характеристике в области малых (до 1 В) скачков потенциалов (вставка на рисунке 5). Причина такой зависимости связана с изменением скоростей прямой и обратной реакций

с участием ионов водорода и гидроксила по мере расширения области пространственного заряда. При малых скачках потенциала область пространственного заряда достаточно узкая и вблизи границы X_b в результате протекания реакции КДВ появляется большое количество переносчиков заряда. Появившиеся ионы водорода и гидроксила под действием электрического и концентрационного полей выносятся из зоны реакции. Поскольку их концентрация возрастает существенно выше равновесной величины 10^{-7} М, за пределами области пространственного заряда часть ионов рекомбинирует с ионами воды находящимися в монополярных слоях.

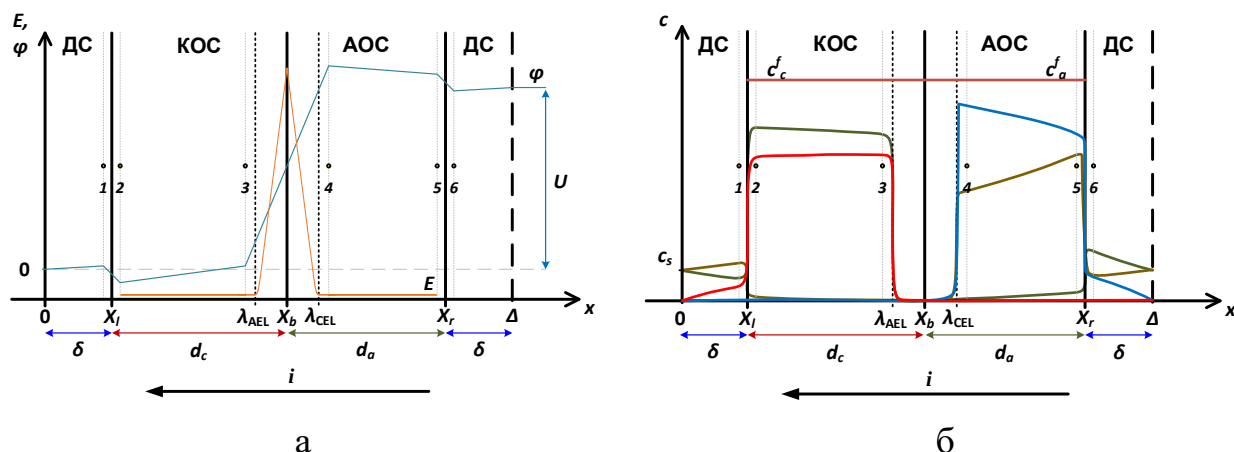


Рисунок 4 – Схематическое изображение распределения потенциала (φ) и напряженности электрического поля (E) (а) и концентрационных профилей ионов (б) в четырёхслойной электромембранной системе. ДС – диффузионный слой, КОС – катионообменный слой, АОС – анионообменный слой

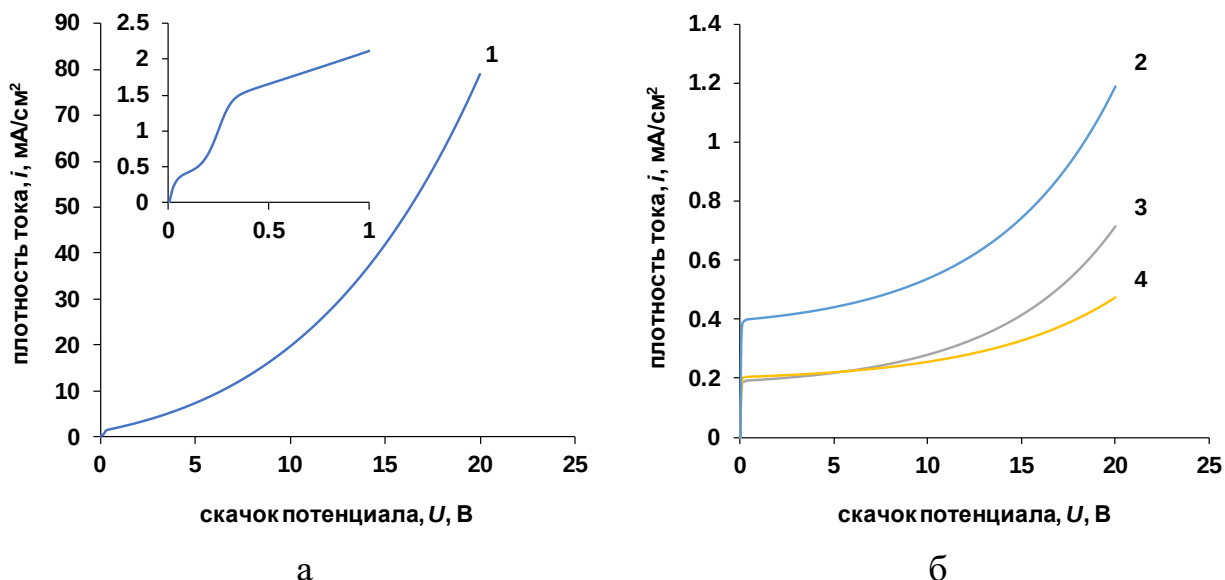


Рисунок 5 – Рассчитанная общая вольтамперная характеристика (а) и парциальные токи по ионам соли (б). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 4. $k_2 = 10$ М/с, $\beta = 2,2$ м/ГВ. 1 – общая вольтамперная характеристика, 2 – суммарный ток по ионам соли, 3 – ток по катионам соли, 4 – ток по анионам соли

Протекание реакции диссоциации воды на биполярной границе с участием ионогенных групп мембраны нарушает условие локального химического равновесия и значение произведения концентраций ионов H^+ и OH^- может быть почти на три порядка выше равновесного значения (в условиях конкретного численного эксперимента (рис. 6а)). Скорости реакции диссоциации воды линейно зависит от координаты вблизи межфазной границы (рис. 6а). Максимальное значение скорости реакции локализовано в точке с максимальной напряженностью электрического поля, однако, даже на некотором расстоянии от биполярной границы реакция протекает с ненулевой скоростью. Миграционный поток ионов, образовавшихся на биполярной границе, направлен вглубь соответствующего слоя (ионы водорода в катионообменный, гидроксил ионы в анионообменный слой). Поскольку ионы-продукты КДВ образуются парами в каждой точке реакционной зоны, то миграция ионов одного сорта в ионных каналах происходит через встречный поток ионов, с которым они обладают высоким химическим сродством. Поскольку концентрация ионов водорода и гидроксила становится намного выше равновесного значения, большая часть этих ионов рекомбинирует в молекулы воды. Остаются только те ионы, которые возникают в результате КДВ на внешних границах области пространственного заряда и быстро удаляются за пределы зоны реакции. Об этом косвенно свидетельствует тот факт, что ширина области, в которой локальное квазиравновесие реакции диссоциации воды нарушено, значительно больше, чем область реакции (рис. 6б).

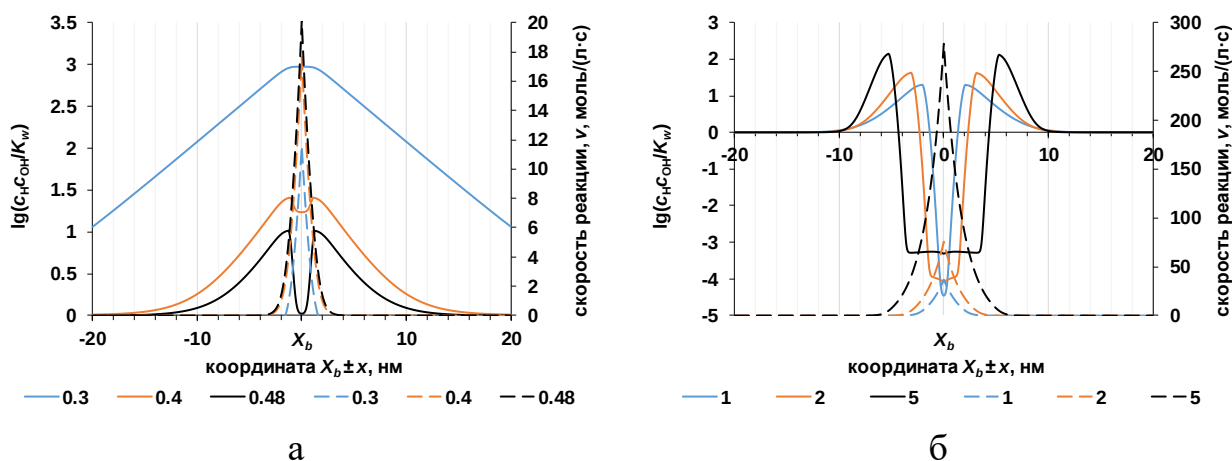


Рисунок 6 – Сопоставление концентрации ионов водорода и гидроксила (сплошные линии) и скорости реакции диссоциации воды (штриховые линии) вблизи точки $x = X_b$ при малых (а) и больших (б) скачках потенциала (числа в легенде). Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 4. $k_2 = 10$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ

Скорость реакции диссоциации воды на границе зоны реакции ниже, чем непосредственно на биполярной границе бислойной мембраны. На основании

изложенного можно утверждать, что второй перегиб на расчетной вольтамперной характеристике (рис. 5) возникает из-за уменьшения потока ионов H^+/OH^- с увеличением скачка потенциала на мембране, что обусловлено частичной рекомбинацией носителей заряда внутри зоны реакции. Этот перегиб на вольтамперной кривой является «кажущимся» предельным током для продуктов диссоциации воды.

Поскольку «кажущийся» предельный ток по продуктам диссоциации воды зависит от скорости диссоциации воды, то его величина должна зависеть от кинетических параметров данной реакции, а именно от параметров k_2 и β . На рассчитанных вольтамперных характеристиках при различных значениях параметра k_2 наблюдается рост величины «кажущегося» предельного тока с ростом параметра. Несмотря на изменение параметра k_2 рост тока на общей вольтамперной кривой после «кажущегося» предельного тока имеет линейный характер. Параметр β влияет не только на крутизну сверхпредельного участка, но и на наклон участка вольтамперной характеристики, расположенного между предельным током по ионам соли и «кажущимся» предельным током по продуктам диссоциации воды. Объяснить изменения, происходящие с вольтамперной характеристикой можно, принимая параметр β , как некоторую характеристическую длину. Чем больше параметр β , тем выше вероятность того, что противоион (ион водорода или гидроксила), образующийся в результате реакции диссоциации воды, находится вблизи ионогенной группы. Противоионы, находящиеся в «конденсированном» состоянии вблизи ионогенной группы, под действием электрического поля быстро удаляются из зоны реакции и не участвуют в реакциях рекомбинации. В то же время ионы вне потенциального туннеля с большей вероятностью рекомбинируют обратно в молекулу воды. Если значение β достаточно велико (сравнимо с шириной ионного канала), то возможна ситуация, когда все ионы на границе раздела катионит/анионит находятся внутри потенциального туннеля. В этом случае реакции рекомбинации ионов протекают достаточно редко, что выражается в росте потока продуктов реакции диссоциации воды.

Асимметричная электромембранная система

Получены решения для асимметричных систем. Изучено влияние обменной ёмкости и толщины одного из слоёв на процессы переноса ионов и КДВ в электромембранной системе. Остальные параметры системы при этом сохраняются такими же, как и в случае симметричной системы.

С уменьшением обменной ёмкости одного из слоёв падает скорость реакции диссоциации воды и возрастает парциальный ток по коионам для слоя с меньшей обменной ёмкостью. Уменьшение толщины одного из слоёв приводит

к возрастанию предельного тока, но никак не сказывается на скорости реакции диссоциации воды и не вызывает существенных изменений в распределении плотности заряда и напряженности электрического поля на межфазной границе.

Изучено влияние асимметрии электролитов, находящихся в контакте с мембраной. Главным отличием системы «кислота-щёлочь» от солевой системы является то, что, начальный участок рассчитанной вольтамперной кривой находится в области отрицательных токов (рис. 7). Такое поведение изучаемой системы наблюдается, когда скачок потенциала недостаточно велик чтобы компенсировать диффузионные потоки ионов водорода и гидроксила, направленные к межфазной границе катионообменник/анионообменник, где при этом с высокой скоростью протекает реакция рекомбинации воды. Протекание реакции диссоциации воды на биполярной границе частично компенсирует процесс рекомбинации ионов, что приводит к резкому росту тока в системе. При выходе вольтамперной кривой в область положительных токов наблюдается перегиб, который свидетельствует о замедлении процессов переноса ионов в системе. Причиной этого замедления, как и в случае симметричной системы, может быть расширение зоны реакции и увеличение скорости протекания реакции рекомбинации воды вблизи межфазной границы.

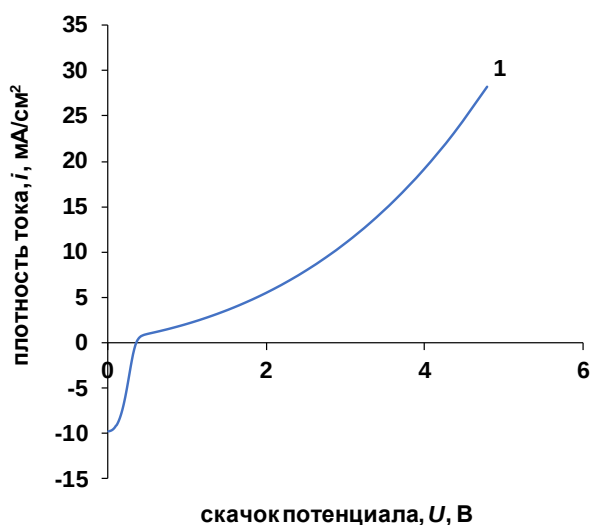


Рисунок 7 – Рассчитанная общая вольтамперная характеристика симметричной бислойной мембраны в системе «кислота-щёлочь». Для расчёта использованы значения параметров, приведенные в Таблице 4. $k_2 = 20$ М/с, $\beta = 4$ м/ГВ, концентрация ионов соли $1 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация кислоты и щёлочи 0,1 М

Аналитическое решение

Суммарный скачок потенциала в исследуемой системе (U) представляет собой сумму скачков потенциала на мембране и в прилегающих диффузионных слоях ($U_{\delta}^{acid}, U_{\delta}^{base}$). Скачок потенциала на бислойной мембране представляет собой сумму трёх компонентов: омического скачка потенциала в катионообменном и анионообменном слоях (U_{Ohm}^c, U_{Ohm}^a), доннановского потенциала на биполярной границе и перенапряжения реакции диссоциации воды (η_b).

$$U = U_{\text{Ohm}}^c + U_{\text{Ohm}}^a + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_f^2}{K_w} \right) + \eta_b + U_{\delta}^{\text{acid}} + U_{\delta}^{\text{base}} \quad (10)$$

Перенапряжение реакции диссоциации воды может быть найдено из работы Умнова и соавт.⁴ (в приведенных уравнениях принято равенство обменных ёмкостей катионообменного и анионообменного слоёв (c_f)):

$$\eta_b = \Phi \frac{E_m^2}{c_f} - \Delta\varphi^0, \quad E_m = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{(i_w + i_r)\beta}{k_{\Sigma}\varepsilon\varepsilon_0} \right), \quad i_r = \frac{k_{\Sigma}\varepsilon\varepsilon_0}{\beta} e^{\beta E_m(0)} \quad (11)$$

где $\Phi = \varepsilon\varepsilon^0/F$ – малый параметр, $7,8 \cdot 10^{-15}$ ($\Phi \cdot \text{моль}/(\text{Кл} \cdot \text{м})$); E_m , $E_m(0)$ – напряженность электрического поля на биполярной границе при поляризации электрическим током и в её отсутствии, ($\text{В}/\text{м}$); i_w, i_r – парциальный ток по H^+/OH^- ионам и ток рекомбинации, ($\text{А}/\text{м}^2$).

Сопротивление раствора в диффузионных слоях и омические компоненты сопротивления мембраны можно найти, воспользовавшись работой Kovalchuk и соавт.⁵

В сверхпредельном токовом режиме, когда основными переносчиками заряда являются продукты реакции диссоциации воды потоки катионов и анионов можно связать с током по H^+/OH^- ионам. Тогда парциальный ток по продуктам диссоциации воды (i_w) можно выразить как функцию общего тока, протекающего через электромембранную систему:

$$i_w^3 + \frac{2}{K^D} i_w^2 + \frac{(Dc_0 + 1)}{D(K^D)^2} i_w - \frac{i}{D(K^D)^2} = 0, \quad (12)$$

$$K^D = \frac{\Omega\delta}{F(D_{\text{H}} + D_{\text{OH}})}, \quad D = \frac{D_{\text{C}}D_{\text{H}} + D_{\text{A}}D_{\text{OH}}}{c_f^2 D_{\text{H}}D_{\text{OH}}}$$

где Ω – отношение коэффициента диффузии ионов в растворе и мембране, D_i – коэффициент диффузии иона, ($\text{м}^2/\text{с}$).

Если известны параметры k_{Σ} и β отвечающие за перенапряжение реакции диссоциации воды (уравнение (11)), то полученные аналитические уравнения позволяют рассчитывать вольтамперные характеристики как биполярных, так и бислойных (асимметричных биполярных) мембран. Для определения указанных параметров в рамках подхода, предложенного Умновым и соавт. необходимо три набора независимых экспериментальных данных – перенапряжение биполярной области рассчитывается на основании измерения спектров электрохимического

⁴Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // Электрохимия. 1999. Vol. 35, № 8. P. 982–990.

⁵Kovalchuk V.I. et al. Ionic transport across bipolar membrane and adjacent Nernst layers // J. Memb. Sci. 2006. Vol. 284, № 1–2. P. 255–266.

импеданса; парциальный ток по продуктам диссоциации воды определяется из результатов измерения чисел переноса ионов и общей вольтамперной характеристики мембраны. Результаты подбора параметров для различных биполярных мембран представлены в таблице 5.

Предложенная модель качественно воспроизводит результаты модели парциальной вольтамперной характеристики, предложенной Умновым и соавт. Несмотря на расхождения с имеющимися данными использование предложенного аналитического решения позволяет установить и провести качественное сравнение биполярных мембран между собой на основании только данных вольтамперометрии.

Таблица 5 – Значения параметров β и k_{Σ} для биполярных мембран найденные с помощью модели общей вольтамперной характеристики

Мембрана	Модель парциальной ВАХ		Модель общей ВАХ	
	$k_{\Sigma}, \text{с}^{-1}$	$\beta \cdot 10^9, \text{м/В}$	$k_{\Sigma}, \text{с}^{-1}$	$\beta \cdot 10^9, \text{м/В}$
МБ-1 ¹	8,95	3,65	12,0	3,87
МБ-2 ¹	0,40	7,17	5,8	4,10
МБ-3 ¹	248	6,41	127	2,88
МБ-2 ²	0,40	7,17	222	1,58
МБ-3 ²	248	6,41	642	4,05
ВМ-а-10	3,3	5,42	11,4	4,80
ВМ-а-30	2,7	5,59	1,7	6,20
ВМ-а-50	4,5	5,33	1,1	8,47
ВМ-а-70	6,1	5,18	3,2	6,18
ВМ-ас-2К	18,2	6,27	78,7	3,12

В пятой главе показаны результаты исследования зависимостей коэффициента избирательной проницаемости ($P_{1,2}$) для бислойных мембран применительно к переносу противоионов и коионов (относительно модифицирующего слоя). Получены приближенные аналитические выражения, позволяющие рассчитать $P_{1,2}$ в квазиравновесных условиях и при токе равном предельному электродиффузионному току для процесса переноса противоионов через бислойную мембрану.

Для теоретического описания процесса избирательного переноса ионов в системе с бислойной мембраной была поставлена краевая задача схожая с задачей описанной в четвертой главе. Различия состояли в том, что в системе присутствовало три типа ионов – два конкурирующих между собой (Na^+ и Ca^{2+} или NO_3^- и SO_4^{2-}) с общим третьим ионом (Cl^- или Na^+). Также не учитывалась диссоциация воды на межфазной границе. При изучении селективности в паре $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ заряд модифицирующего слоя и мембраны-подложки совпадал по знаку, но отличался по абсолютной величине (разделение *противоионов*). В паре $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ у модифицирующего слоя и мембраны-подложки заряды отличались как по знаку, так и по абсолютной величине (разделение *коионов*).

Экспериментально разделение противоионов изучалось с применением мембран, полученных нанесением слоя ПФСК на МК-40, толщина слоя ПФСК составляла 5 (ВМ-с40-5) и 17 (ВМ-с40-17) мкм.

При плотностях тока меньших предельной плотности тока, для бислойной мембраны квазиравновесный коэффициент избирательной проницаемости $P_{1,2}^0$ ($1 - \text{Ca}^{2+}$, $2 - \text{Na}^+$) линейно зависит от безразмерной толщины модифицирующего слоя (H) (рис. 8) и находятся в интервале между значениями коэффициентов избирательной проницаемости для отдельных слоев ($\bar{P}_{1,2}^0$ для мембраны-подложки, $\tilde{P}_{1,2}^0$ для модифицирующего слоя):

$$P_{1,2}^0 = \bar{P}_{1,2}^0 - H(\bar{P}_{1,2}^0 - \tilde{P}_{1,2}^0) = \frac{z_1 \bar{\kappa}_1}{z_2 \bar{\kappa}_2} - H \left(\frac{z_1 \bar{\kappa}_1}{z_2 \bar{\kappa}_2} - \frac{z_1 \tilde{\kappa}_1}{z_2 \tilde{\kappa}_2} \right) \quad (13)$$

где z_i – заряд иона, $\bar{\kappa}_i, \tilde{\kappa}_i$ – электропроводность мембраны подложки и модифицирующего слоя в моноионных формах.

С увеличением плотности тока происходит перераспределение ионного состава мембраны-подложки и модифицирующего слоя (рис. 9).

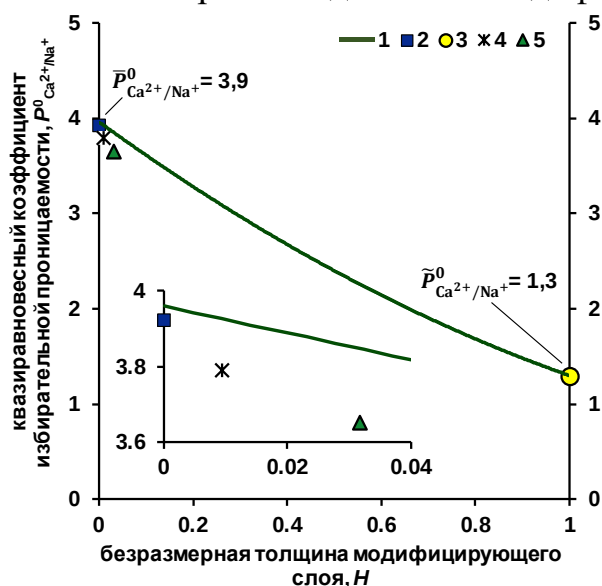


Рисунок 8 – Зависимость квазиравновесного коэффициента избирательной проницаемости от безразмерной толщины модифицирующего слоя. Линия 1 – численное решение; точки – экспериментальные данные для мембран: 2 – МК-40, 3 – плёнка ПФСК, 4 – ВМ-с40-5, 5 – ВМ-с40-17

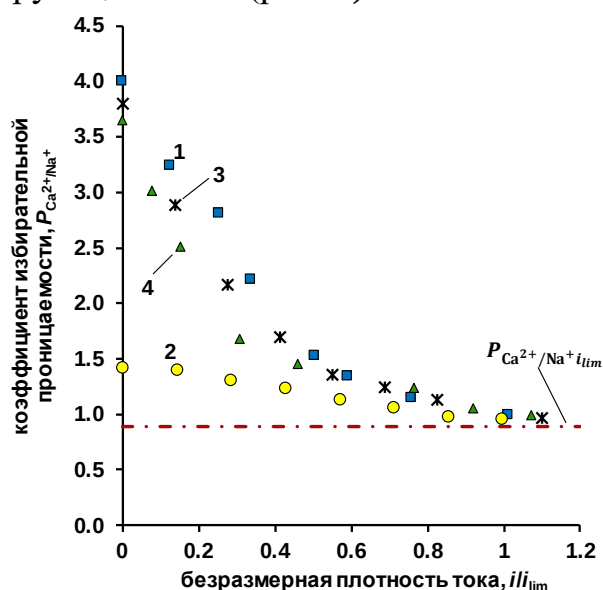


Рисунок 9 – Зависимость коэффициента избирательной проницаемости мембран от безразмерного тока для мембран: 1 – МК-40, 2 – плёнка ПФСК, 3 – ВМ-с40-5, 4 – ВМ-с40-17

При приближении к предельному состоянию селективность по отношению к однозарядным противоионам для изотропной мембраны МК-40 и плёнки ПФСК, а также для бислойных мембран ВМ-с40-5 и ВМ-с40-17 перестаёт зависеть от природы и строения мембраны и $P_{1,2}$ определяется только кинетическими характеристиками ионов в растворе:

$$P_{1,2}^{\text{lim}} = \frac{i_1^{\text{lim}} c_2^0}{i_2^{\text{lim}} c_1^0} = \frac{(z_1 - z_3) D_1}{(z_2 - z_3) D_2} \quad (14)$$

Разделение коионов на бислойных мембранах

Зависимость коэффициента избирательной проницаемости в паре сульфат/нитрат для бислойных мембран проходит через минимум, после которого коэффициент увеличивается и стремится к некоторому постоянному значению, которое также близко к предельному значению коэффициента для внешнедиффузионных ограничений. Этот результат совпадает с результатами полученными другими авторами, и качественно совпадает с численным расчётом. Для бислойных мембран с толщиной модифицирующего слоя менее 10 нм расчёты показывают селективность к двухзарядным ионам выше 1 при малых токах, в области токов $i/i_{\text{lim}}^{\text{m}} > 0,3$ появляется избирательная селективность к однозарядным ионам. По достижении внешнедиффузионного предельного тока ($i_{\text{lim}}^{\text{d}}$) величина коэффициента избирательной проницаемости достигает значения $P_{1,2}^{\text{lim}}$, рассчитанной по уравнению (15). Для остальных численных экспериментов (толщина модифицирующего слоя 40 нм, 4 и 40 мкм) бислойная мембрана всегда является более селективной к однозарядным ионам.

Изучение селективности по отношению к другим ионам в процессе электродиализной переработки модельного раствора молочной сыворотки показало, что для мембраны ВМ-а-10 средний коэффициент избирательной проницаемости в паре нитрат/хлорид составляет 1,8, нитрат/дигидрофосфат – 3,0 и только в паре нитрат/сульфат коэффициент избирательной проницаемости в среднем ниже единицы – 0,9. Для мембраны-подложки среднее значение коэффициентов избирательной проницаемости составляет 0,8, 2,2 и 0,8 в тех же мембранных парах.

Исследования процесса разделения гидроксил ионов и ионов органических кислот, с использованием бислойной мембраны ВМ-а-SPEEK показало, что для систем гидроксил ион/анионы нафтенных кислот, гидроксил/ацетат, гидроксил/сукцинат, гидроксил/цитрат и гидроксил/анион ЭДТА удаётся повысить коэффициенты избирательной проницаемости (повысить перенос ОН-ионов) в несколько раз, по сравнению с мембраной подложкой. Для последней

коэффициенты избирательной проницаемости лежат в пределах 1,5-3,0 для всех исследованных систем.

В шестой главе рассматриваются процессы в «смешанном» режиме, когда перенос ионов соли и КДВ протекают одновременно. В качестве примеров для изучения выбраны процессы разделения органических и неорганических ионов и процесс корректировки pH раствора с одновременным обессоливанием.

Реакционное разделение смеси сильного и слабого электролита

На рисунке 10 схематично показана разница между проведением процесса электродиализа смеси хлорида и ацетата натрия с использованием обычных ионообменных мембран, биполярного электродиализа и электродиализа с бислойной мембраной.

Для реализации процесса показанного на рисунке 10в необходимо чтобы в электромембранной системе одновременно протекали две реакции: КДВ на биполярной границе бислойной мембраны или на границе мембрана/раствор (для монополярной мембраны) и реакция с участием продуктов КДВ с ионами находящимися в диффузионном слое.

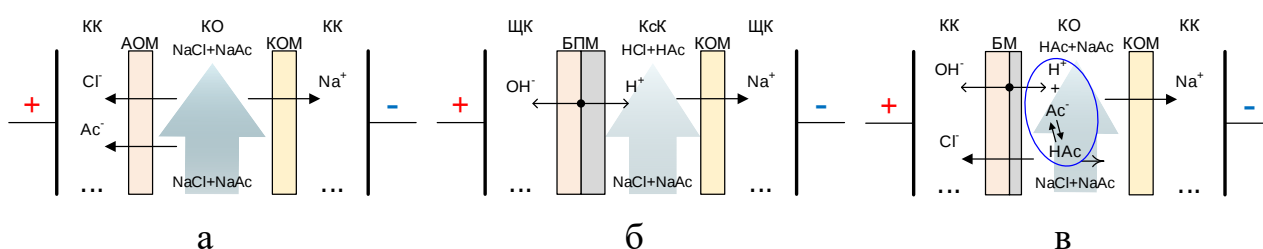


Рисунок 10 – Потоки ионов для различных мембранных пакетов: а – обычный электродиализ, б – биполярный электродиализ с двухкамерной ячейкой, в – электродиализ с бислойной мембраной

При использовании мембраной пары Ralex CM/Ralex АМН (изотропные коммерческие мембраны) для обессоливания смешанного раствора, содержащего хлорид и ацетат натрия, не наблюдается отличий от обычного электродиализного процесса обессоливания. Найденные значения коэффициентов избирательной проницаемости для пары хлорид/ацетат для анионообменной мембраны Ralex АМН слабо зависят от плотности тока и в среднем составляют $3,3 \pm 0,2$. Равновесное и предельное значения коэффициента избирательной проницаемости для пары хлорид/ацетат составляет 4,9 и 1,9 соответственно.

Разделение смеси солей сильного и слабого электролита с использованием мембранной пары Ralex CM/ВМ-ас-2К протекает по разному в зависимости от плотности тока (рис. 11). При низкой плотности тока ($1,1 \text{ mA/cm}^2$) для бислойной мембраны ВМ-ас-2К характерна селективность к ацетат иону ($P_{\text{Cl}^-/\text{Ac}^-} = 0,7 \pm 0,5$).

При повышении плотности тока до $10,0 \text{ мА/см}^2$, когда бислойная мембрана находится в сверхпредельном состоянии и КДВ протекает с заметной скоростью происходит рост величины коэффициента избирательной проницаемости до $61,4 \pm 21,3$.

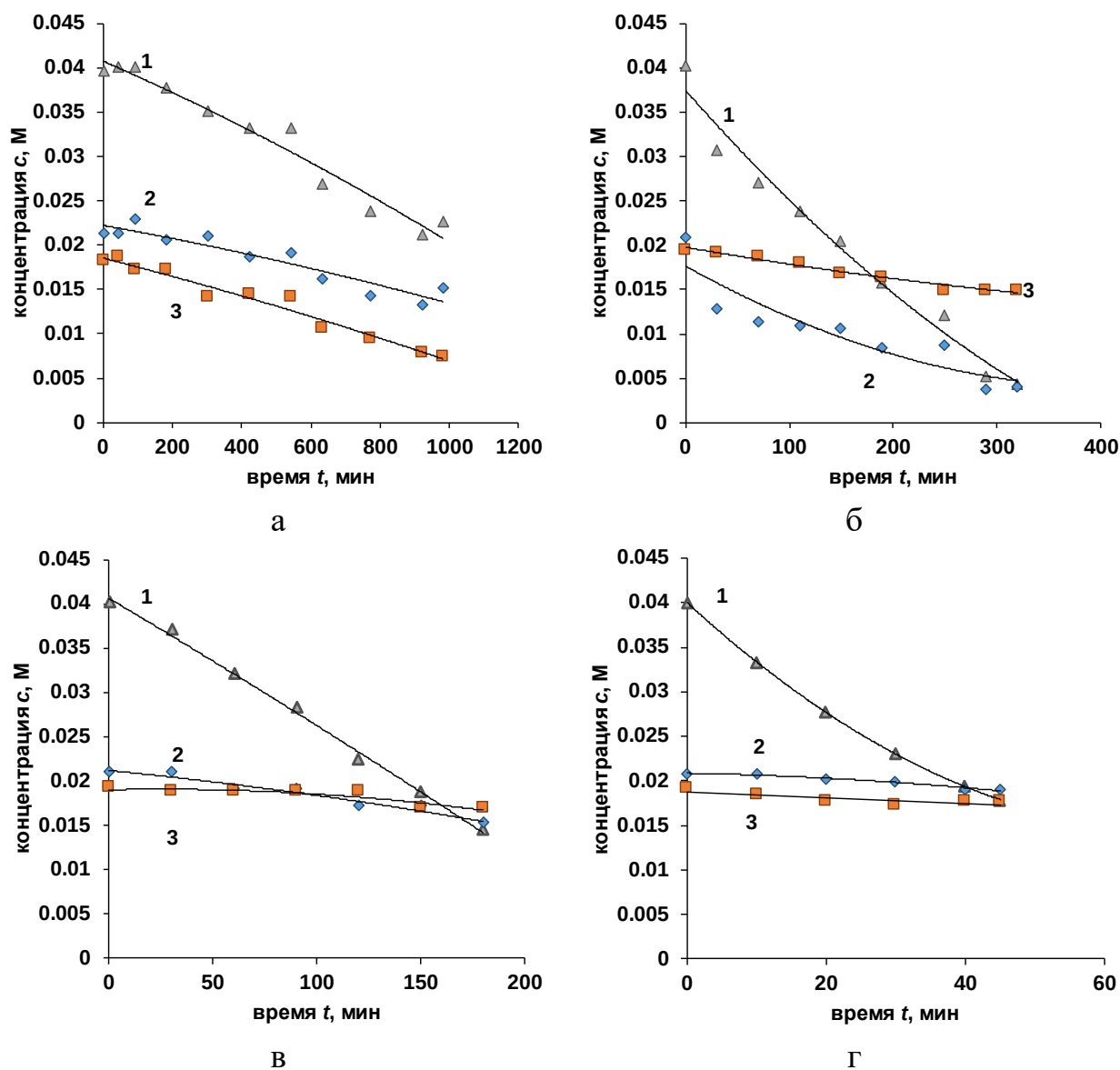


Рисунок 11 – Зависимость концентрации ионов натрия и хлора, а также общего содержания ацетата от времени при различных плотностях тока (мА/см^2): а – 1,1; б – 5,0; в – 10,0; г – 33,3; 1 – Na^+ , 2 – Cl^- , 3 – общий ацетат

Эффективное удаление сильного электролита (хлорид-иона) из смеси с анионом слабой кислоты возможно в том случае, когда реакция диссоциации воды на бислойной мембране протекает с заметной скоростью, но при этом скорость накопления молекулярной кислоты в объёме обрабатываемого раствора ещё достаточно низкая. При плотности тока $33,3 \text{ мА/см}^2$ коэффициента избирательной проницаемости снижается до $P_{\text{Cl}^-/\text{Ac}^\Sigma} = 0,8 \pm 1,1$. Оценка чисел переноса ионов через бислойную мембрану показывает, что эффективное

разделение возможно в интервале соотношений чисел переноса ионов соли (хлорид ионов) и ионов водорода 1,5-1,8.

Электродиализное обессоливание с одновременной корректировкой pH

Для описания процесса переноса ионов и изменения показателя pH во времени разработана кинетическая модель электромембранной системы. Исследуемая электромембранная система представляет собой два канала – канал обессоливания (подкисления) и канал концентрирования (подщелачивания), ограниченные бислойной и катионообменной мембранами (рис. 12).

Неизвестными в модели являются потоки ионов в каждом из каналов, и концентрация ионов к моменту времени τ . Ниже приведены уравнения относящиеся к каналу обессоливания (подкисления), аналогичные уравнения можно записать и для канала концентрирования (подщелачивания).

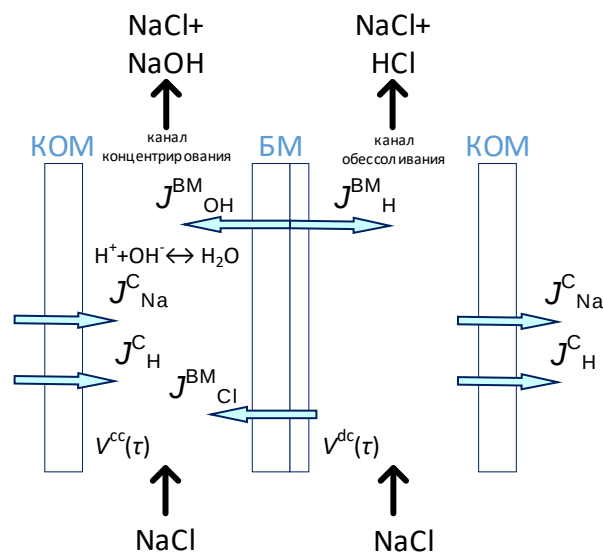


Рисунок 12 – Схема потоков ионов в изучаемой электромембранной системе

Потоки ионов в системе:

ионы водорода:

$$V^{dc}(\tau) \frac{dc_H^{dc}}{d\tau} = J_H^{BM} - J_H^C \quad (15)$$

ионы натрия и хлорид ионы:

$$V^{dc}(\tau) \frac{dc_{Na}^{dc}}{d\tau} = -J_{Na}^C, \quad V^{dc}(\tau) \frac{dc_{Cl}^{dc}}{d\tau} = -J_{Cl}^{BM} \quad (16)$$

Потоки ионов связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$J_H^{BM} = J_{OH}^{BM}, \quad J_H^C + J_{Na}^C = J_H^{BM}, \quad J_{OH}^{BM} + J_{Cl}^{BM} = \frac{i}{F} \quad (17)$$

Потоки ионов водорода и натрия через катионообменную мембрану связаны между собой соотношением:

$$\frac{J_{\text{Na}}^{\text{C}}}{J_{\text{H}}^{\text{C}}} = P_{\text{Na/H}}(i) \frac{c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau)}{c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau)}, \quad (18)$$

Учитываются условия материального баланса (уравнения (20)), электронейтральности (уравнение (21)) и химического равновесия (уравнение (22)):

$$\begin{aligned} V^{dc}(\tau)c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + V^{cc}(\tau)c_{\text{Na}}^{\text{cc}}(\tau) &= V^{dc}(0)c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(0) + V^{cc}(0)c_{\text{Na}}^{\text{cc}}(0), \\ V^{dc}(\tau)c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + V^{cc}(\tau)c_{\text{Cl}}^{\text{cc}}(\tau) &= V^{dc}(0)c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(0) + V^{cc}(0)c_{\text{Cl}}^{\text{cc}}(0). \end{aligned} \quad (19)$$

$$c_{\text{Na}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau) = c_{\text{Cl}}^{\text{dc}}(\tau) + c_{\text{OH}}^{\text{dc}}(\tau) \quad (20)$$

$$c_{\text{H}}^{\text{dc}}(\tau)c_{\text{OH}}^{\text{dc}}(\tau) = K_w \quad (21)$$

Рассматривается система, работающая в циркуляционном режиме. В трактах обессоливания и концентрирования циркулирует раствор известного состава, который может быть солью бинарного электролита. Ток, протекающий в системе, превышает предельный электродиффузионный ток на катионообменной мембране.

С учётом указанных допущений получены аналитические выражения для зависимости концентрации всех компонентов раствора от времени для некоторых частных случаев: идеально селективная биполярная мембрана в растворе сильного 1-1 электролита (случай I); бислойная мембрана в растворе сильного 1-1 электролита (случай II и III). При рассмотрении случаев I и II считается, что плотность тока превышает предельную плотность тока на катионообменной мембране, а в случае III – ниже.

Полученные аналитические выражения могут использоваться для расчёта электродиализаторов, предназначенных для корректировки pH растворов. В результате решения математической модели получается набор данных зависимости pH раствора в кислотной или щелочной камерах электродиализатора в зависимости от плотности тока и длины мембранного канала (рис. 13). Зная рабочие размеры одной камеры электродиализатора, объемный расход раствора и линейную скорость потока раствора через камеру электродиализатора, можно найти количество парных камер, необходимых для доведения pH до заданного значения.

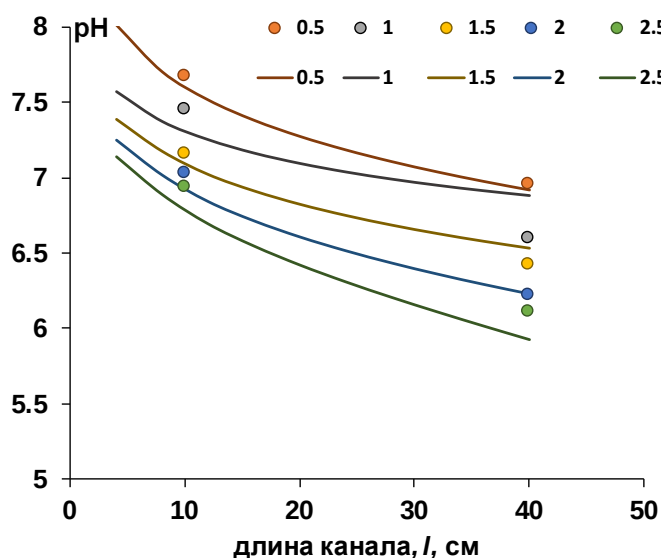


Рисунок 13 – Зависимость показателя pH раствора на выходе из кислотных камер электродиализатора с биполярными мембранами от длины канала при различных плотностях тока Точки – экспериментальные значения, кривые – расчет по модели(случай II). Цифры в легенде – плотность тока в МА/см²

В седьмой главе рассмотрено использование биполярного электродиализа в водно-органических растворах, а также предложена схема позволяющая обойти некоторые ограничения биполярного электродиализа с применением гетерогенных биполярных мембран.

Получение гидроксида лития из хлорида лития в присутствии неводных растворителей (диметилацетамида и изобутилового спирта)

Представлены результаты испытаний электромембранной установки для комплексной переработки технологического раствора, образующегося при производстве пара-арамидных волокон. Установка состоит из двух основных блоков и трех разных электродиализаторов: первый блок – электродиализатор с биполярными мембранами предназначенный для получения гидроксида лития (EDS-m); второй блок – обычный электродиализный модуль предназначенный для предварительной обработки технологического раствора и концентрирования хлорида лития (ED-m), а электродиализатор с ионообменной насадкой (EDN-16) служит для финишной очистки и полного удаления ионных примесей из раствора. Подобраны оптимальные параметры процесса, позволяющие перерабатывать 6,3 м³ технологического раствора в сутки (*Акт испытаний*).

В исходном технологическом растворе после смешения присутствуют: N,N'-диметилацетамид, изобутиловый спирт, хлорид лития, соляная кислота, ионы железа, вода. Процесс получения гидроксида лития был испытан с использованием как водного концентрата хлорида лития, полученного с помощью ED-m (циклы 31-77), так и нейтрализованного технологического раствора, содержащего до 40 % органических растворителей (циклы 1-30). Состав растворов на входе и выходе из основных трактов установки приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Средний химический состав растворов

Компонент	H ₂ O, %	ДМАА, %	ИБС, %	LiCl, %	HCl, %	LiOH, %	pH
Технологический раствор (циклы 1-30) (вход в установку)	59,7	25,5	14,8	0,8	-	0,03	11,3
Технологический раствор (циклы 31-77) (вход в установку)	98,1	1,3	0,6	2,1	-	0,08	11,8
ED-m выход КО	59,1	27,0	13,9	0,1	-	0,03	9,7
EDS-m выход щёлочи	99,3	0,6	0,2	0,2	-	0,7	12,7
EDS-m выход кислоты	99,4	0,5	0,1	-	0,9	-	0,8
EDN-16 выход КО	57,5	27,3	15,2	-	-	-	7,6

Выделение нафтенowych кислот из мылонафта натрия

Исследован процесс переработки нафтената натрия с получением нафтенowych кислот и щёлочей с помощью биполярного электролиза. Разработана безреагентная электромембранная технология конверсии нафтената натрия.

При контакте с анионообменными мембранами анионы нафтенowych кислот приводят к существенному росту электрического сопротивления мембранного пакета электролизатора. Предложена схема мембранного пакета, включающая биполярную и две катионообменные мембраны. Для улучшения характеристик процесса предложено добавление сильного электролита в раствор мылонафта натрия. Введение сульфата натрия в раствор мылонафта позволяет поднять выходы по току по нафтенowym кислотам с 0,23 до 0,4 и снизить удельные энергозатраты с 0,9 до 0,4 кВт-ч/л.

Пилотный электролизатор был испытан в нескольких режимах работы: конверсия без добавления сильного электролита (опыт I); с добавлением сульфата натрия в раствор мылонафта (опыт II); конверсия при постоянном поддержании pH мылонафта (опыт III). Результаты испытаний пилотного модуля приведены на рисунке 14 (*Акт опытно-промышленных испытаний*).

Резкий рост сопротивления системы при показателе pH около 8 для опыта I обусловлен формированием мицеллярной системы мылонафт-масло-вода. Добавление сильного электролита позволяет существенно снизить влияние этого эффекта на характеристики процесса (опыт II).

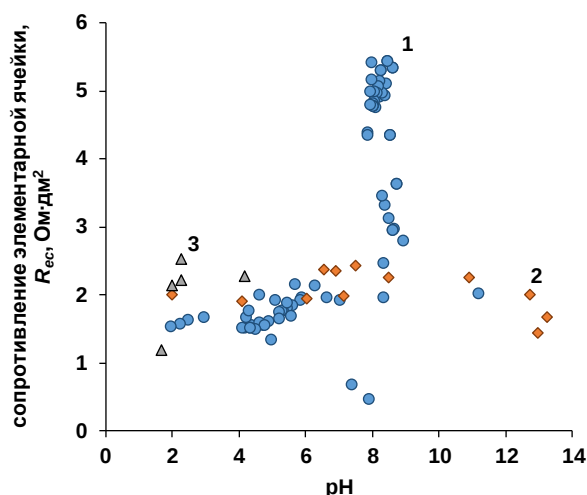


Рисунок 14 – Зависимость сопротивления элементарной ячейки электродиализатора от показателя pH в солевой камере. 1 – опыт I, 2 – опыт II, 3 – опыт III

Двухстадийная схема электродиализной переработки соледержащих стоков

В прикладных процессах (в том числе описанных выше) выходы по току для биполярного электродиализа зачастую падают до 0,3-0,5. Снижение выхода по току в процессе биполярного электродиализа напрямую связано с неселективным переносом ионов соли в растворы кислоты или щёлочи.

Возможным решением этой проблемы является двухстадийная технология рекуперации концентрированных кислот и щёлочей из растворов солей. На первой стадии процесса проводится рекуперация солей с получением разбавленных растворов, которые содержат малое количество солевых примесей. На второй стадии полученные разбавленные растворы (кислота или щёлочь, или оба) подвергаются концентрированию в электродиализаторе-концентраторе с непроточными камерами концентрирования. Поскольку в разбавленных растворах рекуперированных кислот и щёлочей содержание примесей незначительное, то и при получении концентрированных кислот и щёлочей в электродиализаторе-концентраторе увеличения их степени загрязнения не происходит.

Для оценки эффективности предлагаемой двухступенчатой схемы рекуперации кислоты с использованием электродиализатора с биполярными мембранами и электродиализатора-концентратора были изучены характеристики процесса на пилотной электромембранной установке. Для сравнения также были изучены характеристики процесса, с использованием только электродиализатора с биполярными мембранами.

Результаты исследования двухстадийной схемы получения серной и азотной кислот приведены в таблице 7 (*Акт испытаний*).

Использование мембран с эффективным катализатором реакции диссоциации воды (МБ-2м) позволяет получать достаточно концентрированные растворы кислоты с высоким выходом по току. В случае мембраны МБ-З

концентрация кислоты, при которой выход по току остаётся выше 0,5 составляет 0,3-0,4 М, что зачастую недостаточно для дальнейшего использования. Кроме того, полученная кислота значительно загрязнена ионами соли. Оптимальными условиями работы для биполярной мембраны МБ-3 является концентрация растворов кислоты не более 0,1 М.

Таблица 7 – Параметры процесса получения серной и азотной кислот по одностадийной и двухстадийной схемам

Кислота	Стадия процесса	Концентрация кислоты, М	Концентрация катионов соли в кислоте ($\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$), М	Выход по току, η	Удельные энергозатраты, Е, кВт·ч/моль	Поток кислоты, J, моль/(дм ² ·ч)
H_2SO_4	ЭДС с МБ-3	0,41	0,024	0,66	0,73	0,020
	ЭДС с МБ-2м	0,71	0,050	0,75	0,68	0,024
	Стадия I (ЭДС с МБ-3)	0,10	0,002	0,89	0,40	0,024
	Стадия II (ЭДК)	1,16	0,005	0,26	0,43	0,012
HNO_3	ЭДС с МБ-3	0,38	0,087	0,49	1,26	0,037
	Стадия I (ЭДС с МБ-3)	0,10	0,005	0,91	0,40	0,039
	Стадия II (ЭДК)	1,69	0,005	0,22	0,86	0,017

Проведение электродиализного процесса с использованием мембраны МБ-3 для получения разбавленного раствора кислоты позволяет, сохранить высокую чистоту продукта, увеличить выходу по току и существенно снизить энергозатраты. Использование концентратора, в качестве второй ступени позволяет увеличить концентрацию кислоты до 1,16 М, при этом содержание ионов натрия возрастает незначительно с 0,003 до 0,005 М. При этом суммарные энергозатраты двухступенчатой технологии будут всего на 14 % выше, чем при получении серной кислоты в одну стадию с использованием МБ-3 и на 22 % выше, чем при использовании МБ-2м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее диссертационное исследование содержит комплекс научных результатов, которые дают новые знания в области создания композитных бислойных ионообменных мембран с контролируемым составом и электрохимическими свойствами. Результаты исследования имеют стратегическое значение для развития процессов электродиализа в области разделения, синтеза и концентрирования веществ и могут способствовать обеспечению технологического суверенитета Российской Федерации в области электрохимических технологий. Полученные результаты могут быть использованы для разработки новых бислойных или биполярных мембран с

заданными свойствами для применения в процессах биполярного электродиализа, переработки литий содержащих растворов, в мембранно-электродных блоках электролизёров нулевого зазора с биполярной мембраной, что, в перспективе, позволяет замещать импортные материалы и снижать зависимость от иностранных поставок.

Основные выводы и результаты диссертационного исследования:

1. Разработаны и защищены патентами РФ четыре образца бислойных мембран и один способ их получения. Впервые предложен способ получения бислойных мембран, в которых на гетерогенную мембрану-подложку наносится гомогенный слой ионполимера. Разработанные бислойные мембраны могут применяться для разделения ионов (по заряду или химической природе), корректировки pH растворов или в качестве замены биполярных мембран при электродиализной переработке разбавленных растворов. Все образцы демонстрируют высокую стабильность в химическом, физическом и механическом отношении. Так для мембран серии ВМ-а скачок потенциала, измеренный в 0,01 М растворе при плотности тока 10 мА/см², практически не изменяется в течение 240 часов непрерывной эксплуатации. Высокая стабильность позволяет использовать разработанные мембраны в различных электромембранных процессах.

2. Предельный ток в электромембранной системе с композитными бислойными мембранами существенно ниже, чем для систем с немодифицированной мембраной-подложкой. Показано, что при толщине модифицирующего слоя более одного микрометра наступление предельного состояния на бислойной мембране определяется снижением концентрации коионов на межфазной границе модифицирующий слой/мембрана-подложка, а не внешней концентрационной поляризацией в диффузионном слое раствора. Предложено аналитическое выражение для величины предельного тока в системе с бислойной мембраной и показано качественное и количественное совпадение рассчитанной и определенной экспериментально величин предельного тока. Учёт особенностей формирования предельного состояния в системах с бислойными мембранами особенно актуален в процессах выделения лития из литий содержащих рассолов.

3. Поставлена одномерная краевая задача на основе системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона для описания переноса ионов в системе с учётом протекания реакции диссоциации и рекомбинации молекул воды на межфазной границе катионообменник/анионообменник бислойной мембраны. Методом конечных разностей получено численное решение поставленной задачи для различных случаев. На основании анализа концентрационных профилей, профилей скоростей реакций (диссоциации и рекомбинации) показано, что ионы

водорода и гидроксила, появляющиеся в результате реакции диссоциации воды ближе к межфазной границе, с большой вероятностью не могут покинуть зону реакции в связи с протеканием реакций рекомбинации. Наблюдаемый поток H^+/OH^- ионов генерируется «по краям» реакционной зоны. В этих условиях энтропийный фактор может быть рассмотрен как характеристическая длина, на которой появляющийся ион водорода или гидроксила формирует ионную пару с фиксированной группой и может покинуть реакционную зону, не вступая в реакции рекомбинации. Учёт влияния структуры ионполимеров на величину энтропийного фактора позволяет целенаправленно выбирать ионполимеры для создания бислойных и биполярных мембран.

4. Получено выражение, связывающее общий ток в электромембранной системе с композитной бислойной мембраной с парциальным током по продуктам диссоциации воды, которое позволяет определять кинетические параметры реакции диссоциации воды – эффективную константу скорости и энтропийный фактор – исключительно на основе вольтамперных характеристик. Проведена верификация этого подхода на коммерческих мембранах МБ-1, МБ-2, МБ-3 и разработанных бислойных мембранах. Использование только одного набора экспериментальных данных значительно упрощает характеризацию новых мембранных материалов и позволяет быстро оценивать их каталитическую активность.

5. На основе комплексного физико-химического анализа доказано, что функциональный режим композитных бислойных мембран не предопределен жестко на этапе синтеза, а прецизионно управляется внешними параметрами (плотностью тока, составом раствора), переводя мембрану из селективного режима разделения в «смешанный» или режим генерации кислот и щелочей. Например, мембраны серии ВМ-а позволяют увеличить перенос однозарядных ионов в паре сульфат/нитрат в приблизительно 5 раз (увеличение $P_{NO_3^-/SO_4^{2-}}$ с 0,6 до 3,3); повысить селективность к нитрат-ионам в паре нитрат/хлорид в 1,5 раза (увеличение $P_{NO_3^-/Cl^-}$ с 1,2 до 1,8); увеличить селективность к ионам гидроксила в присутствии анионов карбоновых кислот в 3-5 раз (увеличение $P_{OH^-/Suc^{2-}}$ с 9 до 28 и P_{OH^-/Nf^-} с 10 до 53). Эта же мембрана может быть использована для процессов корректировки рН с одновременным обессоливанием, обеспечивая выходы по току по соли 0,25 и снижение показателя рН в камере обессоливания до 2,3. Использование мембраны ВМ-ас-2К увеличивает выход по току до 0,45-0,50 при том же конечном значении рН.

6. Показана возможность реакционного разделения смеси сильного и слабого электролитов с использованием бислойных мембран в «смешанном»

токовом режиме, где одновременно протекает перенос ионов соли и протекает реакция диссоциации воды. На примере системы хлорид натрия – ацетат натрия показано, что ионы водорода, генерируемые мембраной ВМ-ас-2К, вступают в реакцию с ацетат-ионами в диффузионном слое, превращая их в нейтральную уксусную кислоту, которая не переносится через мембрану, в то время как хлорид-ионы свободно удаляются. Это приводит к росту коэффициента избирательной проницаемости по хлорид-иону с $0,7 \pm 0,5$ в допредельном режиме до 61 ± 21 в сверхпредельном, что на порядки превышает значения для обычных мембран.

7. Показана возможность применения биполярного электродиализа в водно-органических средах: смесях вода-диметилацетамид-изобутиловый спирт; вода-масло-нафтеновые кислоты. Установлено, что применение пилотных электродиализных установок по получению гидроксида лития из технологического раствора производства пара-арамидных волокон позволяет обеспечить в течение 770 часов получение среднего потока литиевой щелочи $1200 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ с удельными энергозатратами $6,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{кг LiOH}$. Введение сильного электролита (сульфата натрия) в раствор мылонафта позволяет снизить удельные энергозатраты и увеличить выход по току, а также проводить процесс до достижения 100 % конверсии мылонафта в нафтеновые кислоты.

8. Разработана и апробирована двухстадийная схема получения концентрированных и чистых минеральных кислот, сочетающая биполярный электродиализ с электродиализным концентрированием. Показано, что при использовании промышленных биполярных мембран МБ-3, которые теряют селективность при концентрации кислоты выше 0,2 М, эффективно сначала получать разбавленную кислоту (0,1 М) с высоким выходом по току (0,89) и низким содержанием примесей (0,002 М ионов натрия), а затем концентрировать её до 1,16 М в электродиализаторе-концентраторе. При этом загрязнение конечного продукта возрастает незначительно (до 0,005 М), а суммарные удельные энергозатраты составляют $0,83 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{моль}$, что лишь на 14% выше, чем при одностадийном процессе. Это позволяет компенсировать недостатки коммерческих мембран и расширяет их практическое применение для переработки солевых концентратов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – № 2. – С. 143–148.
2. Мельников С.С., Шаповалова О.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Влияние гидроксидов *d*-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. – № 2. – С. 149–156.
3. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н.В., Бессмертная О.Н., Мельников С.С., Лакунин В.Ю., Ведёхин В.В., Скларова Г.Б., Ткачёва Л.В. Безреагентная нейтрализация технологического раствора на основе диметилацетамида и изобутилового спирта, образующегося при производстве ароматических полиарамидных волокон электродиализом с биполярными мембранами // Известия высших учебных заведений. Северокавказский регион. Серия: технические науки. – 2013. – № 1. – С. 112–116.
4. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes // J. Appl. Electrochem. – 2013. – Vol. 43. – № 11. – P. 1117–1129.
5. Заболоцкий В.И., Мельников С.С., Демина О.А. Прогнозирование массообменных характеристик промышленных электродиализаторов-концентраторов методом компартиментации // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 38–44.
6. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis // Desalination. – 2014. – Vol. 342. – P. 183–203.
7. Мельников С.С., Заболоцкий В. И., Ачох А.Р. Исследование электродиализного процесса разделения смешанных хлорид/нитратных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 2. – С. 65–76.
8. Мельников С.С., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольтамперные характеристики асимметричных биполярных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 4. – С. 663–673.
9. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Мельников С.С. Вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия многослойных ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14. – № 5. – С. 856–863.
10. Заболоцкий В.И., Утин С.В., Мельников С.С., Беспалов А.В., Пташник А.А., Бондарев Д.А. Исследование коррекции pH разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами, модифицированными карбоксилированными производными сверхразветвленных полимеров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 3. – С. 337–341.
11. Kniaginicheva E., Pismenskaya N., Melnikov S., Belashova E., Sistat P., Cretin M., Nikonenko V. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy // J. Membr. Sci. – 2015. – Vol. 496. – P. 78–83.
12. Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotsky V., Loza S., Achoh A. Pilot scale complex electrodialysis technology for processing a solution of lithium chloride containing organic solvents // Separ. Purif. Technol. – 2017. – Vol. 189C. – P. 74–81.
13. Melnikov S.S., Sheldeshov N.V., Zabolotskii V.I. Theoretical and experimental study of current–voltage characteristics of asymmetric bipolar membranes // Desalination and water treatment. – 2018. – Vol. 123. – P. 1–13.
14. Melnikov S., Zabolotskii V., Sheldeshov N., Achoh A., Bondarev D. Catalysis of water splitting reaction in asymmetric bipolar membranes with different chemical composition of cation-exchange layer // Desalination and water treatment. – 2018. – Vol. 124. – P. 30–36.

15. Achoh A., Zabolotsky V., Melnikov S. Conversion of water-organic solution of sodium naphthenates into naphthenic acids and alkali by electrodialysis with bipolar membranes // *Separ. Purif. Technol.* – 2019. – Vol. 212. – P. 929-940.
16. Melnikov S., Shkirskaia S. Transport properties of bilayer and multilayer surface-modified ionexchange membranes // *J. Membr. Sci.* – 2019. – Vol. 590. – 117272.
17. Melnikov S.S., Mugtamtov O.A., Zabolotsky V.I. Study of electrodialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electrodialysis // *Separ. Purif. Technol.* – 2020. – Vol. 235. – 116198.
18. Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolytes // *J. Membr. Sci.* – 2020. – Vol. 608. – 118152.
19. Melnikov S., Bondarev D., Nosova E., Melnikova E., Zabolotskiy V. Water splitting and transport of ions in electromembrane system with bilayer ion-exchange membrane // *Membranes.* – 2020. – Vol. 10, № 11. – P. 346.
20. Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V., Melnikov S., Sheldeshov N., Zabolotskii V., Hamelers H. V. M., Tedesco M. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications // *J. Membr. Sci.* – 2021. – Vol. 617. – 118538.
21. Melnikov S.S., Nosova E.N., Melnikova E.D., Zabolotsky V.I. Reactive separation of inorganic and organic ions in electrodialysis with bilayer membranes // *Separ. Purif. Technol.* – 2021. – Vol. 268. – 118561.
22. Achoh A., Petriev I., Melnikov S. Removal of Excess Alkali from Sodium Naphthenate Solution by Electrodialysis Using Bilayer Membranes for Subsequent Conversion to Naphthenic Acids // *Membranes.* – 2021. – Vol. 11, № 12. – P. 980.
23. Карпенко Т.В., Ковалев Н.В., Кириллова К.Р., Ачох А.Р., Мельников С.С., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Конкурирующий перенос малоновой и уксусной кислот через коммерческую и модифицированную анионообменную мембрану RALEX AMH // *Мембраны и Мембранные технологии.* – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 135-144.
24. Nosova E., Achoh A., Zabolotsky V., Melnikov S. Electrodialysis Desalination with Simultaneous pH Adjustment Using Bilayer and Bipolar Membranes, Modeling and Experiment // *Membranes.* – 2022. – Vol. 12, № 11. – P. 1102.
25. Melnikov S. Ion transport and process of water dissociation in electromembrane system with bipolar membrane. Modelling of symmetrical case // *Membranes.* – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 47.
26. Bondarev D., Melnikov S., Zabolotskiy V. New homogeneous and bilayer anion-exchange membranes based on N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride and ethylmethacrylate copolymer // *J. Membr. Sci.* – 2023. – Vol. 675. – 121510.
27. Achoh A., Bondarev D., Melnikov S., Zabolotsky V. Specific Permselectivity and Electrochemical Properties of Homogeneous Bilayer Membranes with a Selective Layer Made of DADMAC and EMA Copolymer // *Electrochem.* – 2024. – Vol. 5, № 4. – P. 393–406.
28. Melnikov S., Nosova E., Frolova O., Zabolotsky V. Mechanisms limiting product concentration in bipolar membrane electrodialysis // *Desalinaton.* 2026. Vol. 636. 120367.

Результаты интеллектуальной деятельности:

1. Патент на полезную модель № 120373 «Асимметричная биполярная мембрана» МПК B01D 71/06 Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. №2012124136/05 от 08.06.2012. опубл. 20.09.2012 бюл. 26.
2. Патент № 2516160 «Способ получения бислойных мембран» Заявка на изобретение МПК B01D 71/06, H01M 8/10 Заболоцкий В.И., Мельников С.С., Шельдешов Н.В., № 2011150341/05 от 09.12.2011. опубл. 20.05.2014 бюл. 14.

3. Патент на полезную модель № 140771 «Нитратселективная ионообменная мембрана» МПК В01D 71/34, В01D 61/44 Заболоцкий В.И., Мельников С.С., Ачох А.Р. № 2013152547/05 от 26.11.2013. опубл. 20.05.2014 бюл. 14.
4. Патент № 2601459 «Способ регенерации хлористого лития, диметилацетамида и изобутилового спирта или хлористого лития и диметилацетамида из технологических растворов производства параарамидных волокон» МПК В01D 61/00 (2006.01) Лакунин В.Ю., Ведехин В.В., Складорова Г.Б., Ткачева Л.В., Любегина Е.В., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. Мельников С.С. № 2014135125/05 от 27.08.2014. опубл. 10.11.2016 бюл. № 31.
5. Патент № 2670966 «Способ получения нафтенных кислот» МПК С07С 51/487 (2006.01), С07С 51/42 (2006.01), В01D 61/50 (2006.01) Заболоцкий В.И., Ачох А.Р., Мельников С.С. № 2017143987 от 14.12.2017, опубл. 26.10.2018 бюл. № 30.
6. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2019663104 «Программа для расчёта транспортно-структурных параметров ионообменных мембран в рамках микрогетерогенной модели» Мельников С.С. № 2019661973 от 27.09.2019, опубл. 10.10.2019 Бюл. № 10.
7. Патент на полезную модель № 190582 «Композитная анионообменная мембрана» МПК В01D 71/06 (2006.01), В01D 71/82 (2006.01), В01D 71/60 (2006.01), В01D 61/44 (2006.01) Заболоцкий В.И., Бондарев Д.А., Мельников С.С., Беспалов А.В. № 2019102727 от 31.01.2019, опубл. 04.07.2019 бюл. № 19.
8. Патент на полезную модель № 194918 «Бислойная анионообменная мембрана» МПК В01D 71/06 (2006.01), В01D 71/82 (2006.01), В01D 71/60 (2006.01), В01D 61/44 (2006.01), С08J 5/22 (2006.01) Заболоцкий В.И., Бондарев Д.А., Беспалов А.В., Мельников С.С. № 2019130935 от 27.09.2019, опубл. 30.12.2019 бюл. № 1.
9. Патент на полезную модель № 202705 «Анионселективная ионообменная мембрана» МПК В01D 71/06 (2006.01) Ачох А.Р., Бут А.Ю., Мельников С.С. № 2020126003 от 30.07.2020, опубл. 03.03.2021 бюл. № 7.