

**КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**



**УТИН СТАНИСЛАВ ВИКТОРОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕЗРЕАГЕНТНОЙ КОРРЕКЦИИ pH  
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПРИРОДНЫХ  
ВОД ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ И  
АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ**

**02.00.05 – электрохимия**

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

**Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор, В.И. Заболоцкий**

**Краснодар 2015**

## СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений и сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	14
1.1 Методы получения биполярных и асимметричных биполярных мембран	15
1.2 Катализ реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах	24
1.2.1 Катализ реакции диссоциации молекул воды фиксированными группами, входящими в состав биполярных мембран .....	24
1.2.2 Катализ реакции диссоциации молекул воды неорганическими компонентами .....	27
1.2.3 Катализ реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах органическими компонентами .....	31
1.3 Влияние морфологии биполярного контакта и толщины монополярных слоев на процесс диссоциации воды.....	35
1.4 Транспорт карбонатных ионов в процессе электродиализа .....	40
1.4.1 Электропроводность ионообменных мембран в растворах гидрокарбоната и карбоната натрия.....	41
1.4.2 Особенности переноса карбонатных ионов через ионообменные мембраны.....	43
1.4.3 Математические модели, описывающие транспорт карбонатных ионов в процессе электродиализа .....	46
1.5 Методы корректировки рН растворов электролитов и природных вод...	52
1.5.1 Реагентная корректировка рН растворов.....	52
1.5.2 Корректировка рН растворов электродиализом с монополярными ионообменными мембранами.....	56
1.5.3 Насадочный электродиализ.....	58
1.5.4 Электродиализ с биполярными и асимметричными биполярными мембранами.....	61
Заключение по литературному обзору.....	66
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	69

2.1 Объекты исследования .....	69
2.2 Методика измерения чисел переноса ионов через анионообменные мембраны с использованием системы рН- и С-статитрования.....	72
2.3 Методика исследования процесса коррекции рН разбавленных растворов электролитов.....	76
2.4 Полимеры, используемые для модификации асимметричных биполярных мембран и методы их исследования .....	78
<b>3. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ КОРРЕКЦИЯ рН РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....</b>	<b>80</b>
3.1 Электродиализная коррекция рН разбавленных сильных растворов электролитов.....	80
3.1.1 Влияние анионообменных мембран на выход по току ионов водорода и гидроксила в каналах электродиализаторов с биполярными и асимметричными биполярными мембранами .....	80
3.1.2 Влияние рН примембранного раствора на эффективные числа переноса $\text{OH}^-$ ионов через анионообменные мембраны.....	82
3.1.3 Математическое описание процесса коррекции рН разбавленного раствора хлорида натрия.....	84
3.2 Электродиализная коррекция рН разбавленных растворов электролитов, осложненная химическими реакциями.....	87
3.2.1 Особенности электродиализной коррекции рН карбонатных растворов .....	88
3.2.2 Математическая модель, описывающая процесс коррекции рН умягченной воды карбонатного класса.....	91
3.3.3 Корректировка рН умягченной воды в длинных каналах электродиализаторов с биполярными мембранами.....	99
<b>4 ИССЛЕДОВАНИЕ АСИММЕТРИЧНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ КОРРЕКТИРОВКИ рН РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ</b>	<b>102</b>
4.1 Функционализация сверхразветвленных полимеров BOLTORN H20 .....	102

4.2 Характеризация карбокилированного и фосфорилированного модификаторов.....	103
4.3 Получение асимметричных биполярных и модифицированных асимметричных биполярных мембран .....	108
4.4 Характеризация модифицированных асимметричных биполярных мембран .....	109
4.5 Исследование асимметричных и модифицированных асимметричных биполярных мембран в процессе электродиализной корректировки рН разбавленного раствора хлорида натрия .....	111
5 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ В СОСТАВЕ ГИБРИДНОЙ БАРОЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ УСТАНОВКИ .....	116
5.1 Технические характеристики бароэлектромембранного комплекса получения подпиточной воды для котельной ОАО "Каменскволокно" ....	116
5.2 Сравнительное исследование характеристик исходных и анионообменных мембран после эксплуатации в процессе электродиализа	120
ВЫВОДЫ .....	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>



## Список обозначений и сокращений

### Сокращения:

АБМ	асимметричная биполярная мембрана;
ВАХ	вольтамперная характеристика;
ОПЗ	область пространственного заряда;
ЭМС	электромембранная система
ЭДС	электродвижущая сила
БАТ	блок автоматического титрования
ИК	инфракрасный
ЯМР	ядерно-магнитно резонансный
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамид
ЭДС	электродиализатор-синтезатор

### Обозначения:

#### Константы:

$F$  постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль;

#### Переменные:

$i$	Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>
$i_{np}$	Плотность предельного тока, мА/см <sup>2</sup>
$v_{дис}$	Скорость диссоциации молекул воды,
$v_0$	Линейная скорость протока раствора, см/с
$\gamma$	Поток воды в результате рекомбинации Н <sup>+</sup> и ОН <sup>-</sup> ионов
$S_0$	Площадь поперечного сечения камеры электродиализатора, см <sup>2</sup>
$S_m$	Площадь мембраны, см <sup>2</sup>
$c_j$	Концентрация ионов j-сорта, моль/л
$c_j^{(0)}$	Концентрация иона j-сорта на входе в камеры

	электролизатора, моль/л
$c_j^{(1)}$	Концентрация иона j-сорта на выходе из кислотной камеры электролизатора, моль/л
$c_j^{(2)}$	Концентрация иона j-сорта на выходе из щелочной камеры электролизатора, моль/л
$T_j^{AK}$	Число переноса иона j-сорта через биполярную мембрану
$T_j^A$	Число переноса иона j-сорта через анионообменную мембрану
$W$	Объемная скорость потока раствора, л/час
$g$	Порозность камеры электролизатора
$J_i$	поток ионов i-того сорта, моль/(м <sup>2</sup> ·с);
$D_j$	Коэффициент диффузии иона j-сорта в растворе, см <sup>2</sup> /с
$z_j$	Заряд иона j-сорта
$z_A$	Заряд коиона
$\delta$	Толщина диффузионного слоя, см
$k_w$	Константа скорости диссоциации молекул воды, 1/с
$\eta$	Выход по току по ионам Н <sup>+</sup> и ОН <sup>-</sup>
$\alpha$	Удельная электропроводность мембраны (раствора), См/см
$P$	Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости, см <sup>2</sup> /с

## ВВЕДЕНИЕ

Стремление к модернизации технологических линий современных предприятий и возможность организовывать на них экологичные бессточные технологии диктуют новые требования к техническому оснащению, способному обеспечить реализацию таких задач.

Мембранные технологии, удовлетворяющие условиям экологической безопасности и ресурсосбережения, имеют неоспоримое преимущество по сравнению с традиционными процессами переработки технологических растворов и природных вод. Одной из таких технологий является электродиализ с биполярными мембранами. С момента получения первых биполярных мембран в 1956 году (Frilette) опубликовано значительное число работ, посвященных исследованию характеристик биполярных мембран и развитию технологии электродиализа с биполярными мембранами (работы Гребня, Заболоцкого, Киргановой, Пивоварова, Пономарева, Тимашева, Шельдешова, Balster, Y.-J. Choi, M.-S. Kang, Fu, Simons, Xu, Wessling, Wilhelm).

В отличие от традиционного процесса конверсии растворов солей в соответствующие кислоты и основания, эффективность электродиализной корректировки pH разбавленных растворов зависит и от природы анионообменных мембран, образующих вместе с биполярными мембранами пакет электродиализаторов. Известно, что аминогруппы, входящие в состав анионообменных мембран, способны трансформироваться, изменяя свой заряд, и как следствие, каталитическую активность по отношению к реакции диссоциации молекул воды. Подобная трансформация может протекать как при химическом воздействии (как продемонстрировано в работах Н. Шельдешова, В. Заболоцкого, Т. Sata, U.-S. Hwang, В. Bauer, Н. Strathmann) так и непосредственно в процессе электродиализного обессоливания (работы В. Шапошника, Y. Tanaka, J.-H. Choi). В тоже время состояние фиксированных групп анионообменных мембран, функционирующих в каналах электродиализаторов с биполярными мембранами в условиях

высоких значений рН раствора, а также их влияние на эффективность процесса, остается не выясненным. В случае разбавленных растворов необходимость такого исследования особенно актуальна, так как выход по току по  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ионам в электродиализаторе зависит не только от электрохимических характеристик биполярной мембраны, но и от свойств монополярных мембран, образующих пакет электродиализатора.

Для прогнозирования и масштабирования массообменных характеристик промышленных электродиализных аппаратов необходимо построение математических моделей адекватно описывающих процесс корректировки рН растворов. При теоретическом описании процесса коррекции рН разбавленных многокомпонентных растворов возникают трудности, обусловленные необходимостью учета химических реакций присутствующих в растворе разнозарядных ионов с продуктами диссоциации молекул воды. В отличие от значительного числа статей, посвященных математическому описанию процесса электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов (работы В. Никоненко, К. Лебедева, Н. Письменской, Ю. Сеника, Е. Беловой, В. Шапошника, Т. Елисейевой, Л. Загородных, О. Бобрешовой, J. Manzanares, A. Lounis, C. Gavach) вопрос о закономерностях процесса коррекции рН разбавленных растворов, осложненного протеканием химических реакций в каналах электродиализаторов с биполярными мембранами практически не изучен.

Развитие технологий с применением электродиализа с биполярными мембранами и расширение их областей приложения обусловили повышенный интерес к асимметричным биполярным мембранам, имеющим разную толщину катионообменного и анионообменного слоев. Особенностью таких мембран является их способность наряду с корректировкой рН растворов частично его обессоливать. В тоже время такая бифункциональность асимметричных биполярных мембран обуславливает их невысокую эффективность в процессах корректировки рН растворов электролитов. Основным резервом повышения эффективности

процесса электродиализа с асимметричными биполярными мембранами является улучшение их электрохимических характеристик путем модифицирования. Перспективными материалами для получения модификаторов асимметричных биполярных мембран являются дендримеры (D. Tomalia, K. Uhrich, J. Freshet, R.-Q. Fu, Y-Y. Cheng, T-W. Xu, Музафаров, Бочкарев ) и их более доступные аналоги – сверхразветвленные полимеры (Kim, Webster, G. Newkome, Vegtle, M. Seiler).

Актуальность и научная востребованность настоящей работы подтверждается поддержкой, оказанной в рамках Федеральной Целевой Программы ("Новые мембраны для зеленой химии" - контракт № 02.740.11.086) и грантов РНФ (№14-13-00882) и РФФИ (№14-08-31528 мол\_а, № 13-08-01460\_А, №11-03-96504-р\_юг\_ц, 11-01-96512-р\_юг\_ц).

**Цель работы:** Исследовать закономерности транспорта ионов сильных и слабых электролитов в каналах электродиализаторов с биполярными и анионообменными мембранами с учетом химических реакций, протекающих при проведении электромембранного процесса коррекции pH растворов электролитов и природных вод.

**Задачи исследования:**

1. Установить закономерности процесса коррекции pH разбавленных растворов бинарных электролитов и многокомпонентных растворов, моделирующих природные воды, с учетом химических реакций анионов угольной кислоты с продуктами диссоциации молекул воды.
2. Изучить влияние природы анионообменных мембран на выход по току по ионам водорода и гидроксила в электродиализной ячейке, образованной биполярными и анионообменными мембранами.
3. Разработать математическую модель, описывающую процесс коррекции pH бинарных и многокомпонентных растворов в двухкамерной электродиализной ячейке, образованной биполярными и анионообменной мембранами.

4. Исследовать особенности электродиализной корректировки рН разбавленных растворов в каналах с асимметричными биполярными мембранами.
5. Разработать асимметричные биполярные мембраны с улучшенными электрохимическими характеристиками.
6. Разработать процесс безреагентной корректировки рН воды в опытно-промышленном электродиализаторе с биполярными и анионообменными мембранами, функционирующего в составе гибридной бароэлектромембранной установки, для получения воды с  $\text{pH} \geq 8,6$  для нужд теплоэнергетики.

Показано, что в отличие от электродиализной корректировки рН раствора хлорида натрия, при котором убыль концентрации ионов в щелочной камере электродиализатора равна ее приросту в кислотной при одинаковой скорости протока раствора через исследуемые камеры, в многокомпонентных растворах, таких как гидрокарбонатные растворы или природные воды, такое равенство реализуется лишь в отношении хлорид-ионов, не участвующих в химических реакциях с продуктами диссоциации молекул воды. Дисбаланс между убылью концентрации гидрокарбонатных ионов в щелочной камере и ее приростом в кислотной обусловлен химическими реакциями ионов гидрокарбоната с продуктами диссоциации молекул воды, образующимися в биполярных мембранах.

Для улучшения электрохимических характеристик асимметричных биполярных мембран впервые предложена их модификация карбоксилированными и фосфорилированными сверхразветвленными полимерами. Значительные перспективы сверхразветвленных полимеров заключаются в их высокой функциональности за счет наличия гораздо большего числа реакционно способных терминальных групп по сравнению с линейными полимерами.

Впервые разработана математическая модель, описывающая процесс коррекции рН умягченной воды карбонатного класса с учетом химических

реакций в двухкамерной электрохимической ячейке с биполярными и анионообменными мембранами. Для расчета эффективных чисел переноса ионов через анионообменные мембраны в многокомпонентных растворах использовались предельные соотношения (при  $i=i_{пр}$ ) внешнедиффузионной кинетики.

### **Практическая значимость.**

Обнаруженный эффект депротонирования третичных аминогрупп среднеосновной анионообменной мембраны и, как следствие, снижение скорости диссоциации молекул воды на ней при высоких значениях рН приемлемого раствора, позволят расширить ассортимент мембран, которые могут использоваться в электродиализаторах для синтеза кислот и щелочей без снижения эффективности процесса.

Разработанная математическая модель предоставляет возможность расчета процессов электромембранной коррекции рН разбавленных растворов с использованием только коэффициентов диффузии, зарядовых чисел и концентраций ионов электролита в растворе без привлечения дополнительных данных о свойствах мембраны, что значительно упрощает построение динамических моделей промышленных электродиализаторов и проведение инженерных расчетов с их применением.

Внедрены электромембранная технология и электромембранный комплекс производительностью 5 м<sup>3</sup>/час для получения подпиточной воды для паровых котлов на ОАО "Каменскволокно" (Каменск-Шахтинский, Ростовская область), что подтверждается соответствующими актами внедрения. Электромембранный комплекс позволил получать подпиточную воду с рН не менее 8,6 без дополнительного химического дозирования щелочи.

### **Основные положения, представляемые к защите:**

1. Закономерности процесса коррекции рН гидрокарбонатных растворов и природных вод, связанные с необходимостью учета химических реакций

присутствующих в растворе ионов гидрокарбоната с продуктами диссоциации молекул воды.

2. Снижение скорости диссоциации молекул воды на среднеосновной анионообменной мембране за счет эффекта депротонирования третичных аминогрупп при высоких значениях pH раствора.

4. Математическая модель для описания процесса коррекции pH растворов электролитов и умягченной воды карбонатного класса в двухкамерной электродиализной ячейке с биполярными и анионообменной мембранами.

5. Возможность использования походов электродиффузионной кинетики для расчета эффективных чисел переноса ионов через монополярные мембраны в процессах коррекции pH разбавленных растворов.

6. Модифицированные функционализированными полимерами асимметричные биполярные мембраны с улучшенными электрохимическими свойствами для коррекции pH разбавленных растворов.

7. Результаты исследования электромембранного комплекса производительностью 5 м<sup>3</sup>/час в реальных производственных условиях при получении подпиточной воды с pH >8,6 для нужд теплоэнергетики.

#### **Личный вклад соискателя.**

Соискателем получен весь объем экспериментальных данных, обсуждение и интерпретация полученных результатов проведена совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Непосредственно соискателем предложена идея использования в качестве модификаторов асимметричных биполярных мембран (для улучшения их электрохимических характеристик) функционализированных сверхразветвленных полимеров.

#### **Апробация работы.**

Основные положения и результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Iontransport inorganic and inorganic membranes: Proceeding international conference (Краснодар 2009-2015 гг.), 9<sup>th</sup> International Frumkin Symposium (Москва, 2010г.), Всероссийская научная конференция



"Мембраны-2010" (г. Владимир, 2010г.), International conference ELMEMPRO 2012г. (Чешский Крумлов, Чешская Республика, 2012г.), International conference MELPRO 2014 (Прага, Чешская Республика, 2014г.), Proceeding international conference 12-th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors 2015 (Щецин, Польша).

Получена золотая медаль за разработку и исследование процесса безреагентной коррекции рН в электродиализаторе с биполярными мембранами на Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи НТТМ (Москва, ВВЦ, 2012г.).

В составе авторского коллектива получены диплом и премия за 2012 год Международной академической издательской компании "Наука/Интерпериодика" за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Заболоцкому Виктору Ивановичу за постановку задачи и руководство работой в процессе всего ее выполнения, научному консультанту доктору химических наук, профессору Шельдешову Николаю Викторовичу за постоянное внимание к настоящей работе, помощь в обсуждении результатов экспериментов и подготовке публикаций, сотрудникам кафедры прикладной математики доктору физико-математических наук Лебедеву Константину Андреевичу и аспиранту Василенко Полине Александровне за предоставленную программу для расчета по модели, описывающей процесс корректировки рН растворов в электродиализаторе с биполярными мембранами, а также всем сотрудникам кафедры физической химии за приятную и доброжелательную атмосферу, способствующую достижению высоких научных результатов.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Впервые явление изменения концентрации водородных и гидроксильных ионов в растворе на границе с пергаментовыми и желатиновыми мембранами было обнаружено Vethe и Todoroff 1914 году [1]. Позднее, после получения высокоселективных ионообменных мембран [2, 3], генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов на мембране была подтверждена Крессманом и Таем в 1956 году [4]. В этом же году Friette впервые была исследована биполярная мембрана [5].

Главной функцией биполярных мембран, обеспечивающей широкий спектр областей применения технологий и процессов с их участием, является генерация ионов водорода и гидроксила под действием электрического поля. Реакция диссоциации воды протекает в тонком реакционном слое (толщиной несколько нанометров [6]), расположенном в пределах области пространственного заряда. Схематичное изображение структуры биполярной мембраны представлено на рисунке 1.

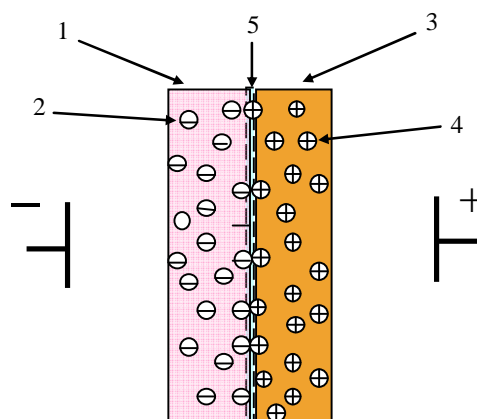


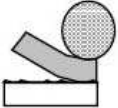
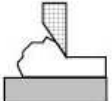
Рисунок 1 – Схематичное изображение структуры биполярной мембраны. 1 — катионообменный слой; 2 — отрицательно заряженные фиксированные группы; 3 — анионообменный слой; 4 — положительно заряженные фиксированные группы; 5 — область пространственного заряда (биполярный контакт двух слоев), где непосредственно протекает реакция диссоциации молекул воды

## 1.1 Методы получения биполярных и асимметричных биполярных мембран

Как уже отмечалось, первая биполярная мембрана была получена в 1956 году Frilette [5], однако автор не привел способ ее изготовления. Основой для создания этой мембраны послужили способы получения анионитовой [2] и катионитовой [3] ионообменных пленок, описанные в патентах Vodamer и соавторов.

По структуре слоев биполярные мембраны классифицируют на гетерогенные и гомогенные. Третий тип биполярных мембран – асимметричные – могут быть как гетерогенными так и гомогенными. Wilhelm в своей работе [7] выделяет основные способы получения биполярных мембран, которые применимы для формирования биполярных мембран любых типов (таблица 1).

Таблица 1 – Способы получения биполярных мембран [7]

Тип биполярной мембраны	Способ получения	Схема соединения
многослойная	последовательное нанесение (технология layer-by-layer)	
двухслойная (многослойная)	горячее прессование или вальцевание	
многослойная	склеивание	
многослойная	полив	
многослойная	экструзия	
однослойная	модификация	

В 60-е годы большинство патентов, посвященных получению биполярных мембран, касались нанесения на гетерогенные монополярные мембраны слоя антиполярной ионообменной смолы. В японском патенте [8] катионообменный слой получали распылением порошка ионообменника Amberlite IR-120, а анионообменный слой распылением порошка ионообменника Amberlite IRA-410 с последующим раскатыванием в тонкие пленки и скреплением между собой, либо нанесением порошка ионообменника на гетерогенную мембрану-подложку. В другом патенте [9] описано получение биполярной мембраны из смеси частично полимеризованного винилпиридина и эпоксидной смолы с последующей радиационной прививкой слоев. Недостатком указанных методов получения является сложная процедура скрепления слоев и недолговечность таких биполярных мембран, особенно в процессе их эксплуатации в электрическом поле. Гетерогенные ионообменные слои, как правило, содержат матрицу на основе сополимера стирола и дивинилбензола, эпихлоргидрина и полиэтиленimina, ионообменными группами являются первичные, вторичные, третичные амины (анионообменный слой), сульфогруппы, фосфорнокислотные, карбоксильные группы, пиридиновые (катионообменный слой); в качестве полимерного связующего выступают полиэтилен, полипропилен или полихлорвинил [10, 11]. Hitchens и соавторы [12] предложили биполярную мембрану, где в ионообменных слоях или на их стыке были сформированы распределительные каналы различного размера и формы для течения раствора (рисунок 2). В качестве таких каналов могли выступать водопроницаемые или капиллярные материалы.

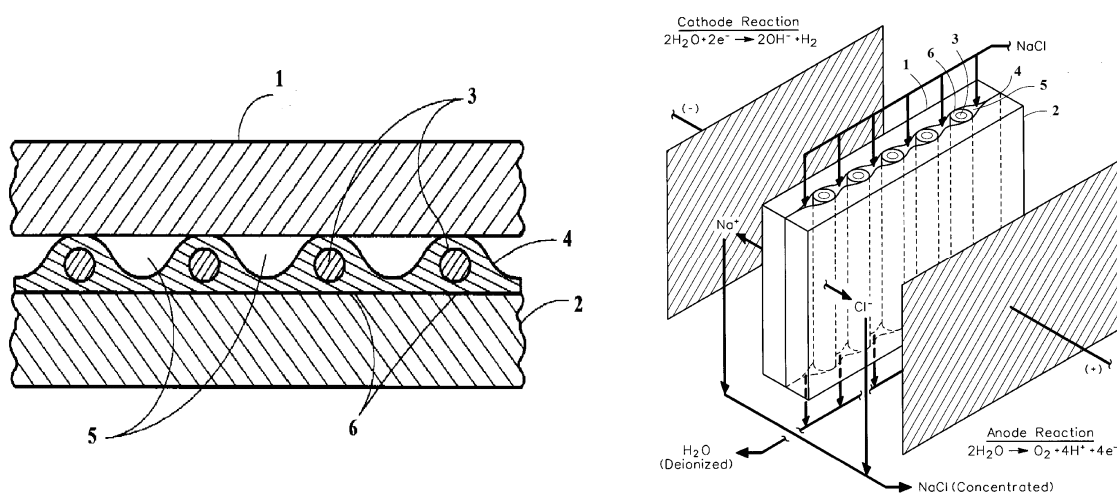


Рисунок 2 – Схема биполярной мембраны с распределительными каналами для раствора: 1 – катионообменный слой, 2 – анионообменный слой, 3 – формирующий канал элемент, 4 – спейсер, 5 – распределительный канал, 6 – межфазная поверхность [12]

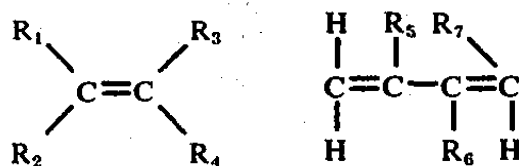
Авторы патента [13] предложили способ изготовления биполярной мембраны, который привлекателен с точки зрения реализации промышленного производства. Сущность этого способа заключается в том, что мембрана-подложка, представляющая собой смесь двух или трех полимеров (эластомеров) пропитывается растворами, содержащими стирол, дивинилбензол (сшивающий агент) и пероксид стирола. Затем одна сторона обработанной мембраны-подложки подвергается сульфированию с последующим хлометилированием, а другая аминированию или кватернизации.

Наиболее распространенным способом получения **гетерогенных** биполярных мембран является прессование исходных термопластичных гетерогенных катионообменной и анионообменной мембран. Подобный способ был предложен в российском патенте [14], в котором биполярную мембрану получали путем совместного горячего прессования и одновременного армирования синтетической тканью монополярных сульфокатионитовой мембраны на основе макропористого сульфокатионита с высокоразвитой поверхностью и анионитовой мембраны на основе бензилтриметиламмониевого анионита. В качестве инертного связующего

использовался полиэтилен низкого давления. Метод горячего прессования применим только для получения гетерогенных биполярных мембран, что обусловлено наличием в них инертного связующего, способного при нагревании размягчаться и сплавляться. Однако этот способ имеет ряд недостатков, а именно: необходимость точного подбора условий процесса (давления и температуры) и последующего охлаждения полученного образца. В процессе прессования биполярных мембран может происходить заплавление проводящих зерен ионита полиэтиленом при достижении его температуры текучести ( $\approx 140-150$  °C) даже при небольшом давлении, что приводит к снижению функциональной эффективности биполярных мембран. Автор [15], варьируя температуру и давление в процессе прессования гетерогенных биполярных мембран, изготовил серию образцов и экспериментально установил, что оптимальными условиями прессования являются следующие: температура около  $110 - 120$  °C и давление  $6,0 - 7,0$  МПа.

В **гомогенных** биполярных мембранах в качестве гомогенных слоев выступают функционализированные ионообменными группами полимеры. В качестве полимерной матрицы используются: сополимер стирола и дивинилбензола [14], полисульфон [16], полиэфирсульфон, политетрафторэтилен [17], полиэфирэфиркетон, полифениленоксид [18]. Для придания полимерам ионообменных свойств чаще всего проводят реакции аминирования с участием триметиламина или сульфирование хлорсульфоновой кислотой. Гомогенную биполярную мембрану можно также получить при ламинировании двух слоев с последующим химическим модифицированием (прививка ионообменных групп) исходной полимерной пленки с одной (один из слоев является ионообменным, а другой нет) [19] или двух сторон [20]. Dege и соавторы [21] предложили биполярную мембрану, катионообменный слой которой формировали химической прививкой сильнодиссоциированных катионообменных групп к ароматическому кольцу нерастворимого поперечно-сшитого полимера

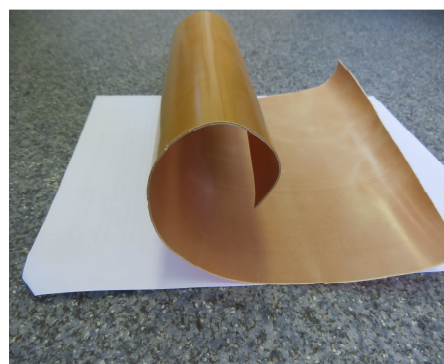
(матрица), анионообменный слой содержал химически связанные с такой же полимерной матрицей сильнодиссоциированные анионообменные группы. Для изготовления матрицы использовались производные мономеров с группами, состоящими из:



где  $R_1$ - $R_7$  – группы, в состав которых могут входить водород, хлор или фтор, а также алкильные и фенильные радикалы и сополимеры на их основе. С точки зрения эффективности использования в процессах электродиализа гомогенные биполярные мембраны за счет меньшей толщины слоев (рисунок 3) и отсутствия непроводящего связующего имеют преимущество по сравнению с гетерогенными, которое заключается в более низком перенапряжении биполярной области. Однако применение гомогенных биполярных мембран значительно увеличивает стоимость конечного продукта за счет сложного синтеза гомогенных компонентов, формирующих гомогенную биполярную мембрану.



а



б

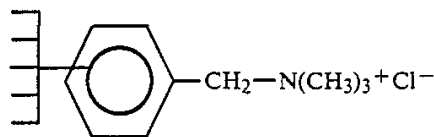
Рисунок 3 — Внешний вид биполярных мембран: а – гомогенная биполярная мембрана Neosepta VP-1 (Япония) [22], б – гетерогенная биполярная мембрана МБ-3 (Россия)

Развитие технологий с применением электродиализа с биполярными мембранами и расширение их областей приложения обусловили

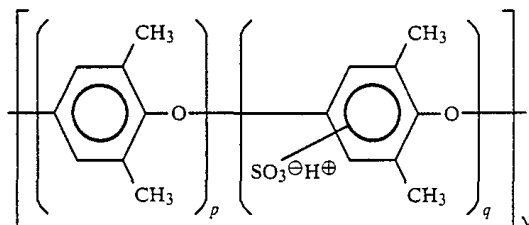
повышенный интерес к **асимметричным биполярным** мембранам (АБМ), имеющим разную толщину катионообменного и анионообменного слоев. Особенностью таких мембран является их способность наряду с корректировкой рН раствора проводить его обессоливание. В работах [23-26] авторами было предложено использовать асимметричные биполярные мембраны (авторы [26] назвали такие мембраны полубиполярными) для снижения затрат электрической энергии и упрощения элетромембранной технологии опреснения жестких природных вод. Асимметричные биполярные мембраны были получены электроосаждением высокодисперсного анионита на гетерогенные катионообменные мембраны [24]. При запредельных токовых режимах из-за более сильного электростатического отталкивания двухзарядных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  по сравнению с однозарядными ионами  $\text{Na}^+$  на межфазной границе мембрана/высокодисперсный ионит и сопряжения потоков ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на асимметричных биполярных мембранах проявлялся эффект зарядовой селективности. Для снижения диффузионной проницаемости ионов соли авторы [23] уменьшали пористость покрытия из электроосажденных дисперсных ионитов путем введения в него полиэлектролитов. При этом свойства асимметричных биполярных мембран приближались к свойствам промышленных гетерогенных биполярных мембран. Недостатком асимметричных биполярных мембран с покрытием из электроосажденных дисперсных ионитов являлась их низкая стабильность.

Более совершенные асимметричные биполярные мембраны и способ их получения были заявлены в американском патенте [27]. Способ заключался в нанесении на анионообменную гетерогенную мембрану-подложку слоя раствора сульфированного ароматического полимера (или комбинации нескольких сульфированных полимеров) в органическом растворителе, который после испарения растворителя, образовывал тонкую гомогенную катионообменную пленку. Сильноосновная анионообменная мембрана содержала четвертичные анионообменные группы:





и катионообменные группы частично сульфированного диметилполифениленоксида:



Технология позволяла легко варьировать толщину модифицирующего гомогенного слоя. Биполярная мембрана на основе сильноосновных и сильнокислотных групп обладала высокой стабильностью в растворах с высокой концентрацией щелочи и кислоты.

При получении асимметричных биполярных мембран зачастую возникает проблема прочного скрепления составляющих ее монополярных слоев. Posar и соавторы [28] предложили изготавливать биполярную мембрану совмещением катионо- и анионообменных мембран в мокром состоянии при небольшом давлении. Анионообменная мембрана предварительно подвергалась подготовке в щелочных растворах (гидроксид натрия или гидроксид лития), содержащих поливалентные металлы, в частности, хром. Подобный опыт был позднее использован Simons, который предложил способ простого механического скрепления двух гомогенных набухших мембран [29]. В развитие указанных работ японские исследователи [30] для хорошей адгезии катионообменного и анионообменного слоев биполярной мембраны использовали полиолефин хлорид, отмечая, что при этом не происходит увеличения напряжения биполярной области. В патенте [31] был предложен эффективный способ, обеспечивающий максимальную адгезию ионообменных слоев асимметричной биполярной мембраны, заключающийся в молекулярном

совмещении компонентов гомогенной катионселективной пленки различной толщины (от 10 до 70 мкм) с поверхностью гетерогенной мембраны-подложки. Повышение механической устойчивости асимметричной биполярной мембраны и улучшение ее электрохимических характеристик обеспечивалось за счет предварительной активации поверхности мембраны-подложки путем ее обработки концентрированной уксусной кислотой в течение не более 10 минут. Наиболее распространенные биполярные мембраны, выпускаемые в настоящее время представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Промышленно выпускаемые биполярные мембраны

Биполярная мембрана	Исходные компоненты	Производитель
МБ-1, МБ-2, МБ-3 (гетерогенные)	Монополярные гетерогенные мембраны (МК-40/МА-40 и МК-40/МА-41)	ОАО "Щекиноазот", Россия [32]
Fumasep FBM (гомогенная)	Раствор аминированного полисульфона и сульфированного полиэфирэфиркетона	FuMA-Tech GmbH, Германия [33]
WSI (гомогенная)	Гомогенные монополярные мембраны Pall/Raipore 1030 и Pall/Raipore 1010	WSI Technologies Inc., США [29]
Neosepta BP-1 (гомогенная)	Гомогенная катионообменная мембрана Neosepta CM-1 (подложка) и раствор аминированного полисульфона	Astom (Tokuyama Soda Co.), Япония [22]

В работе Abdu и соавторов [34] была предложена оригинальная технология **последовательного нанесения** (layer-by-layer) на межфазную границу биполярной мембраны нескольких слоев полиэлектролитов с регулируемой толщиной биполярной области. Авторы получали биполярные мембраны, в которых в качестве анионообменного слоя использовалась промышленно выпускаемая анионообменная мембрана Fumasep (производства FuMA-Tech,

Германия), в качестве промежуточного слоя сульфированный полиэфиркетон (SPEEK), катионообменный слой представлял собой смесь сульфированного полиэфиркетона и полиэфирсульфона (SPEEK/PES).

В патентах китайских исследователей описано введение в биполярную область компонентов на основе альгината натрия [35, 36], политетравинилпиридина [37] и нановолокон из полистирола [38]. Нанесение этих модификаторов на поверхность монополярной мембраны осуществлялось **методом электроформования** (electrostatic spinning). Суть метода (рисунок 4) заключалась в распылении приготовленного раствора полимера из капиллярной трубки при напряжении 10-30 кВ. Высокое напряжение инициирует в растворе полимера одноименные электрические заряды, которые в результате кулоновского электростатического взаимодействия, приводят к вытягиванию раствора полимера в тонкую струю. В процессе электростатического вытягивания полимерной струи она может претерпевать ряд последовательных расщеплений на более тонкие струи при определенном соотношении значений вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов (или напряженности электростатического поля) в волокне. Полученные струи достигают поверхности мембраны и отверждаются за счет испарения растворителя или в результате охлаждения.



Рисунок 4 – Схема нанесения нановолокон (модификатора) на мембрану методом электроформования (адаптировано из [39])

Таким способом можно получать как гетерогенные биполярные мембраны с одинаковой толщиной слоев так и асимметричные биполярные мембраны.

## **1.2 Катализ реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах**

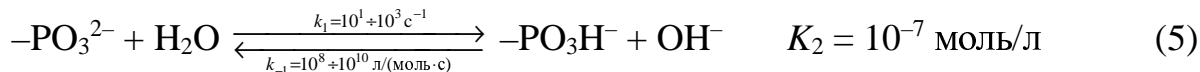
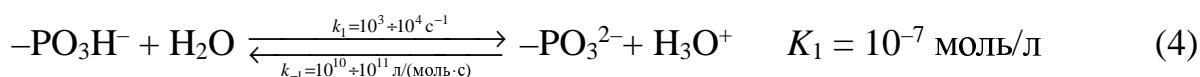
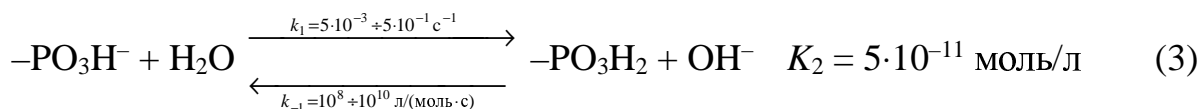
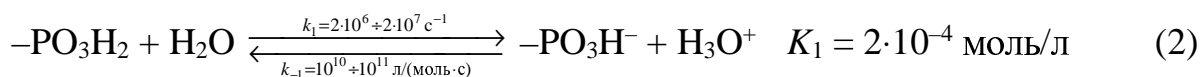
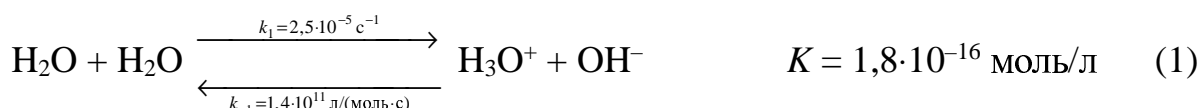
Катализировать реакцию диссоциации воды в биполярных мембранах наряду с фиксированными группами способны различные органические и неорганические компоненты.

### **1.2.1 Катализ реакции диссоциации молекул воды фиксированными группами, входящими в состав биполярных мембран**

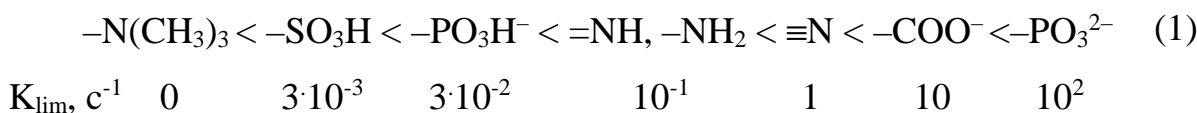
Участие фиксированных групп мембран в реакции диссоциации молекул воды, способное ускорять ее, впервые было отмечено Simons [40]. Независимо от автора [40] Гребень [41] и Шельдешов [42] с соавторами также обнаружили влияние фиксированных групп на электрохимические свойства биполярных мембран. Simons [43] показал, что константа скорости реакции диссоциации молекул воды с участием третичных аминогрупп анионообменной мембраны по меньшей мере на 5 порядков выше соответствующих значений константы в отсутствие фиксированных групп. Согласно предположению, высказанному в [40] усиление диссоциации молекул воды может объясняться ускоренным переносом протона. По мнению автора для достаточно быстрого переноса протона от ионогенной группы под действием электрического поля необходима переориентация молекул воды между каждым последующим актом переноса ("структурная диффузия"). Содействующей переносу протона ориентации молекул воды в реакционном слое способствует электрическое поле, величина напряженности которого может достигать  $10^7$ - $10^8$  В/м. Позднее авторы [44] выявили экспоненциальную зависимость коэффициента ускорения константы скорости диссоциации молекул воды от напряженности

электрического поля, величина которой укладывается в диапазон, указанный Simons в [43].

Расчет констант реакции диссоциации фосфорнокислотных групп, протекающей в несколько ступеней, позволил выявить зависимость константы скорости лимитирующей стадии реакции диссоциации от эффективной константы равновесия диссоциации воды, определенной из спектров электрохимического импеданса биполярной мембраны МБ-3 [45].



В данном случае скорость диссоциации определяется реакциями (3) и (5), имеющими наименьшую константу скорости. Учитывая, что обе пары реакций могут протекать одновременно, а константа скорости стадии (5) в прямом направлении примерно в  $10^3$  раз превосходит константу скорости стадии (3), то наибольший вклад в диссоциацию вносят реакции (4) и (5). Авторы [46] осуществили расчет соотношений констант скоростей реакции диссоциации воды различных функциональных групп в мембранах и составили ряд каталитических активностей соответствующих групп:



Возможность изменения каталитической активности входящих в состав биполярной мембраны МБ-2 аминогрупп различной зарядности в процессе обработки йодистым метилом была изучена в работе [47]. Для этого были

получены три образца биполярной мембраны МБ-2: первый – исходная мембрана МБ-2, подготовленная по стандартной методике, второй выдерживали в этаноле в течение 72 часов, третий образец мембраны МБ-2 подвергался алкилированию йодистым метилом в смеси с этанолом с целью перевода вторичных и третичных групп в четвертичные аммониевые основания. При исследовании спектров электрохимического импеданса трех образцов мембран, было обнаружено повышение сопротивления биполярной области второго образца, обусловленное процессом метилирования, приводящего к трансформации каталитически активных вторичных и третичных аминогрупп анионообменного слоя в четвертичные аммониевые основания, не катализирующие реакцию диссоциации молекул воды. На основании вольтамперных характеристик трех образцов мембраны МБ-2 и зависимостей константы скорости диссоциации и константы равновесия диссоциации от плотности тока авторы установили, что наибольшая скорость диссоциации молекул воды наблюдается у исходной мембраны МБ-2, что обусловлено наличием в ее анионообменном слое вторичных и третичных аминогрупп. С гораздо меньшей скоростью диссоциация протекала на втором образце биполярной мембраны (наличие некоторого количества каталитически активных в реакции диссоциации воды аминогрупп авторы связывали с тем, что не все группы подверглись метилированию). Авторы также отметили возможность деструкции некоторого количества не жестко связанных с матрицей аминогрупп в процессе обработки спиртом.

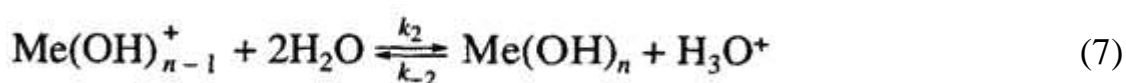
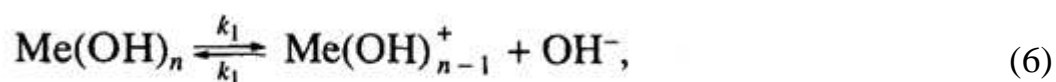
Исследования, проведенные в работе [48], где методом вращающегося мембранного диска [49] были измерены и сопоставлены парциальные вольтамперные характеристики по ионам  $H^+$  ОПЗ биполярных и монополярных мембран с одинаковыми ионогенными группами, позволил авторам сделать вывод от том, что природа функциональных групп является доминирующим фактором, определяющим скорость реакции диссоциации

молекул воды в электромембранных системах как с биполярными так и с монополярными мембранами.

Наряду с фиксированными группами, входящими в состав мембран, ускорять диссоциацию способны многие неорганические и органические компоненты, которые можно вводить в биполярные мембраны.

### 1.2.2 Катализ реакции диссоциации молекул воды неорганическими компонентами

Первоначально такое влияние было обнаружено для монополярных мембран. Авторы [50] наблюдали увеличение скорости диссоциации молекул воды в процессе электродиализа при нанесении на мембрану гидроксидов металлов. Позднее Ганыч и соавторы [51] на основе реакций, описывающих взаимодействие молекул воды с гидроксидами металлов:



а также используя данные о кинетике реакций переноса протона и гидроксил-иона на гидроксокомплексы металлов [52] и уравнения для расчета констант равновесия, установили, что константы скорости реакции диссоциации с участием  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$  и  $\text{Co(OH)}_2$ , нанесенных на катионообменную мембрану МК-40, значительно выше, чем для реакций с участием  $\text{Ni(OH)}_2$ . Подобный результат подтверждался значениями чисел переноса протона через катионообменную мембрану, которые оказывались выше для трех указанных гидроксидов. Проведенные исследования позволили авторам сделать вывод о том, что увеличение скорости диссоциации молекул воды в присутствии гидроксидов металлов происходит за счет изменения механизма диссоциации воды, включающего непосредственный катализ этой реакции частицами гидроксида. Кроме того, авторы отметили, что лимитирующей стадией реакции диссоциации является перенос гидроксил-иона на гидроксокомплекс, образующийся в

результате гидролиза гидроксида. Непосредственно влияние ионов переходных металлов на каталитическую активность анионообменных мембран было продемонстрировано теми же авторами в [53]. В отличие от катионообменных мембран с нанесенными на их поверхность гидроксидами металлов, в анионообменных мембранах происходит взаимодействие катионов переходных металлов непосредственно с фиксированными группами среднеосновной анионообменной мембраны МА-40. Было показано, что ионы некоторых металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ), образуя комплексные соединения с фиксированными аминогруппами мембраны МА-40, ускоряют диссоциацию молекул воды. По мнению авторов статьи ускорение диссоциации связано с наличием в фазе мембраны молекул воды, которые дополнительно поляризованы катионами переходных металлов.

Такака [54], который наблюдал увеличение скорости диссоциации воды на катионообменной мембране с осажденными на ее поверхности гидроксидами магния и железа, подобный эффект объяснил автокаталитической реакцией гидроксидов. В этой работе автор привел схему (рисунок 5), согласно которой при электродиализной обработке разбавленной морской воды наблюдается аномальное ускорение диссоциации воды на катионообменной мембране, поверхность которой была покрыта слоем гидроксида железа ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). В тоже время, учитывая наличие растворенных в морской воде ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и ионов  $\text{OH}^-$ , образующихся в результате диссоциации молекул воды, при их взаимодействии формируется слой осадка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , который дополнительно увеличивает интенсивность диссоциации молекул воды на катионообменной мембране.

Позднее подобные исследования были проведены в работах, где авторы отмечали ускорение диссоциации молекул воды на катионообменной мембране с иммобилизованных на ее поверхность гидроксидом и оксидом железа [55].



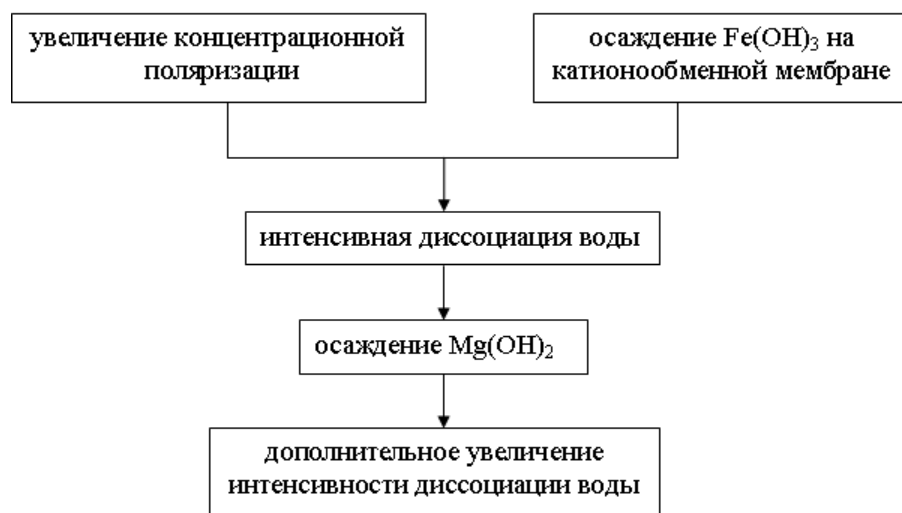


Рисунок 5 – Механизм увеличения интенсивности диссоциации молекул воды на катионообменной мембране при электродиализе морской воды [54]

Результаты изучения влияния соединений металлов на каталитическую активность монополярных мембран позволили использовать полученные результаты для модифицирования биполярных мембран. Введение металлов и других катализаторов реакции диссоциации воды осуществляется в биполярную область. Это связано с тем, что именно на стыке ионообменных слоев биполярной мембраны формируется ОПЗ, где непосредственно протекает реакция диссоциации молекул воды и перенапряжение биполярного контакта вносит основной вклад в падение потенциала на биполярной мембране в целом. Например авторы [55] наряду с модифицированием катионообменной мембраны методом электроосаждения вводили гидроксид железа в область контакта катионообменного слоя, представляющего собой мембрану CM-1 и Nafion, и анионообменного слоя, который получали пастовым методом (рисунок 6).

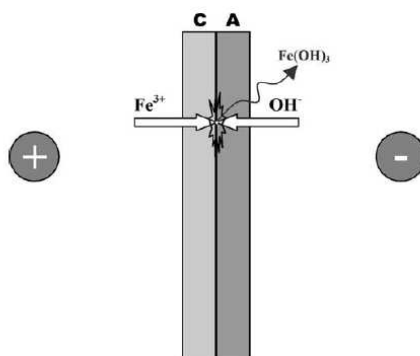


Рисунок 6 – Схематическое изображение биполярной мембраны с электроосажденным в биполярной области гидроксидом железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  [55]

Катализировать реакцию диссоциации воды в биполярных мембранах позволяет введение (предварительной обработкой исходных монополярных мембран) в область контакта катионо- и анионообменных мембран ионов металлов с атомными номерами от 26 до 50, такими как железо (II, III), титан (IV), олово (II,IV), цирконий (IV), никель (II), палладий (III), рутений (III), а также ионных комплексов этих металлов [56, 57], ионов тяжелых металлов и их солей, таких, как хлориды железа, олова, рутения [58], кобальта, никеля и цинка [16, 59], солей переходных металлов, таких, как нитраты или хлориды хрома, молибдена и вольфрама [17, 59]. В патенте Umemura и соавторов [60] при получении биполярной мембраны из катионообменной и анионообменной мембран в область биполярного контакта вводился неорганический ионообменник, образующий слой толщиной от 0,01 до 100 мкм. Для формирования такого слоя использовались гидратированный оксид циркония, фосфат титана и циркония, молибдат циркония, вольфрамат олова, алюмосиликат, молибдофосфат аммония, антимонат титана. В патенте [29] предложено получение биполярной мембраны с улучшенными электрохимическими свойствами. Для этого составляющие биполярную мембрану анионообменная и катионообменная мембраны предварительно обрабатывались водным раствором гидроксида натрия и солями металлов: хлоридами хрома, рутения, олова, железа, никеля, циркония, сульфатом церия. В результате такой обработки в реакционной области формировался слой нерастворимого гидроксида соответствующего металла, наличие которого значительно снижало перенапряжение биполярной области и повышало выход по току по ионам водорода и гидроксила полученной биполярной мембраны. Hurwitz и соавторы [61] предложили на стыке ионообменных мембран, составляющих биполярную, формировать тонкий слой в виде геля, состоящего из гидратированного сульфата или нитрата хрома с небольшим количеством сульфата индия, церия, марганца или меди.

### **1.2.3 Катализ реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах органическими компонентами**

Наряду с иммобилизацией в переходный слой биполярной мембраны неорганических соединений, содержащих металлы или их соли, в качестве катализаторов реакции диссоциации воды могут вводиться органические компоненты, обладающие ионообменными свойствами. В большинстве случаев гетерогенные монополярные мембраны, составляющие БПМ, представляют собой инертный полимер, функционализированный сильнокислотными или сильноосновными ионообменными группами. Для улучшения электрохимических характеристик биполярной мембраны в промежуточный слой дополнительно импрегнируется катионообменная или анионообменная смолы или их смесь [21, 62] с высокой степенью дисперсности (размер частиц не более 10-20 мкм). В патенте Mueller и соавторов [63] в качестве органического компонента, располагающегося на стыке ионообменных слоев биполярной мембраны использовался водный раствор поливиниламина, полученный гидролизом 1-50% водного раствора поливинилформамида соляной кислотой при температуре от 60 до 100 °С, который одновременно выполнял функцию ионселективного связующего. Толщина слоя связующего составляла от 0,001 до 0,5 мм. В российском патенте [14] был предложен способ улучшения электрохимических свойств гетерогенной биполярной мембраны путем формирования слоя из смеси фосфоорганического соединения, содержащего эфирный кислород в алкильных радикалах, и азотфосфорсодержащего полиамфолита [64]. Для увеличения механической прочности биполярной мембраны, подобно авторам [64], Kedem и соавторы [65] предложили в качестве дополнительного компонента катионообменного слоя использовать волокно на основе полиэстера. В патенте К. Konttury и соавторов [66] в биполярную область вместе с ионпроводящим полимером был импрегнирован неорганический компонент (карбид или нитрид кремния), образующий слой 0,1-10 мкм.

Zhou и соавторы [67] предложили в качестве промежуточного слоя (биполярная область) использовать фоточувствительный сенсор или полупроводниковый фотокатализатор диссоциации молекул воды. В качестве фотокаталитического материала использовался полупроводник на основе нанопорошков оксида цинка (ZnO) и оксида церия (CeO<sub>2</sub>). Процедура введения этих материалов заключается в допировании их смесью анионообменного слоя на основе хитозана [68]. Активация фотокатализатора происходила под действием света ртутной лампы. Механизм фотокаталитической диссоциации воды представлен на рисунке 7. Авторы отмечают преимущество модифицированной подобным образом биполярной мембраны, проявляющееся в повышении скорости диссоциации молекул воды на 5-15% с одновременным снижением электрохимического импеданса мембраны и напряжения на ней. При невысокой стоимости биполярная мембрана обладала хорошей термической и химической стабильностью.

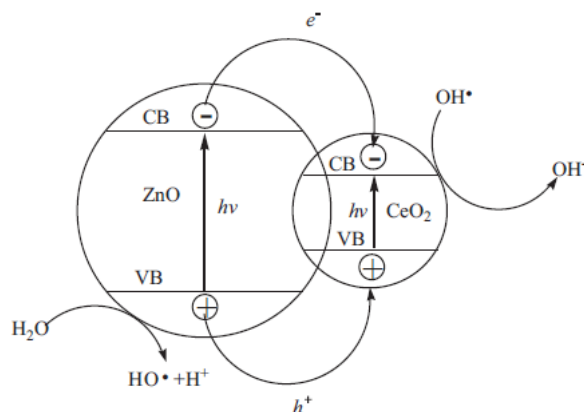
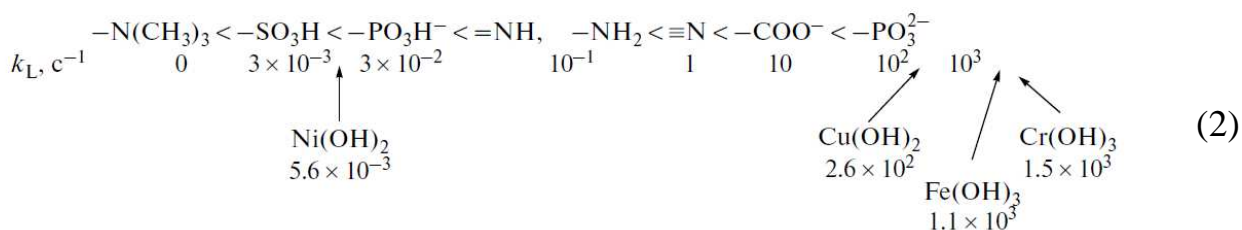


Рисунок 7 – Механизм фотокаталитического разложения воды [67]

Патенты [69, 70] посвящены введению, по крайней мере, в один из монополярных слоев биполярной мембраны производных фталоцианидов, которые по данным авторов приводят к повышению эффективности биполярных мембран.

Опираясь на работы предшественников, Мельников и соавторы [71] исследовали свойства **асимметричных биполярных** мембран модифицированных гидроксидами переходных металлов. Проведенный авторами расчет констант скоростей диссоциации молекул воды в

асимметричных биполярных мембранах допированных различными гидроксидами позволил им дополнить ряд (1):



Из ряда, полученного в [46] следует, что наибольшей каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации молекул воды обладают карбоксильные и фосфорнокислотные ионогенные группы и модификаторы, содержащие эти группы. В качестве соединений, которые можно функционализировать указанными группами, могут выступать дендримеры (рисунок 8а) и их аналоги, имеющие нестереорегулярную структуру, – сверхразветвленные полимеры (рисунок 8б).

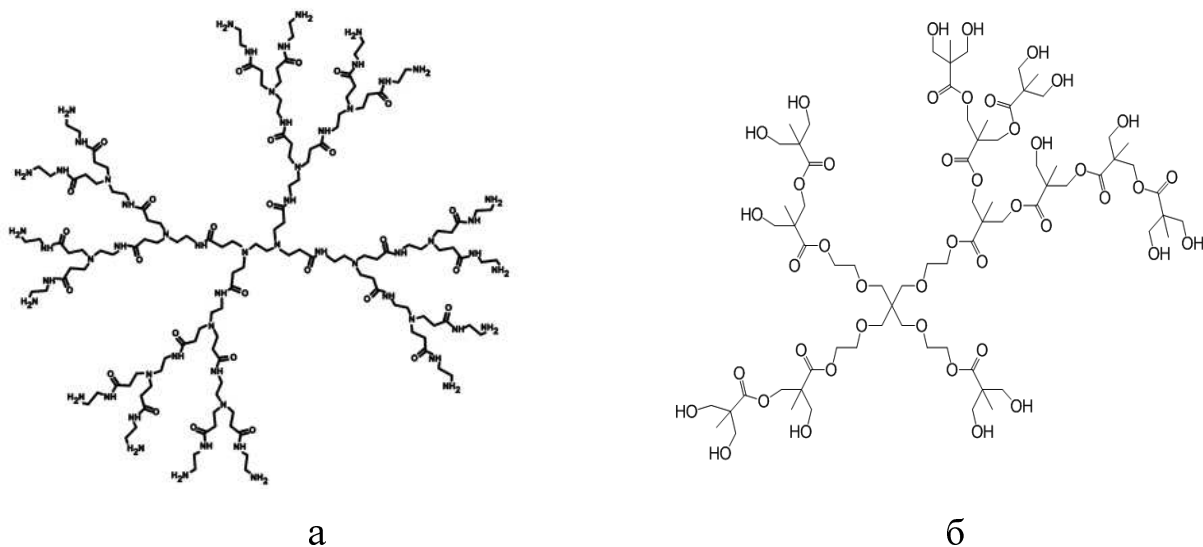


Рисунок 8 – Дендример полиамидамин 2-й генерации, содержащий 16 терминальных аминогрупп (а) и сверхразветвленный полимер Voltorn H20 2-й генерации, содержащий 16 терминальных гидроксильных групп (б).

Значительный потенциал дендримеров и сверхразветвленных полимеров заключается в наличии гораздо большего числа реакционноспособных терминальных групп по сравнению с линейными полимерами [72-77]. Попытка модифицирования асимметричной биполярной мембраны сверхразветвленными полимерами Voltorn с гидроксильными группами была

предпринята в работе китайских исследователей [78]. Авторы установили наличие двух конкурирующих факторов, влияющих на процесс катализа реакции диссоциации молекул воды. При пропитывании анионообменной мембраны водными растворами полимеров марки Boltorn с концентрациями в диапазоне от 1 до 5 мг/мл превалирует эффект гидрофильности, обусловленный образованием водородных связей между гидроксильными группами модифицирующего полимера и молекулами воды. Увеличение концентрации полимера выше указанного диапазона приводит к возникновению стерического эффекта, не приводящего к улучшению электрохимических свойств мембраны. В этой же работе авторы сравнили вольтамперные характеристики асимметричных биполярных мембран, анионообменный слой (гетерогенная анионообменная мембрана) которых был пропитан водным раствором сверхразветвленных полимеров различной генерации (Н20, Н30 и Н40). Было установлено, что при обработке анионообменного слоя водным раствором полимеров Boltorn с концентрацией 1 мг/мл увеличение числа гидроксильных терминальных групп от 16 до 64 приводит к снижению напряжения на асимметричной биполярной мембране. В [79] была проведена функционализация полимера Boltorn Н30 карбоксильными группами в результате реакции с янтарным ангидридом, что привело к снижению электрического напряжения на полученной асимметричной биполярной мембране. Более сильный каталитический эффект наблюдался при дополнительной обработке карбоксилированного полимера гидроксидом калия вследствие увеличения степени ионизации карбоксильных групп при повышении рН среды. В патенте Fu и соавторов [80] была предложена, а в [81] исследована асимметричная биполярная мембрана, где в области биполярного контакта в качестве катализатора реакции диссоциации молекул воды был использован дендример – полиамидоамин, обладающий высокой степенью функциональности за счет наличия большого числа терминальных аминогрупп. В развитие этих работ был предложен патент [82], в котором

было достигнуто дальнейшее снижение электрического напряжения на асимметричной биполярной мембране в результате ее модифицирования координационным комплексом полиамидамина с хлоридом хрома (III). В этом случае дендример выполнял также функцию жесткого фиксирования ионов хрома в реакционной зоне биполярного контакта [83].

### **1.3 Влияние морфологии биполярного контакта и толщины монополярных слоев на процесс диссоциации воды**

Генерация ионов водорода и гидроксила протекает в месте контакта антиполярных слоев биполярной мембраны, где, как показал Мауго [6], локализуется пространственный заряд. По мнению Пивоварова [84] и некоторых других авторов [85, 86] значительное влияние на вид вольтамперных характеристик и электрохимические свойства биполярных мембран оказывает геометрия перехода между монополярными слоями биполярной мембраны. Большинство теоретических подходов, описывающих кинетику диссоциации молекул воды в ОПЗ биполярных мембранах, исходят из предположения о резком переходе (abrupt junction) между катионообменным и анионообменным слоями биполярной мембраны. В тоже время в реальности существование резкого перехода даже в гомогенных биполярных мембранах маловероятно. Simons и Khanarian [87] при расчете напряженности поля по модели "резкого перехода" установили, что ее величина превышает  $2 \cdot 10^8$  В/м и для того чтобы предотвратить электрический пробой полимерной пленки необходимо выполнение трудно достижимого условия компенсации заряда 80% функциональных групп. Доказав некорректность использования этой модели при функционировании биполярной мембраны в режиме генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, позднее авторы вернулись к ее рассмотрению в условиях нулевой плотности тока. В подобных условиях было обнаружено хорошее согласие этого подхода с экспериментально измеренным низкочастотным спектром импеданса бислойной мембраны, находящейся в равновесии с раствором KCl. В работе

[88] рассматривалась противоположная ситуация, при которой в любой точке биполярной области могут присутствовать фиксированные ионы обоих знаков и их концентрации изменяются по линейному закону (smooth junction). При этом происходит снижение напряженности электрического поля, вызывающее снижение интенсивности диссоциации молекул воды.

Автор [84] справедливо отмечает, что "истинная" генерирующая площадь биполярного контакта гетерогенной биполярной мембраны всегда меньше геометрической. Это связано с наличием связующего, который переходит в биполярную область, частично перекрывая проводящие каналы, образованные частицами ионита. Оценивая генерирующую площадь гетерогенного биполярного контакта автор установил, что ее зависимость от доли инертного связующего носит логарифмический характер: увеличение доли связующего от 30% до 70% приводит к уменьшению эффективной генерирующей площади в 100 раз. Генерирующая способность биполярной мембраны с 30% ионита оказывается на три порядка хуже, чем для мембраны, монополярные слои которой не содержат инертного связующего.

Эффективность биполярных мембран и форма ВАХ в значительной степени зависит от толщины слоев, образующих мембрану. На вольтамперной характеристике **биполярной** мембраны с одинаковой толщиной ионообменных слоев [7, 89] в умеренно концентрированных растворах можно выделить несколько участков, которым соответствует определенный диапазон токов (рисунок 9). При низких напряжениях до 1В основным механизмом переноса является электродиффузия ионов соли. При этом на ВАХ четко просматривается плато предельного диффузионного тока, а числа переноса  $H^+$  и  $OH^-$  ионов близки к нулю. При дальнейшем наращивании напряжения на биполярной мембране начинается активная генерация ионов водорода и гидроксила: их числа переноса возрастают с увеличением плотности тока, стремясь к 1 при плотностях тока около 100 мА/см<sup>2</sup>. При очень высоких плотностях тока порядка 300 мА/см<sup>2</sup>



наблюдается еще один предельный ток, обусловленный замедленной диффузией молекул воды к биполярной области.

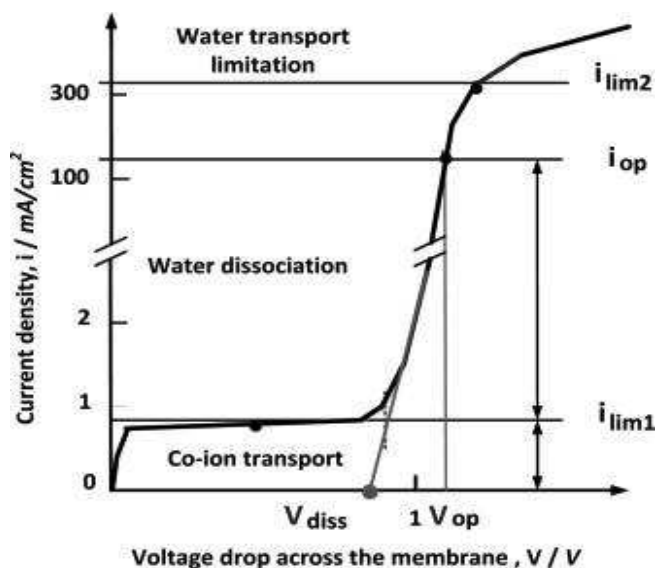


Рисунок 9 – Схематическое изображение вольтамперной характеристики биполярной мембраны в растворе соли умеренной концентрации [34]

Основным отличием **асимметричных биполярных** мембран от классических биполярных мембран, имеющих одинаковую толщину монполярных слоев, является гораздо более значительный неселективный перенос ионов соли в процессе ее функционирования (рисунок 10).

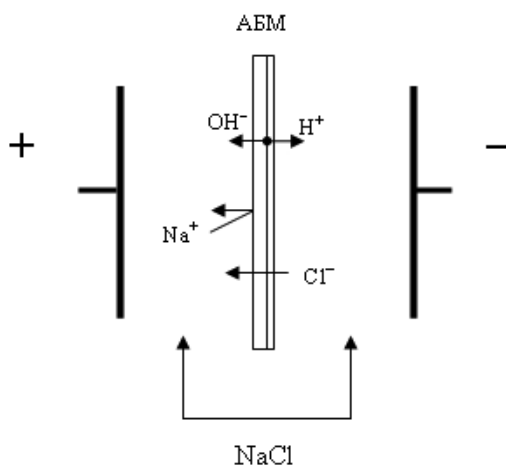


Рисунок 10 – Перенос ионов через асимметричную биполярную мембрану. Причем в растворах с умеренной и высокой концентрацией электролита потоки ионов соли и продуктов диссоциации воды могут быть сопоставимы. Меньшая толщина одного из слоев асимметричной биполярной мембраны обуславливает более высокое значение предельного тока, ответственного за

диффузионный транспорт ионов соли. В тоже время асимметричные биполярные мембраны, сочетающие в себе функции переноса ионов соли и генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов, обладают преимуществом, позволяющим за счет изменения толщины одного из слоев регулировать вклад того или ионного процесса в общий транспорт через мембрану. В связи с этим очень важными являются исследования по влиянию толщины слоев асимметричных биполярных мембран на их электрохимические характеристики.

В работах китайских ученых [90, 91, 92] было проанализировано влияние толщины монополярных слоев на молекулярный транспорт воды и реакцию диссоциации воды. Было показано, что увеличение степени асимметрии биполярных мембран (соотношения толщин катионообменного а анионообменного слоев) оказывает сильное влияние на поток молекул воды к биполярной границе и вольтамперные характеристики асимметричных биполярных мембран. Биполярные мембраны с асимметрией слоев имели более высокие осмотическую проницаемость и, как следствие, более высокую эффективность, чем традиционные биполярные мембраны с одинаковой толщиной монополярных слоев. В работах Заболоцкого, Мельникова и Шельдешова [93, 94] были рассчитаны эффективные константы диссоциации воды на асимметричных биполярных мембранах и показана возможность регулирования чисел переноса  $H^+$  и  $OH^-$  ионов и ионов соли за счет изменения плотности тока. Используя методы вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии асимметричных биполярных мембран с различной толщиной гомогенной катионселективной пленки, авторы показали, что функциональные свойства мембран определяются толщиной пленки и концентрацией раствора. При малой толщине пленки в умеренно концентрированных растворах доминирующую роль в процессах, протекающих в асимметричных биполярных мембранах, играет диффузия ионов соли. Перенапряжение является диффузионным, а электрический эквивалент импеданса мембраны описывается конечным импедансом Варбурга. В случае увеличения

толщины пленки и снижения концентрации раствора электролита доминирующим процессом в асимметричной биполярной мембране становится реакция диссоциации воды. Перенапряжение на мембране является химическим по природе, а электрический эквивалент описывается импедансом Геришера. В этом случае асимметричные биполярные мембраны могут являться такими же эффективными, как и классические биполярные мембраны с симметричными ионообменными слоями. В промежуточных ситуациях процессы диффузионного переноса ионов соли и химическая реакция диссоциации воды могут быть соизмеримы по вкладам в общий транспорт в асимметричных биполярных мембранах. При этом процесс обессоливания сопровождается корректировкой pH раствора. Кроме того, авторы [94] исследовали влияние толщины катионообменного слоя на общее и омическое сопротивление асимметричных биполярных мембран. Было установлено, что вклад омической составляющей в общее сопротивление для всех исследуемых асимметричных биполярных мембран не превышает 5%.

В недавно вышедшей работе [34] была предложена оригинальная технология послойного нанесения на межфазную границу биполярной мембраны нескольких слоев полиэлектролитов с регулируемой толщиной биполярной области. Для исследования влияния толщины и строения биполярной области на форму ВАХ, каталитическую активность и селективность биполярных мембран авторы дополнительно вводили между анионообменным и промежуточным слоем бислоем в виде композиции полиэтилендиокситиофена полистиролсульфоната (PEDOT:PSS) и полиэтиленimina с разветвленной структурой (PEI). Варьируя число этих бислоев, авторы установили, что наибольшей эффективностью обладают мембраны, анионообменный слой которых был модифицирован двумя бислоями полиэлектролитов. Увеличение числа бислоев с двух до шести, несмотря на увеличение эффективной площади контакта [96], не приводило к снижению напряжения на биполярной мембране. Авторы [34] убедительно

доказали, что причиной снижения эффективности биполярной мембраны является рост толщины биполярной области. С увеличением числа бислоев на ВАХ наблюдалось также увеличение плотности предельного диффузионного тока.

#### 1.4 Транспорт карбонатных ионов в процессе электролиза

Наиболее распространенными ионами слабых электролитов, которые присутствуют в большинстве технологических растворов и во всех природных водах, являются карбонатные ионы. В растворах, содержащих карбонатные ионы протекают следующие реакции, характеризующиеся соответствующими константами равновесия:



Количественное содержание различных форм угольной кислоты зависит от рН раствора и определяется константами химического равновесия (рисунок 11 [96, с.100]). Трансформация одних форм угольной кислоты в другие описывается углекислотным равновесием:

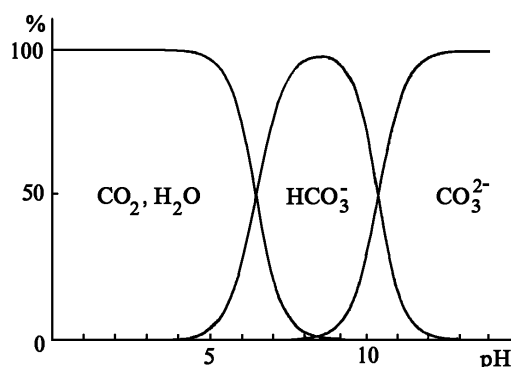
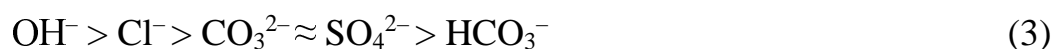


Рисунок 11 – Зависимость содержания различных форм угольной кислоты от pH раствора [96 стр.100]

Протекание химических реакций при проведении электродиализа растворов, содержащих карбонаты, приводит к более сложному механизму их переноса через мембрану.

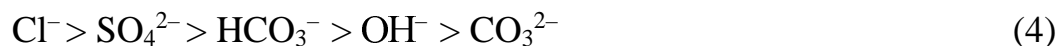
#### **1.4.1 Электропроводность ионообменных мембран в растворах гидрокарбоната и карбоната натрия**

Для выявления особенностей транспорта карбонатных ионов через анионообменные мембраны в ряде работ [97-101] была измерена электропроводность различных анионообменных мембран в растворах гидрокарбоната и карбоната натрия. Изучая электропроводность гетерогенных анионообменных мембран в зависимости от природы содержащегося в растворе противоиона, Дворкина [97] установила, что электропроводность мембраны МА-41 в растворах, содержащих одно- и двухзарядные ионы уменьшается в ряду:



Наибольшая электропроводность мембраны в гидроксильной форме объясняется аномально высокой подвижностью  $\text{OH}^-$  ионов, которая наблюдается в сильноосновных анионитах. При переходе к двухзарядным ионам электропроводность мембраны снижается, причем она практически одинакова для карбонатной и сульфатной форм. С учетом высокого сродства иона  $\text{CO}_3^{2-}$  к четвертичным аммониевым основаниям (ион выполняет роль сшивающего агента), электропроводность мембраны в карбонатном растворе должна быть ниже, чем в сульфатном. Подобное несоответствие автор [97] объяснил возможностью гидролиза двухзарядного карбонат-иона и существование некоторого количества гидроксил-ионов, которые и приводят к увеличению электропроводности. Невыполнение правила влияния зарядности на электропроводность мембраны МА-41 в отношении иона  $\text{HCO}_3^-$  по мнению автора было установлено повышенной влагоемкостью и содержанием "свободной воды" в мембране, находящейся в форме бикарбонатов. В случае мембраны МА-40, содержащей наряду с

четвертичными аммониевыми основаниями, а также третичные и вторичные аминогруппы, восприимчивые к воздействию высоких значений рН растворов, зависимость электропроводности от типа противоиона описывается рядом [97]:



Такая последовательность данного ряда наряду с указанной специфичностью средне и слабоосновных групп по отношению к растворам с высоким значением рН, обусловлена еще одним фактором, заключающемся в наличии затруднений при переносе двухзарядного иона  $\text{CO}_3^{2-}$  в мембране. Это объясняет местоположение в ряду иона  $\text{CO}_3^{2-}$  после  $\text{OH}^-$  ионов.

В более поздних работах [98, 99] при исследовании различных анионообменных мембран было установлено, что для опытных анионообменных мембран АСМ (мембрана с отсутствием переноса протона) и АСВ (мембрана с преимущественным переносом однозарядных ионов) в растворе гидрокарбоната натрия их электропроводность по меньшей мере в 3 раза ниже, чем в растворе хлорида натрия. Авторы [98] объяснили подобный эффект присутствием в порах мембран раствора, обогащенного ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ . Для определения коэффициента ионообменного равновесия, характеризующего избирательную сорбцию разнозарядных ионов угольной кислоты мембраной, Володиной и соавторами [100] были разработаны два метода для его расчета. На основании измерения вольтамперных характеристик различных анионообменных мембран в карбонат содержащих растворах отмечено наличие на этих ВАХ лишь одного перегиба [101]. По мнению авторов это связано с незначительным различием сопротивлений мембраны, находящейся в форме  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . При этом скорость генерации протона на мембране недостаточна, чтобы обеспечить трансформацию иона  $\text{HCO}_3^-$  и молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

## 1.4.2 Особенности переноса карбонатных ионов через ионообменные мембраны

Одними из первых перенос слабых электролитов через ионообменные мембраны при электродиализе исследовали Lightfoot и Friedman [102]. Авторы установили, что при уменьшении рН раствора, содержащего соли карбоновых кислот, поток карбоксилат-анионов снижается вследствие их превращения в карбоновые кислоты. Сильное влияние рН примембранного раствора на транспорт аминокислоты (глицина) через заряженную полисульфовую катионообменную мембрану отмечали и авторы [103]. Было обнаружено, что максимальная проницаемость мембраны по отношению к глицину с исходным значением  $pH=5,9$  достигается при значении рН с другой стороны мембраны равном 2. Такую особенность переноса глицина авторы объяснили химическими реакциями протонирования-депротонирования или ионного обмена, протекающими в фазе мембраны. Используя закономерности, связанные с нелинейными зависимостями потоков аминокислот от плотности тока, авторы [104] показали принципиальную возможность разделения смеси аминокислот гистидин-тирозин и аргинин-тирозин с регулированием коэффициентов разделения в процессе электродиализа. Отмечено нетривиальное поведение тирозина, заключающееся в отсутствии электромиграционного переноса аминокислоты через катионообменную мембрану даже в случае преобладания ее в виде катионов. Было установлено, что перенос аминокислоты осуществляется преимущественно по диффузионному механизму. Следует отметить, что ранее Загородных и соавторы [105] при исследовании кинетики транспорта катионов в смешанном растворе хлорида натрия и глицина установили, что электроперенос глицина через гетерогенную мембрану МК-40 определяется скоростью диффузии цвиттерионов аминокислоты, в случае гомогенной мембраны МФ-4СК перенос глицина лимитируется скоростью реакции протонирования цвиттер-ионов. Авторы показали, что в условиях предельной концентрационной

поляризации гомогенная реакция протонирования цвиттер-ионов является двухстадийной. На первой стадии в результате взаимодействия цвиттер-ионов с водой образуются анионы глицина  $\text{Gly}^-$  и катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



на второй происходит протонирование цвиттерионов глицина:



В развитие своей работы авторы [106] продолжили исследование кинетических закономерностей транспорта катионов в солянокислом растворе глицина. Было установлено наличие двух основных механизмов электропереноса. В системе с гомогенной мембраной МК-100 транспорт протонов и катионов глицина определяется электродиффузией со стороны отдающего пограничного диффузионного слоя мембраны. При переносе катионов через гетерогенную мембрану МК-40 вклад электродиффузионного механизма и замедленной химической реакции протонирования цвиттерионов глицина становятся сопоставимы вследствие низкой концентрации протонов на межфазной границе мембрана/раствор аминокислоты.

В работе Елисейевой и соавторов [107] применительно к гидрокарбонатным растворам была установлена нелинейная зависимость потоков анионов угольной кислоты от плотности тока, вызванная изменением рН раствора на межфазной границе у анионообменной мембраны при превышении предельного тока, когда в электромембранной системе начинается диссоциация воды. Снижение потоков слабых электролитов с увеличением плотности тока (барьерный эффект) было обнаружено также при электродиализе аминокислот [108-111].

При исследовании процесса электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов было обнаружено увеличение генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов (рисунок 13), которое по мнению авторов [107] могло быть обусловлено химическим взаимодействием протонов с гидрокарбонат-ионами с образованием молекул угольной кислоты, приводящее к



ускорению отвода продуктов диссоциации воды из зоны реакции. Автор [112] предложил иное объяснение данного эффекта. По мнению автора снижение концентрации ионов  $\text{HCO}_3^-$  в пограничной зоне, вызванное концентрационной поляризацией, при приближении к предельному току вызывает диссоциацию этих ионов с образованием ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ионы  $\text{H}^+$  проходят через катионообменную мембрану, уменьшая рН концентрируемого раствора, а ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  переносятся в обедненный диффузионный слой и ядро потока, где вступают в реакции гидролиза, увеличивая рН раствора. Щелочной рН раствора приводит к превращению молекул угольной кислоты в  $\text{HCO}_3^-$  ионы, которые доставляются к анионообменной мембране и переносятся через неё. Авторы отмечают, что при снижении общего солесодержания до 0,004 М и менее увеличение рН обессоливаемого раствора, вызванное разной скоростью генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов, обеспечивает практически полное удаление  $\text{H}_2\text{CO}_3$  при его однократном проходе через длинный канал обессоливания.

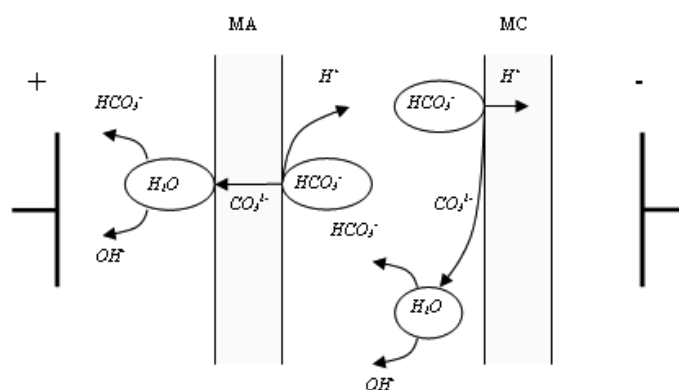


Рисунок 13 – Схема механизма генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов в мембранной системе в присутствии  $\text{HCO}_3^-$  в растворе [112]

При исследовании электродиализного обессоливания морской воды автор [113] обнаружил выпадение осадка карбоната кальция при токах значительно ниже предельных. Возможность переноса карбонатных ионов в камеру обессоливания при этих условиях было подтверждено при изучении электродиализа смешанного модельного раствора  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Автор предположил, что описанное явление связано с диссоциацией

гидрокарбонатов с образованием протона и карбонат-иона. Позднее было показано [114], что такой эффект может проявляться за счет резкого снижения концентрации электролита вблизи анионообменной мембраны.

Одной из немногих работ, связанных с описанием транспорта гидрокарбонатных ионов в камерах электродиализатора с биполярными мембранами является работа Шельдешова [15], который вместе с соавторами предложил технологию очистки воздуха от углекислого газа [115]. В отличие от патента [116], автор вместо монополярных мембран использовал биполярные, образующие камеры сорбции и камеры концентрирования углекислого газа, заполненные монослоями анионита АВ-17 и катионита КУ-2 соответственно. В качестве буферного раствора был выбран  $K_2CO_3$  обладающий высокой электропроводностью, кроме того растворимость диоксида углерода в таком растворе достаточно высока. Суть метода заключалась в том, что образующиеся в результате диссоциации воды на биполярной мембране протоны напрямую переносятся в камеры концентрирования, а гидроксил-ионы проходят через слой анионообменной насадки, замещая в ней ионы гидрокарбоната. По механизму электромиграции ионы  $HCO_3^-$  переносятся через анионообменную мембрану в камеру концентрирования и вступают в химическую реакцию с протонами. Очищенный от углекислого газа воздух с раствором карбоната калия направляют в буферную емкость, и после отделения от жидкой фазы подают потребителю.

#### **1.4.3 Математические модели, описывающие транспорт карбонатных ионов в процессе электродиализа**

Разработка математических моделей, описывающих транспорт карбонатных ионов, является достаточно сложной задачей, так как связана с необходимостью учета химических реакций продуктов диссоциации молекул воды, образующихся на мембранах, с присутствующими как в растворе так и в мембране разнозарядными ионами угольной кислоты.

Известен ряд работ, посвященных математическому описанию процесса электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов.

В работе [117] был исследован процесс электрохимического умягчения природной воды, содержащей значительное количество карбонатных ионов. Авторы разработали математическую модель, основанную на системе уравнений, описывающих ионные равновесия, первоначально предложенную Н.П. Гнусиным и О.А. Деминой [118]. Для реализации указанного процесса авторы [117] предложили устройство, основным элементом которого являлась электрохимическая ячейка, содержащая чередующиеся биполярные и катионообменные мембраны, образующие щелочные и кислотные камеры.

Lounis и Gavach [119] представили модель, описывающую транспорт гидрокарбонатных ионов через анионообменные мембраны в процессе электродиализа. Авторы выявили наличие конкурентного переноса одно- и двухзарядных карбонатных ионов через мембрану, определив, что при одновременном присутствии в водном растворе ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  двухзарядные ионы в гораздо меньшей степени проникают в фазу мембраны по сравнению с однозарядными ионами. По мнению авторов причиной этого являются кислотно-основные реакции, протекающие в анионообменной мембране в результате диссоциации молекул воды.

В работе [112] предложена модель электродиализа многокомпонентных растворов, основанная на дифференциальных уравнениях материального баланса, кинетических уравнениях для расчета чисел переноса и термодинамических уравнениях ионных равновесий. Раствор, моделирующий природную воду, содержал десять компонентов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Для расчета чисел переноса автор выделяет несколько подходов. При токах близких к предельному в ЭМС можно использовать модель внешнедиффузионной кинетики [120], согласно которой расчет чисел переноса осуществляется на основании значений концентрации ионов и их коэффициентов диффузии в

растворе. В случае известных чисел переноса  $H^+$  и  $OH^-$  через катионообменную и анионообменную мембрану соответственно, числа переноса остальных анионов через анионообменную мембрану могут быть найдены из уравнения [112]:

$$T_i^A = \frac{\left(1 + \left|\frac{z_i}{z_K}\right|\right) D_i C_i (1 - T_{OH}^A)}{\sum_{i=A, \text{кроме } OH} \left(1 + \left|\frac{z_i}{z_K}\right|\right) D_i C_i} \quad (1)$$

Числа переноса ионов через катионообменную мембрану рассчитываются по уравнению:

$$T_i^K = \frac{\left(1 + \left|\frac{z_i}{z_A}\right|\right) D_i C_i (1 - T_H^K)}{\sum_{i=K, \text{кроме } H} \left(1 + \left|\frac{z_i}{z_A}\right|\right) D_i C_i} \quad (2)$$

где  $z_i$  – заряд иона  $i$ -сорта,  $z_A$  и  $z_K$  – заряд аниона и катиона соответственно,  $D_i$  – коэффициент диффузии иона  $i$ -го сорта в растворе,  $C_i$  – концентрация иона  $i$ -го сорта в растворе.

В упрощенном случае, когда скоростью генерации  $H^+$  и  $OH^-$  ионов на катионообменной мембране можно пренебречь уравнение для расчета чисел переноса через анионообменную мембрану имеет вид [112]:

$$T_i^A = \frac{\left(1 + \left|\frac{z_i}{z_K}\right|\right) D_i C_i^0 (1 - T_{OH}^A)}{\sum_{i=A, \text{кроме } OH} \left(1 + \left|\frac{z_i}{z_K}\right|\right) D_i C_i^0} \quad (3)$$

Для чисел переноса через катионообменную мембрану:

$$T_i^K = \frac{\left(1 + \left|\frac{z_i}{z_A}\right|\right) D_i C_i^0}{\sum_{i=K, \text{включая } H} \left(1 + \left|\frac{z_i}{z_A}\right|\right) D_i C_i^0} \quad (4)$$

где  $C_i^0$  – концентрация иона сорта  $i$  на входе в канал электродиализатора.

При допредельных токовых режимах автор отмечает возможность расчета чисел переноса при помощи линейной интерполяции функции, описывающей зависимости числа переноса от соотношения тока к току предельному. При рассмотрении сверхпредельных токовых режимов электродиализа парциальные токи по ионам могут быть рассчитаны по модифицированному уравнению Харкаца:

$$i_i = \frac{F}{\delta'} \left( 1 - \frac{z_i}{z_A} \right) D_i z_i C_i^0 + \frac{D_i}{D_{OH}} i_w' \quad (5)$$

Указанная модель была реализована в виде программного продукта и позволяла прогнозировать распределение концентраций отдельных компонентов раствора по длине каналов обессоливания и концентрирования в зависимости от протекающего в электромембранной системе тока, оценивать значения средней толщины диффузионного слоя, а также решать обратную задачу: определять числа переноса ионов через мембраны, если известны характеристики раствора на входе и выходе из мембранного пакета.

При электродиализном обессоливании природных вод, содержащих анионы угольной кислоты, происходит подкисление дилуата и подщелачивание концентрата. Теоретическое объяснение этого феномена было дано в работе Никоненко и соавторов [121]. Авторы предложили модель, которая включала в себя дифференциальные уравнения переноса Нернста-Планка, записываемые в каждом слое для шести компонентов: угольной кислоты, гидрокарбонат- и карбонат-ионов, ионов водорода и гидроксидов, а также катионов натрия. Для упрощения модели принималось условие локального химического равновесия между разнозарядными формами угольной кислоты, а также между  $H^+$  и  $OH^-$  ионами:



Авторы показали, что вследствие доннановского исключения протонов на межфазной границе раствор/анионообменная мембрана происходит депротонирование гидрокарбонатов и перенос анионов угольной кислоты в мембране осуществляется преимущественно в форме карбонатов. На другой межфазной границе протекает обратный процесс – протонирование карбонатов. Модель позволяла найти распределение концентраций, электрического потенциала и плотностей потоков всех компонентов в

трехслойной системе, представляющую собой анионообменную мембрану и два прилегающих к ней диффузионных слоя.

Работы, в которых развиваются математические подходы к описанию электродиализа слабых электролитов в аппаратах с биполярными мембранами, касаются разработки моделей, описывающих получение органических кислот. Пристальное внимание к проблеме расчета характеристик процесса электродиализа с биполярными мембранами для получения органических кислот продиктовано практической эффективностью использования данной технологии. На примере разделения глицина и сахарозы в работе [111] было показано, что применение в электродиализаторе чередующихся биполярных и монополярных мембран интенсифицирует перенос аминокислот через монополярные мембраны за счет трансформации биполярных ионов в катионы или анионы.

В работе [122] предложена модель (рисунок 14), описывающая конверсию лактата натрия в молочную кислоту, которая проводилась в электродиализаторе с двухкамерной элементарной ячейкой, образованной биполярными и катионообменной мембранами.

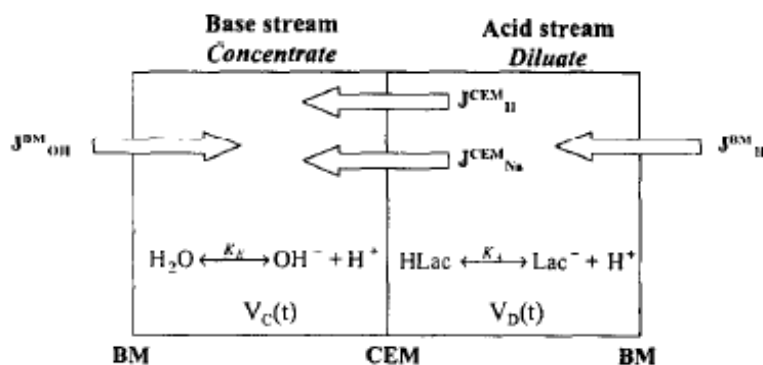


Рисунок 14 – Постановка задачи для моделирования конверсии лактата натрия в молочную кислоту в двухкамерной электродиализной ячейке, образованной биполярными и катионообменной мембранами [122]

При разработке модели использовались уравнения диссоциации молочной кислоты и молекул воды с соответствующими константами равновесия. Учитывались баланс по протонам в камере обессоливания и гидроксил-ионам в камере концентрата. Затем для каждой камеры

записывались условия электронейтральности. В модели использовалось несколько упрощений: биполярная мембрана рассматривалась как идеальная (потoki  $H^+$ ,  $OH^-$  ионов эквивалентны между собой и выходы по току по этим ионам в биполярной мембране равны 1), диффузионный перенос молочной кислоты и лактат-аниона из камеры дилуата в камеру концентрата фиксировался таким образом, чтобы количество вещества этих компонентов в камере концентрата оставалось постоянным. Еще одно упрощение предполагало постоянство молярного потока ионов натрия через катионообменную мембрану в течение всего времени проведения процесса. Авторы подчеркнули, что разработанная модель применима для описания процесса конверсии любых слабых одноосновных кислот. В тоже время такое значительное число упрощений в модели указывает на математические трудности, с которыми приходится иметь дело при построении моделей, описывающих транспорт слабых электролитов в процессе электродиализа с биполярными мембранами.

## **1.5 Методы корректировки рН растворов электролитов и природных вод**

Значение рН является ключевой характеристикой растворов, определяющей их назначение и области применения. С учетом того, что допустимые значения рН пищевых продуктов, технологических растворов и природных вод различного назначения строго регламентируются, возникает необходимость разработки и применения методов корректировки рН в различных отраслях промышленности.

### **1.5.1 Реагентная корректировка рН растворов**

Задача корректировки рН часто возникает при эксплуатации баромембранных и электромембранных технологий водоподготовки [123-129, 136-139]. Основной проблемой, снижающей эффективность и срок службы систем водоподготовки является загрязнение обратноосмотических, нанофильтрационных и ионообменных мембран. Одной из основных причин загрязнения мембран является формирование на их поверхности нерастворимых карбонатных и сульфатных осадков.

Для удаления двухзарядных катионов, ответственных за образование солей жесткости традиционно применяется ионный обмен [123-126], где в качестве ионообменника используется катионообменная смола. Катионирование, при котором обменными ионами являются катионы водорода, может использоваться и для корректировки рН умягчаемого раствора. Кроме карбонатов и сульфатов в перерабатываемом растворе могут содержаться другие слабо растворимые соединения, такие как фосфаты, фториды, силикаты, а также гидроксиды некоторых металлов [131-135]. Образование осадков или малорастворимых компонентов обусловлено наличием в исходных растворах (водопроводной воде) двухзарядных катионов, вступающих в химические реакции при сдвиге соответствующих химических равновесий.



Смещения рН воды можно также добиться подбором определенного соотношения двух типов смол - катионообменной и анионообменной [127]. Такой принцип, учитывающий также обменные емкости ионитов, лежит в основе фильтров смешанного действия. Основная функция таких фильтров – глубокое обессоливание воды [128, 129], они позволяют также корректировать рН воды до уровня нейтральных значений.

Для прогнозирования возможности осадкообразования как в баромембранных так и в электромембранных системах используют несколько критериев. Индекс насыщения по карбонату кальция Ланжелье (LSI) с достаточной точностью применим до значений общего содержания в воде до 3-4 г/л. При более высоких концентрациях используют индекс стабильности Стиффа и Дэвиса (S and DSI). Для надежной работы мембранных элементов, исключающей осадкообразование, оба индекса должны иметь отрицательные значения. В качестве примера приведем расчет изменения индекса Ланжелье при дозировании в водопроводную воду (состав представлен в таблице 3) различных объемов соляной и серной кислот с различными концентрациями.

Таблица 3 – Состав исходной водопроводной воды г. Краснодара

Жесткость, мг-экв/л	C(Ca <sup>2+</sup> ), мг-экв/л	C(Mg <sup>2+</sup> ), мг-экв/л	C(HCO <sub>3</sub> ), ммоль/л	C(H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), ммоль/л	C(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), ммоль/л	C(Cl <sup>-</sup> ), ммоль/л	C(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), ммоль/л
2,9	2,2	0,7	4,53	0,21	–	0,8	0,42

Из рисунка 15 видно, что для достижения приемлемых значений индекса Ланжелье (-1 и ниже) для воды краснодарского водопровода требуются значительные количества соляной или серной кислот.

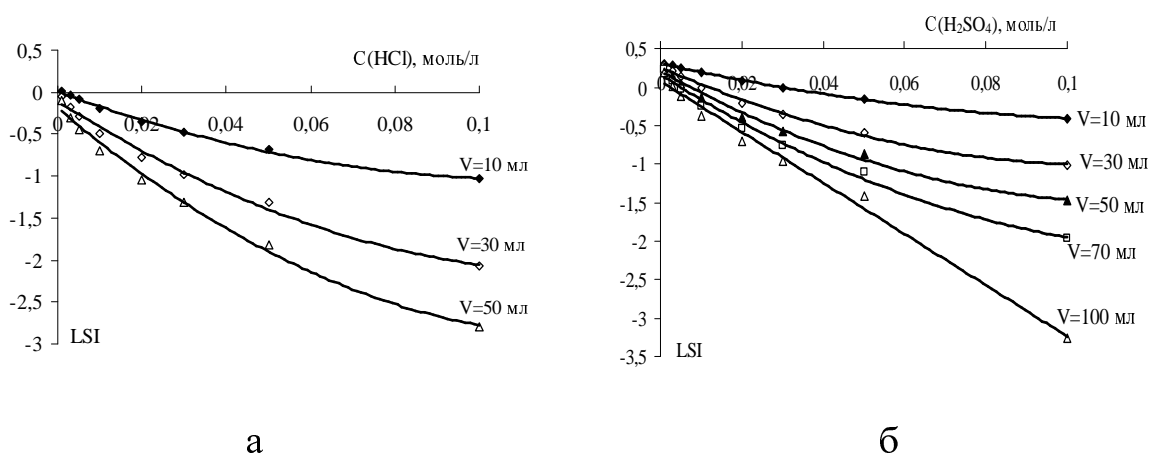


Рисунок 15 – Концентрационная зависимость индекса Ланжелье при добавлении различного объема соляной (а) и серной кислот (б) в водопроводную воду

При добавлении серной кислоты может возникать опасность выпадения осадка сульфата кальция при достижении значения произведения растворимости ( $2,5 \cdot 10^{-5}$ ). Кроме того добавление кислоты увеличивает общее солесодержание (TDS), что является негативным фактором при эксплуатации мембранных систем обессоливания.

Корректировку pH растворов проводят либо с целью добиться принудительного выпадения осадков до подачи в мембранные модули с последующим их отведением, либо с целью перевода карбонатных соединений в угольную кислоту с последующей декарбонизацией раствора. В первом случае раствор подщелачивают за счет добавления карбоната или гидроксида натрия [140-142]. Образующийся при этом карбонат кальция обладает мелкокристаллической структурой и низкой плотностью, вследствие чего выносится из осадителя с потоком раствора. В случае совместного добавления  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в обрабатываемую воду при отстаивании выпадает осадок солей жесткости (рисунок 16). После отделения осадка перед подачей воды на электродиализ или обратный осмос ее дополнительно подкисляют.

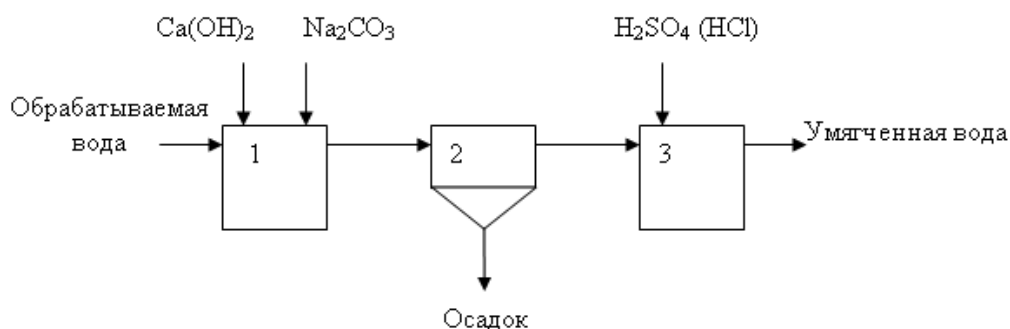
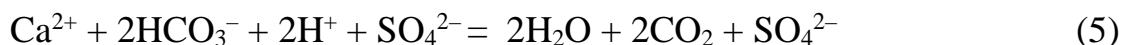


Рисунок 16 – Типичная схема известково-содового умягчения воды: 1 – емкость с обрабатываемой водой, 2 – емкость для отстаивания и выделения осадка, 3 – емкость для дозирования кислоты [143]

Второй способ заключается в реагентном сдвиге рН в кислую область с целью перевода карбонатных ионов в угольной кислоту [144, 145]. Для этого используют кислоты (серную, соляную).



Однако, как уже отмечалось, применение кислот имеет ряд серьезных недостатков. Кроме того, двуокись углерода не задерживается мембраной и проходит в зону пермеата, снижая его рН и увеличивая карбонатную щелочность. Поэтому в некоторых случаях требуется дополнительная декарбонизации очищенной воды [146]. После дегазации в воду добавляют фосфат натрия для стабилизации рН на уровне 7,2-7,4. Во-вторых, эксплуатационный опыт показывает, что при инжектировании кислоты сложно поддерживать необходимое значение рН в потоке исходной воды. При добавлении серной кислоты в исходную воду в ней увеличивается концентрация сульфатов, поэтому в некоторых случаях требуется дополнительное применение антискейлантов, предотвращающих образование сульфатных осадков. Значительным недостатком реагентной коррекции рН растворов являются сложности и опасности, связанные с транспортировкой, хранением и разбавлением сильных кислот и щелочей.

В последнее время широкое распространение получили насыпные фильтры корректировки рН [147]. В качестве фильтрующего материала в

них используются известковые гранулы кальцита. Вода, поступающая в фильтр, растворяет кальцит и благодаря этому повышается показатель рН. Фильтрующая среда имеет высокую сорбционную ёмкость и устойчива к истиранию. Восстановление фильтрующих свойств кальцита происходит при промывке фильтрующей среды исходной водой. Уровень рН можно повысить более чем на единицу. Коррекция уровня рН происходит за счёт соприкосновения кислой воды с фильтрующей средой (сорбентом), который состоит из известковых гранул кальцита. Одновременно ускоряется процесс окисления растворённого в воде железа и соединений других металлов. В результате эти вещества выпадают в нерастворимый осадок, который задерживается в слое фильтрующей среды. Периодически для восстановления свойств фильтрующей среды необходима промывка исходной водой. После корректировки уровня рН в воде могут оставаться следы сорбента и других примесей, на которые не рассчитан фильтр. Для их удаления требуется дополнительно устанавливать картриджный угольный фильтр или насыпной фильтр с активированным углём [148].

### **1.5.2 Корректировка рН растворов электродиализом с монополярными ионообменными мембранами**

Возможность использования электродиализа с катионообменными и анионообменными мембранами для корректировки рН растворов связана с различной селективностью и каталитической активностью функциональных групп в реакции диссоциации воды этих мембран.

При одинаковом распределении линий тока и равных площадях поверхностей используемых катионообменных и анионообменных мембран раствор в каналах обессоливания (рисунок 17) должен подкисляться, если каталитическая активность фиксированных групп анионообменной мембраны превышает каталитическую активность катионообменной мембраны, и подщелачиваться в обратном случае.

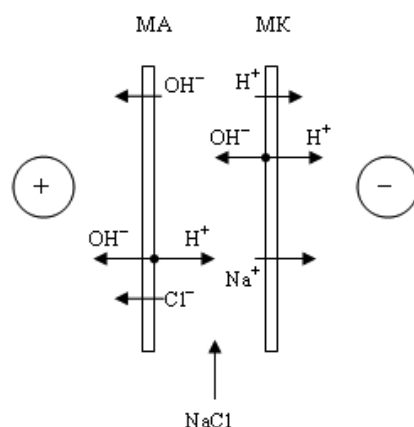
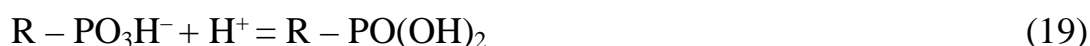


Рисунок 17 – Схема камеры обессоливания электродиализатора, образованной катионообменной и анионообменной мембранами

Как было показано авторами [149] величина изменения рН может достигать 3-4 единиц в зависимости от типа каталитических групп мембран и падения потенциала на канале обессоливания. Так, например, для канала, образованного мембранами МК-41 и МА-41, при невысоких плотностях тока раствор на выходе из канала обессоливания подщелачивается, а при высоких – подкисляется. Указанное смещение рН объясняется тем, что при переносе протона через катионообменную мембрану МК-41, двухзарядные фосфорнокислотные группы, входящие в ее состав, превращаются в однозарядные фосфоновокислые ионогенные группы, скорость генерации которыми протонов меньше, чем следовало ожидать в исходной мембране:



Смещения рН также наблюдается в каналах электродиализаторов с профилированными мембранами [150, 151]. Для канала, образованного гладкой анионообменной мембраной и профилированной катионообменной мембраной, рН обессоливаемого раствора смещается в кислую область. Если канал содержит гладкую катионообменную мембрану и профилированную анионообменную мембрану – рН смещается в щелочную область. С точки зрения эффективности электродиализного обессоливания и предотвращения осадкообразования, смещение рН является нежелательным явлением при

электродиализе. Особенно остро эта проблема проявляется при электродиализе природных вод [136-139], содержащих катионы кальция и магния и сульфатные и карбонатные анионы, способные при взаимодействии образовывать осадки в камерах электродиализатора.

В связи с этим возникает задача подавления диссоциации молекул воды на ионообменных мембранах. В работе [152,153] подавление диссоциации воды удалось добиться за счет химической модификации среднеосновной мембраны МА-40 сильным полиэлектролитным комплексом, содержащим четвертичные аммониевые основания. Было показано, что такая модификация носит объемный характер (модификатор проникает в мембрану на глубину около 80 мкм) и приводит к снижению диссоциации при сверхпредельных токовых режимах. Как следствие повышается выход по току по ионам соли, наблюдается повышение рН раствора в камере обессоливания, и снижение его значения в камере концентрирования, что сводит к минимуму возможность образования осадков при электродиализе природных вод. В [154] снижение скорости диссоциации воды на катионообменной мембране МК-40 было достигнуто путем модификации ее пленкой жидкого Nafion. С такой же целью, используя способность фиксированных групп анионообменных мембран к трансформации, в работе [155] была предложена модификация сильноосновной мембраны МА-41. При этом достигается также увеличение химической и электрохимической стабильности модифицированных сильноосновных анионообменных мембран при высокоинтенсивных токовых режимах процесса электродиализа [156].

### **1.5.3 Насадочный электродиализ**

Смещения рН воды при электродиализном способе корректировки рН можно также добиться подбором определенного соотношения двух типов смол – катионообменной и анионообменной [127], используемых в качестве ионообменной насадки. Для корректировки и контролируемого

регулирования рН растворов электролитов может быть использован электродиализ с насадкой в виде монослоя [130, 157] или полислоя [158, 159] гранул ионообменника в каналах обессоливания электродиализаторов. Кроме возможности корректировать рН растворов введение в канал ионообменного наполнителя значительно уменьшает его электрическое сопротивление, способствует сбалансированному переносу ионов электролита через катионо- и анионообменную мембраны и приводит к увеличению массопереноса за счет уменьшения толщины диффузионного слоя и развития поверхности массообмена.

Подбором типа ионообменных гранул и варьированием их соотношений в камерах электродиализатора можно добиться существенного смещения уровня рН растворов от исходного значения в требуемом направлении [160]. В случае насадки в виде катионообменной смолы за счет насыщения протонами, образующимися на анионообменной мембране в результате диссоциации воды и частичного их обмена на ионы натрия, происходит подкисление раствора (рисунок 18а), в случае использования гранул анионита происходит подщелачивание раствора (рисунок 18б).

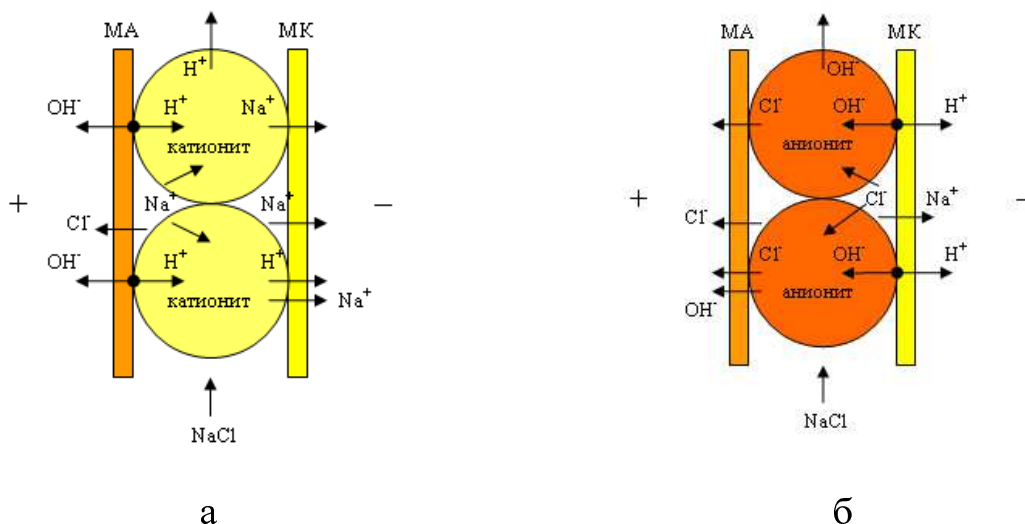


Рисунок 18– Схема канала обессоливания электродиализатора с насадкой в виде монослоя катионообменной смолы (а), в виде монослоя анионообменной смолы (б) [160, 161]

Авторы [161, 162] показали, что наличие ионообменного наполнителя в камере обессоливания приводит к перераспределению локальных плотностей тока в канале. Введение в камеру катионообменной насадки приводит к увеличению площади проводящей поверхности, обуславливающей снижение локальной плотности тока. В результате анионообменная поверхность поляризуется сильнее, инициируя повышение интенсивности диссоциации воды на ней. В таком случае обессоливаемый раствор подкисляется: рН достигает значения 3-4. В случае анионообменного наполнителя ситуация противоположна описанной выше – раствор на выходе из камеры обессоливания достигает 9,5. Регулированием гидродинамических и электрических параметров можно осуществлять контролируемую корректировку рН растворов, обрабатываемых насадочным электродиализом.

Процессом, сочетающим преимущества использования биполярных мембран и ионного обмена, является электродеионизация [163-168]. Причем, электродиализ с биполярными мембранами является единственной бессточной технологией получения сверхчистой воды (рисунок 19), которая применяется в энергетической, фармацевтической и электронной промышленности.

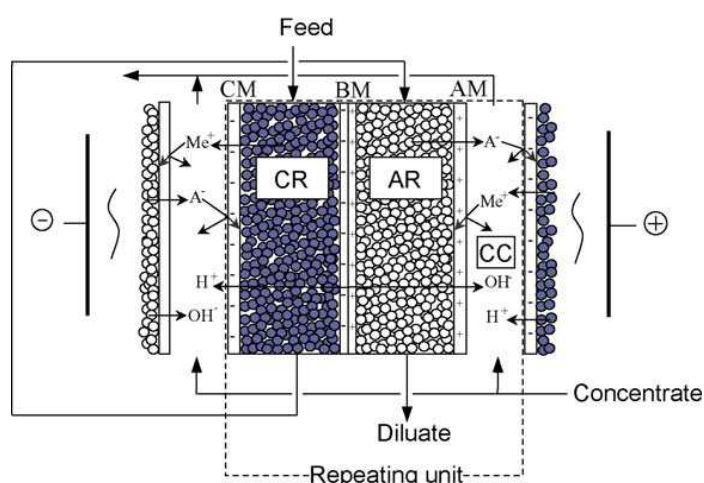


Рисунок 19 – Схема электродиализной ячейки с биполярной мембраной и ионообменной насадкой для получения ультрачистой воды [169]



Введение ионообменного наполнителя в камеры обессоливания позволяет значительно расширить спектр областей эффективного применения электродиализа с биполярными мембранами. При наличии в камере слоя ионитов повышается выход по току как катионов, так и анионов электролита, независимо от типа используемой насадки, понижается сопротивление системы, увеличивается предельная плотность тока и возрастает электромиграционный перенос ионов. Основное технологическое отличие электродеионизации от ионного обмена (смешанный слой ионитов), традиционно применяющегося для получения глубоко обессоленной воды, заключается в том, что в процессе электродеионизации ионообменные смолы регенерируются в непрерывном режиме электрохимически, в то время как при ионном обмене регенерация выполняется периодически с использованием химических реагентов. Непрерывная электрорегенерация ионита осуществляется ионами водорода и гидроксидов, образующимися в процессе диссоциации молекул воды в биполярной мембране. Высокая подвижность ионов водорода и гидроксидов, их ориентированность в электрическом поле обеспечивают им свободный доступ к зернам ионита и их регенерацию. Важным достоинством метода деионизации является возможность получения растворов с нейтральным значением pH ( $pH \approx 7$ ) и высоким значением удельной электропроводности (до 18 МОм\*см) [158, 163, 165, 170] из слабокислых и слабоосновных растворов.

#### **1.5.4 Электродиализ с биполярными и асимметричными биполярными мембранами**

Электродиализ с биполярными мембранами предоставляет уникальные возможности для непосредственного подкисления или подщелачивания технологических растворов в химической [171-176] и пищевой промышленности [177-186] без добавления химических веществ и образования побочных продуктов или отходов. Применение электродиализа с биполярными мембранами имеет несомненное преимущество по

сравнению с другими безреагентными методами коррекции рН растворов. Биполярная мембрана способна генерировать  $H^+$  и  $OH^-$  ионы при небольшом напряжении на мембране (1-2В) с высоким выходом по току по указанным ионам (0,9-0,97).

Первое использование **биполярных** мембран для получения кислотных и щелочных растворов из соответствующих солей в многокамерном электродиализаторе (рисунок 20) было предложено в 1958 году в патенте Oda и соавторов [187].

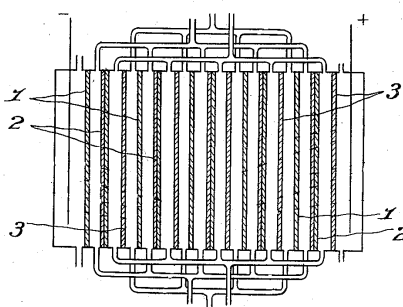


Рисунок 20 – Схема многокамерного электродиализатора для получения кислотных и щелочных растворов из солевых растворов. 1 – анионообменные мембраны, 2 – биполярные мембраны, 3 – катионообменные мембраны [187]

Первое практическое использование асимметричных биполярных мембран (с меньшей толщиной анионообменного слоя) в многокамерном электродиализаторе (рисунок 21) для подкисления и подщелачивания раствора хлорида натрия с одновременным его обессоливанием было предложено в 1971 году в патенте Leitz [188].

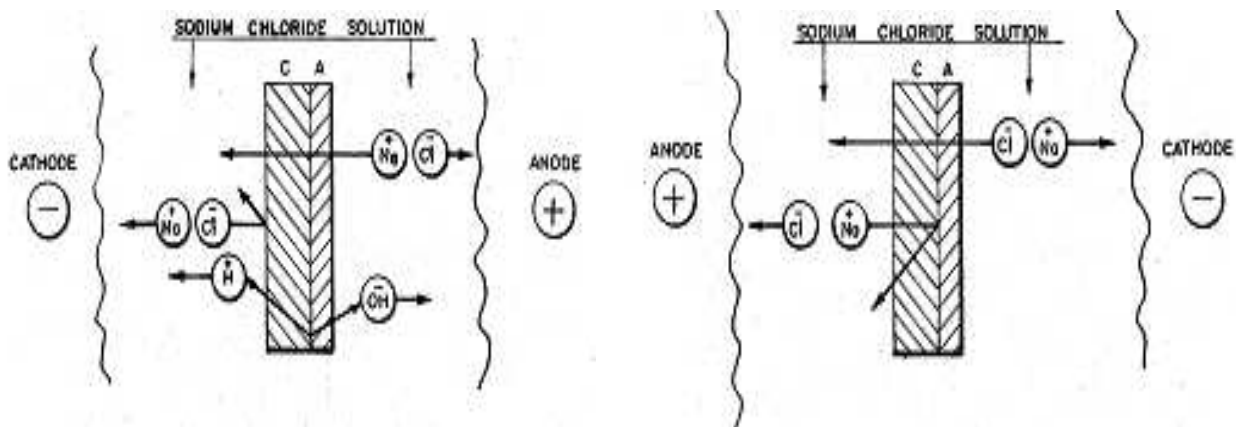


Рисунок 21 – Перенос ионов через асимметричную биполярную мембрану, расположенную в электрическом поле [188]

Наряду с электрохимическими характеристиками биполярных мембран на эффективность процесса получения кислот и щелочей, а также корректировки pH разбавленных растворов, существенное влияние оказывает конструкция электродиализных аппаратов [189-191]. Как для практического применения, так и для экспериментальных исследований наиболее часто применяются электродиализаторы с биполярными мембранами, элементарным звеном которых являются двух- и трехкамерные ячейки. Двухкамерные ячейки образованы биполярной мембраной и анионо- или катионообменной мембраной (рисунок 22), трехкамерные – биполярной мембраной и обоим типом монополярных мембран (рисунок 23). Для подщелачивания предпочтительно использование двухкамерной ячейки с анионообменной мембраной, для подкисления – двухкамерной ячейки с катионообменной мембраной. Выбор конструкции ячейки обусловлен наличием неселективного электромиграционного переноса коионов, снижающего концентрацию щелочи и кислоты в указанных камерах электродиализатора.

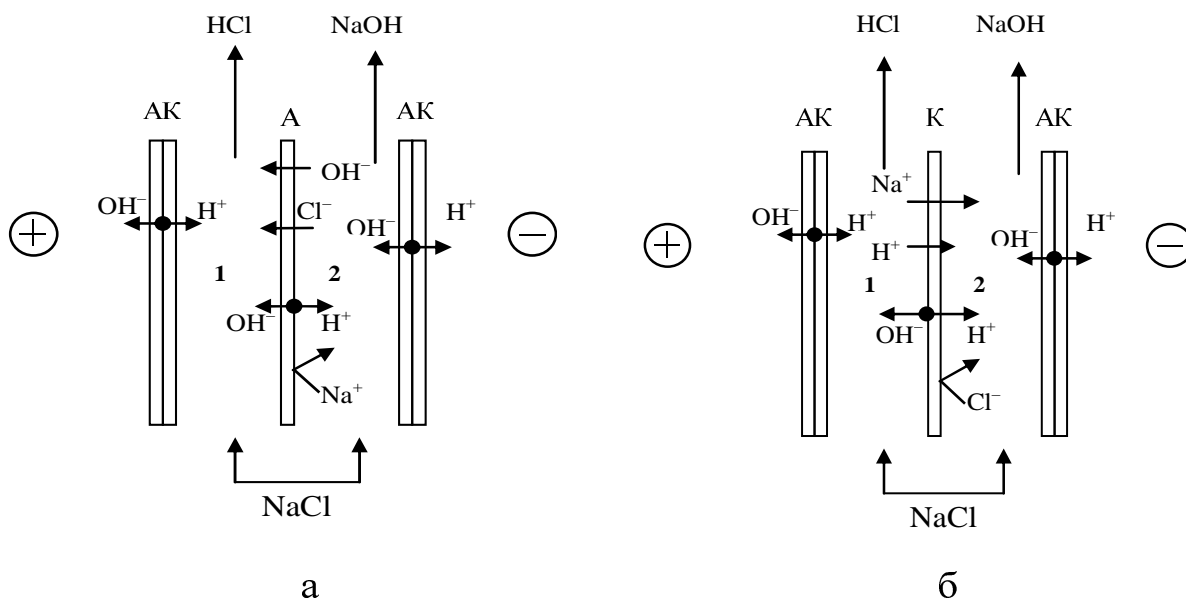


Рисунок 22 – Схема элементарной двухкамерной ячейки с биполярными и анионообменной мембранами (а), с биполярными и катионообменной мембранами (б), 1 – кислотная камера, 2 – щелочная камера [7]

Схема трехкамерной элементарной ячейки электродиализатора с биполярными мембранами представлена на рисунке 23. В качестве исходного раствора для получения кислот и щелочей наряду с солями может быть использована вода. В этом случае конфигурация ячейки с биполярной мембраной и распределение потоков растворов несколько меняется (рисунок 24).

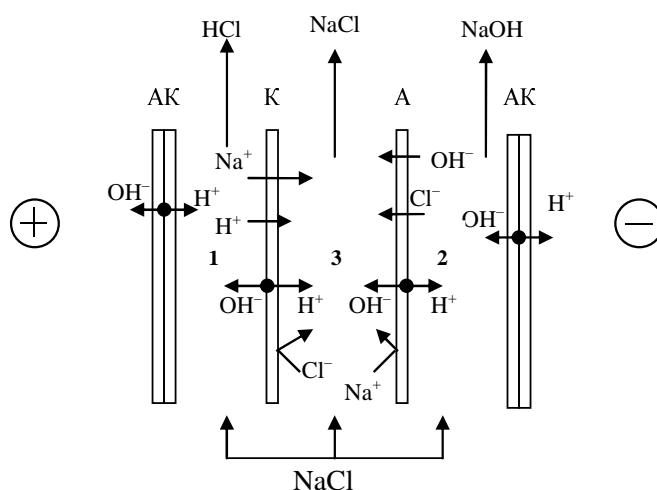


Рисунок 23 – Схема трехкамерной элементарной ячейки с биполярной, анионообменной и катионообменной мембранами, 1 – кислотная камера, 2 – щелочная камера, 3 – солевая камера [7]

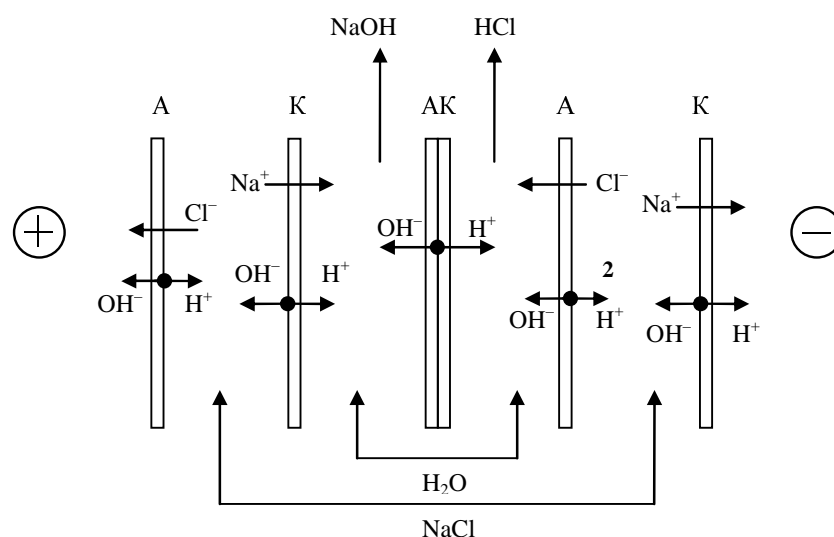


Рисунок 24 – Схема трехкамерной элементарной ячейки с биполярной, анионообменной и катионообменной мембранами, 1 – кислотная камера, 2 – щелочная камера, 3 – солевая камера [7]

В тех случаях, когда требуется одновременно получать и сильные кислоты и щелочи из солей используют электродиализаторы с трех- и более камерными ячейками [15]. В отличие от электродиализных аппаратов с трехкамерной и двухкамерной ячейками, аппарат с пятикамерной ячейкой (рисунок 25) позволяет получать кислоты и щелочи значительно более концентрированные, так как в его кислотные (14) и щелочные (15) камеры вода не подается, а вносится, в основном, в составе гидратных оболочек ионов. Аппарат с шестикамерной ячейкой (рисунок 21б) [15] имеет улучшенные характеристики по сравнению с предыдущим, так как в него введена дополнительная анионообменная мембрана (9), дополнительная кислотная камера (14) с разбавленным раствором кислоты и, тем самым, сведена к минимуму потеря соляной кислоты из непроточной кислотной камеры (15). Применение дополнительной мембраны (4) и дополнительной камеры (11) позволяет свести к минимуму потерю кислоты из камеры (12) с более концентрированной кислотой.

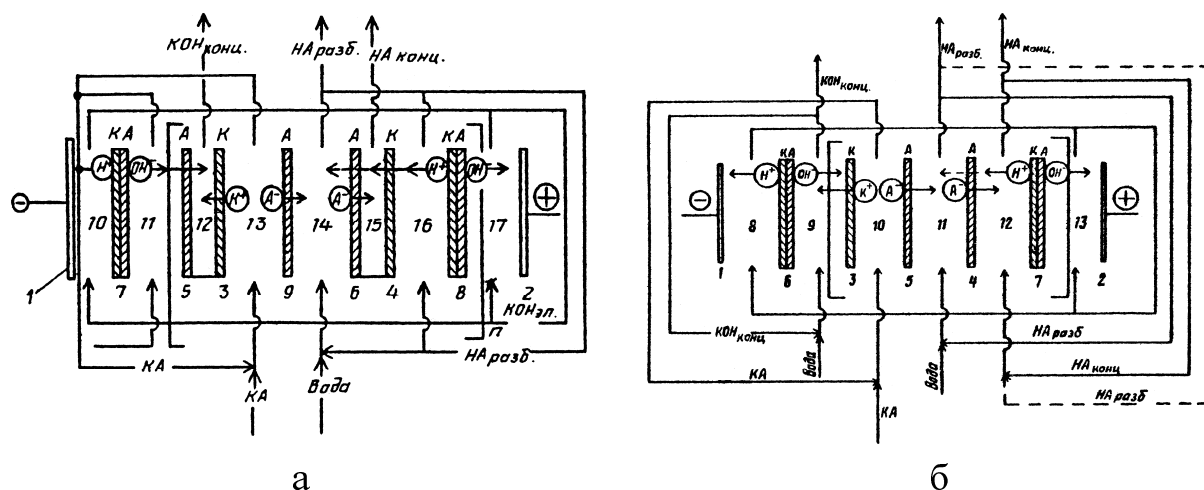


Рисунок 25 – Схемы электролизаторов с биполярными мембранами с пятикамерной (а), шестикамерной (б) элементарными ячейками для получения кислот и щелочей повышенных концентраций [15]

### Заключение по литературному обзору

Диссоциация молекул воды, протекающая в области контакта ионообменных слоев биполярной мембраны, где локализуется пространственный заряд, имеет сложный, зависящий от многих факторов механизм. Доминирующую роль в ускорении процесса генерации  $H^+$  и  $OH^-$  играет катализ реакции диссоциации молекул воды фиксированными группами, входящими в состав биполярных мембран. В тоже время эффективность процесса электролиза с биполярными мембранами зависит и от монополярных мембран, образующих вместе с биполярными пакет электролизного аппарата. Количественная оценка изменения массообменных характеристик процесса электролиза с биполярными мембранами за счет влияния смежных монополярных мембран до настоящего времени не проводилась.

Значительное число опубликованных работ посвящено теоретическому и экспериментальному исследованию электролиза с биполярными мембранами применительно к процессу конверсии солей электролитов в соответствующие кислоты и основания. Вместе с тем часто возникает технологическая необходимость коррекции рН разбавленных растворов и природных вод. В литературе крайне мало данных,

посвященных исследованию закономерностей безреагентной электродиализной корректировки рН разбавленных растворов. В тоже время практическая востребованность технологии электродиализной корректировки рН разбавленных растворов в водоподготовке, пищевой и химической промышленности диктует необходимость проведения экспериментальных исследований и разработки математических моделей для прогнозирования и масштабирования массообменных характеристик промышленных электродиализаторов.

В реальных технологических растворах и природных водах содержится значительное число компонентов, участвующих в химических реакциях с ионами  $H^+$  и  $OH^-$ , что в значительной мере осложняет теоретическое описание процесса коррекции рН разбавленных растворов. Для прогнозирования и масштабирования массообменных характеристик промышленных электродиализных аппаратов необходимо построение математических моделей адекватно описывающих процесс корректировки рН растворов. При теоретическом описании процесса коррекции рН разбавленных многокомпонентных растворов возникают трудности, обусловленные необходимостью учета химических реакций присутствующих в растворе разнозарядных ионов с продуктами диссоциации молекул воды. В отличие от значительного числа статей, посвященных математическому описанию процесса электродиализного обессоливания гидрокарбонатных растворов, вопрос о закономерностях процесса коррекции рН разбавленных растворов, осложненного протеканием химических реакций в каналах электродиализаторов с биполярными мембранами практически не изучен.

Учитывая снижение требований к селективным свойствам биполярных мембран при корректировке рН разбавленных растворов электролитов и природных вод в подобных процессах могут быть использованы асимметричные биполярные мембраны. Особенность асимметричных биполярных мембран заключается в том, что наряду с

корректировкой рН раствора можно также частично его обессоливать. Такая бифункциональность асимметричных биполярных мембран обуславливает их невысокую эффективность в процессах получения сильных кислот и щелочей, однако делает их весьма перспективными в процессах одновременного обессоливания и корректировки рН разбавленных растворов. Анализ литературы показывает, что эти возможности асимметричных биполярных мембран до сих пор в полной мере не реализованы. Одним из способов, улучшающих электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран, является их модифицирование путем введения каталитически активных в реакции диссоциации воды ионполимеров в биполярную область. Перспективными прекурсорами для создания катализаторов представляются сверхразветвленные полимеры, содержащие большое число реакционноспособных терминальных групп. Придание сверхразветвленным полимерам свойств ионактивных катализаторов реакции диссоциации воды осуществляется за счет их химической функционализации.

Целью диссертационной работы являлось изучение закономерностей процесса корректировки рН разбавленных растворов электролитов и природных вод электродиализом с биполярными и асимметричными биполярными мембранами и разработка технологии безреагентного подщелачивания воды, используемой для нужд теплоэнергетики. В связи с этим для исследования процесса корректировки рН разбавленных растворов была выбрана простейшая двухкамерная электродиализная ячейка, образованная биполярными (асимметричными биполярными) и анионообменной мембранами. Подобная конструкция исключает электромиграционный перенос протона, снижающий концентрацию щелочи в камере электродиализатора.



## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись анионообменные, биполярные, асимметричные [31] биполярные и модифицированные асимметричные биполярные мембраны, а также камеры электродиализатора, образованные этими мембранами. Компонентный состав ионообменных слоев исследуемых биполярных, асимметричных и модифицированных асимметричных биполярных мембран представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав ионообменных слоев исследуемых биполярных мембран

Биполярная мембрана	Анионообменный слой (ионообменник)	Катионообменный слой (ионообменник)
МБ-3	МА-41 (АВ-17)	МК-41 (КФ-1)
АБМ1	МА-40 (ЭДЭ-10П)	пленка МФ-4СК (10% раствор)
АБМ2	МА-41 (АВ-17)	пленка МФ-4СК (10% раствор)
АБМ-М1	МА-41 (АВ-17)	пленка МФ-4СК+Voltorn H2O-COOH (карбоксилированный)
АБМ-М2	МА-41 (АВ-17)	пленка МФ-4СК+Voltorn H2O-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> (фосфорилированный)

Толщина катионообменной гомогенной пленки МФ-4СК для мембраны АБМ1 составляла 10 мкм, для мембран АБМ2 и модифицированных асимметричных биполярных мембран АБМ-М1 и АБМ-М2 – 20 мкм. В качестве анионообменных мембран, образующих камеры электродиализной ячейки (рисунок 26), использовались промышленно выпускаемые слабоосновные мембраны МА-40 и сильноосновные мембраны МА-41. Мембранный пакет электродиализатора содержал 6 проточных камер. Исследуемыми камерами являлись кислотная камера 1 и щелочная камера 2. Для предотвращения влияния электродных реакций в камерах 5 и 6 они были отделены от исследуемых камер вспомогательными камерами 3 и 4. Рабочая площадь мембран составляла  $3 \times 10 = 30$  см<sup>2</sup>, межмембранное расстояние – 1 мм, между мембранами располагался сетчатый сепаратор

толщиной 0,9 мм. Падение потенциала на исследуемых мембранах измерялось с помощью капилляров Луггина-Габера, соединенных с хлорсеребряными электродами, сопряженными с высокоомным вольтметром.

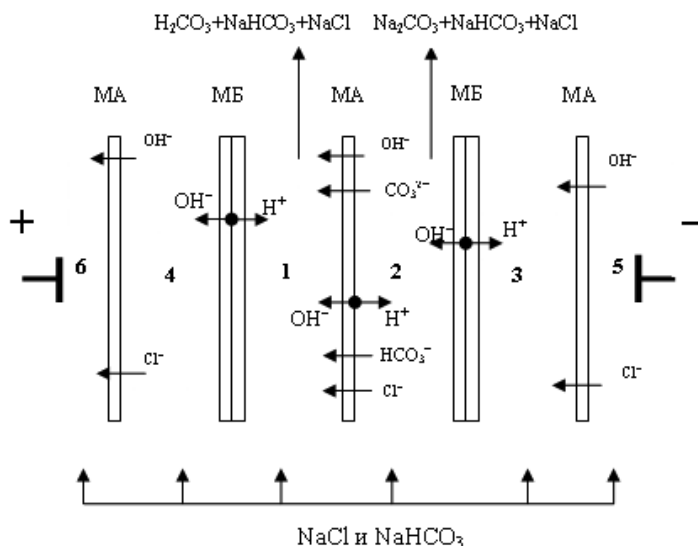
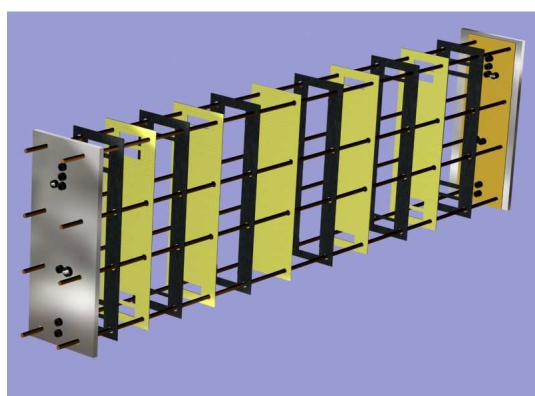
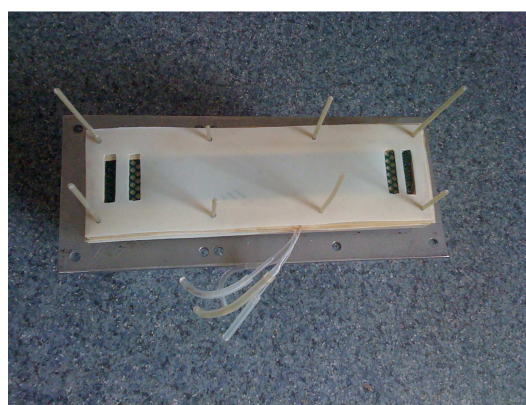


Рисунок 26 – Схема электродиализной ячейки для исследования процесса коррекции рН разбавленных растворов и потоки ионов через мембраны (показано для смешанного хлоридно-гидрокарбонатного раствора). 1 – кислотная камера, 2 – щелочная камера, 3 и 4 – буферные камеры, 5 и 6 – электродные камеры

Схема внутреннего строения (3D-рисунок) и фотография мембранного пакета представлены на рисунке (рисунок 27)



а



б

Рисунок 27 – Схема мембранного пакета электродиализной ячейки: а - 3D рисунок, б - фотография ячейки с капиллярами Луггина-Габера

Исследования проводились в гальваностатическом режиме в разбавленных растворах различного состава: растворах хлорида натрия, раствора, содержащего гидрокарбонат натрия, природной воде карбонатного класса, предварительно прошедшей стадию ионообменного умягчения при одинаковой линейной скорости протока раствора через все камеры ячейки ( $V=3$  см/с). Плотность тока, протекающего через электродиализную ячейку, менялась в диапазоне от 0 до 14 мА/см<sup>2</sup>. В указанном диапазоне плотностей тока обеспечивалось получение растворов хлорида натрия с рН от 3 до 11. Все измерения проводились при температуре 25 °С и достижении стационарного состояния в электродиализной ячейке. Расчет выходов по току Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> ионам осуществлялся на основании значений концентраций этих ионов на входе и выходе из кислотной (1) и щелочной (2) камер электродиализной ячейки:

$$\eta=(C_{\text{вх}}-C_{\text{вых}})FW/I,$$

где  $C_{\text{вх}}$  и  $C_{\text{вых}}$  – концентрации ионов водорода (гидроксила) на входе и выходе из камер электродиализной ячейки соответственно (моль/л),  $W$  – объемная скорость протока раствора через камеру (л/с),  $I$  – сила тока (А),  $F$  – постоянная Фарадея (Кл/моль).

При исследовании корректировки рН многокомпонентных растворов концентрации карбонатных и гидрокарбонатных ионов и угольной кислоты определялись кислотно-основным титрованием с потенциометрической индикацией точки эквивалентности, концентрации хлорид-ионов и сульфат-ионов определялись методом жидкостной хроматографии. Все измерения проводились при достижении стационарного состояния в электродиализной ячейке, о наступлении которого судили по равенству суммарной концентрации хлорид-ионов и сульфат-ионов на входе в кислотную (1) и щелочную (2) камеры их суммарной концентрации на выходе из этих камер, а также по равенству суммарной концентрации всех форм угольной кислоты на входе и выходе указанных камер.

## 2.2 Методика измерения чисел переноса ионов через анионообменные мембраны с использованием системы рН- и С-статитрования

Числа переноса являются одной из важнейших транспортных характеристик ионообменных мембран, которая позволяет определить селективные свойства мембраны и интенсивность процесса диссоциации на ней. Для измерения эффективных чисел переноса ионов через анионообменные мембраны МА-40 и МА-41 была собрана электродиализная ячейка, мембранный пакет которой был образован монополярными мембранами (рисунок 28). Плотность предельного тока на анионообменных мембранах в исследуемых электромембранных системах определяли методом касательных [192]: в 0,01 М растворе хлорида натрия для мембраны МА-40 она составляла 0,9 мА/см<sup>2</sup>, для мембраны МА-41 – 0,6 мА/см<sup>2</sup>

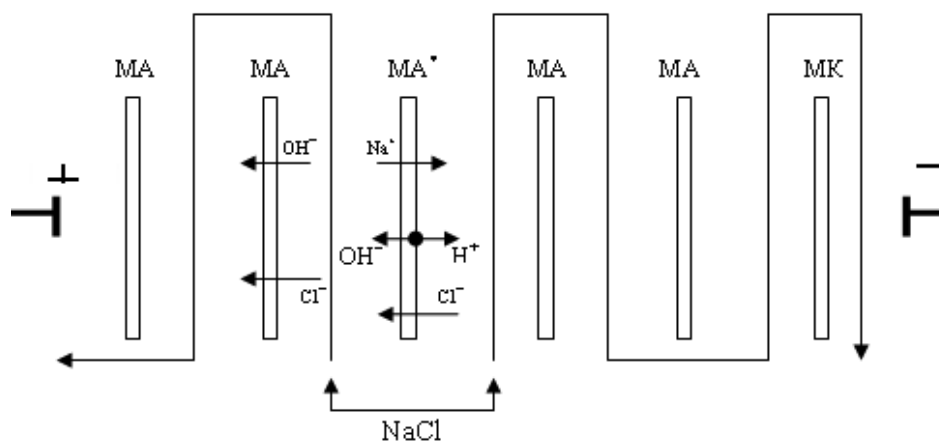


Рисунок 28 – Схема электродиализной ячейки для исследования чисел переноса через анионообменные мембраны с указанием направления движения потоков раствора. МА\* – исследуемая мембрана

Существует несколько основных методик измерения чисел переноса ионов через монополярные мембраны. Электрометрический метод ЭДС [193] не применим для исследования многокомпонентных систем, так как числа переноса по этому методу рассчитываются из величины концентрационного мембранного потенциала, в значении которого нельзя выделить доли отдельных компонентов. Близок к этому методу метод определения чисел переноса по переходному времени [194]. Для

многокомпонентных растворов используется модифицированный метод ЭДС [195], однако границы его применимости определяются концентрацией раствора, что не обеспечивает достаточную его точность при анализе концентрированных растворов, в которых возникает необходимость учета переноса коионов. Авторы [7] для исследования потоков  $H^+/OH^-$  ионов через ионообменные мембраны в процессе электродиализа применили метод избирательной поляризации ионообменных мембран, который был первоначально предложен в [196] при исследовании электродиализного растворения малорастворимого электролита. Данный метод заключался в использовании растворов различной концентрации в камерах электродиализатора, за счет чего удавалось добиваться существенного расхождения во времени наступления предельного состояния на мембранах, ограничивающих камеру, содержащую насыщенный раствор малорастворимого компонента и камеру обессоливания с концентрированным раствором хорошо растворимого электролита. Таким образом, отслеживая изменения рН раствора, вызванные односторонней миграцией протонов через катионообменную мембрану, рассчитывались их числа переноса.

Наиболее точным и часто используемыми являются метод Гитторфа и различные его модификации [198]. Совершенствование этого метода связано с решением основной экспериментальной проблемы – поиска вспомогательной перегородки с известным и строго фиксированным числом переноса иона. Подобный недостаток был устранен в предложенном автором [15] методе определения чисел переноса ионов через мембрану с помощью ее гидродинамической изоляции. Особенностью предлагаемого метода является то, что измерение чисел переноса ионов через ионообменную мембрану производится относительно перегородки (фильтрационные пористые мембраны) с числом переноса определяемого иона или незаряженного компонента равным нулю. Предложенный метод является универсальным, так как позволяет определять числа переноса ионов через

ионообменные мембраны любого типа (катионо-, анионообменные, биполярные и модифицированные) в однокомпонентных и многокомпонентных системах.

Учитывая поставленную в рамках диссертации задачу исследования корректировки рН разбавленных растворов, а также возможность обеспечить в ячейке для измерения чисел переноса условий, идентичных условиям в ячейке с биполярными мембранами, для измерения чисел переноса через анионообменные мембраны МА-40 и МА-41 была использована методика, предложенная в [198]. Особенность методики заключается в использовании систем рН и *C*-статирования для автоматического поддержания постоянства рН и концентрации раствора, омывающего мембрану.

Основными частями установки (рисунок 29) для измерения чисел переноса ионов в мембранах являлась электрохимическая ячейка с исследуемой анионообменной мембраной *1* (МА-40 и МА-41). Рабочая площадь мембран составляла 30 см<sup>2</sup>, межмембранное расстояние 1 мм. Электроды были изготовлены из платинированного титана. Циркулирующий через камеру, образованную исследуемой анионообменной мембраной, раствор из емкости *2* изменял свой состав. Изменения рН раствора и его концентрации были обусловлены потоками ионов соли, воды и продуктов ее диссоциации через исследуемую мембрану и образующимися на электроде гидроксил-ионами. Для неизменности характеристик раствора использовалась система *C*- и рН-статирования, представляющая собой комплекс датчиков рН и электропроводности *7*, *14*, *15*, *16* и блоков автоматического титрования *8*, соединенных с бюретками *11* и *12*, дозирующих воду и соляную кислоту. Раствор из емкости *3*, омывающий исследуемую анионообменную мембрану с другой стороны, после протекания через камеру, направлялся на сброс, не изменяя тем самым состав раствора. Раствор гидроксида натрия, омывающий катодную камеру, по мере истощения заменялся. Все растворы, датчики рН и электропроводности, электрохимическая ячейка термостатировались при

температуре  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ . Гидродинамические условия в ячейке при измерении чисел переноса гидроксил-ионов через анионообменную мембрану полностью соответствовали таковым в ячейке с биполярными мембранами.

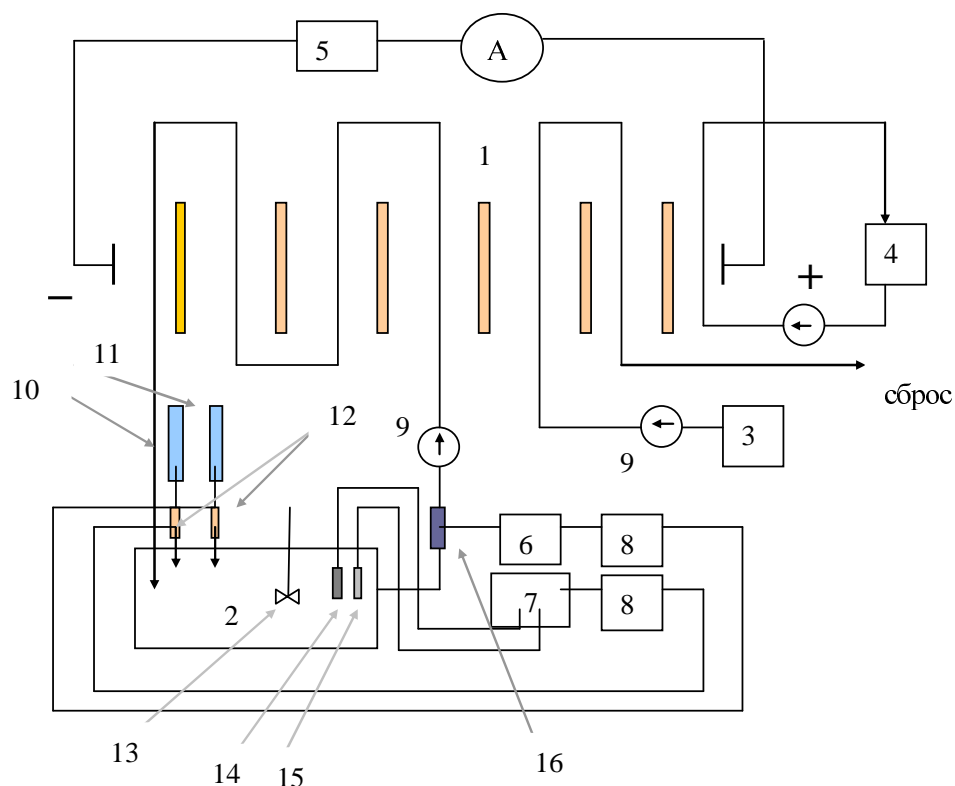


Рисунок 29 – Гидравлическая схема экспериментальной установки. 1 – исследуемая мембрана МА-40 или МА-41, 2, 3 – ёмкость с раствором NaCl (0,01 М), 4– ёмкость с раствором NaOH (0,2 М), 5 – источник тока, 6 – преобразователь «электропроводность – напряжение», 7 – рН-метр, 8 – БАТ, 9 – перистальтический насос, 10 – бюретка с раствором HCl (0,2 М), 11 – бюретка с раствором NaCl (0,01), 12 – электромагнитные клапаны, 13 – мешалка, 14 – хлорсеребряный электрод, 15 – стеклянный электрод, 16 – кондуктометрическая ячейка

Расчет чисел переноса ионов соли продуктов диссоциации воды осуществлялся по уравнениям, представленным в [198]. Относительная погрешность измерения чисел переноса  $\text{OH}^-$  ионов через анионообменные мембраны (МА-40 и МА-41) не превышала 1%.

### **2.3 Методика исследования процесса коррекции рН разбавленных растворов электролитов**

К настоящему времени опубликовано значительное число работ, посвященных различным методикам тестирования электродиализаторов и методам расчета их основных массообменных характеристик. Однако большинство этих работ касаются методов исследования электродиализаторов, используемых для обессоливания растворов электролитов [199-201]. При исследовании процесса коррекции рН разбавленных растворов наличие в электродиализных ячейках биполярных мембран, ограничивающих с двух сторон исследуемые камеры, позволяет исключить проблемы, возникающие при исследовании процессов электродиализного обессоливания и связанные с необходимостью использования режимов, требующих большого расхода исходного раствора. В соответствии со схемой, представленной на рисунке 30, поток, подаваемый в кислотную 1 и щелочную 2 камеры, может возвращаться в исходную емкость, не изменяя состав исходного раствора. Все измерения проводились при достижении стационарного состояния в электродиализной ячейке, о наступлении которого судили по равенству суммарной концентрации хлорид-ионов и сульфат-ионов на входе в кислотную (1) и щелочную (2) камеры их суммарной концентрации на выходе из этих камер, а также по равенству суммарной концентрации всех форм угольной кислоты на входе и выходе указанных камер.

Согласно гидравлической схеме установки исходный раствор, в данном случае хлорида натрия из емкостей 1 и 2 поступает в каналы электродиализной ячейки с биполярными мембранами. Раствор из емкости 1 поступает непосредственно в кислотную и щелочную камеры, в них же и возвращается. Раствор из емкости 2 разделяется на три потока, два из которых подается в буферные камеры, а третий промывает электродные камеры. В случае раствора хлорида натрия часть раствора из электродных камер необходимо сбрасывать. Емкость 4 служит для пополнения емкостей



1 и 2. Насосы 3 и краны 5 используются для регулирования скорости протока раствора через все каналы электродиализной ячейки. В схеме также предусмотрены прерыватели гидравлического потока 6 для исключения наводок электромагнитного поля на измерительные приборы, и двухканальная кондуктометрическая ячейка с термистором 7 для измерения электропроводности растворов с учетом температуры на выходе из исследуемых камер (схема является универсальной и может использоваться для исследования процесса электродиализного обессоливания). Особенностью методики исследования корректировки рН раствора хлорида натрия являлась декарбонизация исходного раствора. Перед началом эксперимента и во время него для предотвращения растворения  $\text{CO}_2$  и нежелательного сдвига рН осуществлялась продувка растворов газом (воздухом), предварительно освобожденным от углекислого газа. Для этого воздух нагнетался компрессором 8 в емкость с щелочью 9 (гидроксид натрия с концентрацией 0,1 моль/л), которая переводила  $\text{CO}_2$  в карбонаты. Контроль проскока капель щелочи в исходный раствор осуществлялся за счет использования емкости с индикатором рН раствора - фенолфталеином. В случае растворов, содержащих карбонатные ионы, такая необходимость не возникает из-за буферных свойств указанных растворов.

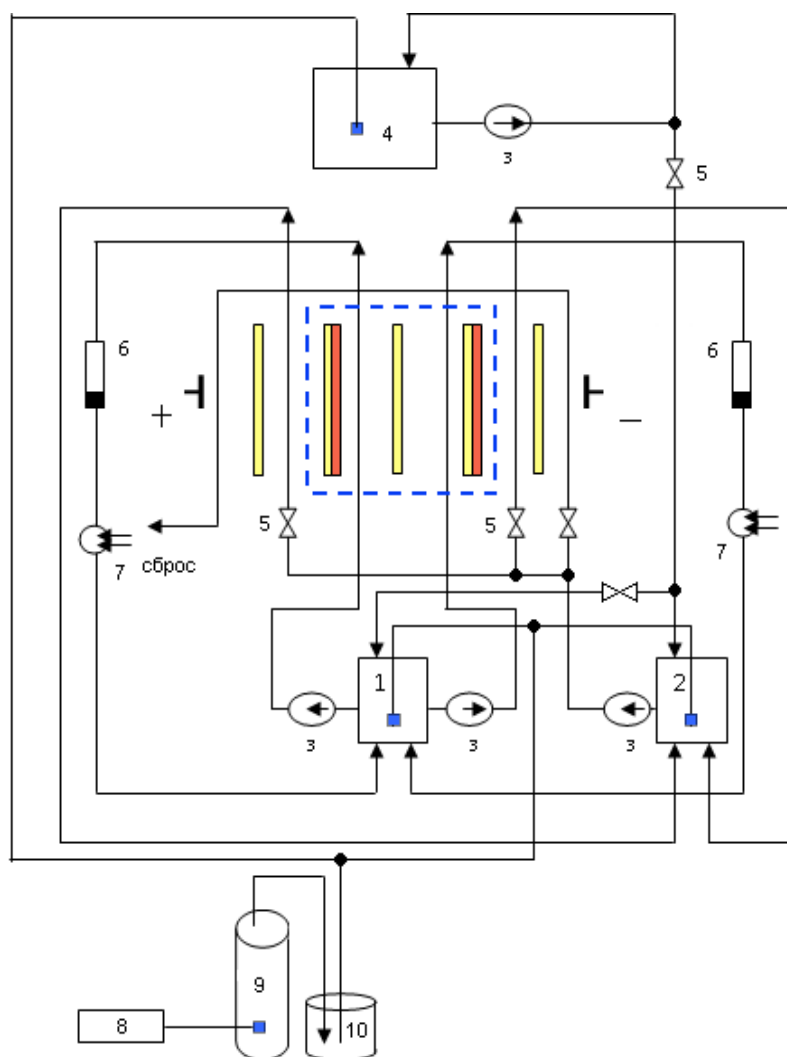


Рисунок 30 – Гидравлическая схема экспериментальной установки. *1* и *2* - баки с исходным раствором NaCl; *3* – перистальтические насосы; *4* – дополнительный бак с раствором NaCl для пополнения емкостей *1* и *2*; *5* – вентили и краны для регулирования скорости потока; *6* – прерыватели гидравлического потока; *7* – двухканальная кондуктометрическая ячейка со встроенной термопарой; *8* – компрессор; *9* – емкость с NaOH, используемая для удаления CO<sub>2</sub> из воздуха; *10* – емкость с индикатором для контроля проскока NaOH

## 2.4 Полимеры, используемые для модификации асимметричных биполярных мембран и методы их исследования

Из значений констант скоростей реакции диссоциации воды для различных функциональных групп мембран [46] следует, что наибольшей каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации молекул

воды обладают карбоксильные и фосфорнокислотные ионогенные группы и модификаторы, содержащие эти группы. В качестве соединений, которые можно функционализировать указанными группами, могут выступать дендримеры и их аналоги, имеющие нестереорегулярную структуру, – сверхразветвленные полимеры. Значительный потенциал дендримеров и сверхразветвленных полимеров заключается в наличии гораздо большего числа реакционноспособных терминальных групп по сравнению с линейными полимерами. В качестве сверхразветвленного полимера, который подвергся функционализации, был использован полимер Boltorn H20, молекула которого содержала 16 гидроксильных терминальных групп (рисунок 31).

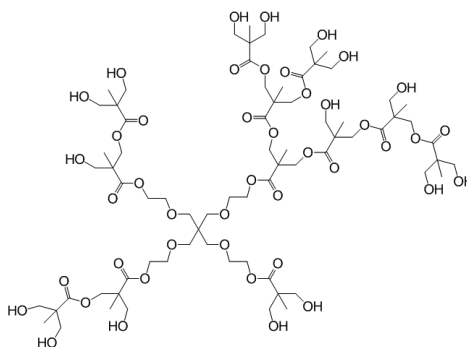


Рисунок 31 – Структура сверхразветвленного полимера Boltorn H20 [202]

Исследования полученных функционализированных полимеров проводили методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  спектры записывали на ЯМР спектрометре Jeol JNM-ECA 400 (400 МГц) с использованием ДМСО- $d_6$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и ДМФА ( $^{31}\text{P}$ ) в качестве растворителей. ИК-Фурье спектры поглощения регистрировали на ИК-спектрометре Bruker Vertex 70, оснащенный приставкой НПВО. Содержание карбоксильных и фосфорнокислотных групп в полученных модификаторах определяли при помощи рН-метрического титрования в среде вода-ДМФА. Характеризация модифицированных асимметричных биполярных мембран осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом.

### **3. ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ КОРРЕКЦИЯ pH РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

#### **3.1 Электродиализная коррекция pH разбавленных сильных растворов электролитов**

Известно, что основным фактором, определяющим эффективность процесса электродиализа с биполярными мембранами, является выход по току по ионам водорода и гидроксидов биполярной мембраны. Для некоторых гетерогенных (МБ-3) и большинства гомогенных биполярных мембран этот показатель близок единице. При исследовании электродиализа с биполярными мембранами для обработки разбавленных растворов электролитов, с одной стороны, можно снизить требования к селективности биполярных мембран без существенного ущерба для эффективности процесса, с другой стороны, проявляется влияние смежных монополярных мембран, образующих вместе с биполярными пакет электродиализатора. В разбавленных растворах на монополярных мембранах также как и на биполярных достигается предельный ток и начинается диссоциация молекул воды, приводящая к частичной нейтрализации продуктов диссоциации воды, образующихся в биполярной мембране. Экспериментальная количественная оценка изменения массообменных характеристик процесса электродиализа с биполярными мембранами за счет влияния смежных монополярных мембран до настоящего времени не проводилась.

##### **3.1.1 Влияние анионообменных мембран на выход по току ионов водорода и гидроксидов в каналах электродиализаторов с биполярными и асимметричными биполярными мембранами**

Из зависимости pH растворов (рисунок 32), вытекающих из щелочной и кислотной камер двухкамерной электродиализной ячейки с различными комбинациями исследуемых мембран, видно, что различия между мембранными парами, образованными мембранами МБ-3 – МА-40 и МБ-3 – МА-41, практически отсутствуют. При малых плотностях тока значения pH

на выходе из камеры с асимметричной биполярной мембраной АБМ1 отклоняются от исходного значения рН существенно меньше, чем на выходе из камер, образованных биполярной мембраной МБ-3.

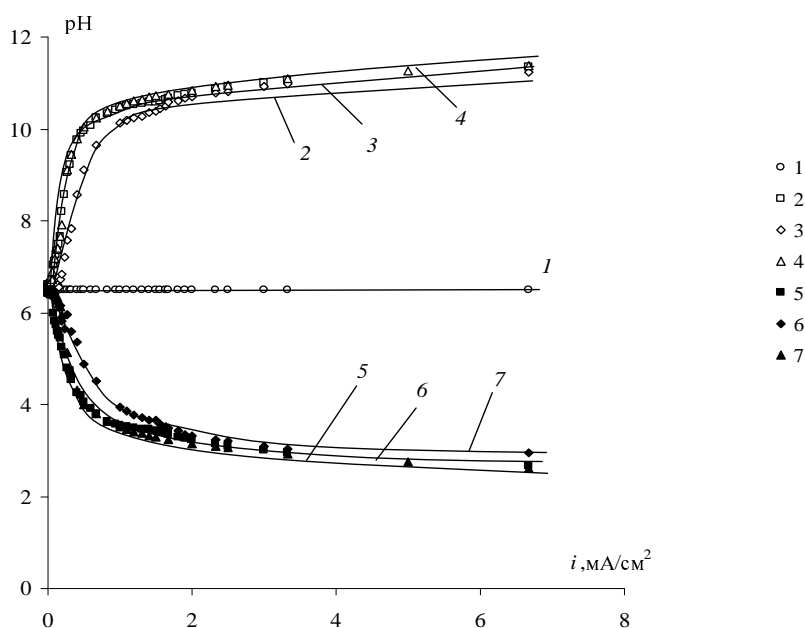


Рисунок 32 – Зависимость рН на выходе из каналов электродиализной ячейки от плотности тока в 0,01 М растворе хлорида натрия в каналах, образованных различными мембранными парами для щелочной камеры: 1 – исходное значение рН; 2 – МБ-3 и МА-40, 3 – АБМ1 и МА-40, 4 – МБ-3 и МА-41; для кислотной камеры: 5 – МБ-3 и МА-40, 6 – АБМ1 и МА-40, 7 – МБ-3 и МА-41

Различия между мембранными парами МБ-3 – МА-40 и МБ-3 – МА-41 становятся заметными при сравнении выходов по току в элементарных ячейках, образованных этими парами мембран (рисунок 33). При достижении предельного тока на среднеосновной анионообменной мембране МА-40 ( $i_{пр} = 0,9$  мА/см<sup>2</sup>) в мембранных каналах с биполярной мембраной МБ-3 (рисунок 33, кривая 2) и асимметричной биполярной мембраной АБМ1 (рисунок 33, кривая 1) наблюдается снижение выхода по току ионов водорода и гидроксила. В то же время в мембранном канале с сильноосновной анионообменной мембраной МА-41 ( $i_{пр} = 0,6$  мА/см<sup>2</sup>) такой эффект не наблюдается (рисунок 33, кривая 3) и выход по току ионов Н<sup>+</sup> и

ОН<sup>-</sup> монотонно возрастает с ростом тока, приближаясь к 1. Наличие минимума на зависимости выходов по току ионов водорода и гидроксидов от плотности тока в канале с мембраной МА-40 связано с нейтрализацией ионов гидроксидов, образующихся в биполярной мембране, ионами водорода, образующимися при диссоциации молекул воды на анионообменной мембране. Подтверждением предположения о влиянии диссоциации молекул воды на анионообменной мембране на выход по току по Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> ионам является вид зависимости соответствующей характеристики от плотности тока для мембраны МА-40М с подавленной функцией диссоциации воды (рисунок 33, кривая 4) [155].

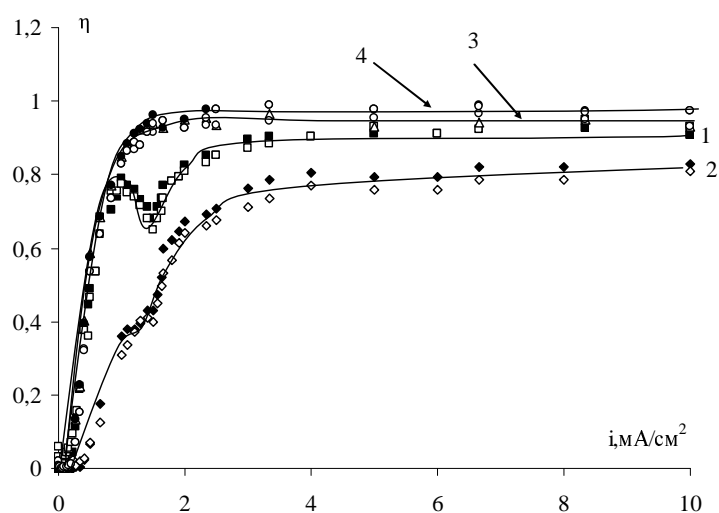


Рисунок 33 – Зависимость выходов по току ионов водорода и гидроксидов от плотности тока для каналов, образованных различными мембранными парами: 1 – МБ-3 и МА-40, 2 – АБМ1 и МА-40, 3 – МБ-3 и МА-41, 4 – МБ-3 и МА-40М

### 3.1.2 Влияние pH примембранного раствора на эффективные числа переноса ОН<sup>-</sup> ионов через анионообменные мембраны

Характер зависимости выхода по току Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> ионов от плотности тока указывает, что после прохождения кривой минимума наблюдается рост выхода по току. Такой факт позволяет предположить, что в условиях

высоких значений рН раствора в каналах электродиализной ячейки анионообменная мембрана МА-40 утрачивает способность разлагать воду.

Для определения зависимости скорости диссоциации молекул воды на анионообменных мембранах от рН контактирующего с мембранами раствора были измерены эффективные числа переноса ионов гидроксила через монополярные мембраны МА-40 и МА-41 при значениях рН от 6,5 до 11 для мембраны МА-40 и от 6,5 до 10 для мембраны МА-41 (рисунок 34) в таких же гидродинамических условиях, как и в электродиализаторе с биполярными мембранами.

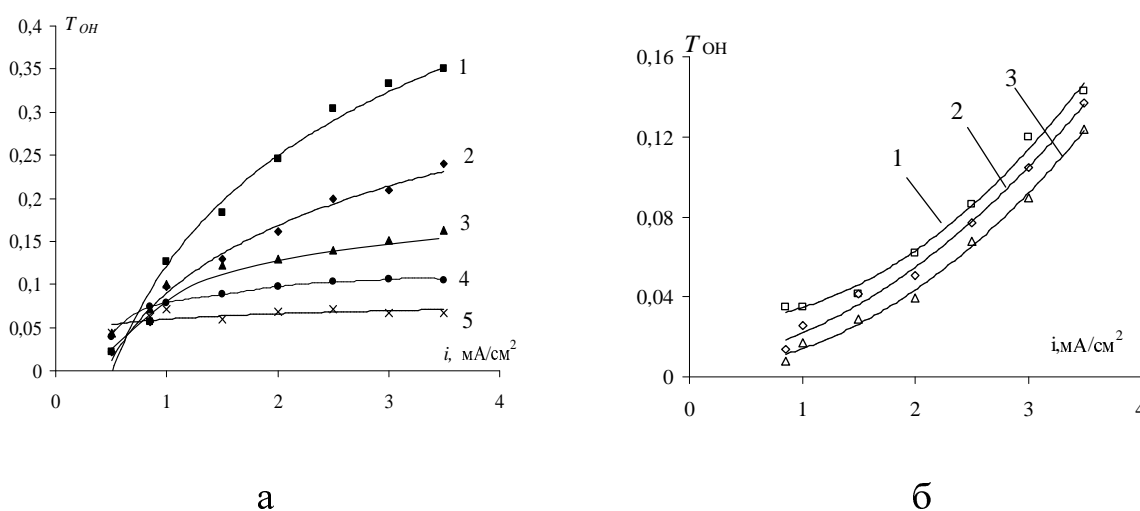


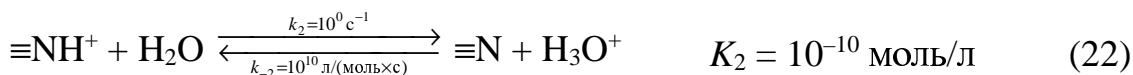
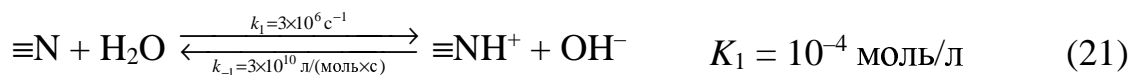
Рисунок 34 – Зависимость чисел переноса гидроксил-ионов через монополярную мембрану МА-40 (а) и МА-41 (б) от безразмерной плотности тока в 0,01 М растворе хлорида натрия при различных значениях рН: 1 – 6,5; 2 – 9,5; 3 – 10; 4 – 10,5; 5 – 11

Увеличение рН раствора, находящегося около анионообменной мембраны МА-40 приводит к снижению чисел переноса ионов гидроксила (рисунок 34а) и незначительно снижает числа переноса ионов гидроксила через мембрану МА-41 (рисунок 34б). Эту зависимость и различие между мембранами МА-40 и МА-41 можно объяснить с точки зрения механизма диссоциации молекул воды в системах с ионообменными мембранами, предложенного и обоснованного в работах [40, 41, 45, 46, 203, 204]. В соответствии с этими представлениями скорость реакции диссоциации

молекул воды на анионообменной мембране МА-40 определяется концентрацией протонированной формы ее аминогрупп:

$$v_{\text{дис}} = k_2 c(\equiv \text{NH}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \quad (20)$$

где  $k_2$  – константа скорости лимитирующей стадии диссоциации молекул воды (реакция (22) в прямом направлении) [46]:



При увеличении рН раствора около мембраны концентрация протонированной формы аминогрупп, входящая в уравнение (20), уменьшается, снижая скорость реакции диссоциации молекул воды на анионообменной мембране и числа переноса ионов гидроксила через нее.

Более слабая зависимость чисел переноса ионов гидроксила через мембрану МА-41 от рН может быть связана с тем, что в анионите АВ-17, входящем в ее состав, в основном содержатся сильноосновные четвертичные аммониевые группы, которые не обладают каталитическим эффектом по отношению к реакции диссоциации молекул воды. Некоторое снижение чисел переноса ионов гидроксила при увеличении рН можно объяснить присутствием в этой мембране в малой концентрации среднеосновных третичных и вторичных аминогрупп, которые образуются в ней при хранении и эксплуатации мембраны в результате трансформации четвертичных аммониевых оснований в среднеосновные аминогруппы.

### 3.1.3 Математическое описание процесса коррекции рН разбавленного раствора хлорида натрия

Для подтверждения значимости эффекта влияния скорости диссоциации молекул воды на анионообменной мембране на выход по току кислоты и щелочи рассмотрим математическую модель, которая позволяет рассчитать выход по току кислоты и щелочи в элементарной ячейке электродиализатора с биполярными и асимметричными биполярными



мембранами, с использованием экспериментально измеренной зависимости чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану от pH раствора и плотности электрического тока.

Пусть через электромембранную систему, представляющую собой двухкамерную элементарную ячейку перпендикулярно поверхности мембран протекает постоянный электрический ток плотности  $i$ . Исследуемый разбавленный раствор сильного электролита содержит 4 различных сорта ионов  $j$ :  $j=1=\text{Na}^+$ ;  $j=2=\text{Cl}^-$  и ионы  $j=3=\text{H}^+$ ;  $j=4=\text{OH}^-$ . Введем обозначения:  $c_j$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) – концентрация иона  $j$ -го сорта в растворе,  $\mathcal{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  – поток воды в результате рекомбинации ионов водорода и гидроксила,  $v_0$  – линейная скорость течения раствора,  $S_0$  – площадь поперечного сечения камеры (3 см\*1 мм),  $S_m$  – площадь мембраны,  $c_j^{(0)}$  – концентрации иона  $j$ -го сорта на входе в исследуемые камеры электродиализной ячейки,  $c_j^{(1)}$  и  $c_j^{(2)}$  – концентрации иона  $j$ -го сорта на выходе из кислотной и щелочной камер соответственно. Числа переноса через биполярную или асимметричную биполярную мембрану  $T_j^{\text{AK}}$  принимались равными 1. Числа переноса продуктов диссоциации воды через анионообменные мембраны  $T_j^{\text{A}}$  принимались равными экспериментальным при соответствующих значениях pH и плотности тока (рисунок 34). Составим уравнения материального баланса для каждого иона в кислотной камере 1:

$$v_0 c_1^{(0)} S_0 - T_1^{\text{A}} \frac{i}{F} S_m - v_0 c_1^{(1)} S_0 = 0 \quad (6)$$

$$v_0 c_2^{(0)} S_0 + T_2^{\text{A}} \frac{i}{F} S_m - v_0 c_2^{(1)} S_0 = 0 \quad (7)$$

$$v_0 c_3^{(0)} S_0 + T_3^{\text{AK}} \frac{i}{F} S_m - T_3^{\text{A}} \frac{i}{F} S_m - \mathcal{V}_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - v_0 c_3^{(1)} S_0 = 0 \quad (8)$$

$$v_0 c_4^{(0)} S_0 + T_4^{\text{A}} \frac{i}{F} S_m - \mathcal{V}_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} - v_0 c_4^{(1)} S_0 = 0 \quad (9)$$

$$c_3^{(1)} c_4^{(1)} = k_w \quad (10)$$

и в щелочной камере 2:

$$\nu_0 c_1^{(0)} S_0 + T_1^A \frac{i}{F} S_M - \nu_0 c_1^{(2)} S_0 = 0 \quad (11)$$

$$\nu_0 c_2 S_0 - T_2^A \frac{i}{F} S_M - \nu_0 c_2^{(2)} S_0 = 0 \quad (12)$$

$$\nu_0 c_3^{(0)} S_0 + T_3^A \frac{i}{F} S_M - \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} - \nu_0 c_3^{(2)} S_0 = 0 \quad (13)$$

$$\nu_0 c_4^{(0)} S_0 + T_4^{\text{AK}} \frac{i}{F} S_M - T_4^A \frac{i}{F} S_M - \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)} - \nu_0 c_4^{(2)} S_0 = 0 \quad (14)$$

$$c_3^{(2)} c_4^{(2)} = k_w \quad (15)$$

Система из пяти уравнений, содержащих пять переменных  $c_j$  ( $j=1, 2, 3, 4$ ) и  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  решалась классическим методом Ньютона. Рассчитанные по модели значения рН раствора на выходе из исследуемых камер электродиализной ячейки хорошо согласуются с экспериментальными данными только при больших плотностях тока ( $i > 1$  мА/см<sup>2</sup>), в то время, как при меньших плотностях тока смещение рН раствора от исходного значения больше, чем наблюдаемое экспериментально (рисунок 35). Это связано с тем, что числа переноса ионов водорода и гидроксила через биполярную и асимметричную биполярную мембрану принимались равными 1 ( $T_3^{\text{AK}}=1$  и  $T_4^{\text{AK}}=1$ ).

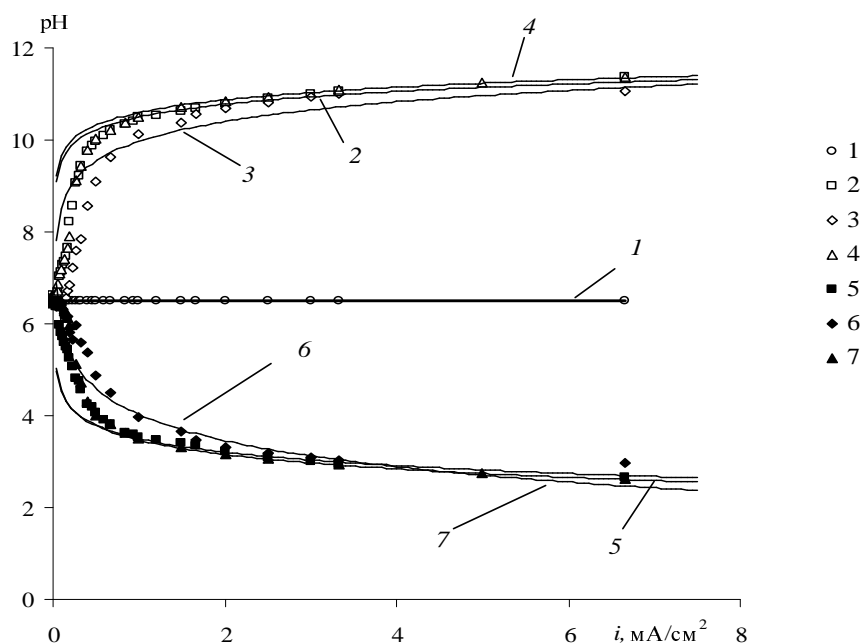


Рисунок 35 – Зависимость рН на выходе из каналов электродиализной

ячейки от плотности тока в 0,01 М растворе хлорида натрия в каналах, образованных различными мембранными парами. Точки – экспериментальные значения; сплошные линии – значения, рассчитанные по модели; для щелочной камеры: 1 – исходное значение рН; 2 – МБ-3 и МА-40, 3 – АБМ1 и МА-40, 4 – МБ-3 и МА-41; для кислотной камеры: 5 – МБ-3 и МА-40, 6 – АБМ1 и МА-40, 7 – МБ-3 и МА-41

При низких плотностях тока числа переноса продуктов диссоциации воды через биполярную мембрану ниже и зависят от плотности тока. Для выхода по току ионов водорода в кислотной камере из уравнения (8) получаем:

$$\eta = \frac{c_3^{(1)} - c_3^{(0)}}{i} \frac{Fv_0S_0}{S_M} = \frac{\Delta c_3 WF}{3600I} = T_3^{AK1} - T_3^A - T_{H_2O}, \quad (16)$$

где  $T_{H_2O} = \frac{F\gamma_{H_2O}^{(1)}}{iS_M}$  – безразмерный поток воды в результате рекомбинации ионов водорода и гидроксила;  $W$  – объемная скорость протока через каждую камеру электрохимической ячейки,  $I$  – ток, протекающий через систему.

Таким образом, выход по току кислоты и щелочи в двухкамерной элементарной ячейке определяется выходом по току  $H^+$  и  $OH^-$  ионов на биполярной (асимметричной биполярной) мембране ( $T_3^{AK1} < 1$ ), числами переноса коионов водорода через анионообменную мембрану ( $T_3^A < T_3^{AK1} < 1$ ), а также потоком молекул воды в результате рекомбинации ионов водорода, образующихся при диссоциации молекул воды на анионообменной мембране, и гидроксил-ионов, образующихся в биполярной мембране ( $T_{H_2O}$ ).

### 3.2 Электродиализная коррекция рН разбавленных растворов электролитов, осложненная химическими реакциями

При использовании электродиализа с биполярными мембранами для обработки реальных технологических растворов и природных вод этот

процесс осложняется химическими реакциями содержащихся в этих растворах слабых электролитов с продуктами диссоциации молекул воды.

### 3.2.1 Особенности электродиализной коррекции рН карбонатных растворов

Из рисунка 12 видно, что изменение рН на выходе из каналов двухкамерной элементарной ячейки, образованной биполярной мембраной МБ-3 и анионообменной мембраной МА-40, при коррекции рН раствора хлорида натрия (кривая 1) более значительно, чем соответствующие смещения рН раствора от исходного значения при электродиализе гидрокарбонатного раствора (кривая 3) и смешанного хлоридно-гидрокарбонатного раствора (кривая 2). Меньший сдвиг рН растворов на выходе исследуемой двухкамерной ячейки обусловлен буферными свойствами гидрокарбонатных растворов.

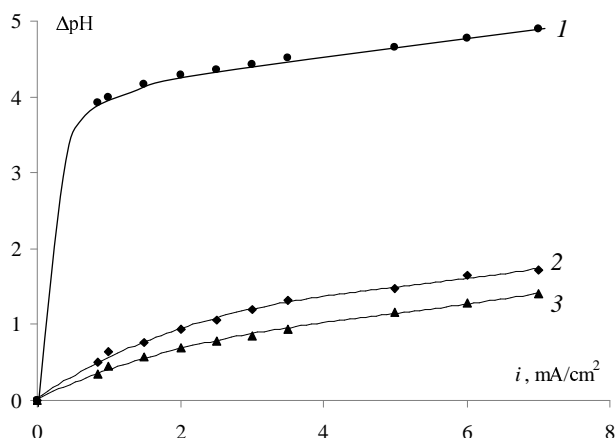


Рисунок 12 – Зависимость смещения рН раствора от исходного значения в щелочной камере, образованной биполярной мембраной МБ-3 и анионообменной мембраной МА-40 от плотности тока в растворах: 1 – 0,01М NaCl; 2 – смесь 0,005М NaCl и 0,005М NaHCO<sub>3</sub>; 3 – 0,01М NaHCO<sub>3</sub>

Анализ вольтамперных характеристик биполярной мембраны МБ-3 (рисунок 36) в различных растворах показывает, что при одинаковой плотности тока падение напряжения на биполярной мембране выше в растворах, содержащих гидрокарбонат натрия (рисунок 36, кривые 2 и 3).

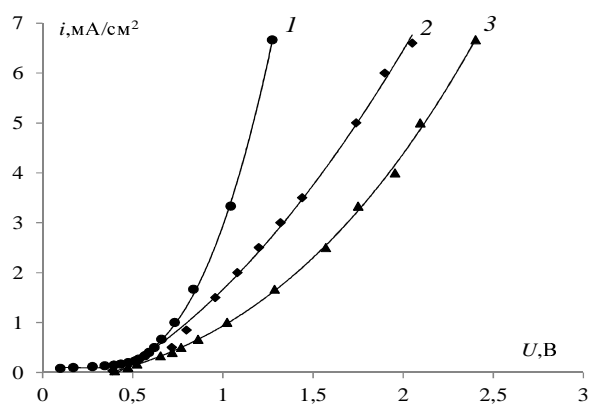
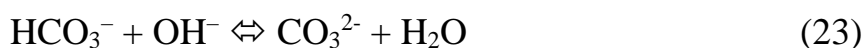


Рисунок 36 – Вольтамперные характеристики биполярной мембраны МБ-3 в растворах: 1 – 0,01М NaCl; 2 – смесь 0,005М NaCl и 0,005М NaHCO<sub>3</sub>; 3 – 0,01М NaHCO<sub>3</sub>

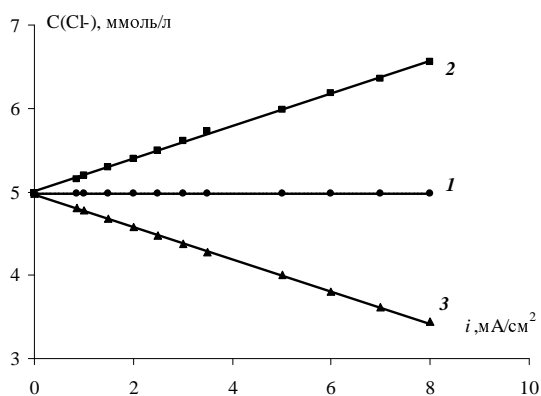
Процесс электродиализной коррекции рН растворов, содержащих гидрокарбонаты, имеет ряд особенностей по сравнению с коррекцией рН растворов хлорида натрия. Прежде всего, это необходимость учета химических реакций с участием одно- и двухзарядных форм угольной кислоты при изменении рН в кислотной и щелочной камерах. В присутствии гидрокарбонатных ионов в исходном растворе их взаимодействие с ионами гидроксидов и водорода, образующимися в биполярной мембране, описывается реакциями:



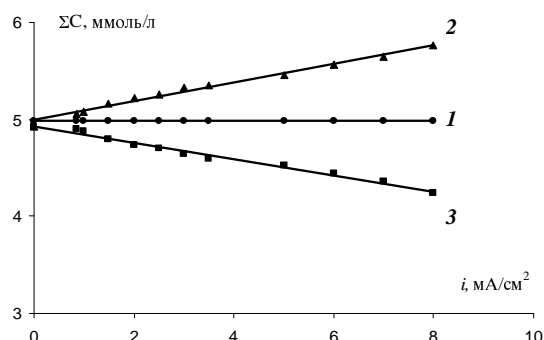
При генерации ионов водорода и гидроксидов в биполярной мембране в кислотной камере с уменьшением рН образуется угольная кислота, в щелочной камере с ростом рН – карбонат натрия.

Вторая особенность заключается в том, что в отличие от электродиализа раствора хлорида натрия, при котором убыль концентрации ионов в щелочной камере равна ее приросту в кислотной при одинаковой скорости потока раствора через исследуемые камеры, в гидрокарбонатных растворах такое равенство наблюдается лишь в отношении хлорид-ионов, не участвующих в химических реакциях с продуктами диссоциации молекул

воды (рисунок 37а), а также для суммарного количества ионных форм угольной кислоты в кислотной и щелочной камерах электродиализатора (рисунок 37б).



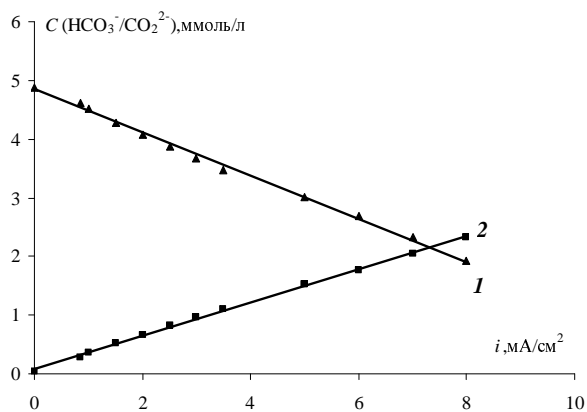
а



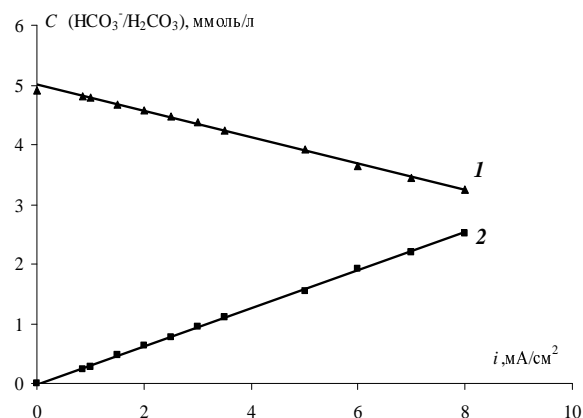
б

Рисунок 37 – Зависимость концентрации от плотности тока: а: 1 – концентрация хлорид-ионов в кислотной камере, 2 – концентрация хлорид-ионов в щелочной камере; б: 1 – концентрация ионов гидрокарбоната и угольной кислоты в кислотной камере, 2 – ионов гидрокарбоната и карбонат-иона в щелочной камере

При рассмотрении отдельных ионных форм угольной кислоты в кислотной и щелочной камерах, такое соответствие не выполняется. Неравенство потоков ионов гидрокарбоната в щелочной (рисунок 38а, кривая 1) и кислотной камерах (рисунок 38, кривая 1) объясняется вкладом химических реакций, протекающих с образованием карбонат-иона в щелочной камере (рисунок 38а, кривая 2) и угольной кислоты в кислотной камере (рисунок 38б, кривая 2).



а



б

Рисунок 38 – Зависимость концентрации от плотности тока: а – ионов гидрокарбоната (1) и карбонат-ионов (2) в щелочной камере; б – ионов гидрокарбоната (1) и угольной кислоты (2) в кислотной камере

### 3.2.2 Математическая модель, описывающая процесс коррекции рН умягченной воды карбонатного класса

Расчет концентрации всех компонентов в карбонатных растворах или природных водах является достаточной сложной задачей, так как связана с необходимостью учета химических реакций. Вместе с тем задача прогнозирования массообменных характеристик промышленных аппаратов не может быть решена без математического описания процесса, позволяющего в значительной степени упростить расчет характеристик процесса и оптимизировать условия эксплуатации электродиализаторов. Для упрощения процедуры определения концентраций и чисел переноса ионов в таких системах предложена математическая модель, описывающая процесс коррекции рН умягченной воды в электродиализной ячейке с биполярными мембранами. Состав умягченной воды карбонатного класса представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Компонентный состав умягченной воды

Исходные компоненты в умягченной воде	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>
Концентрация, мг/л	55	261	7	80	168

Рассмотрим электромембранную систему, представляющую собой двухкамерную элементарную ячейку (рисунок 26). Перпендикулярно поверхности мембран протекает постоянный электрический ток плотности  $i$ . Исследуемая умягченная вода содержит 9 различных компонентов  $j$ , где  $j_0$  соответствует  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $j_1 - \text{HCO}_3^-$ ,  $j_2 - \text{CO}_3^{2-}$ ,  $j_3 - \text{OH}^-$ ,  $j_4 - \text{H}^+$ ;  $j_5 - \text{Na}^+$ ;  $j_6 - \text{Cl}^-$ ,  $j_7 - \text{SO}_4^{2-}$ ,  $j_8 - \text{HSO}_4^-$ . Введем обозначения:  $c_j$  ( $j=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ ) – концентрация  $j$ -го компонента в смеси растворов, моль/см<sup>3</sup>,  $v_i$  ( $i=0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) – скорость образования молекул веществ, моль/с,  $W$  – объемная скорость течения раствора через каждую камеру, см<sup>3</sup>/с,  $v_0$  – линейная скорость течения раствора через каждую камеру, см/с (рассчитывалась по формуле:  $v_0 = \frac{W}{a \cdot h \cdot g}$ , где  $a=3$  см,  $h=0,1$  см,  $g$  (порозность канала). Величина  $g$  рассчитывалась как отношение объема камеры не занятого спейсером к полному объему камеры, для указанного спейсера  $g = 0,9$ .  $S_0$  – площадь поперечного сечения камеры, см<sup>2</sup>,  $S_m$  – площадь мембраны, см<sup>2</sup>,  $p = \frac{S_m}{S_0 v_0}$  – параметр, учитывающий конструкционные и гидродинамические характеристики электродиализной ячейки, с/см,  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль,  $c_j^{(0)}$  – концентрации  $j$ -го компонента на входе в исследуемые камеры электродиализной ячейки,  $c_j^{(1)}$  и  $c_j^{(2)}$  – концентрации  $j$ -го компонента на выходе из кислотной и щелочной камер соответственно. Числа переноса через биполярную мембрану  $T_j^{\text{AK}}$  принимались равными 1. Числа переноса продуктов диссоциации молекул воды через анионообменные мембраны  $T_j^{\text{A}}$  принимались равными экспериментальным, полученными нами ранее при соответствующих значениях рН и плотности тока. При известном  $T_{\text{OH}}$  числа переноса остальных противоионов через анионообменную мембрану рассчитывались на основании теоретического подхода, развитого в работе [120]. Следуя [120] и используя предположение об идеальной селективности ионообменной мембраны, запишем выражение для расчета предельного тока:



$$i_{np} = F \sum_{j=1}^6 j_{j,np} \quad (17)$$

где

$$j_{j,np} = \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j \quad (18)$$

поток ионов  $j$ -го сорта через ионообменную мембрану при  $i=i_{np}$ , моль/см<sup>2</sup>\*с,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя, см,  $z_i$  – заряд иона  $j$ -го сорта,  $z_A$  – заряд коиона,  $D_j$  – коэффициент диффузии иона  $j$ -го сорта в растворе, см<sup>2</sup>/с,  $c_j$  – концентрация иона  $j$ -го сорта в растворе. Для эффективных чисел переноса соответствующих ионов при токах равных или выше предельного, получаем:

$$T_{j,np} = \frac{j_{j,np}}{\sum_{j=1}^6 j_{j,np}} = \frac{\left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j}{\sum_{j=1}^6 \left(1 - \frac{z_j}{z_A}\right) D_j c_j} \quad (19)$$

В условиях достаточно низкой концентрации умягченной воды переносом коионов через анионообменную мембрану можно пренебречь. В таком случае сумма чисел переноса анионов через анионообменную мембрану равна единице:

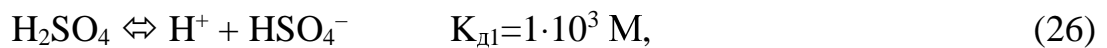
$$T_{Cl^-}^A + T_{HCO_3^-}^A + T_{CO_3^{2-}}^A + T_{OH^-}^A + T_{SO_4^{2-}}^A + T_{HSO_4^-}^A = 1 \quad (20)$$

Подход, первоначально использованный для расчета процессов с внешнедиффузионным характером кинетики [120], применим и в случае коррекции рН умягченной воды. Заключение о возможности использования уравнений (17-19) сделано на основании того, что концентрация электролитов в природных водах мала ( $C \approx 0,01M$ ), а плотности токов, используемых при электродиализной коррекции рН умягченной воды близки или превышают предельный диффузионный ток.

С использованием уравнений химических реакций (21) и (22), описывающих равновесие различных ионных форм угольной кислоты, реакций (24) и (25), описывающих диссоциацию серной кислоты, а также уравнения диссоциации молекул воды



Наряду с ионами гидрокарбоната в умягченной воде дополнительно содержатся сульфат-ионы, присутствие различных форм которых также зависит от pH раствора. При  $\text{pH} < 4$  в умягченной воде наряду с сульфат-ионами ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) могут присутствовать также ионы гидросульфата ( $\text{HSO}_4^-$ ). В этом случае расчет концентраций осуществляется на основе реакции диссоциации серной кислоты (по двум ступеням):



Введем уравнения для констант термодинамического равновесия соответствующих реакций:

$$c_4^{(1)} c_1^{(1)} - k_1 c_0^{(1)} = 0, \quad (21)$$

$$c_4^{(1)} c_2^{(1)} - k_2 c_1^{(1)} = 0, \quad (22)$$

$$c_4^{(1)} c_8^{(1)} - k_3 c_7^{(1)} = 0, \quad (23)$$

$$c_4^{(1)} c_3^{(1)} - k_w = 0 \quad (24)$$

где  $k_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ ,  $k_2=4,8 \cdot 10^{-11}$ ,  $k_3=1,15 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_w=1 \cdot 10^{-14}$  [5]

Принимая во внимание условие локальной электронейтральности в растворе:

$$c_1^{(1,2)} + 2c_2^{(1,2)} + c_3^{(1,2)} + c_6^{(1,2)} + c_7^{(1,2)} + 2c_8^{(1,2)} - c_4^{(1,2)} - c_5^{(1,2)} = 0 \quad (25)$$

и условие равенства суммарной молярной концентрации всех форм угольной кислоты на входе и выходе исследуемых камер:

$$\Sigma C^{(0)} - c_0^{(1)} - c_1^{(1,2)} - c_2^{(1,2)} + (\pm T_1^A \pm \frac{T_2^A}{2}) \frac{i}{F} p = 0, \quad (26)$$

(здесь знак «+» соответствует кислотной камере, знак «-» соответствует щелочной камере) составляем уравнения материального баланса для каждого компонента в кислотной камере и щелочной камерах (1,2):

$$c_0^{(0)} + \frac{Y_0}{W} - c_0^{(1)} = 0 \quad (27)$$

$$c_1^{(0)} + \frac{\gamma_1}{W} - c_1^{(1,2)} \pm T_1^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (28)$$

$$c_2^{(0)} + \frac{\gamma_2}{W} - c_2^{(1,2)} \pm \frac{T_2^A}{2} \frac{i}{F} p = 0 \quad (29)$$

$$c_3^{(0)} + \frac{\gamma_3}{W} - c_3^{(1,2)} + (T_{OH^-}^{BPM} \pm T_3^A) \frac{i}{F} p = 0 \quad (30)$$

$$c_4^{(0)} + \frac{\gamma_4}{W} - c_4^{(1,2)} + (T_{H^+}^{BPM} \mp T_4^A) \frac{i}{F} p = 0 \quad (31)$$

$$c_5^{(0)} - c_5^{(1,2)} \mp T_5^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (32)$$

$$c_6^{(0)} - c_6^{(1,2)} \pm T_6^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (33)$$

$$c_7^{(0)} + \frac{\gamma_5}{W} - c_7^{(1,2)} \pm T_7^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (34)$$

$$c_8^{(0)} + \frac{\gamma_5}{W} - c_8^{(1,2)} \pm T_8^A \frac{i}{F} p = 0 \quad (35)$$

В уравнениях 28-36 знак « $\pm$ » сверху относится к кислотной камере, снизу к щелочной. Числа переноса через биполярную мембрану  $T_{OH^-}^{BPM}$  принимались равными 1 в случае щелочной камеры и 0 для кислотной камеры, числа переноса  $T_{H^+}^{BPM}$  1 для кислотной камеры и 0 для щелочной. Уравнения решались модифицированным методом Ньютона.

Сравнение экспериментальных значений концентраций ионов на выходе из щелочной и кислотной камер электродиализной ячейки с рассчитанными по предложенной модели показало хорошее согласие. Причем, убыль концентрации хлорид-ионов и сульфат-ионов (рисунок 39), не участвующих в химических реакциях с продуктами диссоциации молекул воды, в щелочной камере точно равна ее приросту в кислотной при одинаковой скорости протока раствора через исследуемые камеры.

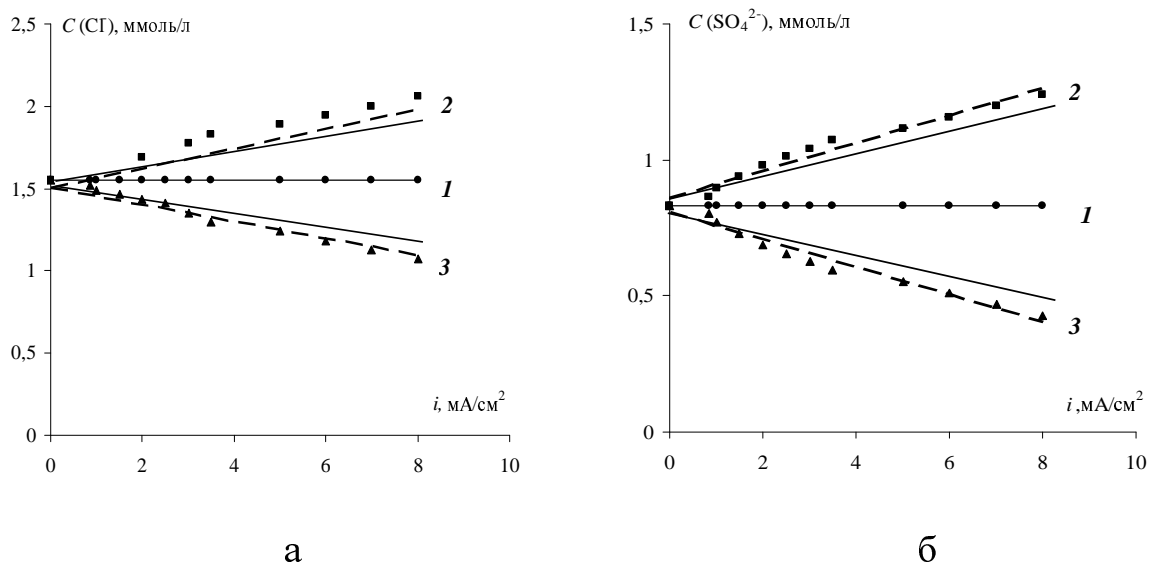


Рисунок 39 – Зависимость концентрации ионов от плотности тока: а: хлорид-ионов в кислотной камере 2 и щелочной камере 3, б – концентрация сульфат-ионов в кислотной камере 2 и щелочной камере 3. 1 – исходная концентрация ионов. Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – значения, рассчитанные по модели без учета чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану, пунктирные линии – значения, рассчитанные по модели с учетом чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану

Зависимости концентраций карбонатных и гидрокарбонатных ионов на выходе из кислотной и щелочной камер от плотности тока имеют более сложный вид. Если не учитывать электромиграционный перенос анионов гидрокарбонатов и карбонатов через анионообменную мембрану, то изменение концентрации гидрокарбонатов в щелочной камере было бы обусловлено только химической реакцией 21. При этом убыль концентрации гидрокарбонатных ионов с ростом плотности тока (при одинаковой скорости протока раствора через щелочные и кислотные камеры) совпадала бы с приростом концентрации карбонат-ионов. Поскольку в реальности гидрокарбонатные и карбонатные анионы через анионообменную мембрану переносятся в количестве, пропорциональном их концентрации, коэффициенту диффузии и заряду (точнее  $z_j/z_A$ , уравнение 19), электромиграционные потоки их различны. При малых плотностях тока

доминирующим является электромиграционный перенос гидрокарбонатных анионов, а с увеличением плотности тока потоки карбонатных и гидрокарбонатных анионов сближаются. Это приводит к дисбалансу изменения концентраций указанных анионов в щелочной камере (рисунок 40а). По этой же причине происходит дисбаланс изменения концентрации гидрокарбонатных ионов и образующейся по реакции 22 угольной кислоты в кислотной камере (рисунок 40б), а также концентраций гидрокарбонатов в щелочной (рисунок 40а, кривая 1) и кислотной камере (рисунок 40б, кривая 1).

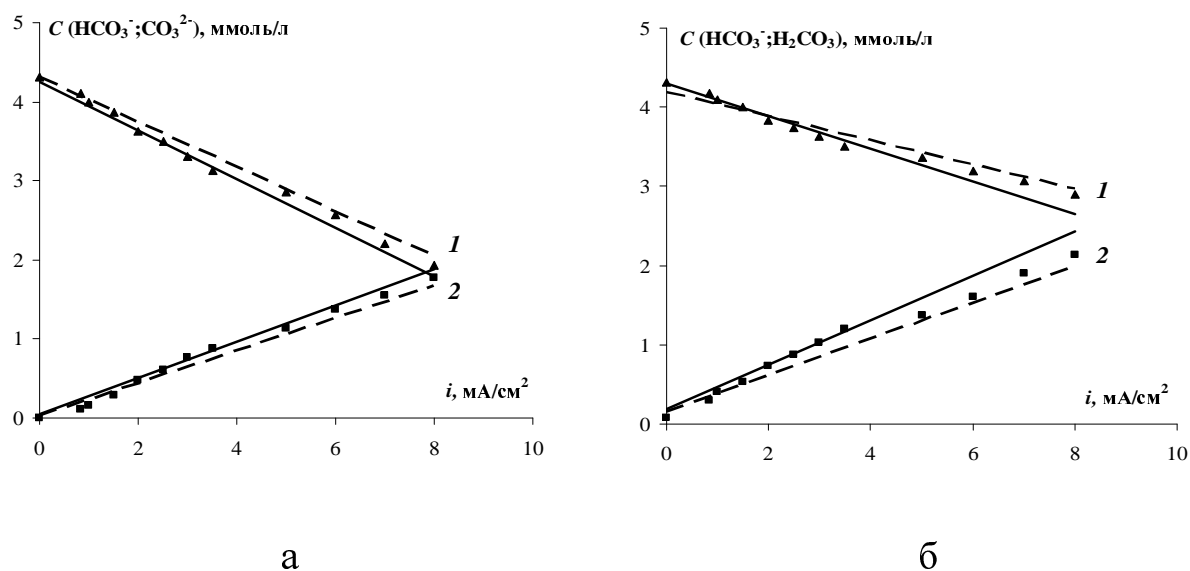


Рисунок 40 – Зависимость концентраций ионов в умягченной воде от плотности тока: а – ионов гидрокарбоната (1) и карбонат-ионов (2) в щелочной камере; б – ионов гидрокарбоната (1) и угольной кислоты (2) в кислотной камере; Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – значения, рассчитанные по модели без учета чисел переноса ионов гидроксидов через анионообменную мембрану, пунктирные линии – значения, рассчитанные по модели с учетом чисел переноса ионов гидроксидов через анионообменную мембрану

Сопоставление экспериментальных данных с рассчитанными по математической модели, учитывающей как электромиграционный перенос анионов через анионообменную мембрану, так и химические реакции с их

участием, представлено на рисунках 39, 40 и 41. Анализ зависимостей концентраций различных ионных форм угольной кислоты на выходе из исследуемых камер электродиализатора (рисунок 40) и pH раствора (рисунок 41) от плотности тока показывает, что экспериментальные данные по коррекции pH умягченной воды удовлетворительно описываются как моделью, учитывающей диссоциацию воды на анионообменной мембране (рисунки 40 и 41, пунктирные линии), так и упрощенной моделью, не учитывающей диссоциацию воды ( $T_3^A=0$ ) (рисунки 40 и 41, сплошные линии).

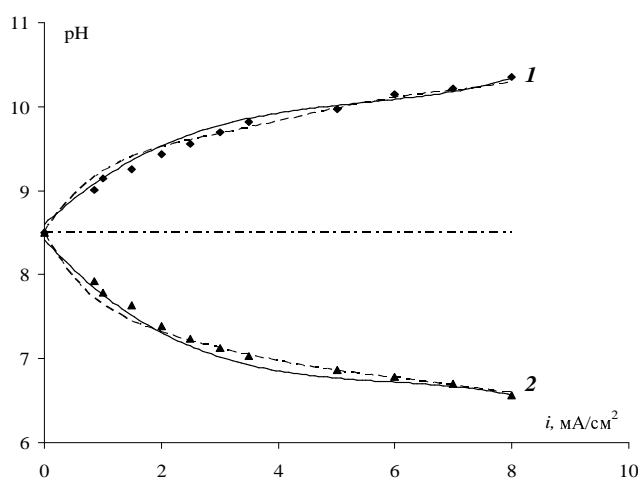


Рисунок 41 – Зависимость pH на выходе из щелочной и кислотной камер, образованных биполярной мембраной МБ-3 и анионообменной мембраной МА-40, от плотности тока в процессе коррекции pH умягченной воды. Штрихпунктирная линия – исходное значение pH раствора, 1 – значения pH на выходе из щелочной камеры, 2 – значения pH на выходе из кислотной камеры. Точки – экспериментальные значения, сплошные линии – значения, рассчитанные по модели без учета чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану ( $T_3^A=0$ ), пунктирные линии – значения, рассчитанные по модели с учетом чисел переноса ионов гидроксила через анионообменную мембрану

Возможность этого упрощения обусловлена наличием установленного ранее авторами эффекта депротонирования аминогрупп мембраны МА-40 и

подавлением реакции диссоциации молекул воды на ней при высоких значениях рН примембранного раствора.

### 3.3.3 Корректировка рН умягченной воды в длинных каналах электродиализаторов с биполярными мембранами

Для выяснения закономерностей процесса корректировки рН умягченной воды в электродиализаторах с длинными каналами был собран электродиализатор с биполярными и анионообменными мембранами с длиной каналов 40 см. Исследования проводились на умягченной воде, состав которой был представлен выше (таблица 5) в потенциостатическом режиме при трех различных скоростях протока раствора. Характеристики электродиализного аппарата представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики полупромышленного электродиализного аппарата

Канал ЭД	S, дм <sup>2</sup>	L, см	h, мм	g
МБ-3 и МА-40	4	40	1	0,7

Из зависимости рН в каналах электродиализатора с биполярными мембранами (рисунок 42) видно, что при уменьшении скорости протока раствора от 15 л/час до 5 л/час через одну камеру аппарата смещение рН в щелочную и кислую область от исходного значения увеличивается.

Для хлорид-ионов и сульфат-ионов (при рН > 4 в растворе присутствует единственная форма сульфат-ионов), не участвующих в химических реакциях с продуктами диссоциации молекул воды, зависимости концентрации от плотности тока в кислотной и щелочной камерах имеют симметричный вид (рисунок 43).

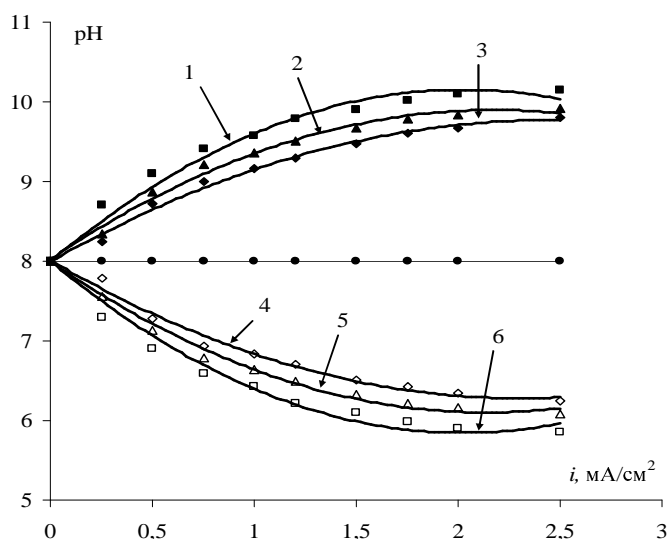
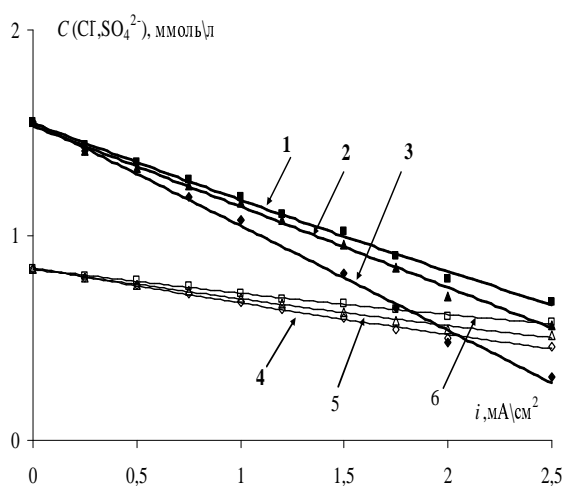
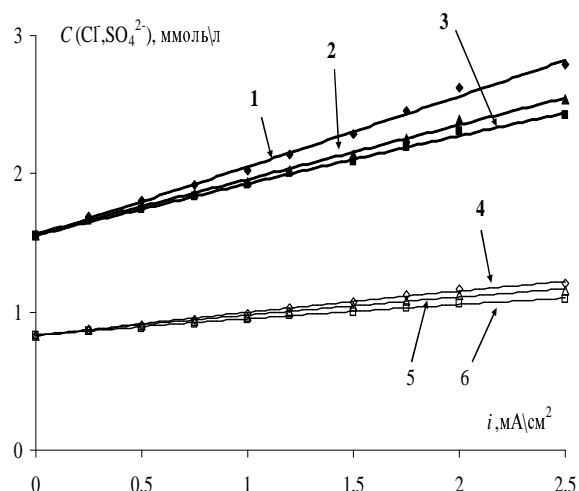


Рисунок 42 – Зависимость рН на выходе из щелочных (1,2,3) и кислотных (4,5,6) камер, образованных биполярной мембраной МБ-3 и анионообменной мембраной МА-40, от плотности тока в умягченной воде при различных скоростях протока раствора через одну камеру: 1 и 6 – 5 л/час, 2 и 5 – 10 л/час, 3 и 4 – 15 л/час



а



б

Рисунок 43 – Зависимость концентрации от плотности тока: хлорид-ионов (1,2,3) и сульфат-ионов (4,5,6): а – в щелочной камере, б – в кислотной камере при различных скоростях протока раствора через одну камеру: 1 и 6 – 15 л/час, 2 и 5 – 10 л/час, 3 и 4 – 5 л/час



Подобной симметрии не наблюдается в отношении присутствующих а умягченной воде карбонатных ионов (рисунок 44).

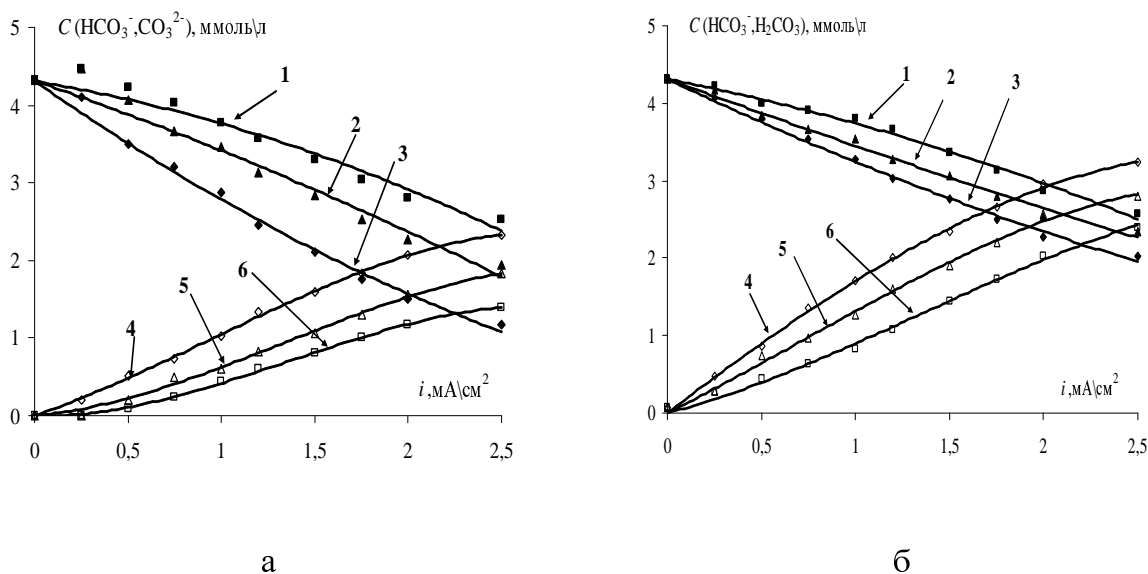


Рисунок 44 – Зависимость концентрации от плотности тока: а – ионов гидрокарбоната (1,2,3) и карбонат-ионов (4,5,6) в щелочной камере; б – ионов гидрокарбоната (1,2,3) и угольной кислоты(4,5,6) в кислотной камере при различных скоростях протока раствора через одну камеру: 1 и 4 – 15 л/час, 2 и 5 – 10 л/час, 3 и 6 – 5 л/час

Полученные зависимости концентраций различных ионов от плотности тока в процессе корректировки рН умягченной воды подтверждают, что закономерности, выявленные при исследовании коротких каналов лабораторных электродиализаторов, сохраняются и применительно к электродиализным аппаратам с длиной каналов 40 см. Полученные результаты легли в основу расчета опытно-промышленного электродиализатора для корректировки рН технологического раствора в бароэлектромембранной установке получения подпиточной воды для котельной на ОАО "Каменскволокно" (глава 5).

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ АСИММЕТРИЧНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСИММЕТРИЧНЫХ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ КОРРЕКТИРОВКИ pH РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При корректировке pH разбавленных растворов за счет снижения требований к селективности биполярных мембран возможно использование в таких процессах асимметричных биполярных мембран. Однако эффективность асимметричных биполярных мембран не всегда является достаточной, что вызывает необходимость улучшения их электрохимических характеристик. Одним из способов, улучшающих электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран, является их модифицирование за счет введения каталитически активных в реакции диссоциации воды ионполимеров в биполярную область. Перспективными прекурсорами для создания катализаторов представляются сверхразветвленные полимеры, содержащие большое число реакционноспособных терминальных групп. Придание сверхразветвленным полимерам свойств ионактивных катализаторов реакции диссоциации воды осуществляется за счет их химической функционализации. В качестве сверхразветвленного полимера, который подвергался функционализации, использовался полимер марки Boltorn H20 (рисунок 31). Было предложено вводить в исходный полимер карбоксильные и фосфорнокислотные ионообменные группы.

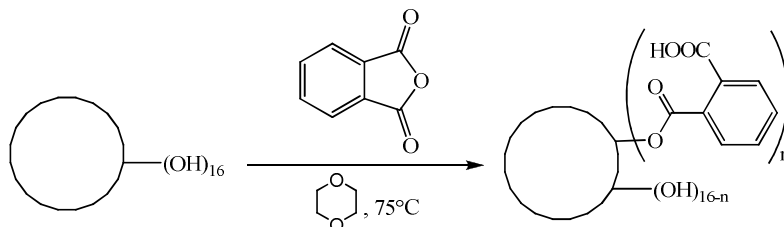
### 4.1 Функционализация сверхразветвленных полимеров BOLTORN H20

#### *Получение карбоксилированного Boltorn H20 (H20-COOH)*

В качестве ацилирующего агента был использован фталевый ангидрид. К раствору полимера H20 (4,37 г, 40 ммоль гидроксильных групп) в диоксане добавляли стехиометрическое количество фталевого ангидрида (5,93 г, 40 ммоль). Смесь нагревали при перемешивании при 75°C в течение 8 часов для получения карбоксилированного модификатора (H20-COOH)

(схема1). Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и полученный карбоксилированный модификатор осаждали из раствора и высушивали в вакуум-эксикаторе.

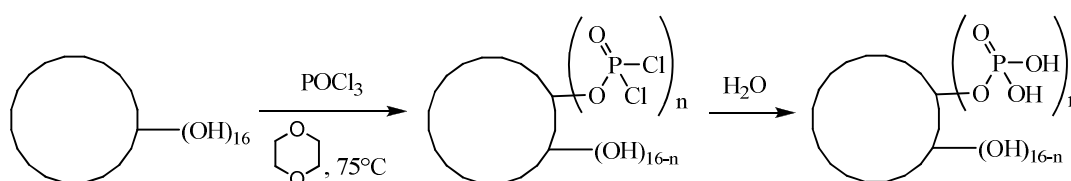
Схема 1



### **Получение фосфорилированного Voltorn H20 (H20-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)**

Введение фосфорнокислых групп в исходный полимер осуществляли по методике, аналогичной способу фосфорилирования поливинилового спирта [206]. К раствору H20 (4,37 г, 40 ммоль гидроксильных групп) в диоксане добавляли стехиометрическое количество POCl<sub>3</sub> (3,75 мл, 40 ммоль). Реакционную смесь нагревали при  $75^{\circ}C$  в течение 1 часа с использованием триэтиламина в качестве катализатора, получая фосфорилированный полиэфир (схема 2). Затем реакционную смесь обрабатывали дистиллированной водой и полученный продукт осаждали из раствора и высушивали в вакуум-эксикаторе.

Схема 2



## **4.2 Характеризация карбоксилированного и фосфорилированного модификаторов**

На рисунке 45 изображены ИК-спектры исходного Voltorn H20 и карбоксилированного полиэфира. Как можно заметить, спектр H20-COOH содержит ряд характерных изменений по сравнению со спектром исходного полимера. Так, в спектре карбоксилированного полиэфира появляется

дополнительная полоса при  $1657\text{ см}^{-1}$ , наличие которой связано с колебаниями связи  $\text{C}=\text{O}$  в карбоксильных группах. Батохромный сдвиг данной полосы вызван как сопряжением карбоксильной группы с бензольным кольцом, так и образованием сильных водородных связей. Уменьшение интенсивности широкой полосы при  $3500\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что количество терминальных  $\text{OH}$ -групп также уменьшается. В то же время спектр  $\text{H}_2\text{O}-\text{COOH}$  содержит широкие полосы в области  $2630$  и  $2513\text{ см}^{-1}$ , появление которых связано с колебаниями связей  $\text{O}-\text{H}$  в составе карбоксильных групп, связанных прочной водородной связью. Другим характерным отличием является увеличение интенсивности поглощения в области  $1300\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ , связанное с колебаниями ординарной связи  $\text{C}-\text{O}$  в карбоксильных группах.

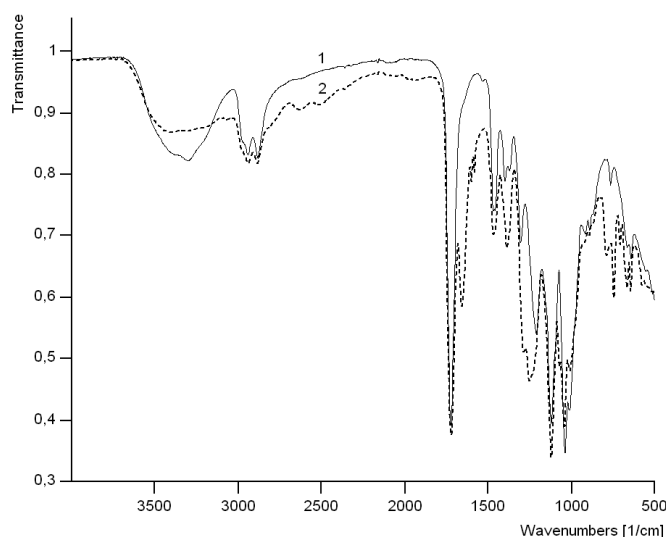


Рисунок 45 – ИК спектры исходного сверхразветвленного полимера Boltorn H20 (1) и его карбоксилированного производного, полученного взаимодействием с ангидридом фталевой кислоты (2)

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  полимера (рисунок 46), ацилированного при помощи фталевого ангидрида, появляется ряд сигналов в области  $128.5\text{--}134$  м.д., свидетельствующий о наличии  $\text{sp}^2$ -гибридизованных атомов углерода в ароматических кольцах.

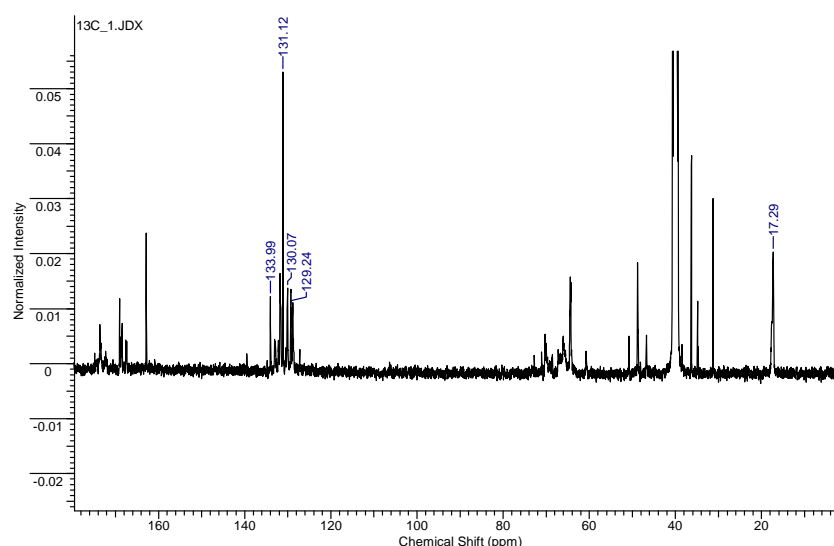


Рисунок 46 – ЯМР <sup>13</sup>С – спектр VoltornH20, ацилированного фталевым ангидридом

Дополнительным подтверждением наличия данных фрагментов в структуре полимера служит появление в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н сигналов в области 7.5-7.7 м.д., соответствующих водородным атомам, связанным с бензольным кольцом (рисунок 47). Сравнение интегральной интенсивности сигналов протонов в ароматических кольцах, с интенсивностью сигналов протонов метильных групп полиэфира позволило определить степень функционализации Voltorn H20 фталевым ангидридом, которая составила 38.2 %. Таким образом, в реакцию ацилирования вступают шесть гидроксильных групп из шестнадцати возможных. Снижение степени функционализации по сравнению с ангидридом янтарной кислоты, по всей видимости, связано с большим размером молекулы фталевого ангидрида, в результате чего возникают стерические затруднения при ацилировании некоторых ОН-групп. Степень функционализации карбоксилированного полимера, определенная при помощи рН-метрического титрования, составила 37.4 %, что согласуется с данными, полученными с использованием ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии.

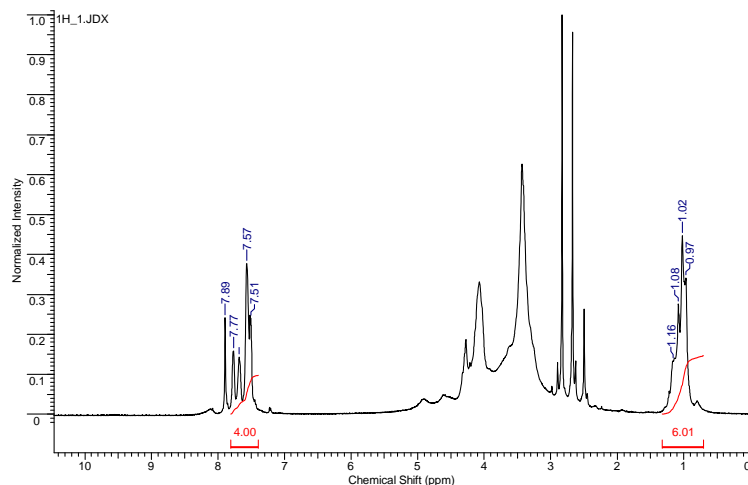


Рисунок 47 – ЯМР  $^1\text{H}$  – спектр VoltornH20, ацилированного фталевым ангидридом

В ИК-спектре фосфорилированного производного Voltorn H20 также наблюдается ряд изменений по сравнению с исходным полимером (рисунок 48).

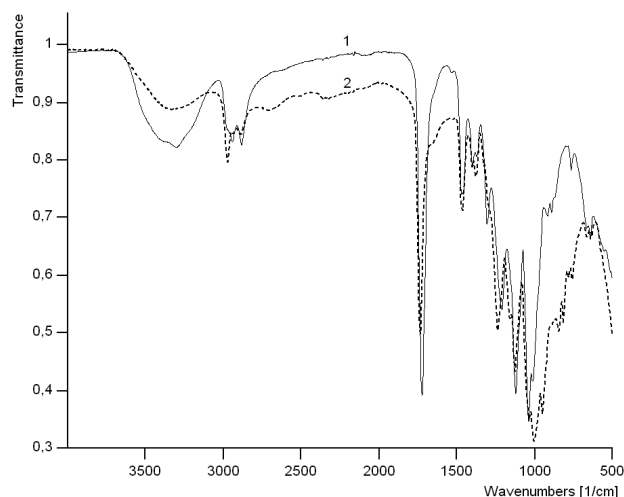


Рисунок 48 – ИК спектры исходного полимера Voltorn H20 (1) и его фосфорилированного производного (2)

Интенсивная полоса с максимумом при  $1002\text{ см}^{-1}$ , связана с колебаниями связей P-O-C, образованных в результате процесса фосфорилирования. Также наблюдается появление нескольких широких и нерезких полос в области  $2700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ , обусловленных колебаниями связей P-O-H. Полоса при  $1235\text{ см}^{-1}$ , по-видимому вызвана колебаниями связей P=O. Так же, как и в случае H20-COON, в ИК спектре H20-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

наблюдалось общее снижение интенсивности в области 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленное уменьшением числа терминальных гидроксильных групп.

Для получения дополнительной информации о химической структуре фосфорилированного модификатора полученный полимер охарактеризован при помощи ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии (рисунок 49).

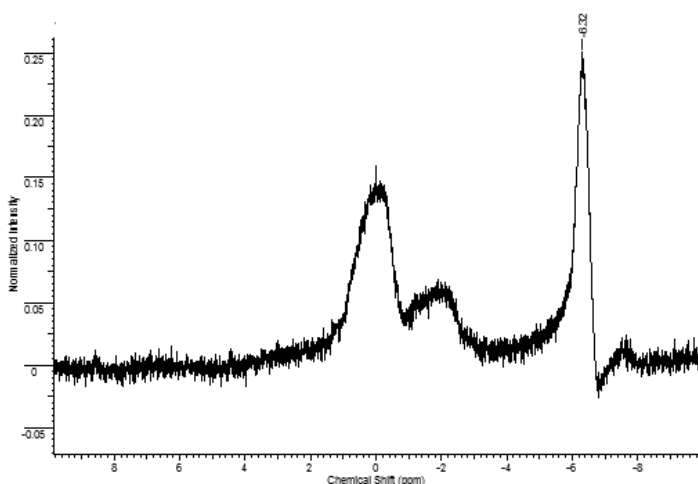


Рисунок 49 – ЯМР  $^{31}\text{P}$  – спектр Voltorn H20, фосфорилированного хлороксидом фосфора (растворитель – ДМФА)

В ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектре  $\text{H20-PO}_3\text{H}_2$  содержится три широких сигнала в диапазоне от -6.6 до +0.5 м.д. Присутствие нескольких сигналов в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  свидетельствует о наличии в структуре полученного продукта фосфатных групп с различным количеством алкильных радикалов. Причиной этого факта является возможность присоединения одной молекулы хлороксида фосфора к двум или трем гидроксильным группам, находящимся в составе как одной, так и двух различных молекул сверхразветвленного полиэфира. В последнем случае данный процесс приводит к поперечной сшивке отдельных молекул полимера посредством образования межмолекулярных связей -O-P-O-. Таким образом, в результате процесса фосфорилирования образуется смесь моно-, ди- и тризамещенных фосфатов. Подобный эффект наблюдался при фосфорилировании поливинилового спирта как хлороксидом фосфора, так и другими полифункциональными фосфорилирующими агентами.

### *Содержание карбоксильных и фосфорнокислотных групп в полимерах*

Общее количество карбоксильных групп в полученном модификаторе составило 2.00 ммоль/г. Таким образом, полученные результаты позволяют сделать однозначный вывод об успешном протекании реакции ацилирования используемого полимера ангидридом фталевой кислоты

Общее содержание фосфорнокислых групп в полученном модификаторе составляет 3.73 ммоль/г. Поскольку атомы фосфора могут быть связаны как с одной, так и с несколькими молекулами полиэфира, определение степени функционализации представляет собой довольно сложную задачу, решение которой выходит за рамки представленной работы.

### **4.3 Получение асимметричных биполярных и модифицированных асимметричных биполярных мембран**

Модифицированные асимметричные биполярные мембраны получали на основе методики, предложенной в [31]. В качестве анионообменного слоя использовалась промышленно выпускаемая гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 с четвертичными аммониевыми основаниями (производства ОАО "Щекиноазот", Россия). Толщина анионообменной мембраны составляла 450 мкм. Катионообменный слой представлял собой пленку сульфированного политетрафторэтилена (мембрана МФ-4СК). Асимметричную биполярную мембрану получали поливом 10% раствора сульфированного политетрафторэтилена в изопропанолу на анионообменную гетерогенную мембрану-подложку с последующим испарением растворителя при 40 °С в течение 4 часов. Введение карбоксилированных и фосфорилированных сверхразветвленных полимеров в мембрану осуществлялось путем смешивания соответствующих модификаторов с жидкой катионселективной пленкой с последующим поливом композита на гетерогенную мембрану-подложку МА-41. Толщина катионообменной гомогенной пленки МФ-4СК для мембран АБМ2 (без модификатора) и модифицированных асимметричных биполярных мембран

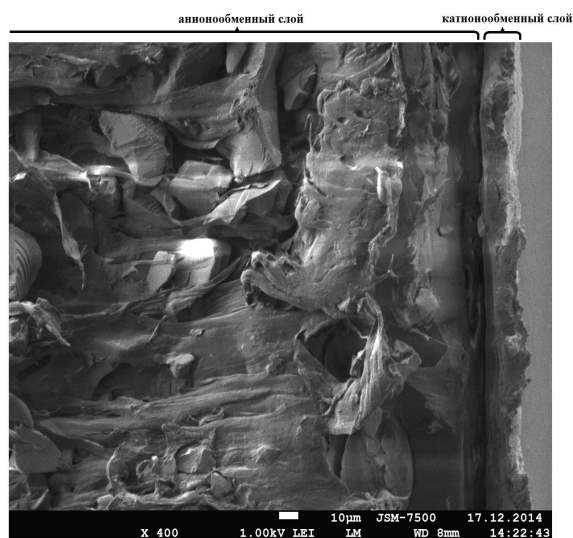


АБМ-М1 и АБМ-М2 составляла 20 мкм. В качестве анионообменного слоя асимметричной биполярной мембраны АБМ1 (без модификатора) использовалась промышленно выпускаемая гетерогенная среднеосновная анионообменная мембрана МА-41 (производства ОАО "Щекиноазот", Россия). Толщина анионообменной мембраны составляла 450 мкм, толщина катионообменного слоя составляла 10 мкм.

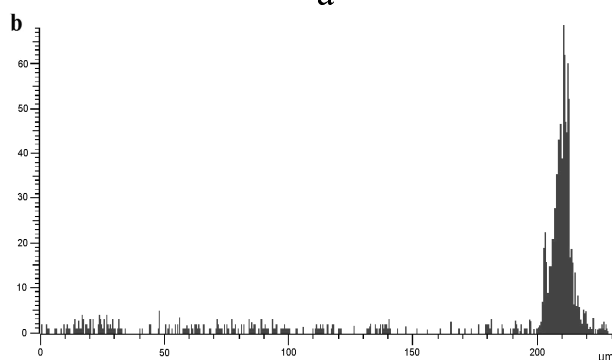
#### **4.4 Характеризация модифицированных асимметричных биполярных мембран**

На рисунке 50а представлена микрофотография фрагмента среза анионообменной мембраны-подложки МА-41 (толщиной 200 мкм) с нанесенной на нее катионообменной пленкой толщиной 20 мкм. Наличие фосфорилированного сверхразветвленного полимера Boltorn H20 в пленке МФ-4СК было установлено на основании элементного анализа среза по фосфору (рисунок 50б).

Наличие карбоксилированного модификатора в катионообменной пленке полученных мембран было установлено с использованием ИК-спектроскопии (рисунок 51). Из рисунка видно, что в спектре пленки МФ-4СК, содержащей H20-COON, помимо полос, характерных для сульфокатионитовых пленок (1205; 1140; 1055 и 980  $\text{см}^{-1}$ ), также появляются полосы, соответствующие колебаниям карбоксилированного полиэстера (2920; 2890; 1725; 1657  $\text{см}^{-1}$ ), что свидетельствует о наличии H20-COON в полученной пленке.



а



б

Рисунок 50 – Микрофотография фрагмента среза асимметричной биполярной мембраны, модифицированной фосфорилированным сверхразветвленным полимером (x400) с толщиной катинообменного слоя 20 мкм (а) и распределение фосфора по срезу асимметричной биполярной мембраны (б)

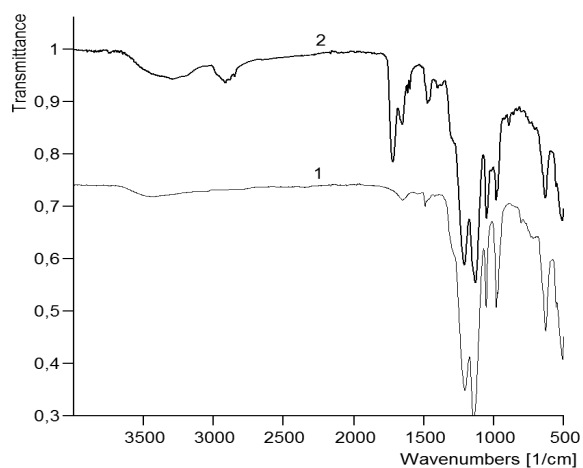


Рисунок 51 – ИК-спектры пленки МФ-4СК (1) и пленки МФ-4СК с полимером Н20-СООН (2)

#### 4.5 Исследование асимметричных и модифицированных асимметричных биполярных мембран в процессе электродиализной корректировки рН разбавленного раствора хлорида натрия

Анализ вольтамперных характеристик элементарных двухкамерных ячеек, каналы одной из которых образованы мембранами МБ-3 и МА-40, а другой – асимметричной биполярной мембраной АБМ1 и МА-40 (рисунок 52), показывает, что различие напряжений между ними становится меньше в более разбавленном растворе хлорида натрия за счет большей величины омической составляющей, обусловленной вкладом раствора в напряжение на ячейке.

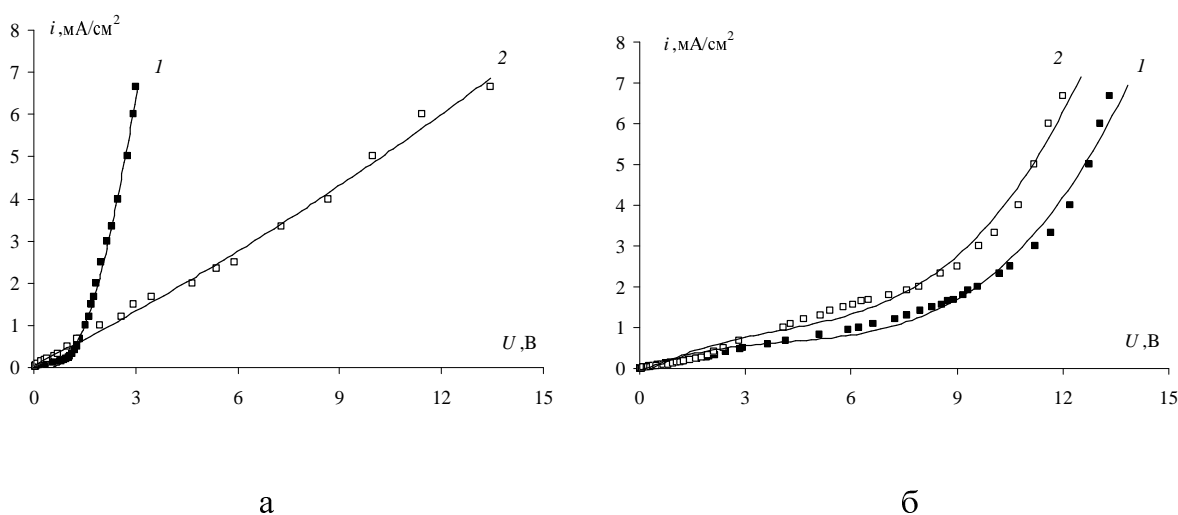


Рисунок 52 – Вольтамперные характеристики элементарной двухкамерной электрохимической ячейки с биполярной мембраной МБ-3 (кривые 1) и асимметричной биполярной мембраной АБМ1 (кривые 2) в 0,1 М растворе хлорида натрия (а) и в 0,01 М растворе хлорида натрия (б)

В результате, в разбавленном растворе хлорида натрия (0,01 М) при одинаковых затратах энергии на процесс коррекции рН одного литра раствора в элементарной ячейке с асимметричной биполярной АБМ1 (рисунок 53а, кривые 2 и 4) достигаемые значения рН превосходят соответствующие значения в ячейке, образованной биполярной мембраной МБ-3 (рисунок 53а, кривые 1 и 3). В более концентрированном растворе (рисунок 53б) эффективность применения асимметричной биполярной

мембраны будет значительно ниже из-за увеличения неселективного переноса ионов соли через слой с меньшей толщиной.

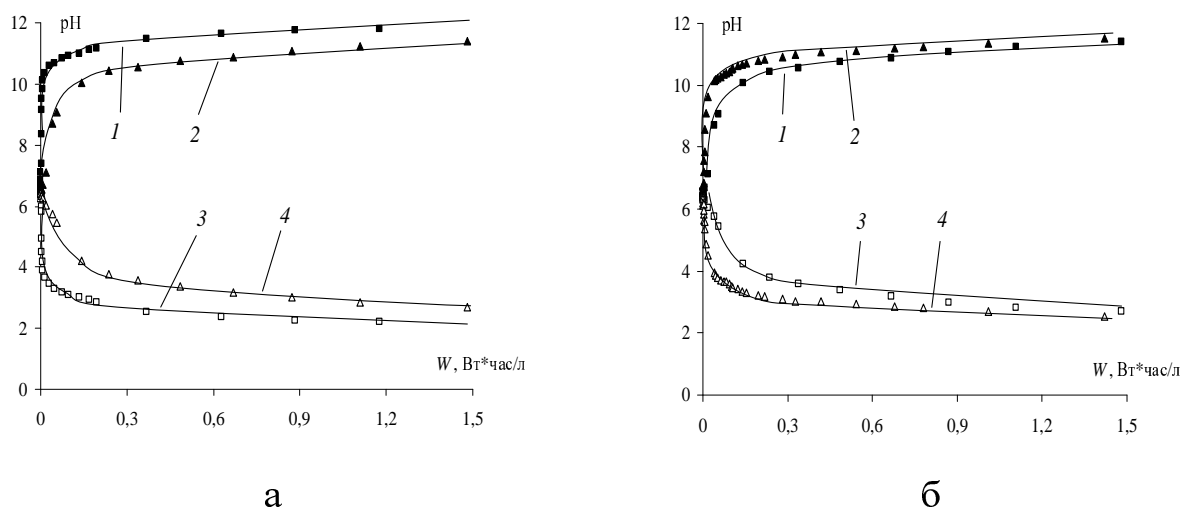


Рисунок 53 – Зависимость рН растворов на выходе из щелочных (1 и 2) и кислотных (3 и 4) камер от энергозатрат при концентрации исходного раствора хлорида натрия 0,01 М (а) и 0,1 М (б). 1 и 3 – камера образована мембранами АБМ1 и МА-40, 2 и 4 – камера образована мембранами МБ-3 и МА-40

Вольтамперные характеристики исходной и модифицированных асимметричных биполярных мембран представлены на рисунке 54. Видно, что на начальном участке ВАХ (рисунок 54б) просматривается плато предельного диффузионного тока. Напряжение, при котором начинается активное разложение воды, найденное экстраполяцией линейных участков ВАХ на рисунке 54а составляет около 1В. В отличие от процессов препаративного электромембранного синтеза кислот и щелочей из солей методом биполярного электродиализа, в которых используются достаточно концентрированные соли, в процессах коррекции рН концентрации исходного раствора электролита на два-три порядка ниже. Поэтому процесс переноса ионов соли через биполярную мембрану незначителен и практически не влияет на селективность и вид ВАХ асимметричных биполярных мембран. Асимметричная биполярная мембрана, модифицированная карбоксилированным полимером имеет более низкое напряжение при всех исследуемых плотностях тока, чем исходная

асимметричная биполярная мембрана. Еще более существенное снижение напряжения наблюдается на асимметричной биполярной мембране, модифицированной фосфорилированным сверхразветвленным полимером.

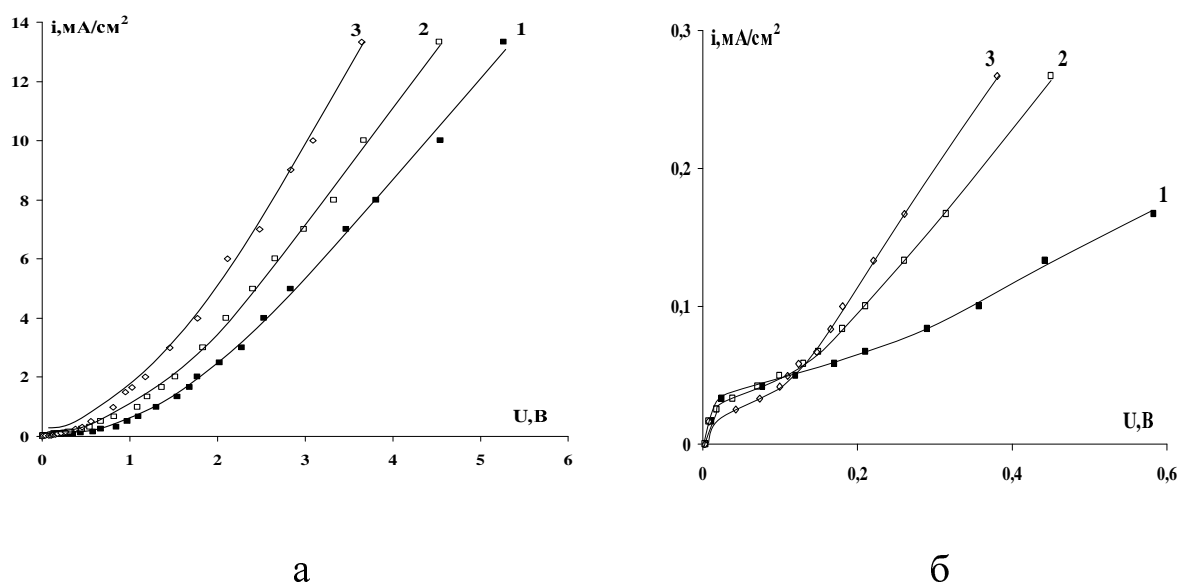


Рисунок 54 – Вольтамперные характеристики различных асимметричных биполярных мембран в 0,01 М растворе хлорида натрия: 1 –асимметричная биполярная мембрана АБМ2, 2 – модифицированная асимметричная биполярная мембрана АБМ-М1, 3 – модифицированная асимметричная биполярная мембрана АБМ-М2, б – вольтамперные характеристики различных асимметричных биполярных мембран в 0,01 М растворе хлорида натрия в увеличенном масштабе. Толщина модифицирующей гомогенной катионселективной пленки 20 мкм

Стабильность асимметричных биполярных мембран подтверждается воспроизводимостью и неизменностью вольтамперных характеристик мембран по истечении 100 часов эксплуатации электродиализатора. В процессе эксперимента, а также после него в растворах камер электродиализатора компонентов, входящих в состав модификатора, не обнаружено. Вымыванию модификатора из мембраны препятствует пространственно разветвленная структура полимера, молекулы которого при смешивании с катионообменником внедряются в фазу несшитого фторполимера и прочно закрепляются в ней.

Сравнение выходов по току по ионам водорода и гидроксила (рисунок 55) в камерах электродиализной ячейки с исходными асимметричными биполярными мембранами (АБМ2) и модифицированными асимметричными биполярными мембранами (АБМ-М1 и АБМ-М2) в процессе электродиализной корректировки рН 0,01М раствора хлорида натрия показывает, что модификация асимметричных биполярных мембран функционализированными сверхразветвленными полимерами на основе Boltorn H20 позволяет добиться повышения эффективности процесса электродиализа. Для сравнения на этом же рисунке представлена зависимость выхода по току от плотности тока для биполярной мембраны МБ-3. Наиболее высокий выход по току по  $H^+$  и  $OH^-$  ионам (среди модифицированных асимметричных биполярных мембран) наблюдается в канале электродиализатора с асимметричной биполярной мембраной, модифицированной фосфорилированным сверхразветвленным полимером. Полученные результаты качественно согласуются с рядом каталитических активностей функциональных групп мембран по отношению к реакции диссоциации молекул воды, полученному в [46]. При высоких плотностях тока ( $3 \text{ мА/см}^2$  и выше) значения выходов по току по ионам водорода и гидроксила для асимметричной биполярной мембраны, модифицированной фосфорилированным полимером близки к значениям выходов по току для лучшей российской промышленной гетерогенной биполярной мембраны МБ-3.

Значения рН раствора на выходе из щелочных и кислотных камер, образованных различными мембранными парами, а также соответствующие значения выходов по току по  $H^+$  и  $OH^-$  ионам при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$  представлены в таблице 8.

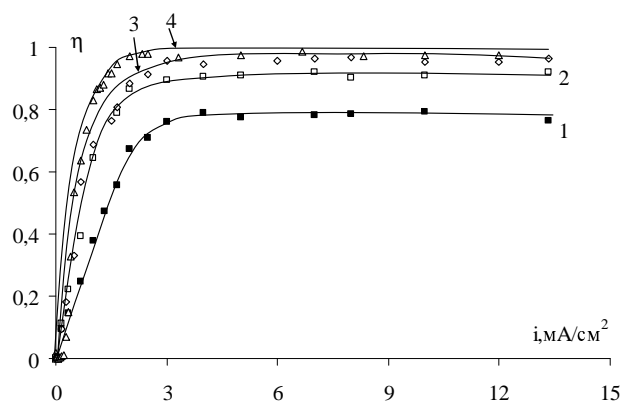


Рисунок 55 – Зависимость выходов по току по  $H^+$  и  $OH^-$  ионам от плотности тока для каналов, образованных анионообменной мембраной МА-41 и различными асимметричными биполярными мембранами: 1 – исходной асимметричной биполярной мембраной, 2 – асимметричной биполярной мембраной, модифицированной карбоксилированным сверхразветвленным полимером, 3 – асимметричной биполярной мембраной, модифицированная фосфорилированным сверхразветвленным полимером, 4 – промышленной биполярной мембраной МБ-3 производства "Щекиноазот" (Россия)

Таблица 8 – Значения рН и выходы по току по  $H^+$  и  $OH^-$  ионам при плотности тока  $5 \text{ mA/cm}^2$  на выходе из щелочных и кислотных камер, образованных различными мембранными парами

Мембранная пара	рН при $i=5 \text{ mA/cm}^2$		$\eta (H^+/OH^-)$
	Щелочная камера	Кислотная камера	
МБ-2 и МА-41	11,13	2,90	0,7
АБМ2 и МА-41	11,16	2,83	0,78
АБМ-М1 и МА-41	11,23	2,78	0,89
АБМ-М2 и МА-41	11,26	2,75	0,95

Этот факт свидетельствует о том, что модифицированные асимметричные биполярные мембраны при коррекции рН разбавленных растворов при плотностях тока, характерных для реальных условий эксплуатации электродиализаторов, ведут себя как классические биполярные мембраны, доминирующей функцией которых является генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов.

## **5 ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОМЫШЛЕННОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ В СОСТАВЕ ГИБРИДНОЙ БАРОЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ УСТАНОВКИ**

Повышенный спрос на мембранные технологии обессоливания (в том числе морской воды) и безреагентной корректировки рН растворов привело к созданию гибридных бароэлектромембранных (обратный осмос + электродиализ) систем [207-209]. Технологической задачей, поставленной в ходе выполнения данной работы, была разработка электродиализной технологии безреагентной корректировки рН воды до уровня 8,5-8,6, необходимого для водообеспечения котельной ОАО "Каменскволокно".

### **5.1 Технические характеристики бароэлектромембранного комплекса получения подпиточной воды для котельной ОАО "Каменскволокно"**

Бароэлектромембранный комплекс представлял собой гибридную установку, состоящую из установки обратного осмоса и электромембранной установки. Электромембранная установка (рисунок 56) включала в себя накопительную емкость 2, в которую направлялся раствор после обратноосмотической обработки. В случае необходимости предусмотрена возможность дозирования хлорида натрия в накопительную емкость с помощью дозирующего насоса Н2 из емкости 3. Затем из емкости 2 раствор направляется в электродиализатор (ЭДС-30-80), в котором происходит безреагентное подщелачивание воды до уровня 10-10,5. Скорость протока раствора через кислотную и щелочную камеры ЭДС регулируется кранами *ВН3*, *ВН4*, *ВН3* и *ВН8*, а также краном байпасной линии *ВН2*. Скорость протока воды через щелочные, кислотные и электродные камеры контролируется ротаметром *Р1* (щелочные камеры) и индикатором проточности электродных камер *Р2*. Для контроля рН и электропроводности воды на входе и выходах аппарата установлены краны для отбора проб (исходная вода на входе ЭДС – кран *ВН10*, выход из кислотных камер – кран



ВН9, выход из щелочных камер – кран ВН7). Для снижения расхода воды раствор из кислотных камер электродиализатора поступал в электродные камеры. Для автоматического выключения электропитания и предотвращения выхода из строя электромембранного аппарата и насоса в случае прекращения подачи воды установка снабжена автоматическим датчиком уровня воды и электроконтактным манометром ЭКМ1.

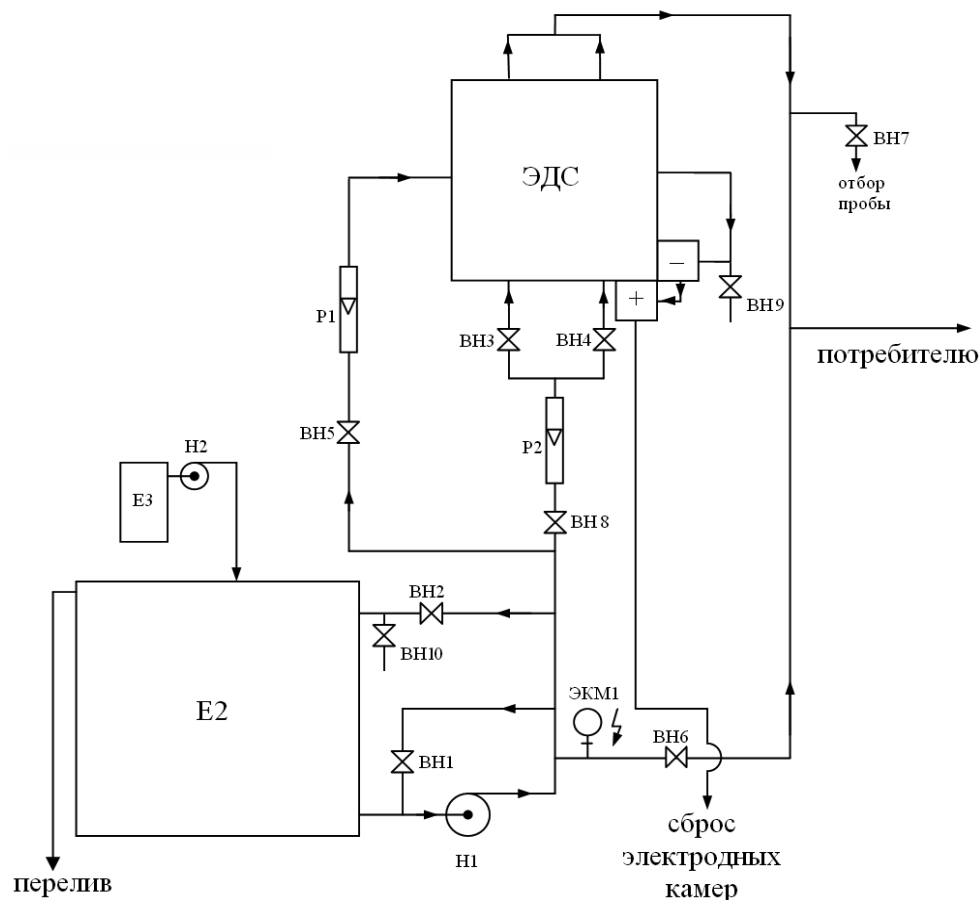


Рисунок 56 – Гидравлическая схема электромембранного комплекса производительностью 5 м<sup>3</sup>

Требования к составу исходной воды и технико-экономические характеристики электромембранного комплекса представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Требования к составу исходной воды и технико-экономические характеристики электромембранного комплекса

Характеристика	Значение
Электропроводность исходной воды	20-200 мкСм/см
Жесткость исходной воды	<0,05 мгэкв/л
Содержание железа	<0,05 мг/л
Температура исходной воды	15 – 30 °С
рН получаемой воды, не менее	8,5
Производительность: номинальная/максимальная	5 м <sup>3</sup> /ч / 6 м <sup>3</sup> /ч
Потребляемая мощность: номинальная/максимальная	2 кВт / 3 кВт

Основным звеном установки являлся электродиализатор ЭДС-30-80 (рисунок 57), обеспечивающий получение воды с щелочным значением рН.



Рисунок 57 – Фото электродиализатора ЭДС-30-80 в составе гибридного бароэлектромембранного комплекса получения подпиточной воды для котельной

Технические и конструкционные характеристики электродиализатора представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Технические характеристики электродиализатора ЭДС-30-80

Характеристика	Значение
Площадь электродов	30 дм <sup>2</sup>
Число парных камер	80
Марка биполярных мембран	МБ-1
Марка анионообменных мембран	МА-40
Материал анода	ОРТА
Материал катода	Нерж. сталь
Производительность: номинальная/максимальная	2м <sup>3</sup> /ч / 3м <sup>3</sup> /ч
Потребляемая мощность: номинальная/максимальная	1 кВт / 2 кВт

Исходная вода после обработки обратным осмосом подавалась в электродиализатор (ЭДС-30-80), в котором происходило безреагентное подщелачивание воды. Элементарным звеном ЭДС являлась двухкамерная ячейка, образованная биполярными и анионообменной мембранами (рисунок 58).

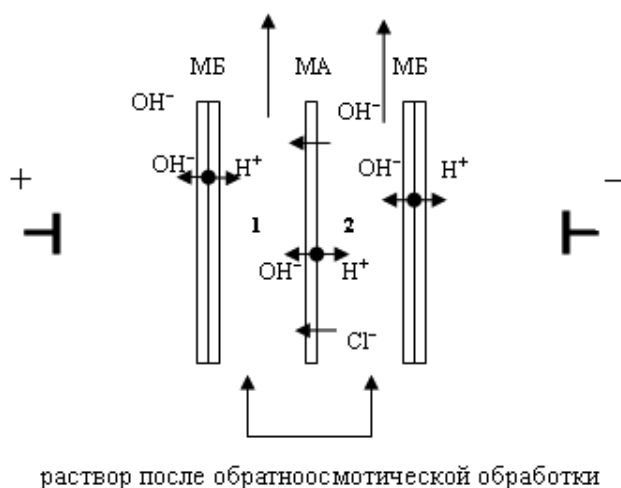


Рисунок 58 – Схема двухкамерного элементарного звена ЭДС-30-80 ); 1 – кислотная камера, 2- щелочная камера)

Электродиализатор-синтезатор ЭДС-30-80 стабильно проработал в составе бароэлектромембранного комплекса получения подпиточной воды

около 6 лет (с 06.2008г. по 04.2014 г.) и позволял получать воду с рН на уровне 10-10,5 на выходе из щелочных камер. По истечении 70 месяцев эксплуатации электродиализатор перестал подщелачивать воду, наблюдалось снижение производительности в 2 раза до 1 м<sup>3</sup>/час (рисунок 59).

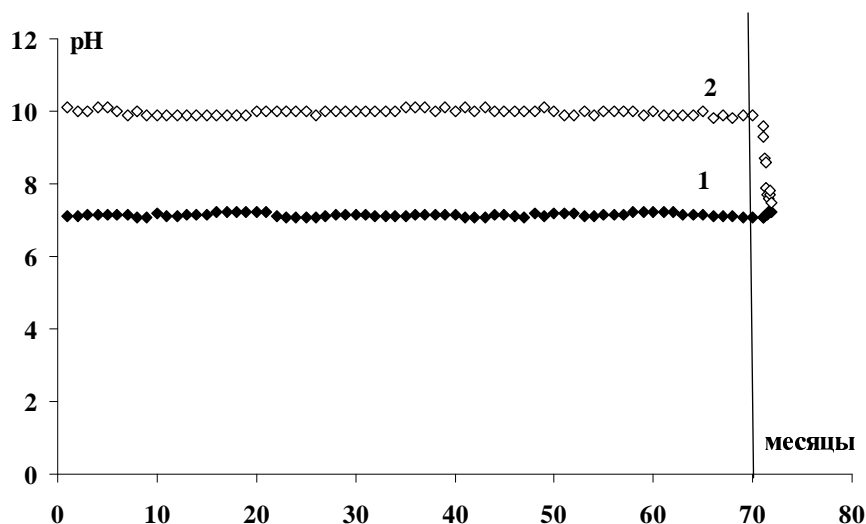


Рисунок 59 – Зависимость pH раствора от времени эксплуатации электродиализатора ЭДС-30-80. 1 – исходное значение pH раствора, поступающего в электродиализатор, 2 – значение pH на выходе из щелочных камер электродиализатора

Для выяснения причин выхода его из строя были проведены осмотр электродиализатора и его испытания в процессе корректировки pH раствора хлорида натрия.

## **5.2 Сравнительное исследование характеристик исходных и анионообменных мембран после эксплуатации в процессе электродиализа**

При вскрытии мембранного пакета был проведен осмотр биполярных и анионообменных мембран, а также полиэтиленовых сеток, находящихся в электродных камерах. Было обнаружено наличие значительного количества гидроксидов железа на электродных плитах (рисунок 60, слева) и мембранном пакете. Анионообменная мембрана, образующая электродную

камеру, потеряла эластичность и стала хрупкой (рисунок 60, справа). Полиэтиленовая сетка, расположенная в анодной камере, подверглась частичному разрушению.



Рисунок 60 – Прижимная плита (слева); частично разрушенная анионообменная мембрана (справа)

Кроме того как на биполярных так и на анионообменных мембранах был обнаружен слой осадка карбоната кальция (рисунок 61).



Рисунок 61 – Поверхность анионообменной мембраны, покрытая слоем осадка (слева); сухой осадок (справа)

После удаления карбонатного осадка с поверхности анионообменных мембран была измерена электропроводность ртутно-контактным методом. Отработавшая мембрана имеет более низкую электропроводность (рисунок 62, кривая 3), что связано с наличием в макропорах гетерогенной мембраны нерастворимых частиц осадка. При увеличении концентрации раствора значения электропроводности исходной и отработавшей мембраны сближаются.

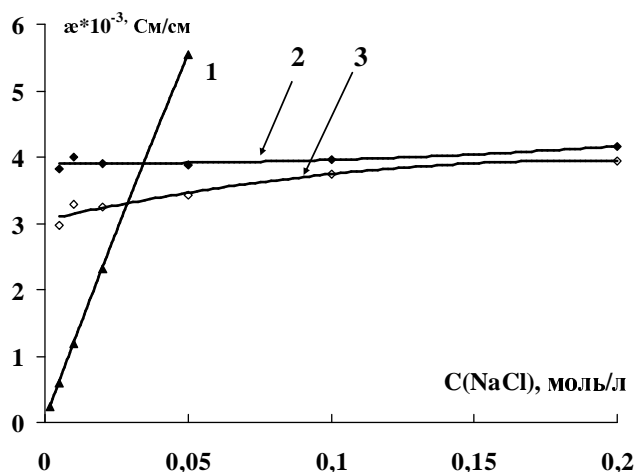


Рисунок 62 – Зависимость электропроводности раствора хлорида натрия (1), исходной мембраны МА-40 (2) и мембраны МА-40, проработавшей в электродиализаторе в течение 6 лет (3) от концентрации раствора хлорида натрия

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости отработавшей анионообменной мембраны МА-40 в среднем в 1,7 раза ниже соответствующего значения для исходной мембраны (рисунок 63). С повышением концентрации раствора хлорида натрия различия между значениями интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости мембран увеличиваются.

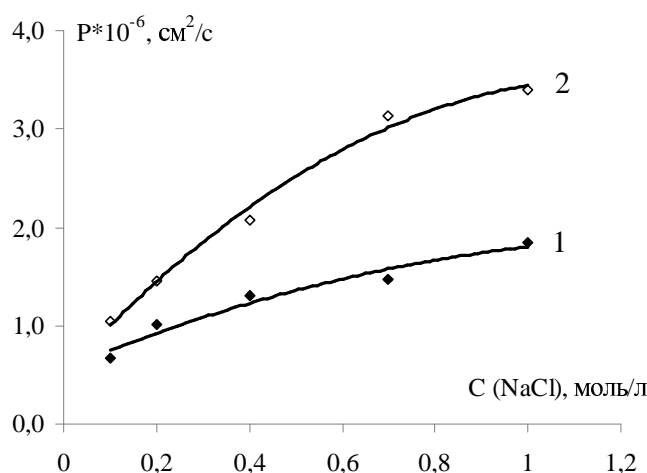


Рисунок 63 – Концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости исходной мембраны МА-40 (1) и отработавшей мембраны МА-40 (2)

Исследование массообменных характеристик электродиализатора ЭДС-30-80 проводилось в реальных производственных условиях. Характеристики исходного раствора, поступающего в камеры электродиализатора представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Характеристики исходного раствора на входе в электродиализатор

Характеристики исходного раствора	pH	æ, мкСм/см	T, °C	C(Cl-), мг/л
значение	7,2	150	25	100

После замены мембран и регламентных работ электродиализатор был повторно введен в промышленную эксплуатацию. В ходе повторных испытаний электродиализатора ЭДС-30-80 с новыми мембранами при одинаковых значениях скорости потока и напряжении на аппарате был достигнут необходимый уровень pH воды (рисунок 64).

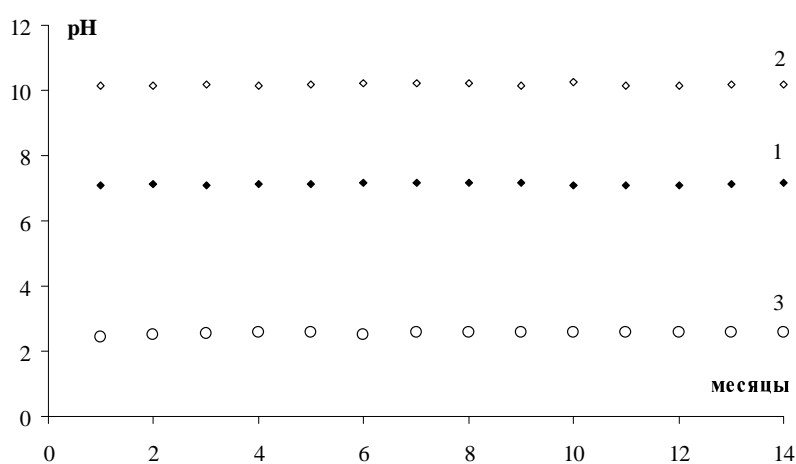


Рисунок 64 – Зависимость pH раствора от времени эксплуатации нового электродиализатора ЭДС-30-80. 1 – исходное значение pH раствора, поступающего в электродиализатор, 2 – значение pH на выходе из щелочных камер электродиализатора, 3 – значение pH на выходе из кислотных камер электродиализатора

Более значительное смещение pH раствора от исходного значения на выходе из кислотных камер электродиализатора по сравнению с значениями на

выходе из щелочных камер объясняется различием в скоростях протока раствора через указанные камеры ( $W_{\text{шк}}=2,5 \text{ м}^3/\text{час}$ ,  $W_{\text{кк}}=500 \text{ л}/\text{час}$ ).

В соответствии с технологией после обработки электродиализом с биполярными мембранами раствор из щелочных камер смешивался с исходной водой после обратного осмоса и направлялся для подпитки котельной. После смешивания рН воды находился в диапазоне 8,5-9,5. В таблице 12 представлены значения рН получаемого раствора в зависимости от кратности разбавления.

Таблица 12 – Значения рН получаемого раствора в зависимости от кратности разбавления обессоленной водой

Исходный рН раствора на выходе из щелочных камер ЭДС-30-80	Кратность разбавления	рН после разбавления
10,2	1	9,4
	2	9,18
	3	8,93
	4	8,75
	5	8,65
	6	8,57

Таким образом, разработанный электромембранный комплекс производительностью  $5 \text{ м}^3/\text{час}$  обеспечивает значение рН полученной подпиточной воды на уровне 8,5-9,5, что позволяет ее использовать при эксплуатации паровых котлов котельной ОАО "Кменскволокно" без дополнительного химического дозирования щелочи.



## ВЫВОДЫ

1. Показано, что в отличие от электродиализной корректировки рН бинарного раствора хлорида натрия, при котором убыль концентрации ионов в щелочной камере электродиализатора равна ее приросту в кислотной при одинаковой скорости протока раствора через исследуемые камеры, в многокомпонентных растворах, таких как гидрокарбонатные растворы или природные воды, такое равенство реализуется лишь в отношении хлорид-ионов, не участвующих в химических реакциях с продуктами диссоциации молекул воды. Дисбаланс между убылью концентрации гидрокарбонатных ионов в щелочной камере и ее приростом в кислотной обусловлен химическими реакциями ионов гидрокарбоната с продуктами диссоциации молекул воды, образующимися в биполярных мембранах.

2. Обнаружено, что генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов на анионообменной мембране МА-40 снижает выход по току кислоты и щелочи в элементарной двухкамерной ячейке с биполярной мембраной на 15% при токах близких к предельному на анионообменной мембране. В случае сильноосновной мембраны МА-41 такой эффект не наблюдается. На основании измерения эффективных чисел переноса гидроксил-ионов через анионообменные мембраны установлено их снижение на мембране МА-40 при высоких значениях рН примембранного раствора, обусловленное эффектом депротонирования третичных аминогрупп. Некоторое снижение чисел переноса ионов гидроксила через сильноосновную мембрану МА-41 при увеличении рН объясняется присутствием в этой мембране в малой концентрации третичных и вторичных аминогрупп, которые образуются в ней при эксплуатации мембраны в результате трансформации четвертичных аммониевых оснований в среднеосновные аминогруппы.

3. Впервые разработана математическая модель, описывающая процесс коррекции рН умягченной воды карбонатного класса в двухкамерной электрохимической ячейке с биполярными и анионообменными мембранами. Использование в модели предельных соотношений (при  $i > i_{пр}$ )

внешнедиффузионной кинетики позволяет осуществлять теоретический расчет эффективных чисел переноса анионов только на основании концентраций ионов, зарядовых чисел и коэффициентов диффузии ионов в растворе, без привлечения дополнительных данных о свойствах мембран и эмпирических коэффициентов. Удовлетворительное согласие экспериментальных данных с рассчитанными по модели, в том числе с учетом эффекта депротонирования третичных аминогрупп мембраны МА-40, подтверждает возможность использование данной модели для расчета характеристик процесса электродиализной корректировки рН природных вод.

4. На основании измерения вольтамперных характеристик асимметричных биполярных мембран и расчета энергозатрат показано, что при коррекции рН разбавленных растворов ( $C \approx 0,01$  моль/л) возможна замена в таких процессах промышленных биполярных мембран на асимметричные биполярные мембраны. При использовании в качестве модификаторов асимметричных биполярных мембран карбоксилированных и фосфорилированных серхразветвленных полимеров удается добиться снижения напряжения по сравнению с исходными немодифицированными асимметричными биполярными мембранами.

5. Установлено, что асимметричные биполярные мембраны, модифицированные активными катализаторами реакции диссоциации воды с толщиной гомогенной катионселективной пленки 20 мкм при коррекции рН разбавленных растворов ведут себя как классические биполярные мембраны, единственной функцией которых является генерация  $H^+$  и  $OH^-$  ионов.

6. В ходе испытаний в реальных производственных условиях электромембранного комплекса производительностью  $5\text{ м}^3/\text{час}$  показано, что его функционирование обеспечивает корректировку рН воды до уровня не ниже 8,6 для водообеспечения котельной и исключает необходимость дополнительного химического дозирования щелочи.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bethe, A. Über electrolytische Vorgänge an Diaphragmen. I. Die Neutrlitätstörung / A. Bethe, T. Toropoff // Z. Phys. Chem. – 1914. – Vol. 88. – P. 686-742.
- 2 Пат. 2,681,319 США, МПК (8) C08J5/22, C08J5/20, B01D61/44. Permselective films of anion-exchange resins / G.W. Bodamer (США); Rohm and Haas Company (США). – № 205413; заявл. 10.01.1951; опубл. 15.06.1954.
- 3 Пат. 2,681,320 США, МПК (8) C08J5/22, C08J5/20, B01D61/44. Permselective films of cation-exchange resin / G.W. Bodamer (США); Rohm and Haas Company (США). – № 202,577; заявл. 23.12.1950; опубл. 15.06.1954.
- 4 Kressman, R.E. The effect of current density on the transport of ions through ion-exchange membranes / R.E. Kressman, F.L. Tye // Disc. Faraday Soc. – 1956. – Vol.21. – P.185-192.
- 5 Frilette, V.J. Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes / V.J. Frilette // J. Phys. Chem. – 1956. – Vol. 60. – № 4. – P. 435-439.
- 6 Mauro, A. Space charge regions in fixed charge membranes and the associated property of capacitance / A. Mauro // Biophys. J. – 1962. – Vol. 2. – P. 179-198.
- 7 Wilhelm, F.G. Bipolar membrane electro dialysis: Ph. D. thesis. – Twente: University of Twente, 2001. – 235 p.
- 8 Пат. 14531/196 Япония, МПК (8) C08J5/22, C08J 5/20, B01D 61/44. Bipolar ion-exchange membrane / M. Kato, S. Sata (Япония); Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (Япония). – № 322,844; заявл. 08.06.1958; опубл. 22.05.1960.
- 9 Пат. 16633/1963 Япония, МПК (8) C08J5/22, C08J 5/20, B01D61/44. Bipolar ion-exchange resin membrane / M. Kato, S. Sata (Япония); Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha (Япония). – № 241,097; заявл. 14.08.1962; опубл. 04.10.1963.
- 10 Пат. 0311618 EP, МПК (8) B01D 61/44, B01 /46, B01D69/12, B01D71/82B B01J 47/12, C08J 5/22, B01D 61/42, B01D 69/00, B01D 71/00, B01J 47/00, C08J 5/20. Bipolar membranes and methods of making same / F.P. Chlanda, L. Ming-

Луе (США); Allied Corp. (США). – № EP19870903974; заявл. 04.04.1987; опубл. 19.03.1989.

11 Пат. 2010/067775 WO МПК (8) C08J5/22), B32B27/32. Bipolar membrane and method for manufacturing same / N. Kazunori, M. Kazuo, K. Minoru, A. Toshio (Япония); N. Kazunori, M. Kazuo, K. Minoru, A. Toshio, Astom Corporation (Япония). – № PCT/JP2009/070477; заявл. 07.12.2009; опубл. 17.06.2010.

12 Пат. 5,961,796 США, МПК (8) C08J 5/22, C08J 5/20, B01D 61/44. Bipolar membranes with fluid distribution passages / D. Hitchens, S. Archer, C. Tennakoon, A. Gonzalez-Martin, A. Cisar (США); Lynntech, Inc. (США). – № 08/868,617 заявл. 03.06.1997 опубл. 05.10.1999.

13 Пат. 201010281997 CN, МПК (8) C08J7/16, C08J7/14, C08J7/12, C08L23/06, C08L23/08, C08L23/22, B01D69/1, B01D67/00, B01D71/28, B01D71/26. Method for manufacturing monolithic bipolar membrane / G. Daocai (Китай); Beijing Tingrun Membrane Technology Development Co., Ltd. (Китай). – № 102061004A; заявл. 14.09.2010; опубл. 18.05.2011.

14 Пат. 2236897 РФ, МПК (7) B01D67/00, C08J5/22. Способ получения биполярной мембраны / В.В. Шаталов, Т.И. Савельева, Т.А. Рамзина, Л.П. Глухова (РФ); ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (РФ). – № 2003121552/15; заявл. 11.07.2003; опубл. 27.09.2004.

15 Шельдешов, Н.В. Процессы с участием ионов водорода и гидроксила в системах с ионообменными мембранами : дис. ...докт. хим. наук : 02.00.05 / Шельдешов Николай Викторович. – Краснодар, 2002. – 405 с.

16 Пат. 2006004662 WO, МПК (8) C08J 5/20. Bipolar membrane and method of making same / Y-C. Zheng, R. J. MacDonald, A. Ju. Yuander, K. J. Sims (США); Y-C. Zheng, R. J. MacDonald, A. Ju. Yuander, K. J. Sims (США), GE IONICS INC. (США). – № WO2005US22737; заявл. 02.12.2005; опубл. 03.08.2006.

17 Пат. 5,840,192 США, МПК (8) B01D61/44, B01D61/42, C08J5/22, C08J5/20, B01D15/04. Single-film membrane, process for obtaining it and use

thereof / R. El Moussaoui, H. Hurwitz (Бельгия); Universite Libre de Bruxelles (Бельгия). – № 08/505,348; заявл. 23.10.1995; опубл. 24.11.1998.

18 Xu, T. Fundamental studies on a novel series of bipolar membranes prepared from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO) II. Effect of functional group type of anion-exchange layers on I–V curves of bipolar membranes / T. Xu, R. Fu, W. Yang, Y. Xue // J. Membr. Sci. – 2006. – Vol. 279. – P. 282-290.

19 Пат. 4,584,246 США, МПК (8) B01D61/42, B01D61/44, B32B27/30, C08J5/22, C08J5/20. Bipolar membranes / K.-J. Liu, L.-T. Lee (США); Chinese Petroleum Corp. (Тайвань). – № 06/554,792; заявл. 23.11.1983; опубл. 22.04.1986.

20 Пат. 4,355,116 США, МПК (8) C08F08/32, C08H05/22. High performance bipolar membrane with cross-linked functional groups: / L.T. Lee, K.-J. Liu (США); Allied Corp. (США). – № 220568; заявл. 29.12.1980; опубл. 19.10.1982.

21 Пат. 4,253,900 США, МПК (8) C09J 5/00), C09J 5/20. Method of making novel two component bipolar ion exchange membranes / G.J. Dege, F. Chlanda, L. Lee, K.-J. Liu (США); Allied Chemical Corporation (США). – № 05/772,786; заявл. 28.02.1977; опубл. 03.03.1981.

22 Neosepta membrane [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.astom-corp.jp/en/en-main2-neosepta.html>

23 Шендрик, О.Р. Модифицирование монополярных ионообменных мембран для генерации ионов водорода и гидроксила / О.Р. Шендрик, М.И. Пономарев, В.Д. Гребенюк // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59. – № 6. – С. 1486-1488.

24 Шендрик, О.Р. Получение и свойства катионитовых мембран, модифицированных электроосажденным слоем дисперсного анионита / О.Р. Шендрик, М.И. Пономарев, В.В. Теселкин, В.Д. Гребенюк // Химия и технол. воды. – 1985. – Т. 7. – № 4. – С. 29-32.

25 Жигинас, Л.Х. Избирательная проницаемость мембраны МК-40 с пленкой электроосажденного сильноосновного полиэлектролита / Л.Х. Жигинас, М.И.

Пономарёв, В.Д. Гребенюк, М.В. Бурмистр // Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Академии наук УССР Киев. – 1984. – С. 1687-1690.

26 Антонов, Ю.А. Получение щёлочи с одновременной деминерализацией воды в электродиализаторе с полубиполярными мембранами / Ю.А. Антонов, М.И. Пономарёв, С.А. Волков, В.Д. Гребенюк // Химия и технол. воды. – 1983. – Т. 5. – № 5. – С. 454-456.

27 Пат. 4,851,100 США, МПК (8) C08J5/22, C08J5/20. Novel bipolar membranes and process of manufacture / R. Hodgdon, S. Alexander (США); Ionics Inc. (США); – № 07/189,263; заявл. 02.05.1988; опубл. 25.07.1989.

28 Пат. 5,849,167 США, МПК (8) C08J5/22, C08J5/20, B01D61/44. Method for making a bipolar membrane / F. Posar (Италия); SOLVAY (Бельгия). – № 08/809,182 заявл. 10.06.1997 опубл. 15.12.1998.

29 Пат. 5,227,040 США, МПК (8) C08J5/22, C08J5/20, C25B13/00. High performance bipolar membranes / R. Simons (Австралия); Unisearch Limited (Австралия). – № 07/781,660; заявл. 25.10.1991; опубл. 13.07.1993.

30 Пат. 200980147023 Китай, МПК (8) C08J5/22, B32B27/32. Bipolar membrane and method for manufacturing same / N. Kazunori, M. Kazuo, K. Minoru, A. Toshio (Япония); Astom Corp. (Япония). – № 200980147023 заявл. 07.12.2009 опубл. 19.10.2011.

31 Патент на полезную модель № 120373 РФ «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.

32 Гетерогенные ионообменные мембраны [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://n-azot.ru/download/product/product\\_165.pdf](http://n-azot.ru/download/product/product_165.pdf)

33 Membrane Fumasep [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.fumatech.com/EN/Products/fumasep/Bipolar-membranes>

34 Abdu, S. K. Sricharoen, J. E. Wong, E. S. Muljadi, T. Melin, M. Wessling, Catalytic Polyelectrolyte Multilayers at the Bipolar Membrane Interface / S. Abdu, K. Sricharoen, J. E. Wong, E. S. Muljadi, T. Melin, M. Wessling // ACS Appl.

Mater. Interfaces. – 2013. – V. 5. – P. 10445–10455.

35 Пат. 102336919А Китай, МПК (8) C08J5/22, C25B13/00. Preparation method of bipolar membrane with middle interface layer made of modified sodium alginate-polyethylene oxide / R. Chen, T.-J. Zhou, Z. Chen, X. Chen, X. Zheng (Китай); Fujian Normal University (Китай). – № 201110269465 заявл. 13.09.2011 опубл. 01.02.2012.

36 Пат. 102352543А Китай, МПК (8) D01F8/18, D01F8/02, D01F1/10, D01D5/00, D04H1/42, D04H1/72, C08J5/22, B32B9/04, B32B33/00. Method for preparing bipolar membrane using modified sodium alginate-sodium carboxymethylcellulose as middle interface layer / R. Chen, T.-J. Zhou, Z. Chen, X. Chen, X. Zheng (Китай); Fujian Normal University (Китай). – № 201110269466 заявл. 13.09.2011 опубл. 15.02.2012.

37 Пат. 102336917А Китай, МПК (8) C08J5/22, C25B13/00. Preparation method of bipolar membrane with middle interface layer made of modified poly tetra vinyl pyridine / R. Chen, T.-J. Zhou, Z. Chen, X. Chen, X. Zheng (Китай); Fujian Normal University (Китай). – № 201110269458 заявл. 13.09.2011 опубл. 01.02.2012.

38 Пат. 102336918А Китай, МПК (8) C08J5/22, C25B13/00. Preparation method of bipolar membrane with middle interface layer made of modified polystyrene nano fiber / R. Chen, T.-J. Zhou, Z. Chen, X. Zheng Xi, X. Chen (Китай); Fujian Normal University (Китай). – № 201110269461 заявл. 13.09.2011 опубл. 01.02.2012.

39 Матвеев, А.Т. Получение нановолокон методом электроформования / Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Учебное пособие. – М. 2010. С. 83.

40 Simons, R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water / R. Simons // Nature. – 1979. – Vol. 280. – P. 824-826.

41 Гребень, В.П. Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран / В.П. Гребень, Н.Я Пивоваров, Н.Я. Коварский, Г.З. Нефедова // Журн. физ. химии. – 1978. – Т. 52, № 10. – С. 2641-2645.

- 42 Заболоцкий, В.И. Импеданс биполярной мембраны МБ-1 / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1979. – Т. 15. – № 10. – С. 1488-1493.
- 43 Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochimica Acta*. – 1984. – Vol. 29. – P. 151-158.
- 44 Mafe, S. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane / S. Mafe, P. Ramirez, A. Alcaraz // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 294. – № 4–5. – P. 406-412.
- 45 Шельдешов, Н.В. Катализ реакции диссоциации воды фосфорнокислотными группами биполярной мембраны МБ-3 / Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, Н.Д. Письменская, Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 6. – С. 791-795.
- 46 Заболоцкий, В.И. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – № 8. – С. 1403-1414.
- 47 Заболоцкий, В.И. Исследование каталитической активности вторичных и третичных аминогрупп в реакции диссоциации воды на биполярной мембране МБ-2 / В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин, Н.В. Шельдешов, Н.Д. Письменская // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 8. – С. 1059-1062.
- 48 Заболоцкий, В.И. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации молекул воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Н.В. Шельдешов // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – С. 1213-1220.
- 49 Патент на полезную модель №78577 РФ. МПК G01N 27/40, 27/333 Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. №2008122083/22 от 02.06.2008. опублик. 27.11.2008. Бюл. №33.
- 50 Tanaka Y., Seno M. Concentration polarization and dissociation of water in the ion exchange membrane electro dialysis. VI. The effects of insoluble inorganic



materials on the dissociation of water under conditions of low concentration and high potential // *Denki Kagaku*. – 1983. – Vol. 51, № 6. – P. 465–470.

51 Шельдешов, Н.В. Влияние нерастворимых гидроксидов металлов на скорость реакции диссоциации воды на катионообменной мембране / Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий, В.В. Ганыч // *Электрохимия*. – 1994. – Т. 30. – № 12. – С. 1458-1461.

52 Eiger, M. / M. Eiger // *Proton transfer and general acid base catalysis. Nobel Symp.* 1967. – V. 57. – P. 245.

53 Ганыч, В.В. Электролитическая диссоциация молекул воды в системе раствор – анионообменная мембрана МА–40, модифицированная ионами переходных металлов / В.В. Ганыч, В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов // *Электрохимия*. – 1992. – Т. 28. – № 9. – С. 1390-1396.

54 Tanaka, Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // *J. Membr. Sci.* – 2007. – Vol. 303. – P. 234.

55 Kang, M.-S. Effects of inorganic substances on water splitting in ion-exchange membranes II. Optimal contents of inorganic substances in preparing bipolar membranes / M.-S. Kang, Y.-J. Choi, H.-J. Lee, S.-H. Moon // *J. Colloid and Interface Sci.* – 2004. – Vol. 273. – P. 533-539.

56 Пат. 6,596,137 США, МПК (8) C08J5/22, C08J 5/20, B01J 47/00, B01J 47/12, B01D 61/42, B01D 61/44. Bipolar membrane / S. Nago, F. Hanada (Япония); Токояма Corporation (Япония). – № 09/959,189; заявл. 30.08.2001; опубл. 22.07.2003.

57 Пат. 1200610150823 CN, МПК (8) B01D69/12, B01D 61/42. Dipolar membranes of middle boundary layer of complexation metal catalysis, and preparation method / Q. Wang, G. Cheng, Q. He (Китай); Harbin Polytechnic Univ. (Китай). – №1958135; заявл. 28.09.2006; опубл. 05.05.2007.

58 Пат. 5,221,455 США, МПК (8) B01D 61/42, B01D 61/44, C08J 5/22, C08J 5/20, C25B 13/08. Bipolar membrane and method for its production / F. Hanada, K. Hirayama, N. Ohmura, S. Tanaka (Япония); Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha (Япония). – № 07/708,497; заявл. 31.05.1991; опубл. 22.06.1993.

- 59 Пат. 6,924,318 США, МПК (8) C08J5/22, C08J 5/20, B01D 61/42, B01D 61/44, C25B 13/00. Method for making a bipolar membrane and use of resulting bipolar membrane / E. Mischi (Италия), D. Mantione (Аргентина), A. Pastacaldi (Италия), L. Botte (Италия); SOLVAY (Бельгия). – № 10/257,399; заявл. 13.04.2001; опубл. 25.10.2001.
- 60 Пат. 5,401,408 США, МПК (8) C08J 5/22, C08J 5/20, B01D 29/00. Bipolar membrane / K. Umemura, T. Naganuma, H. Miyake (Япония); Asahi Glass Company Ltd. (Япония). – № 08/161,262; заявл. 03.12.1993; опубл. 28.03.1995.
- 61 Пат. 6,217,733 США, МПК (8) C08J 5/22, C08J 5/20, B01D 61/42, B01D 61/44, B01D 35/06. Bipolar membrane and method for fabricating such bipolar membrane / H. Hurwitz, R. El Moussaoui (Бельгия); Solvay (Бельгия), Electricite de France (Франция). – № 08/765,998; заявл. 05.05.1997; опубл. 17.04.2001.
- 62 Пат. 15164 Украина, МПК (8) B01D 61/42, C02F 1/44, B01D 61/42. A multilayer bipolar ion-exchange membrane / V. Mykhailenko, A. Hryhorov, O. Liubavina; Univ. Kharkiv State Nutrition (Украина). – №20050012426; заявл. 23.12.2005; опубл. 15.06.2006.
- 63 Пат. 4,670,125 США, МПК (8) B01D 61/46, B01D 61/54, C08J 5/12, C08J 5/22, B01D 61/42, C08 J5/20. Production of bipolar membranes / H. Mueller, H. Puetter, (Германия); BASF Aktiengesellschaft (Германия). – № 06/833,911; заявл. 26.02.1986; опубл. 02.06.1987.
- 64 Пат. 2290985 РФ, МПК (8) B01D 69/12, C08J 5/22. Биполярная мембрана / В. Шаталов, Т. Савельева, Т. Рамзина, Л. Глухова (Россия); Открытое акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» (Россия). – № 2005130912/04; заявл. 06.10.2005; опубл. 01.01.2007.
- 65 Пат. 5,288,385 США, МПК (8) B01D 61/44, B01D 61/42, C08J 5/22, C08J 5/20. Supported, mechanically stable bipolar membrane for electro dialysis / O. Kedem, A. Warshawsky (Израиль); Yeda Research and Development Co., Ltd. (Израиль). – № 07/852,817; заявл. 17.03.1992; опубл. 22.02.1994.

66 Пат. GB WO/2002/009856 Великобритания, МПК (8) C08 J5/22. Bipolar membrane: пат / К. Kontturi, А. Eero, J. Potter (Великобритания); Johnson Matthey Public Limited Company (Великобритания). – № PCT/GB2001/003421 заявл. 31.07.2001 опубл. 07.02.2002.

67 Zhou, T. J. Preparation and characterization of bipolar membranes modified by photocatalyst nano-ZnO and nano-CeO<sub>2</sub> / T.-J. Zhou, Y.-Y. Hu, R.-Y. Chen, X. Zheng, X. Chen, Z. Chen, J.-Q. Zhong // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – P. 4023-4027.

68 Пат. 1477107 Китай, МПК (8) C07H 1/06, C07H 3/02, C07C 51/42, C01B 7/07, C13K 1/02, B01D 61/24. Bipolar membrane taking photosensitizer or photocatalytic semiconductor material as intermediate layer and preparation method thereof / Z. Chen, R. Chen, X. Zheng, X. Chen, S. Chen (Китай); Fujian Normal University (Китай). – № 200910112328; заявл. 05.08.2009; опубл. 30.12.2009.

69 Bipolar membrane and preparation method thereof: пат. CN 201010112956 МПК (8) C08J5/22; B32B27/32 / Chen Zhen; Chen Riyao; Zheng Xi; Chen Xiao; Shi Suyu (CN); патентообладатель Fujian Normal University (CN). – № 201010112956 заявл. 29.01.2010 опубл. 01.12.2010.

70 Пат. 201110269457 Китай, МПК (8) C08J5/2, B32B27/32. Method for preparing modified bipolar membrane taking poly(vinyl alcohol)-chitosan as interface layer / R. Chen, T.-J. Zhou, Z. Chen, X. Chen, X. Zheng (Китай); Fujian Normal University (Китай). – № 201110269457 заявл. 13.09.2011 опубл. 01.02.2012.

71 Мельников, С. С. Влияние гидроксидов d-металлов на диссоциацию воды в биполярных мембранах / С.С. Мельников, О.В. Шаповалова, Н.В. Шельдешов, В.И. Заболоцкий // Мембраны и Мембранные Технологии. – 2011. – Т. 1. – № 2. – С. 149-156.

72 Buhleier, E. Cascade and "Nonskid-Chain-like "Syntheses of Molecular Cavity Topologies / E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle // Synthesis. – 1978. – V. 2. – P. 155–158.

- 73 Tomalia, D. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules / D. Tomalia, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, P. Smith // *Polym. J.* – 1985. – V. 17. – P. 117–132.
- 74 Tomalia, D. Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers / D. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, P. Smith // *Macromolecules.* – 1986. – V. 19. – P. 2466–2468.
- 75 Hawker, C. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules / C.J. Hawker, J.M.J. Freché<sup>t</sup> // *Am. Chem. Soc.* – 1990. – V. 112. – P. 7638–7647.
- 76 Бочкарев, М. Дендритные полимеры, получаемые одностадийным синтезом / М. Бочкарев, М. Каткова // *Успехи Химии.* – 1995. – V. 64. – P. 1106–1120.
- 77 Seiler, M. Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering / M. Seiler // *Fluid Phase Equilib.* – 2006. – V. 241. – P. 155–174.
- 78 Xue, Y.H. Catalytic water dissociation using hyperbranched aliphatic polyester (Boltorn<sup>®</sup> series) as the interface of a bipolar membrane / Y.H. Xue, T.W. Xu, R.Q. Fu, Y.Y. Cheng, W.H. Yang // *J. Colloid Interface. Sci.* – 2007. – V. 316. – P. 604–611.
- 79 Xue, Y.H. Catalytic water dissociation at the intermediate layer of a bipolar membrane: The role of carboxylated Boltorn<sup>®</sup> H30 / Y.H. Xue, N. Wang, C.H. Huang, Y.Y. Cheng, T.W. Xu // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V. 344. – P. 129–135.
- 80 Пат. 1704151 CN, МПК (8) B01D 69/12, C08J 5/22. Bipolar film and preparation method thereof / R.-Q. Fu, T.-W Xu, W. Yang; University of Science & Technology of China (Китай). – № 200410044997; заявл. 01.06.2004; опубл. 07.12.2005.
- 81 Fu, R.O. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. Part III. Effect of starburst dendrimer PAMAM on water dissociation at the interface of bipolar membrane / R.O. Fu, T.W. Xu, Y.Y. Cheng, W.H. Yang // *J. Membr. Sci.* – 2004. – V. 240. – P. 141–147.

- 82 Пат. 1727058 Китай, МПК (8) B01D 69/00, B01D 61/42. Bipole membrane with low voltage of water disassociation, and preparation method / T.-W Xu, R.-Q. Fu, W. Yang (Китай); China Tech Univ. (Китай). – № 200510039013; заявл. 20.04.2005; опубли. 01.02.2006.
- 83 Fu, R.Q. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. Part VI. Effect of the coordinated complex between starburst dendrimer PAMAM and chromium (III) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane / R.O. Fu, Y.Y. Cheng, T.W. Xu, W.H. Yang // *Desalination*. – 2006. – V. 196. – P. 260–265.
- 84 Пивоваров, Н.Я. Гетерогенные ионообменные мембраны в электродиализных процессах / Н. Я. Пивоваров. – Владивосток: Дальнаука, 2001. – 112 с.
- 85 Choi, J.-H. Heterogeneity of ion-exchange membranes: the effect of membrane heterogeneity on transport properties / J.-H. Choi, S.-H. Kim, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 241. – N 1. – P. 120-126.
- 86 Vyas, P.V. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes / P.V. Vyas, P. Ray, S.K. Adhikary, B.G. Shah, R. Rangarajan // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 257. – P. 127-134.
- 87 Simons, R. Water dissociation in bipolar membranes: experiments and theory / R. Simons, G. Khanarian // *J. Membr. Biol.* – 1978. – Vol. 38. – P. 11-30.
- 88 Hurwitz, H.D. Experimental and theoretical investigations of steady and transient states in systems of ion exchange bipolar membranes / H.D. Hurwitz, R. Dibiani // *J. Membr. Sci.* – 2004. – Vol. 228. – P. 17-43.
- 89 Balster, J. Asymmetric bipolar membrane: A tool to improve product purity / J. Balster, R. Sumbharaju, S. Srikantharajah, I. P'unt, D.F. Stamatialis, V. Jordan, M. Wessling // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – V. 287. – P. 246-256.
- 90 Xu, T. A simple model to determine the trends of electric field enhanced water dissociation in a bipolar membrane / T. Xu, W. H. Yang, B.L. He // *Chi. J. Chem. Eng.* – 2001. – Vol. 9. – P. 179-185.

- 91 Xu, T. Effect of asymmetry in a bipolar membrane on water dissociation - a mathematical analysis / T.Xu // *Desalination*. – 2002. – V. 150. – P. 65-74.
- 92 Xu, T. A simple model to determine the trends of electric-field-enhanced water dissociation in a bipolar membrane. II. Consideration of water electrotransport and monolayer asymmetry / T. Xu, R. Fu // *Desalination*. – 2006. – Vol. 190. – P. 125-136.
- 93 Мельников, С.С. Электрохимические свойства асимметричных биполярных мембран / С.С. Мельников, В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т. 12. – С. 143-148.
- 94 Zabolotskii, V. Effect of cation-exchange layer thickness on electrochemical and transport characteristics of bipolar membranes / V. Zabolotskii, N. Sheldeshov, S. Melnikov // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2013. –V. 43. – № 6. – P. 1117-1129.
- 95 Alcaraz, A. Conductive and Capacitive Properties of the Bipolar Membrane Junction Studied by AC Impedance Spectroscopy / A. Alcaraz, P. Ramirez, J.A. Manzanarez, S. Mafe // *J. Phys. Chem.* – 2001. – V. 105. – P. 11669-11677.
- 96 Траубе, П.Р. Химия и микробиология воды / П.Р. Траубе, А.Г. Баранова. – М.: Высш. шк. 1983. – 280 с.
- 97 Дворкина, Г. А. Влияние структуры ионообменных мембран на их электропроводящие свойства : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Дворкина Галина Александровна. – Краснодар, 1988. – 207 с.
- 98 Pismenskaya, N. Dependence of composition of anion-exchange membranes and their electrical conductivity on concentration of sodium salts of carbonic and phosphoric acids / N. Pismenskaya, E. Laktionov, V. Nikonenko, A. El Attar, B. Auclair, G. Pourcelly // *J. Membr. Sci.* – 2001. – Vol. 181. – N 2. – P. 185-197.
- 99 Pismenskaya, N. Electrotransport of weak-acid anions through anion exchange membranes / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, E. Volodina, G. Pourcelly // *Desalination*. – 2002. – V. 147. – P. 345–350.

- 100 Volodina, E. Determination of ion-exchange equilibrium coefficient for a MA-4 1 anion-exchange membrane in sodium carbonate/hydrocarbonate solutions / E. Volodina, Yu. Senik, O. Basovaa, N. Pismenskaya, V. Nikonenko, G. Pourcelly // *Desalination*. – 2002. – V. 149. – P. 459-464.
- 101 Pismenskaya, N. Transport of weak-electrolyte anions through anion exchange membranes. Current-voltage characteristics / N. Pismenskaya, V. Nikonenko, G. Pourcelly, B. Auclair // *J. Membrane Sci.* – 2001. – Vol. 189. – P.129-140.
- 102 Lightfoot E.N., Friedman I.G. // *Ind. Eng. Chem.* – 1954. – V. 46. – P. 1578.
- 103 Unlu, N. Glycine Transport through a Charged Polysulfone Cation Exchange Membrane / N. Unlu, H. Kara, M. Ersoz // *Turk. J. Chem.* – 2002. – V. 26. – P. 211-219.
- 104 Bukhovets, A. Separation of amino acids mixtures containing tyrosine in electromembrane system / A. Bukhovets, A. Savel'eva, T. Eliseeva // *Desalination*. – 2009. – V. 241. – P. 68-74.
- 105 Загородных, Л.А. Кинетика электромассопереноса катионов натрия и глицина с учётом реакции протонирования цвитерионов в условиях предельной концентрационной поляризации электромембранных систем с катионитовыми мембранами / Л.А Загородных, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов // *Электрохимия*. – 2005. – Т. 41. – № 3. – С. 310-316.
- 106 Загородных, Л.А. Влияние гетерогенной реакции протонирования на транспорт аминокислоты в системах с катионитовыми мембранами и солянокислыми растворами глицина / Л.А Загородных, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов // *Электрохимия*. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 68-71.
- 107 Елисеева, Т.В. Особенности транспорта карбонатов через анионообменную мембрану при электродиализе / Т.В. Елисеева, В.А. Шапошник // *Электрохимия*. – 2000. – Т. 36. – № 8. – С. 1022.

- 108 Заболоцкий, В.И. Исследование процесса глубокой очистки аминокислот от минеральных примесей электродиализом с ионообменными мембранами / В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин, Л.Ф. Ельникова, В.М. Бледных // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59. – № 1. – С. 140.
- 109 Шапошник, В.А. Барьерный эффект при электромиграции пролина и валина через ионообменные мембраны при электродиализе / В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев, Н.П. Терентьева, Г.Ю. Орос // Журн. прикл. химии. – 1988. – Т. 61. – № 5. – С. 1185.
- 110 Shaposhnik, V. A. Barrier effect during the electro dialysis of ampholytes / V. A. Shaposhnik, T. V. Eliseeva // J. Membr. Sci. – 1999. – V. 161. – № 1-2. – P. 223.
- 111 Елисеева, Т.В. Электродиализ растворов аминокислот с применением биполярных ионообменных мембран / Т.В. Елисеева, А.Ю. Текучев, В.А. Шапошник, И.Г. Лущик // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 492-495.
- 112 Сенник, Ю. В. Математическое моделирование электромембранных процессов переработки природных вод : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Сенник Юрий Владимирович. – Краснодар, 2005. – 108 с.
- 113 Takemoto, N. The concentration distribution in the interfacial layer at the desalting side in ion exchange membrane electro dialysis / N. Takemoto // J. Chem. Soc. Jpn. – 1972. – Vol. 40. – P. 2053-2059.
- 114 Смагин, В.Н. Обработка воды методом электродиализа / В.Н.Смагин. – М.: Стройиздат, 1986. – 172 с.
- 115 А. с. 1250318 СССР, МКИ<sup>4</sup> В 01 D 13/02. Способ очистки воздуха от углекислого газа / В.И.Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, Н.П. Гнусин, Л.Ф. Ельникова, В.М. Бледных, С.И. Етеревскова, В.П. Королев, Л.И. Гаврилов (СССР). – № 3855303/31–26; Заявлено 18.12.84; Опубл. 15.08.86, Бюл. № 30.
- 116 Пат. 1019507 Англия, МКИ В 01 D. Removal of gases by electrodeionization / Ionics Inc. (USA). Заявлено 09.02.66.
- 117 Цаплин, И. И. Разработка и исследование процесса электрохимического умягчения природной воды в мембранном электролизере со взвешенным



слоем ионита : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Цаплин Игорь Иванович. – Краснодар, 1998. – 124 с.

118 Гнусин, Н.П. Ионные равновесия при обработке природных вод / Гнусин Н.П., Демина О.А. // Химия и технология воды. – 1993. – Т.15, №6. – С. 468–474.

119 Lounis, A. Electrotransport of carbonate and hydrogen carbonate ions in anion-exchange membranes / A. Lounis, C. Gavach // J. Membr. Sci. – 1990. – Vol. 54. – P. 63–74.

120 Лебедев К.А. Стационарная электродиффузия трех сортов ионов через ионообменную мембрану / К.А. Лебедев, В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – №5. – С. 638.

121 Nikonenko, V. Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes / V. Nikonenko, K. Lebedev, J.A. Manzanares, G. Pourcelly // Electrochimica Acta. – 2003. – V. 48. – P. 3639–3650.

122 Roux-de Balmann, H. Modelling of the conversion of weak organic acids by bipolar membrane electrodialysis / H. Roux-de Balmann, M. Bailly, F. Lutin, P. Aimar // Desalination 2002. – V. 149. – P. 399-404.

123 Глейм, И.Ф. Ионный обмен и иониты / И.Ф. Глейм, В.А. Мойченко, В.С. Солдатов. – Л.: Наука, 1970. – 58 с.

124 Гнусин, Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк. – Киев: Наукова думка, 1972. – 180 с.

125 Кокотов, Ю.А. Иониты и ионный обмен / Ю.А. Кокотов. – Л.: Химия, 1980. – 151 с.

126 Кульский, Л.А. Технология очистки природных вод / Л.А. Кульский, П.П. Строкач. – Киев: Выща школа, 1981. – 328 с.

127 Гребенюк, В.Д. Обессоливание воды ионитами / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо. – М.: Химия, 1980. – 256 с.

128 Графова, И.А. Глубокая очистка ионитов, используемых в процессах водоподготовки / И.А. Графова, Л.А. Мельник, В.Д. Гребенюк, И.И. Пенкало // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14. – № 3. – С. 185-199.

- 129 Исаев, Н.И., Решетникова А.К., Шапошник В.А. Деминерализация воды электродиализом с применением смешанного слоя ионитов / Н.И. Исаев, А.К. Решетникова, В.А. Шапошник // Сб. Ионообменные мембраны в электродиализе. – Л.: Химия, 1970. – 155 с.
- 130 Гребенюк, В.Д. Электродиализ / В.Д. Гребенюк. – Киев : Техника, 1976. – 160 с.
- 131 Van de Lisdonk C.A. Prediction of supersaturation and monitoring of scaling in reverse osmosis and nanofiltration membrane systems / C.A. Van de Lisdonk, B.M. Rietman, S.G.J. Heijman, G.R. Sterk, J.A.M. van Paassen, J. C. Schippers // Desalination. – 2001. – V. 138. – P. 259-270.
- 132 Van Geluwe, S. Evaluation of electro dialysis for scaling prevention of nanofiltration membranes at high water recoveries / S. Van Geluwe, L. Braeken, Th. Robberecht, M. Jans, C. Creemers, B. Van der Bruggen // Resources. Conservation and Recycling. – 2011. – V. 56. – P. 34-42.
- 133 Van de Lisdonk, C.A. Monitoring scaling in nanofiltration and reverse osmosis membrane systems / C.A. Van de Lisdonk, J.A.M. van Paassen, J. C. Schippers // Desalination. – 2001. – V. 132. – P. 101-108.
- 134 Dydo, P. Scaling analysis of nanofiltration systems fed with saturated calcium sulfate solutions in the presence of carbonate ions / P. Dydo, M. Turek, J. Ciba // Desalination. – 2003. – V. 159. – P. 245-251.
- 135 Huang, Q. A model of estimating scaling potential in reverse osmosis and nanofiltration systems / Q. Huang, W. Ma // Desalination. – 2012. – V. 288. – P. 40-46.
- 136 Turek, M. Electro dialysis reversal in high CaSO<sub>4</sub> supersaturation mode / M. Turek, P. Dydo, J. Was // Desalination. – 2006. – V. 198. – P. 288-294.
- 137 Turek, M. P. Dydo, J. Was High efficiency electro dialysis reversal of concentrated calcium sulfate and calcium carbonate solutions / M. Turek, P. Dydo, J. Was // Desalination. – 2007. – V. 205. – P. 62-66.

- 138 Kabay, N. Removal of calcium and magnesium hardness by electro dialysis / N. Kabay, M. Demircioglu, E. Ersiiz, I. Kurucaovali // Desalination. – 2002. – V. 149. – P. 343-349.
- 139 Turek, M. Electro dialysis reversal of calcium sulphate and calcium carbonate supersaturated solution / M. Turek, P. Dydo // Desalination. – 2003. – V. 158. – P. 91-94.
- 140 Гнусин, Н. П. Соосаждение магния и кальция при щелочном умягчении пресных вод / Н. П. Гнусин, И. А. Тихонова, И. Г. Лукианец, А. В. Неткачев // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11. – № 5. – С. 421-424.
- 141 Иванов, А. М. Кинетика изменения рН в процессе превращения гидрокарбоната в карбонат и инкрустации солей жесткости / А. М. Иванов, В. П. Кондратюк // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13. – № 6. – С. 506-509.
- 142 Иванов, А.М. Кинетика образования поверхностных отложений при превращении бикарбоната кальция в карбонат / А.М. Иванов, В.Я. Михайловский, К.А. Червинский, Б.В. Галабицкий // Украинский химический журнал. – 1980. – Т. 46. – № 3. – С. 270-274.
- 143 Ласкорина, Б. Теоретические основы деминерализации пресных вод. / Б. Ласкорина. – М: Наука, 1975. – 326 с.
- 144 Федоренко, В.И. Ингибирование осадкообразования в установках обратного осмоса / В.И. Федоренко // Мембраны. – 2003. – № 2. – С. 23-30.
- 145 Федоренко, В.И. Основные критерии для технологического расчета и эксплуатации мембранных систем водоподготовки / В.И. Федоренко // Мембраны. – 2003. – № 17. – С. 22-29.
- 146 Кульский, Л.А, Накорчевская В.Ф. Химия воды: Физико-химические процессы обработки природных и сточных вод / Л.А Кульский, В.Ф. Накорчевская. – Киев: Вища школа, 1983. – 240 с.
- 147 Насыпные фильтры для корректировки рН [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://wwtec.ru/index.php?id=283>

- 148 Фильтры с активированным углем [Электронный ресурс]. –Режим доступа: [http://www.aquafreshsystems.ru/equip\\_02.htm](http://www.aquafreshsystems.ru/equip_02.htm)
- 149 Никоненко, В.В. Дисбаланс потоков ионов соли и ионов продуктов диссоциации воды через ионообменные мембраны при электродиализе / В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, К.А. Юраш, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1999. – Т. 35. – № 1. – С. 56-62.
- 150 Пат. 2284851 РФ, МКИ<sup>6</sup> В 01 D 61/52 «Способ профилирования ионообменных мембран» Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. №2005101531/15(001906) от 24.01.2005, опубл. 10.10.2006, Бюл. №28
- 151 Заболоцкий, В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2005. – Т. 41. – С. 1185–1192.
- 152 Лопаткова, Г. Ю. Влияние химической модификации ионообменной мембраны МА-40 на ее электрохимические характеристики / Г.Ю. Лопаткова, Е.И. Володина, Н.Д. Письменская, Ю.А. Федотов, Д. Кот, В.В. Никоненко // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 8. – С. 942-949.
- 153 Пат. РФ 2008141949: МПК(8) В01D 71/06-71/82, В01D 61/42-61/54 / Заболоцкий В.И., Федотов Ю.А., Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю. – № 2008141949; заявл. 22.10.2008
- 154 Шарафан, М.В. Электромассоперенос через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий, В.В. Бугаков // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 10. – С. 1252-1260.
- 155 Чермит Р. Х. Стабильность сильноосновных анионообменных мембран в условиях высокоинтенсивного электродиализа : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Чермит Руслан Хизирович. – Краснодар, 2013. – 164 с.
- 156 Заболоцкий, В.И. Перенос ионов электролита и диссоциация воды в анионообменных мембранах при интенсивных токовых режимах / В.И. Заболоцкий, В.В. Бугаков, М.В. Шарафан, Р.Х. Чермит // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 721-731.

- 157 Пат. 827106 Россия, МКИЗ В 01 D 13/02. Многокамерный электродиализатор / Истошин Г.Н., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И. (Россия). заявл. 25.12.79.; опубл. 07.01.81.
- 158 Пат. 5858191 США, МКИ6 В 01 D 61/48. Electrodeionization apparatus and method / Di Mascio F., Ganzi G.C. (USA); Unated States Hilter Cotporation (США). – № 747505; заявл. 12.11.96 ; опубл. 12.12.1999.
- 159 Заболоцкий, В.И. Физико-химические основы электромембранных процессов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05. / Заболоцкий Виктор Иванович. – Краснодар, 1987. – 552с.
- 160 Юраш, К.А. Влияние ионообменного наполнителя на электродиализ разбавленных растворов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 / Юраш Карина Александровна. – Краснодар, 2000. – 178 с.
- 161 Никоненко, В.В. Влияние наполнителя на электромассоперенос в модельных каналах обессоливания электродиализаторов / В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, К.А. Юраш, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 6. – С. 693-702.
- 162 Iurash, С.А. Dependence of salt and water ion flucs through ion-exchange membranes under electrodialysis on the ion-exchange bed composition / С.А. Iurash, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Zabolotsky, E.I. Volodina // Desalination. – 1999. – V. 124. – P. 105-113.
- 163 Гнусин, Н.П. Электродиализная двухступенчатая установка для производства деионизованной воды марки «В» / Н.П. Гнусин, В.И. Заболоцкий, Г.Н. Истошин, И.Б. Киселев, Ю.Н. Омельченко // Применение электродиализа в мембранносорбционной технологии очистки и разделения веществ: тез. докл. Всесоюзного совещания, Батуми, 12-14 ноября 1984 г. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1984. – С. 198.
- 164 Белобаба, А.Г. Разработка электродиализной аппаратуры для деионизации водопроводной воды / А.Г. Белобаба, М.В. Певницкая // Химия и технология воды. – 1992. – Т. 14. – № 12. – С. 911-913.
- 165 Пат. 1769192 Китай, МПК (8) В01D 61/48, С02F 1/469, С02F 1/42, С02F

- 03/04. Electric deionisation method and apparatus for producing superpure water using bipolar membrane / G.-Q. Zhang, G.-Q. Zhang (Китай). – № 200510032148; заявл. 12.09.2005; опубл. 10.05.2006.
- 166 Пат. WO/2008/016055, Япония. МПК (8) C02F 1/469, B01D 61/48 . Electrodeionizer / К. Hirokazu, О. Masanobu (Япония); К. Hirokazu, О. Masanobu (Япония); Kurita Water Industries Ltd. (Япония). – № РСТ/JP2007/065002; заявл. 31.07.2007; опубл. 07.07.2008.
- 167 Пат. 2008068198 (А) Япония, МПК (8) C02F 1/469, B01D 61/48. Electrodeionization apparatus / Н. Како Hironori, К. Osawa (Япония); Kurita Water Industries Ltd. (Япония). – № JP20060248978; заявл. 14.09.2006; опубл. 27.03.2008.
- 168 Пат. 20090081274 (А) Южная Корея, МПК (8) B01D 61/44, B01D 61/42, C02F 1/469, D21C 11/12. Soft water device having ion-exchange membrane electrodeionization / В. Park, D. Kim, E. Hwang (Южная Корея); Woongjin Coway Co. Ltd. (Южная Корея). – №20080007256; заявл. 23.01.2008; опубл. 28.07.2009.
- 169 Grabowski, A. The production of high purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of the anion-exchange membrane permselectivity / A. Grabowski, G. Zhang, H. Strathmann, G. Eigenberger // J. Membrane Sci. – 2006. – Vol. 281. – P. 297-306.
- 170 Ganzi, G.C. Electrodeionization – theory and practice of continuous electrodeionization, / G.C. Ganzi, A.D. Jha, F. DiMascio, J.H. Wood // ULTRAPURE WATER 14. – 1997. – V. 6. – P. 64–69.
- 171 Гребень, В.П. Исследование и разработка электродиализного аппарата с биполярными мембранами для получения химических продуктов / В.П. Гребень, К.Н. Козлова-Маркова, И.И. Корниенко // Электрохимия ионитов. – 1979. – Науч. тр. Кубан. гос. ун-та. Краснодар. – С. 45.
- 172 Бобринская, Г.А. Переработка регенератов ионообменных установок в электродиализаторе с биполярными мембранами / Г.А. Бобринская, Г.Н. Михалева, А.Я. Шаталов // Химия и технол. воды. – 1985. – Т. 7. – С. 62.

173 Basta, N. Use electro dialytic membranes for waste recovery / N. Basta // Chem. Eng. – 1986. – № 5. – P. 42–43.

174 Yu, L.-X. Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electro dialysis / L.-X. Yu, Q.-F. Guo, J.-H. Hao // Desalination. – 2000. – V. 129. – P. 238.

175 Bolton, H.R. Use of bipolar membranes for ion exchange resin regenerant production / H.R. Bolton // J. Chem. Tech. Biotechnol. – 1992. – V. 54. – P. 341–347.

176 Badruzzamana, M. Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electro dialysis and electrochlorination processes / M. Badruzzamana, J. Oppenheimer, S. Adhamb, M. Kumarc // J. Membr. Sci. – 2009. – V. 326. – P. 392.

177 Пат. WO/2009/039653, МПК (8) C07H 3/06, B01D 61/42, B01D 61/52, C08B 37/08, C12P 19/00, C25B 9/00. Method for transforming polysaccharides into oligosaccharides with bipolar membrane electro dialysis / L. Bazinet, T. Lin, F. Shee (Канада); Universite LAVAL (Канада). – № PCT/CA2008/001710; заявл. 22.10.2008; опубл. 02.04.2009.

178 Пат. 1477107 Китай, МПК (8) C07H 1/06, C07H 3/02, C07C 51/42, C01B 7/07, C13K 1/02, B01D 61/24. Electro dialysis method for separating sugar and acid in biomass hydrolysate / Y. Yan, X. Li, S. Zhang (Китай); Huadong Univ. of Technology (Китай). – № 200403129636; заявл. 03.07.2003; опубл. 25.02.2004.

179 Пат. 2052942 Россия, МПК (8) A23C9/144. Способ регулирования кислотности молочных и других пищевых продуктов, содержащих водную фазу:/ Н.Я. Дыкало, Г.Б. Гаврилов, В.В. Ким (Россия); Научно-производственное объединение "Экотех" – оварищество с ограниченной ответственностью (Россия). – № 94007537/13; заявл. 25.02.1994; опубл. 27.01.1996.

180 Пат. 6,551,803 США, МПК (8) B01D 61/42, B01D 61/44, C12P 13/00, C12P 13/08, C12P 13/04. Method for purification of amino acid containing solutions by electro dialysis / A. Fischer, C. Martin, J. Muller (Германия); BASF

Aktiengesellschaft (Германия). – № 10/111,919; заявл. 01.05.2002; опубл. 22.04.2003.

181 Vera, E. Comparison of different methods for deacidification of clarified passion fruit juice / E. Vera, J. Ruales, M. Dornier, J. Sandeaux, F. Persin, G. Pourcelly, F. Vaillant, M. Reynes // *J. Food Eng.* – 2003. – V. 9. – P. 361–367.

182 Vera, E. Deacidification of clarified tropical fruit juices by electro dialysis. Part I. Influence of operating conditions on the process performances / E. Vera, J. Sandeaux, F. Persin, G. Pourcelly, M. Dornier, J. Ruales // *J. Food Eng.* – 2007. – V. 78. – P. 1427–1438.

183 Balster, J. Electrochemical acidification of milk by whey desalination / J. Balster, J.I. Pünt, D.F. Stamatialis, H. Lammers, A.B. Verver, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2007. – V. 303. – P. 213.

184 Winiewski, J. Application of bipolar electro dialysis to the recovery of acids and bases from water solutions / J. Winiewski, G. Wigniewska, T. Winnicki // *Desalination.* – 2004. – V. 169. – P. 11-20.

185 Pourcelly, G. Developments of bipolar membrane technology in food and bio-industry / G. Pourcelly, L. Bazinet // *Handbook of Membrane Separation; Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applicat* N.-Y.: CRC Press, Taylor & Francis Group. – 2009. – P. 581–633.

186 Xu, T.-W. Development of bipolar membrane-based processes / T.-W. Xu // *Desalination.* – 2001. – Vol. 140. – P. 247–258.

187 Пат. 2,829,095 США, МПК (8) B01D 61/44, B01D 61/42, C02F 1/469, D21C 11/12. Process for the production of acidic and alkaline solution from salt solution by multi-compartment electrolysis / K. Oda, M. Muracoshi (Япония); Noguchi Kenkyu (Япония). – № 605,895; заявл. 03.09.1955; опубл. 23.08.1956.

188 Пат. 3,562,139 США, МПК (8) C08J5/22, C08J5/20, B01D61/44. Cationic-anionic ion-exchange membrane / F.B. Leitz (США); Ionics Inc. (США). – 750,312; заявл. 05.08.1968; опубл. 09.02.1971.



- 189 Xu, T. Effect of cell configurations on the performance of citric acid production by a bipolar membrane electro dialysis / T. Xu, W. Yang // J. Membrane Sci. – 2002. – Vol. 203. – P. 145-153.
- 190 Jaime-Ferrer, J.S. Two-compartment bipolar membrane electro dialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Modelling / J.S. Jaime-Ferrer, E. Couallier, P. Viers, M. Rakib // J. Membrane Sci. – 2009. – Vol. 325. – P. 75-80.
- 191 Jaime-Ferrer, J.S. Three-compartment bipolar membrane electro dialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide: Role of diffusion of molecular acid / J.S. Jaime-Ferrer, E. Couallier, Ph. Viers, G. Durand, M. Rakib // J. Membrane Sci. – 2008. – Vol. 325. – P. 528-536.
- 192 Isaacson, M.S. Sherwood number and friction factor correlations for electro dialysis systems, with application to process optimization / M.S. Isaacson, A.A. Sonin // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. – 1976. – Vol. 15. – № 2. – P. 313-320.
- 193 Oda, Y. On the transport number for ion-exchange resin membranes / Oda Y., Yawataya T. // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1956. – Vol. 29. – № 6. – P. 673.
- 194 Бобрешова, О.В. О числах переноса ионов в электро мембранных системах / О.В. Бобрешова, Е.Н. Коржов, Т.Ш. Харебава, А.Я. Шаталов, Э.М. Балавадзе // Электро химия. – 1983. – Т. 19. – № 12. – С. 1668-1671.
- 195 Ottoy, M. Membrane transference numbers from a new emf method / M. Ottoy, T. Forland, S.K. Ratkje, S. Moller-Holst // J. Membr. Sci. – 1992. – Vol. 74. – P. 1-8.
- 196 Исаев, Н.И. Синтез и свойства ионообменных материалов / Н.И. Исаев, В.А. Шапошник. – М.: Наука, 1968. – 256 с.
- 197 Лебедев, К.А. Селективность ионообменных мембран. Теоретическое обоснование методик определения электро миграционных чисел переноса / К.А. Лебедев, В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко // Электро химия. – 1987. – Т. 23. – № 5. – С. 601–605.

- 198 Заболоцкий, В.И. Прецизионный метод измерения чисел переноса ионов в ионообменных мембранах / В.И. Заболоцкий, Л.Ф. Ельникова, Н.В. Шельдешов, А.В. Алексеев // Электрохимия. – 1987. – Т. 23. – № 12. – С. 1626–1629.
- 199 Laktionov, E.V. Choosing the electro dialyzer design and hydraulic modes for demineralization of dilute solutions / E.V. Laktionov, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaia, V.I. Zabolotsky // Desalination. – 1996. – Vol. 108. – P. 149-152.
- 200 Zabolotsky, V.I. Prediction of the behavior of long electro dialysis desalination channels through testing short channels / V.I. Zabolotsky, N.D. Pismenskaya, E.V. Laktionov, V.V. Nikonenko // Desalination. – 1996. – Vol. 107. – P. 245-250.
- 201 Laktionov, E.V. A method of testing electro dialysis stacks with regulation of the feed solution concentration / E.V. Laktionov, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, V.I. Zabolotsky // Desalination. – 2002. – Vol. 152. – P. 101-116.
- 202 Žagar, E. Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2- bis(methylol) propionic acid - Determination of structure, solution and bulk properties / E. Žagar, M. Žigon // Prog. Polym. Sci. – 2011. – Vol. 36. – P. 53–88.
- 203 Тимашев, С.Ф. О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных мембранах / С.Ф. Тимашев, Е.В. Кирганова // Электрохимия. – 1981. – Т. 17. – С. 440.
- 204 Заболоцкий, В.И. Вольтамперные характеристики переходной области биполярной мембраны МБ–1 / В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин, Н.В. Шельдешов // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – С. 1340.
- 205 Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Лурье, Ю.Ю. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
- 206 Самсонов, Г. Ионный обмен. Сорбция органических веществ / Самсонов Г., Тростянская Е., Елкин Г. – Ленинград: Наука, 1969. – 335 с.
- 207 Пат. 102107972А Китай, МПК (8) B01J49/00. Seawater desalination pretreatment method by using bipolar membrane through reverse osmosis process / K. Jin, S. Jin, C. Gao (Китай; Development Center Of Water Treatment Technology (Китай)). – № 201010574092; заявл. 01.12.2010; опубл. 29.06.2011.

208 Пат. 102020383А Китай, МПК (8) C02F9/06, C02F1/46, C02F1/44, C02F103/08. Bipolar membrane-reverse osmosis method sea water desalination and integrated treatment method / К. Jin, S. Jin, С. Gao (Китай; Development Center Of Water Treatment Technology (Китай)). – № 201010574102; заявл. 01.12.2010; опубл. 20.04.2011.

209 Zhang, Y. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation // Y. Zhang, K. Ghyselbrecht, B. Meesschaert, L. Pinoy, B. Van der Bruggen // J. Membr. Sci. – 2011. – V. 378. – P. 101– 110.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Утверждаю  
Заместитель генерального директора  
ООО «ИИТ Мембранная технология»  
кандидат технических наук, доцент  
А. Шудренко



Утверждаю  
Заместитель технического директора  
ОАО «Каменскволокно»  
Г. Б. Склярова



### А К Т

Внедрения в производство электромембранного комплекса  
производительностью 5м<sup>3</sup>/ч для водообеспечения котельной ОАО  
«Каменскволокно»

Каменск-Шахтинский 2014

### 1. Назначение

Электромембранный комплекс предназначен для производства воды подпиточной для водообеспечения котельной ОАО «Каменскволокно».

### 2. Технические характеристики электромембранного комплекса:

Производительность	
номинальная	5 м <sup>3</sup> /ч
максимальная	6 м <sup>3</sup> /ч
Температура исходной воды	15 – 30 °С
Жесткость исходной воды	<0,05мгэкв/л
Содержание железа	<0,05мг/л
Электропроводность исходной воды	20-200 мкСм/см
рН получаемой воды, не менее	8,5
Потребляемая мощность	
номинальная	2 кВт
максимальная	3 кВт
Расход вода на собственные нужды	<10%
Температура воздуха в помещении	+5 – +40 °С

### 2. Состав комплекса

- 1) Электродиализатор – синтезатор (ЭДС-30-80)
- 2) Блок питания
- 3) Запорно-регулирующая и контрольно-измерительная арматура

### 3. Устройство и работа комплекса

Исходная вода после обработки обратным осмосом подается в электродиализатор (ЭДС-30-80), в котором происходит безреагентное подщелачивание воды до уровня 10-10,5.

В качестве элементарного звена ЭДС выступала двухкамерная ячейка, образованная биполярным и анионообменной мембранами.

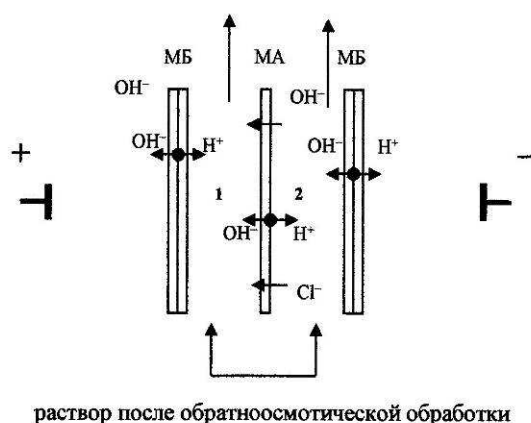


Рис.1 Схема двухкамерного элементарного звена ЭДС-30-80 (1 – кислотная камера, 2- щелочная камера).

После обработки электродиализом с биполярными мембранами раствор смешивался с исходной водой после обратного осмоса и направлялся для подпитки котельной. После смешивания рН воды находился в диапазоне 8,5-9,5.

Блок питания предназначен для подачи регулируемого напряжения к электродам электродиализатора ЭДС-30-80. Для автоматического выключения электропитания и предотвращения выхода из строя электромембранного аппарата и насоса в случае прекращения подачи воды установка снабжена автоматическим датчиком уровня воды и электроконтактным манометром.

#### 4. Описание внедренной схемы

Исходная вода после обработки обратным осмосом подается в накопительную емкость 2, после чего направляется в электродиализатор (ЭДС-30-80), в котором происходит безреагентное подщелачивание воды до уровня 10-10,5. Скорость протока раствора через кислотную и щелочную камеру ЭДС регулируется кранами ВН3, ВН4, ВН3 и ВН8, а также краном байпасной линии ВН2. Скорость протока воды через щелочные, кислотные и электродные камеры контролируется ротаметром Р1 (щелочные камеры) и

индикатором проточности электродных камер P2. Для контроля pH и электропроводности воды на входе и выходах аппарата установлены краны для отбора проб (исходная вода на входе ЭДС – кран ВН10, выход из кислотных камер – кран ВН9, выход из щелочных камер – кран ВН7). После обработки электродиализом с биполярными мембранами раствор смешивался с исходной водой после обратного осмоса и направлялся для подпитки котельной. После смешивания pH воды находился в диапазоне 8,5-9,5.

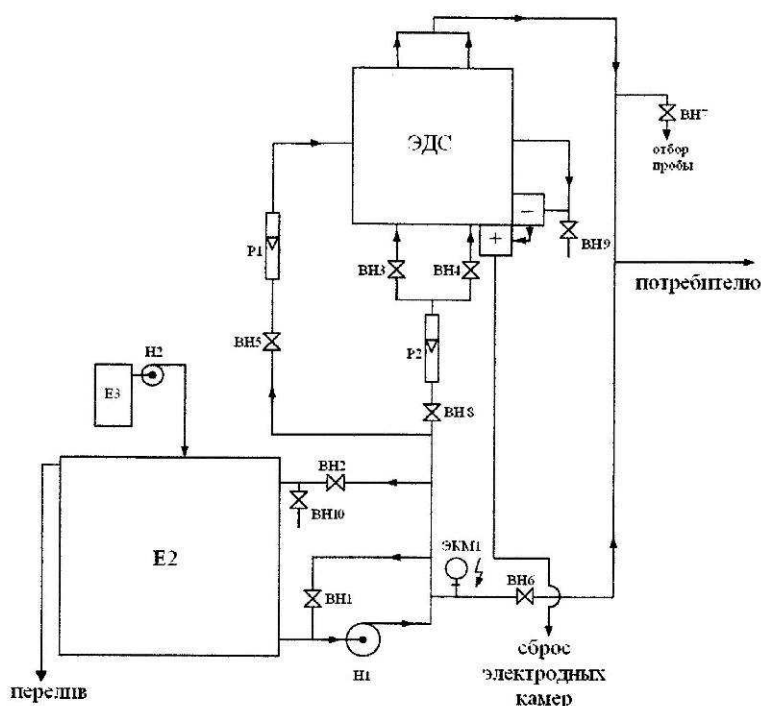


Рис. 2 Гидравлическая схема электромембранного комплекса производительностью 5 м<sup>3</sup>.

#### 4.1 Достигнутые результаты

Электромембранный комплекс обеспечивает корректировку pH воды до уровня 8,5-9,5, необходимого для подпитки котельной. При этом исключается химическое дозирование щелочи и уменьшается расход

обессоленной воды на последующее ее разбавление. Общее солесодержание воды, поступающей в нагревательный котел не превышает 150 мг/л.

#### 5. Выводы комиссии

Разработанный электромембранный комплекс производительностью 5м<sup>3</sup> обеспечивает значение рН полученной подпиточной воды на уровне 8,5-9,5, что позволяет ее использовать при эксплуатации паровых котлов без дополнительного дозирования щелочи.

#### Состав комиссии:

энергетик  
ПВВ



Гуляев А.В.

Технолог  
участка водоснабжения и канализации



Мочесникова Е.А.

Инженер  
ООО «ИП «Мембранная технология»,  
к. х.н., доцент КубГУ



Лоза С.А.

Инженер  
ООО «ИП «Мембранная технология»,  
научный сотрудник КубГУ



Утин С.В.



## **ПРИЛОЖЕНИЕ Б**

Утверждаю  
Заместитель генерального директора  
ООО «ИП Мембранная технология»  
канд. техн. наук, доцент



Шудренко

Утверждаю  
Заместитель технического директора  
ОАО «Каменскволокно»



Г. Б. Склярова

### А К Т

испытаний электродиализатора ЭДС-30-80 и ввод его в эксплуатацию после  
капитального ремонта в составе бароэлектромембранного комплекса для  
водообеспечения котельной ОАО «Каменскволокно»

Каменск-Шахтинский 2014

## 1. Назначение

Электродиализатор-синтезатор ЭДС-30-80 предназначен для функционирования в составе электромембранного комплекса получения воды подпиточной для водообеспечения котельной ОАО «Каменскволокно».

## 2. Технические характеристики электродиализатора ЭДС-30-80:

Площадь электродов	30 дм <sup>2</sup>
Число парных камер	80
Марка биполярных мембран	МБ-1
Марка анионообменных мембран	МА-40
Материал анода	ОРГА
Материал катода	нерж. сталь
Производительность	
номинальная	2 м <sup>3</sup> /ч
максимальная	3 м <sup>3</sup> /ч
Потребляемая мощность	
номинальная	1 кВт
максимальная	2 кВт

## 3. Исследование электродиализатора ЭДС-30-80 с целью выяснения причин выхода его из строя

После эксплуатации на предприятии ОАО «Каменскволокно» в течение 6 лет (с 03.2008 по 04.2014 г.) электродиализного аппарата ЭДС-30-80 были выявлены неисправности, характер которых заказчик не уточнил. Для выяснения причин выхода его из строя были проведены осмотр электродиализатора и его испытания в процессе корректировки рН раствора хлорида натрия.

### 3.1 Испытания электродиализатора в процессе корректировки рН раствора хлорида натрия.

Элементарным звеном электродиализатора ЭДС-30-80 являлась двухкамерная ячейка, образованная биполярной и анионообменной мембранами (рис.1).

После эксплуатации на предприятии ОАО «Каменскволокно» около 6 лет (с 06.2008 по 04.2014 г.) электродиализного аппарата ЭДС-30-80 были выявлены неисправности, характер которых заказчик не уточнил. Для выяснения причин выхода его из строя были проведены осмотр электродиализатора и его испытания в процессе корректировки pH раствора хлорида натрия.

### 3. Визуальный осмотр

При вскрытии мембранного пакета был проведен осмотр биполярных и анионообменных мембран, а также полиэтиленовых сеток, находящихся в электродных камерах. Было обнаружено наличие значительного количества гидроксидов железа на электродных плитах (рисунок 2, слева) и мембранном пакете. Анионообменная мембрана, образующая электродную камеру, потеряла эластичность и стала хрупкой (рисунок 2, справа). Полиэтиленовая сетка, расположенная в анодной камере, подверглась частичному разрушению.



Рисунок 2 – Прижимная плита (слева); частично разрушенная анионообменная мембрана (справа)

Кроме того как на биполярных так и на анионообменных мембранах был обнаружен слой осадка карбоната кальция (рисунок 3).





Рисунок 3 – Поверхность анионообменной мембраны, покрытая слоем осадка (слева); сухой осадок (справа)

После удаления карбонатного осадка с поверхности анионообменных мембран была измерена электропроводность ртутно-контактным методом. Отработавшая мембрана имеет более низкую электропроводность (рисунок 4, кривая 3), что связано с наличием в макропорах гетерогенной мембраны нерастворимых частиц осадка.

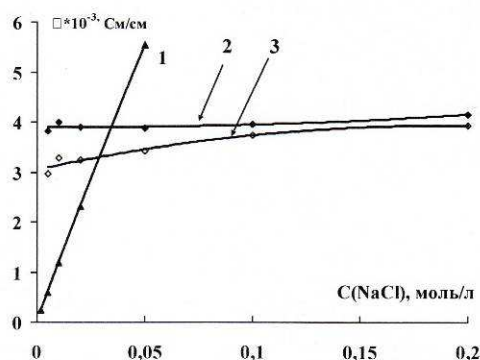


Рисунок 4 – Зависимость электропроводности раствора хлорида натрия (1), исходной мембраны МА-40 (2) и мембраны МА-40, проработавшей в электродиализаторе в течение 6 лет (3) от концентрации раствора хлорида натрия

Визуальный осмотр и проведенные испытания показали неудовлетворительное состояние мембранного пакета, не позволяющее использовать электродиализатор для получения подпиточной воды для водообеспечения котельной ОАО "Каменскволокно". Причиной неудовлетворительной работы ЭДС-30-80 явилось поступление с исходной

водой солей жесткости и железа. Было принято решение о капитальном ремонте электродиализатора ЭДС-30-80.

#### 4. Капитальный ремонт электродиализатора ЭДС-30-80 и его испытание.

Была осуществлена полная замена биполярных и анионообменных мембран, а также некоторых комплектующих. При сборке нового аппарата были учтены и оптимизированы особенности конструкции старого электродиализатора при сохранении прежней производительности аппарата.

После замены мембран и регламентных работ электродиализатор был повторно введен в промышленную эксплуатацию. В ходе повторных испытаний электродиализатора ЭДС-30-80 с новыми мембранами при одинаковых значениях скорости потока и напряжении на аппарате было достигнуто необходимый уровень pH воды (рисунок 4).

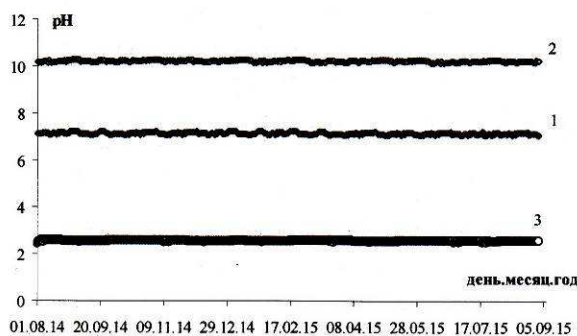


Рисунок 4 – Зависимость pH раствора от времени эксплуатации нового электродиализатора ЭДС-30-80. 1 – исходное значение pH раствора, поступающего в электродиализатор, 2 – значение pH на выходе из щелочных камер электродиализатора, 3 – значение pH на выходе из кислотных камер электродиализатора

#### 5. Выводы комиссии

Проведен капитальный ремонт проработавшего в течение 70 месяцев (с 06.2008 по 04.2014 г.) электродиализатора ЭДС-30-80. Осуществлен ввод в эксплуатацию электродиализатора ЭДС-30-80 в составе электромембранного

комплекса предназначенного для производства воды подпиточной для водообеспечения котельной ОАО «Каменскволокно».



Рис.6 Электродиализатор ЭДС-30-80 в составе гибридного бароэлектромембранного комплекса получения подпиточной воды для котельной ОАО "Каменскволокно"

Подтверждаем, что электромембранный комплекс с электродиализатором-синтезатором ЭДС-30-80 производительностью 5 м<sup>3</sup>/час обеспечивает корректировку pH воды до уровня 8,5-9,5, необходимого для подпитки котельной. При этом исключается химическое дозирование щелочи и уменьшается расход обессоленной воды на последующее ее разбавление. Общее солесодержание воды, поступающей в нагревательный котел, не превышает 200 мг/л.

Состав комиссии:

энергетик  
ПВВ ОАО «Каменскволокно»

Гуляев А.В.

Инженер  
ООО «ИП «Мембранная технология»,  
к. х.н., доцент КубГУ

Лоза С.А.

Инженер  
ООО «ИП «Мембранная технология»,  
научный сотрудник КубГУ

Утин С.В.



Российская академия наук



Pleiades Publishing, Inc

# ДИПЛОМ

**№ 68**

лауреата Премии за 2012 год  
«Международной академической издательской компании  
«Наука/Интерпериодика» за лучшую публикацию  
в издаваемых ею журналах

*Премии учреждены «Международной академической  
издательской компанией «Наука/Интерпериодика»  
14 марта 1995 года*

Решением Комиссии по присуждению Премий  
от 19 ноября 2013 года, Протокол заседания № 2

**Утину Станиславу Викторовичу**

присуждена Премия  
«Международной академической издательской компании  
«Наука/Интерпериодика»  
за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах

**Президент  
Российской академии наук**  
Академик



**Президент компании  
«Плеядес Паблшинг, Инк.»**  
Доктор, права магистр экономики управления

Фортов В.Е. Шусторович А.Е.



г. Москва